

# Département de Physique

## Master International :

## Physique Appliquée et Ingénierie Physique

# Propriétés vibrationnelles des nanotubes de carbone

## Abdelhai Rahmani

Année universitaire 2019-2020

## 1- Modèles et méthodes Utilisés

## 2- Courbes de dispersion des phonons :

- Cas du graphène
- Cas des nanotubes de carbone

## 3- Propriétés vibrationnelles des Nanotubes de carbone :

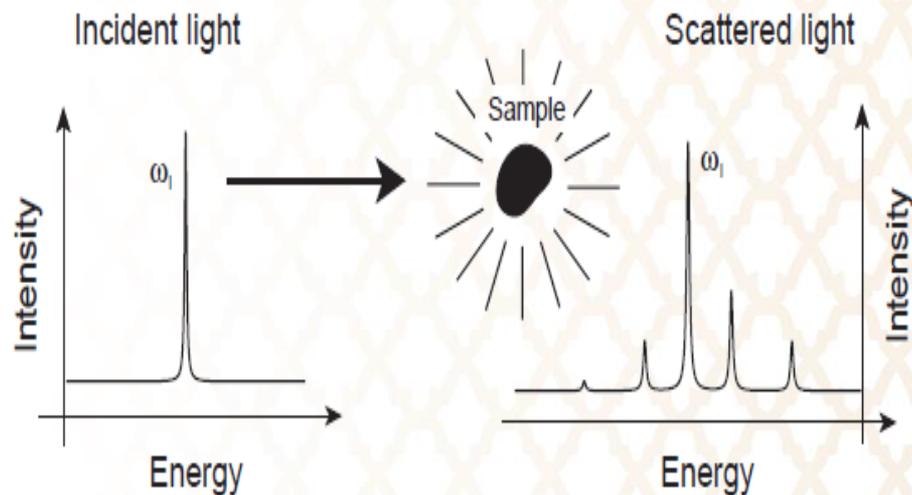
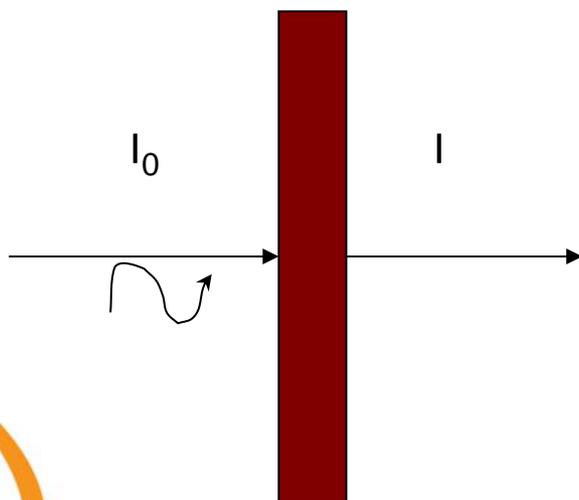
- Modes actifs en Raman des mono-feuillets (SWCNT)
- Absorption Infrarouge des bifeuillets (DWCNT)
  - ❖ Influence de la chiralité des nanotubes
  - ❖ Influence du diamètre des nanotubes
  - ❖ Influence de la longueur des tubes
- Etudes des spectres Infrarouge des multifeuillets (MCNTs)
- Modes actifs en IR des dimères de SWCNTs

# PRINCIPE DE LA SPECTROSCOPIE RAMAN ET INFRAROUGE

Spectroscopies vibrationnelles

Absorption Infrarouge

Diffusion Raman de la lumière



# MÉTHODE DE CALCUL DES SPECTRES RAMAN ET INFRAROUGE

La section efficace différentielle d'absorption infrarouge et de diffusion Raman est proportionnelle à la fonction:

$$I(\omega) = \sum_j \frac{|a(j)|^2}{2\omega_j} \left[ \delta(\omega - \omega_j) - \delta(\omega + \omega_j) \right]$$

Infrarouge

$$a_\beta(j) = \sum_{\alpha,n} \frac{q_{\beta,\alpha}(n)}{\sqrt{m_n}} e_\alpha(n, j)$$

Raman

$$a_{\beta\gamma}(j) = \sum_{\alpha,n} \frac{\chi_{\beta\gamma,\alpha}(n)}{\sqrt{m_n}} e_\alpha(n, j)$$

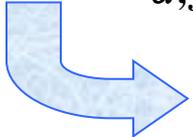
**Pour modéliser ces spectres il faut trouver une méthode de calcul pour déterminer:**

- Le tenseur de charges pour IR, basé sur un Modèle de charges statiques :  $q_A=1$  et  $q_B=-1$  pour une liaison AB,
- Tenseur de Polarisabilité pour le Raman
- La matrice dynamique  $D_{\alpha\beta}(i,j)$

## Model dynamique

L'ensemble des équations de mouvement pour un atome  $i$  est donné d'après deuxième loi de Newton par :

$$\mathbf{m}_c \ddot{\mathbf{u}}_\alpha(\mathbf{i}) = \sum_{\alpha, \mathbf{j}} \vec{\mathbf{F}}_{\text{tot}} = \sum_{\alpha, \mathbf{j}} \Phi_{\alpha, \beta}(\mathbf{i}, \mathbf{j}) \mathbf{u}_\alpha(\mathbf{j})$$



$$\vec{\mathbf{F}}_{\text{tot}} = \vec{\mathbf{F}}_{\text{intra}} + \vec{\mathbf{F}}_{\text{inter}}$$

$\vec{\mathbf{F}}_{\text{intra}}$  : Forces d'interactions entre les atomes de carbone appartenant **au même tube**

Interactions  
Intramoléculaires

$\vec{\mathbf{F}}_{\text{inter}}$  : Forces d'interactions entre les atomes de carbone appartenant **à deux tubes différents**

Interactions  
Intermoléculaires

$\Phi_{\alpha, \beta}(\mathbf{i}, \mathbf{j})$  : Tenseur de constante de forces entre les atomes  $i$  et  $j$ .

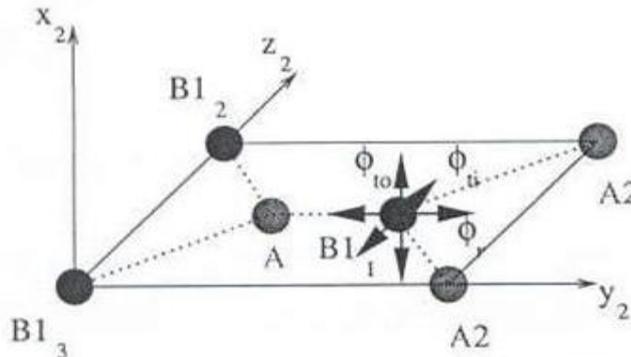
$U_\alpha(\mathbf{j})$  : Déplacement de l'atome  $j$  suivant la direction  $\alpha$ .

# MODÉLISATION DES SPECTRES RAMAN ET INFRAROUGE

$\vec{F}_{\text{intra-tube}}$   $\vec{F}_{i \rightarrow j}^{\text{intra}} = \tilde{K}^i(ij)(\vec{u}(j) - \vec{u}(i))$

où  $\tilde{K}^n(ij)$  est la matrice  $3 \times 3$  « tenseur constante de force » entre les atomes  $i$  et  $j$  si  $j$  est le  $n^{\text{ème}}$  voisin de  $i$ , avec  $n=1, \dots, 4$

$$\tilde{K}_g^n = \begin{pmatrix} \phi_{to}^n & 0 & 0 \\ 0 & \phi_r^n & 0 \\ 0 & 0 & \phi_{ti}^n \end{pmatrix}$$



Saito *et al* PRB (1998)

i	1	2	3	4
$\phi_r^i$	365	88	30	-19.2
$\phi_{to}^i$	98.2	-4	1.5	-5.8
$\phi_{ti}^i$	245	-32.3	-52.5	22.9

où  $\phi_{ti}^i$ ,  $\phi_{to}^i$  et  $\phi_r^i$  représentent respectivement les forces de rappel tangentielles perpendiculaires et radiales au plan.

$\vec{F}_{\text{inter}}$

Interactions de type van der Waals dérivent d'un potentiel de type Lennard-Jones

$$U_{LJ} = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{R} \right)^6 \right]$$

Où  $R$  est la distance entre les 2 atomes en interaction

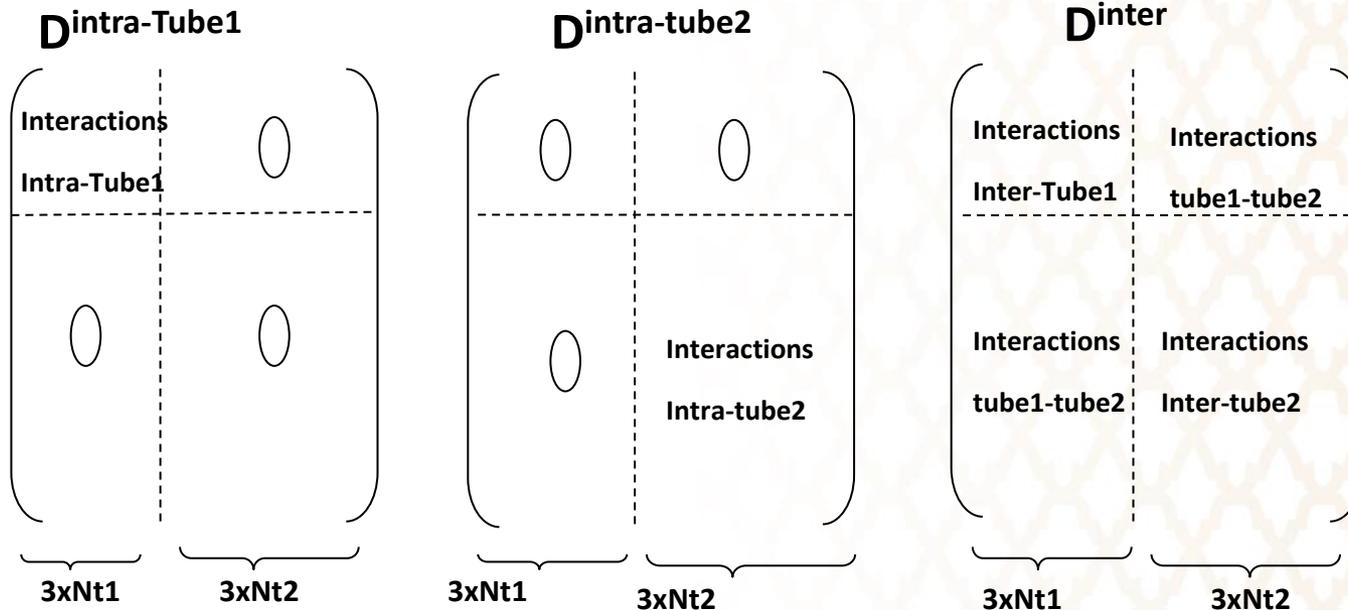
$\epsilon=2.964$  meV et  $\sigma=0.3407$  nm : paramètres relatifs à l'état d'équilibre du système

# MODÉLISATION DES SPECTRES RAMAN ET INFRAROUGE

On peut écrire le système d'équation de mouvement sous la forme matricielle :

$$\begin{pmatrix} \ddot{u}_x(1) \\ \ddot{u}_y(1) \\ \ddot{u}_z(1) \\ \ddot{u}_x(2) \\ \vdots \\ \ddot{u}_z(N) \end{pmatrix} = - \underbrace{\begin{pmatrix} \frac{\phi_{xx}(11)}{m_1} & \dots & \frac{\phi_{xz}(1N)}{m_1} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\phi_{zx}(N1)}{m_N} & \dots & \frac{\phi_{zz}(NN)}{m_N} \end{pmatrix}}_{D_{\alpha\beta}(i,j)} \begin{pmatrix} u_x(1) \\ u_y(1) \\ u_z(1) \\ u_x(2) \\ \vdots \\ u_z(N) \end{pmatrix}$$

Dans le cas des dimères



# MODÉLISATION DES SPECTRES RAMAN ET INFRAROUGE

Modes de fréquences  $\omega_j$  et les vecteurs propres  $|j\rangle$  sont obtenus par la résolution des équations aux valeurs propres dans l'espace des états à  $3N$  dimension est :

$$D|j\rangle = \omega_j^2|j\rangle$$

**Diagonalisation**  
Pour des petits systèmes :  
**Nombre d'atomes < 500**

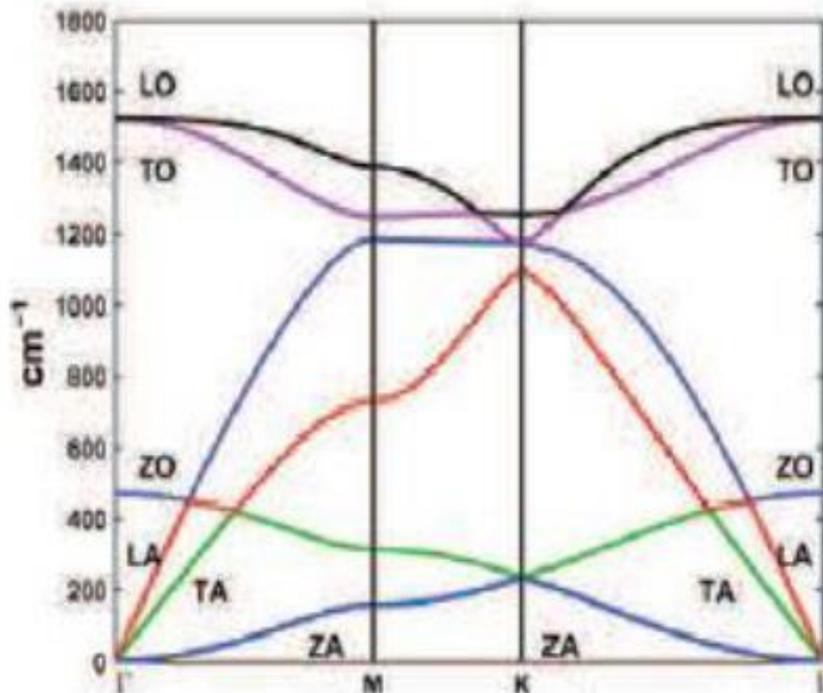
**Méthode des moment spectraux**  
Pour des gros systèmes  
**Nombre d'atomes  $N > 10000$**

Diagonalisation devient impossible ou a besoin d'un temps de calcul très long

# COURBES DE DISPERSION DES PHONONS

L'étude des propriétés vibrationnelles des NTCs permet de remonter à leurs propriétés structurales (diamètre, orientation et chiralité) ainsi qu'à leur nature métallique ou semiconductrice. Certaines caractéristiques vibrationnelles (courbes de dispersion, modes Raman et modes Infrarouge) peuvent être déterminées par simple analogie avec le graphène.

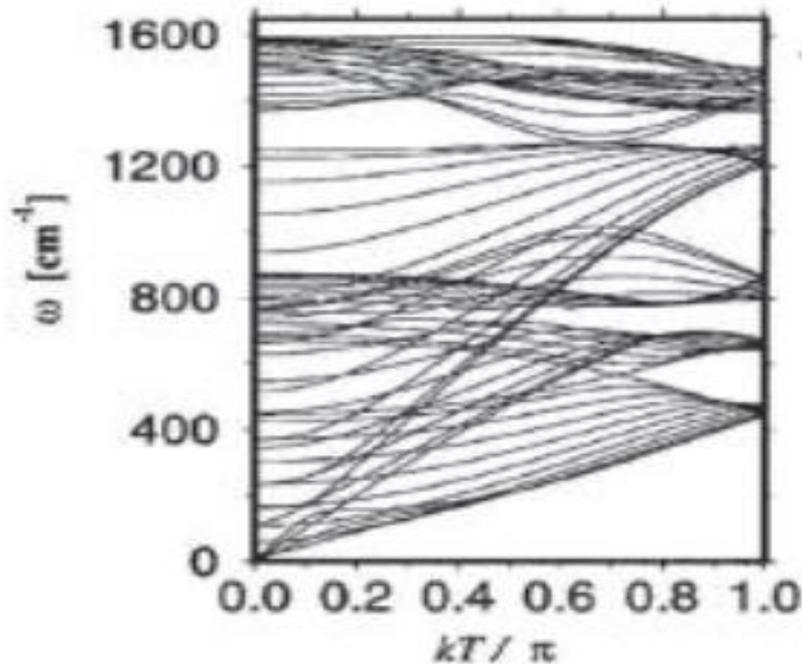
## Cas du graphène



- ❖ Trois modes de phonon présentent une fréquence nulle au centre de zone de Brillouin  $\Gamma$ : **mouvements en phase des atomes**
- ❖ le mode transverse acoustique (TA) et le mode longitudinal acoustique (LA), **sont associés à des vibrations dans le plan du feuillet**.
- ❖ Le dernier mode ZA est associé à un **mouvement hors plan**.

Courbes de dispersion des phonons du graphène calculées par le modèle des constantes de force

## Cas des nanotubes de carbone

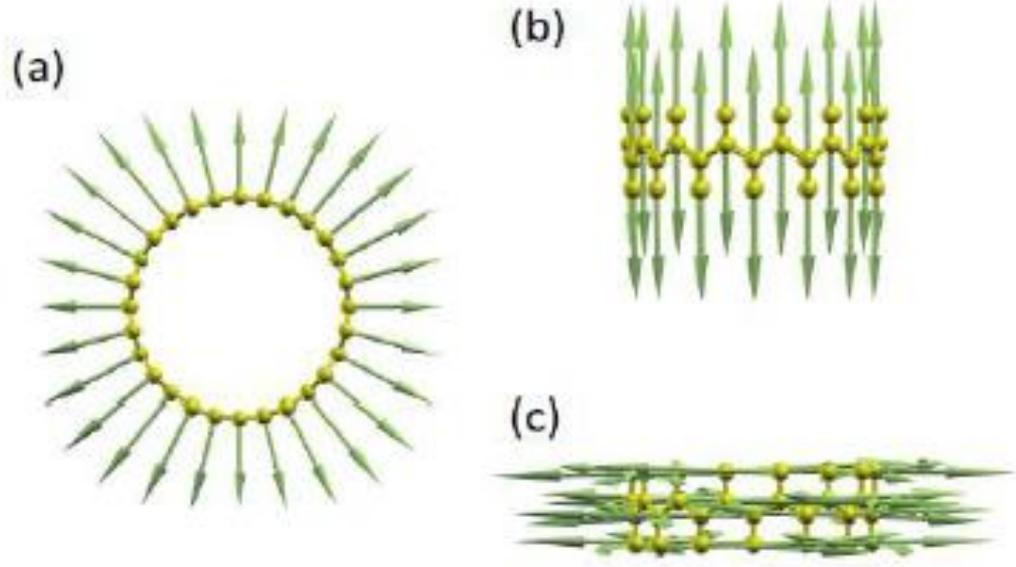
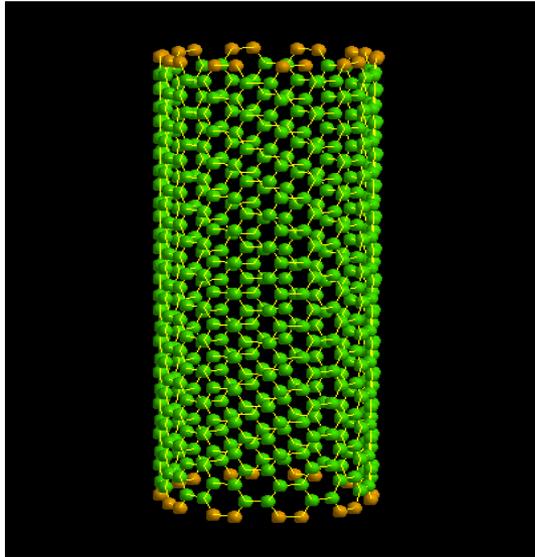


- ❖ la maille élémentaire du **(10,10)** est composée de **20 atomes** de carbone. En conséquence, ce nanotube présentera **120 degrés de libertés vibrationnels**,
- ❖ À cause de la dégénérescence de certains modes, ce nanotube aura seulement 66 modes de phonon distincts dans sa relation de dispersion :
  - 12 seront non-dégénérés
  - 54 seront doublement dégénérés.

Relation de dispersion du nanotube Armchair (10,10)  
calculée par la méthode de repliement de zone

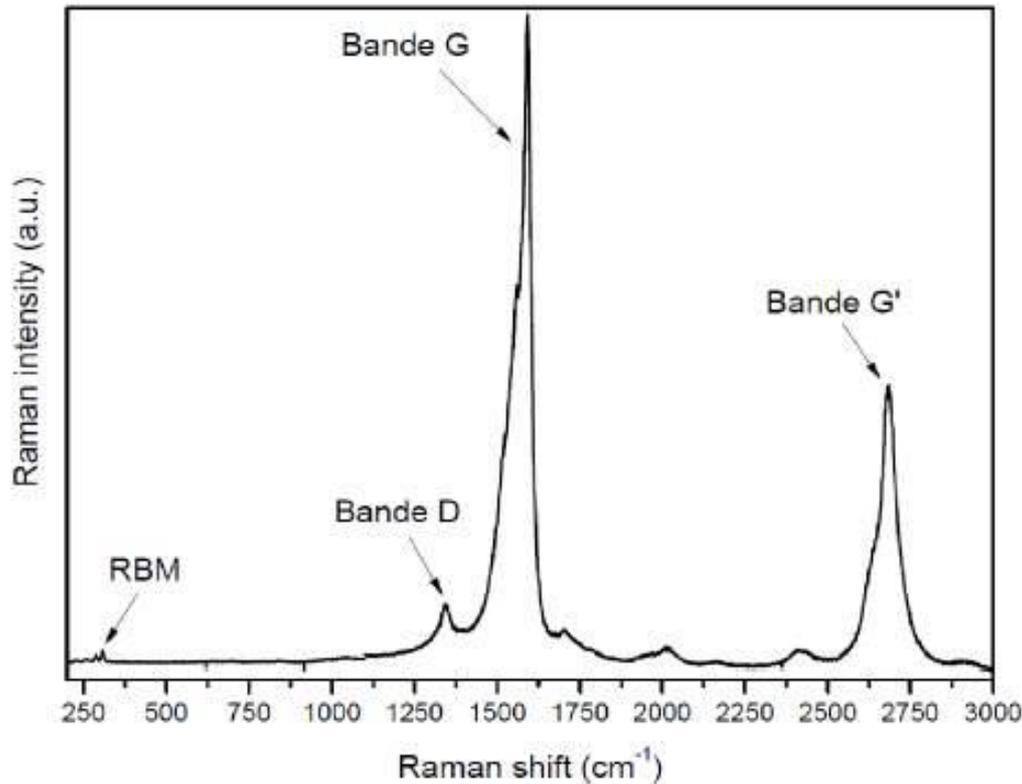
# MODES ACTIFS EN RAMAN DES MONOFEUILLETS (SWCNT)

En spectroscopie Raman, les modes de vibrations transversales radiales et axiales ainsi que les modes de vibrations longitudinales sont actifs.



- ❖ (a) Mode de vibration Raman suivant la direction transversale radiale : **Mode RBM**,
- ❖ (b) Mode de vibration Raman suivant la direction transversale axiale : **Bande G** (mode (LO)),
- ❖ (c) Mode de vibration Raman suivant la direction longitudinale : **Bande G** (mode (TO)),

# SPECTRE RAMAN TYPIQUE D'UN SWCNT



- ❖ Le mode de respiration radial (**RBM**) [ $100 - 300\text{cm}^{-1}$ ].
- ❖ La **bande de défaut D** [ $1250 - 1450\text{cm}^{-1}$ ].
- ❖ La **bande G** ou le mode de vibration tangentielle [ $1550 - 1600\text{cm}^{-1}$ ].
- ❖ Le **mode G' ou 2D** (second ordre du mode D) [ $2500 - 2900\text{cm}^{-1}$ ].

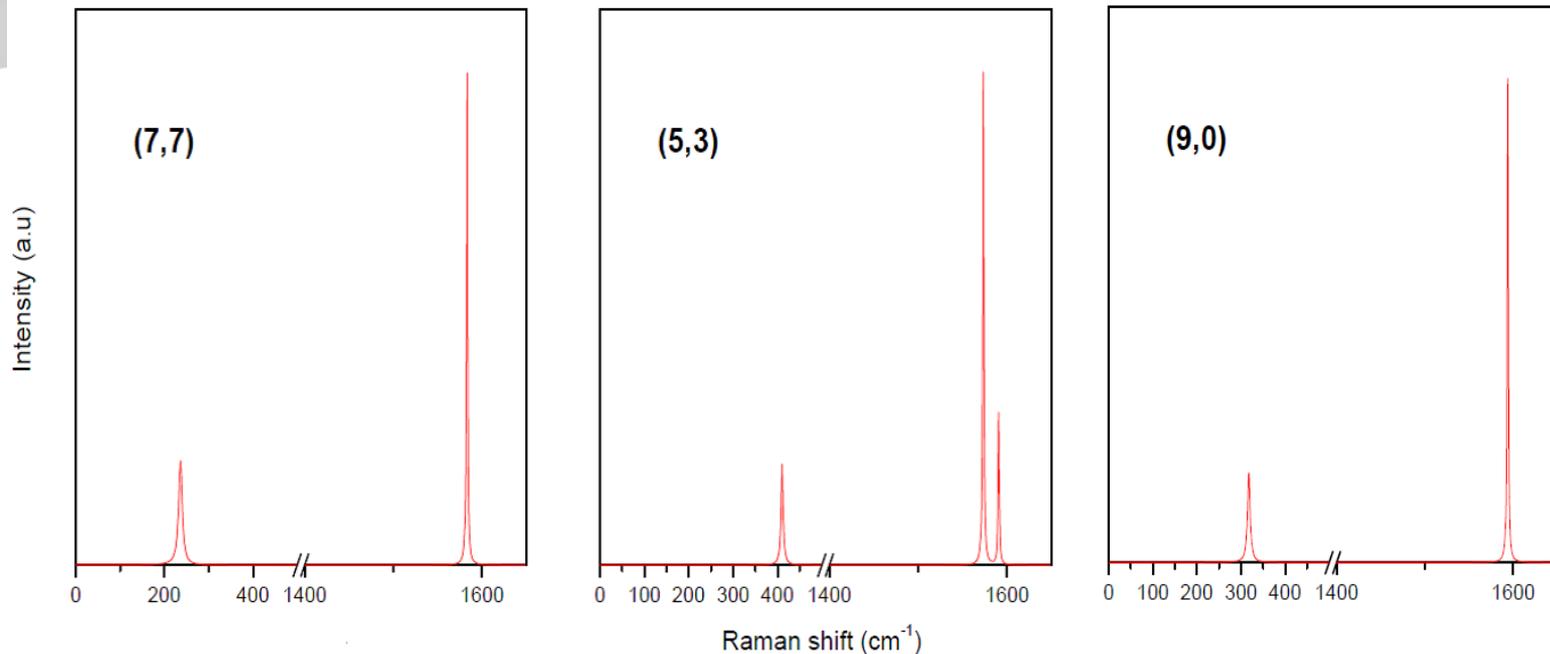
Spectre Raman typique d'un échantillon monoparoie de NTCs, mesuré avec une longueur d'onde excitatrice de 477 nm.

- ❖ **Le mode de respiration radial (RBM)**, la fréquence de ce mode est directement reliée au diamètre du tube. Nous pouvons obtenir le diamètre des tubes isolés selon la relation suivante :

$$\omega_{RBM} = \frac{c_1}{d_t}$$

- ❖ **La bande G** la bande G se manifeste souvent en deux pics  $G^+$  et  $G^-$ , Elle est utilisée comme sonde des propriétés électroniques des NTCs, puisque le profil de ses composantes dépend du fait que les NTCs soient métalliques ou semiconducteurs.
- ❖ L'intensité de la **bande D** augmente avec l'augmentation du nombre de défauts et sa fréquence dépend du diamètre et de la chiralité des NTCs..
- ❖ **Le mode G' ou 2D** est toujours présent dans les spectres Raman de nanotubes de carbone sans avoir besoin de la présence de défauts. Des observations expérimentales récentes, faites sur de nanotubes individuels, ont montrés que la fréquence de ces modes est sensible au diamètre et à la chiralité du nanotube.

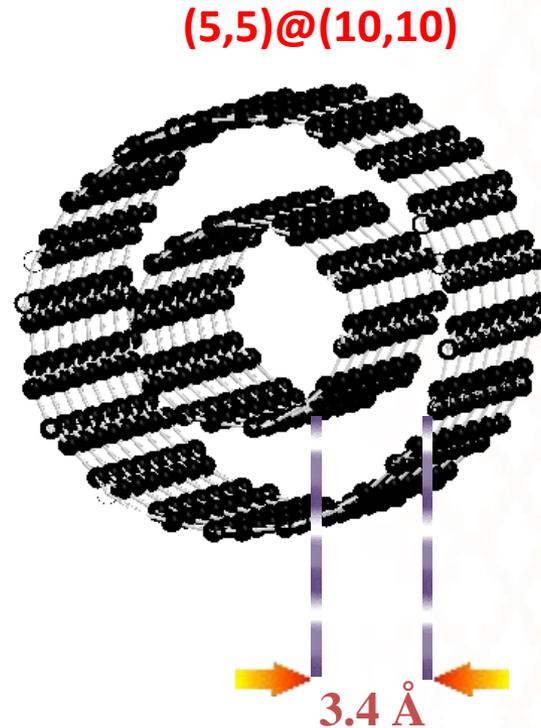
# SPECTRE RAMAN TYPIQUE D'UN SWCNT



## Spectre Raman des nanotubes de Carbone monofeuillets (7,7),(5,3) et (9,0)

- ❖ Le mode RBM ( $\omega < 450 \text{ cm}^{-1}$ ) qui montre une très forte dépendance au diamètre du NTC. Ce mode résultant d'une succession d'expansions et de contractions radiales du NTC.
- ❖ La **bande G** correspondant aux vibrations le long de l'axe du tube, appelé mode longitudinal optique (LO),
- ❖ un mode correspondant aux vibrations le long de la circonférence du tube, appelé mode transverse optique (TO).

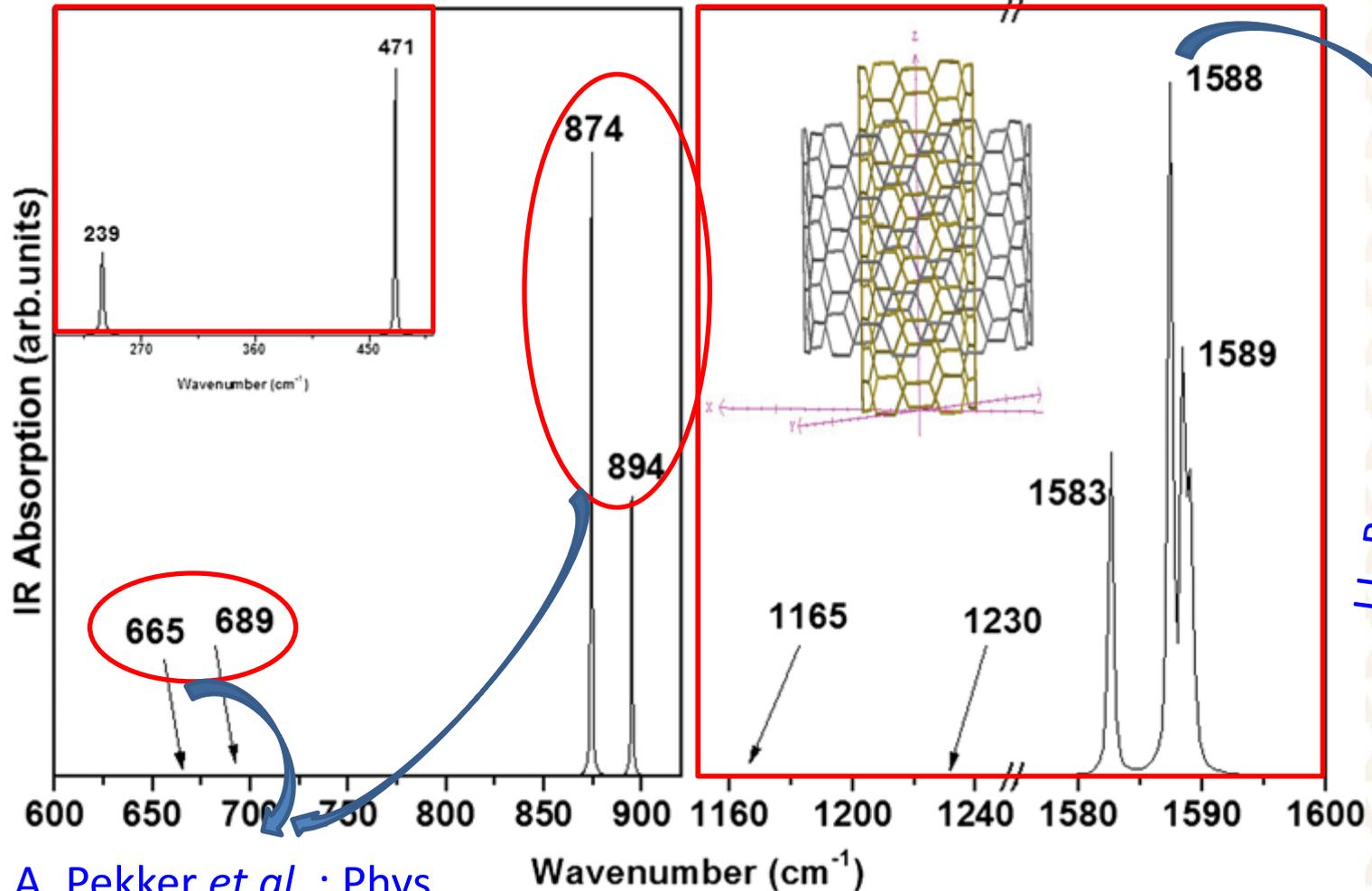
- ❖ Un nanotube de carbone bifeuillet (DCNT) est un cas particulier de tubes multifeuillets comportant seulement deux tubes monofeuillets concentriques .



Représentation schématique

# NANOTUBES DE CARBONE BIFEUILLETS (1)

Spectre IR moyen calculé pour (5,5)@(10,10)

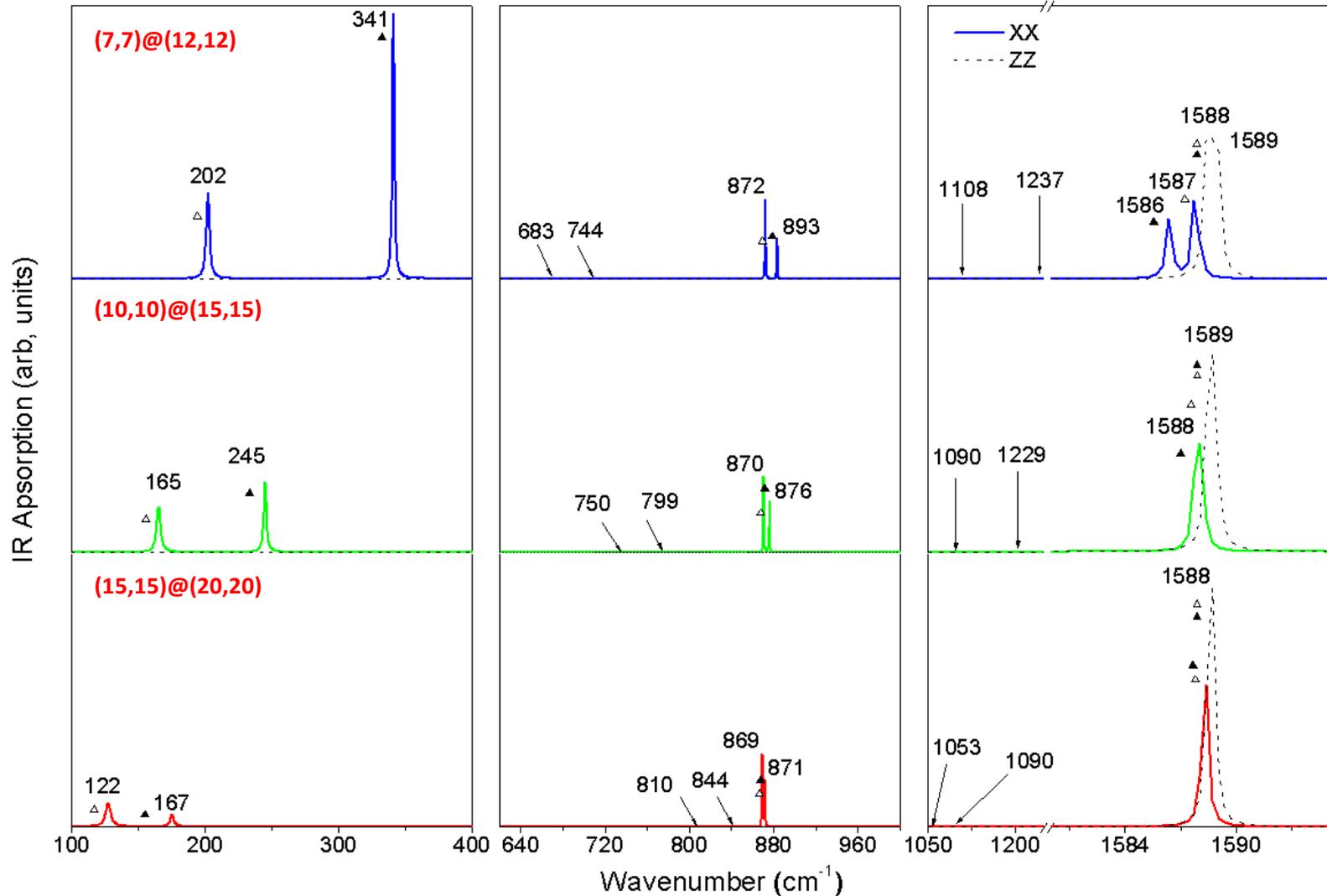


A. Pekker *et al.* : Phys.  
Chem. Lett., 2011

J.L. Bantignies *et al.* Phys.  
Rev. B 2006

# NANOTUBES DE CARBONE BIFEUILLETS (2)

## Spectre IR polarisé : Armchair@Armchair



# NANOTUBES DE CARBONE BIFEUILLETS (3)

## Influence du diamètre des nanotubes

Modes RBLM varient en 1/Diamètres

$$\omega_{LW}^h = 876.72 - \frac{58.13}{D_0} + \frac{121.29}{D_0^2} - \frac{66.22}{D_0^3}$$

$$\omega_{HW}^h = 876.63 - \frac{17.22}{D_i} - \frac{36.82}{D_i^2} - \frac{10.74}{D_i^3}$$

Les modes se recouvrent et donnent une bande située à 1588 cm<sup>-1</sup>

$$\omega_{LW}^l = 567.87 + \frac{2286.19}{D_0} - \frac{5903.07}{D_0^2} + \frac{4057.25}{D_0^3}$$

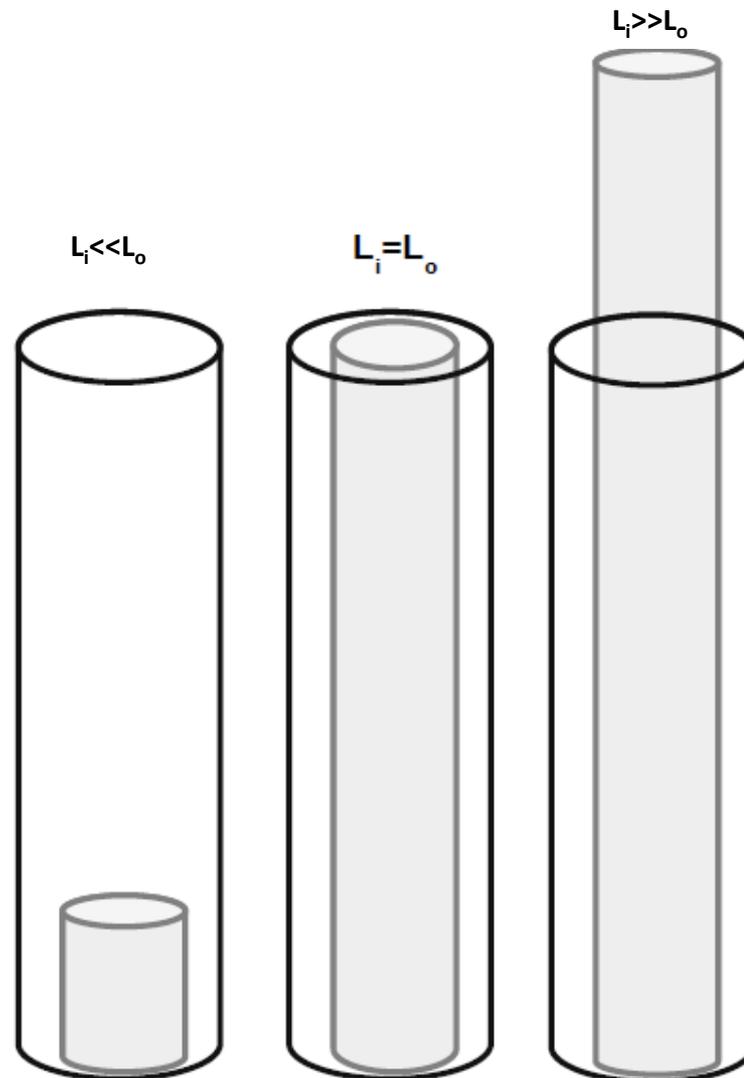
$$\omega_{HW}^l = 697.15 + \frac{1276.16}{D_i} - \frac{3010.15}{D_i^2} + \frac{1715.98}{D_i^3}$$

Durcissement des modes vers 830 cm<sup>-1</sup> qui ressemble à celui du Pekker

converge vers 868 cm<sup>-1</sup> pour des diamètres > à 2 nm

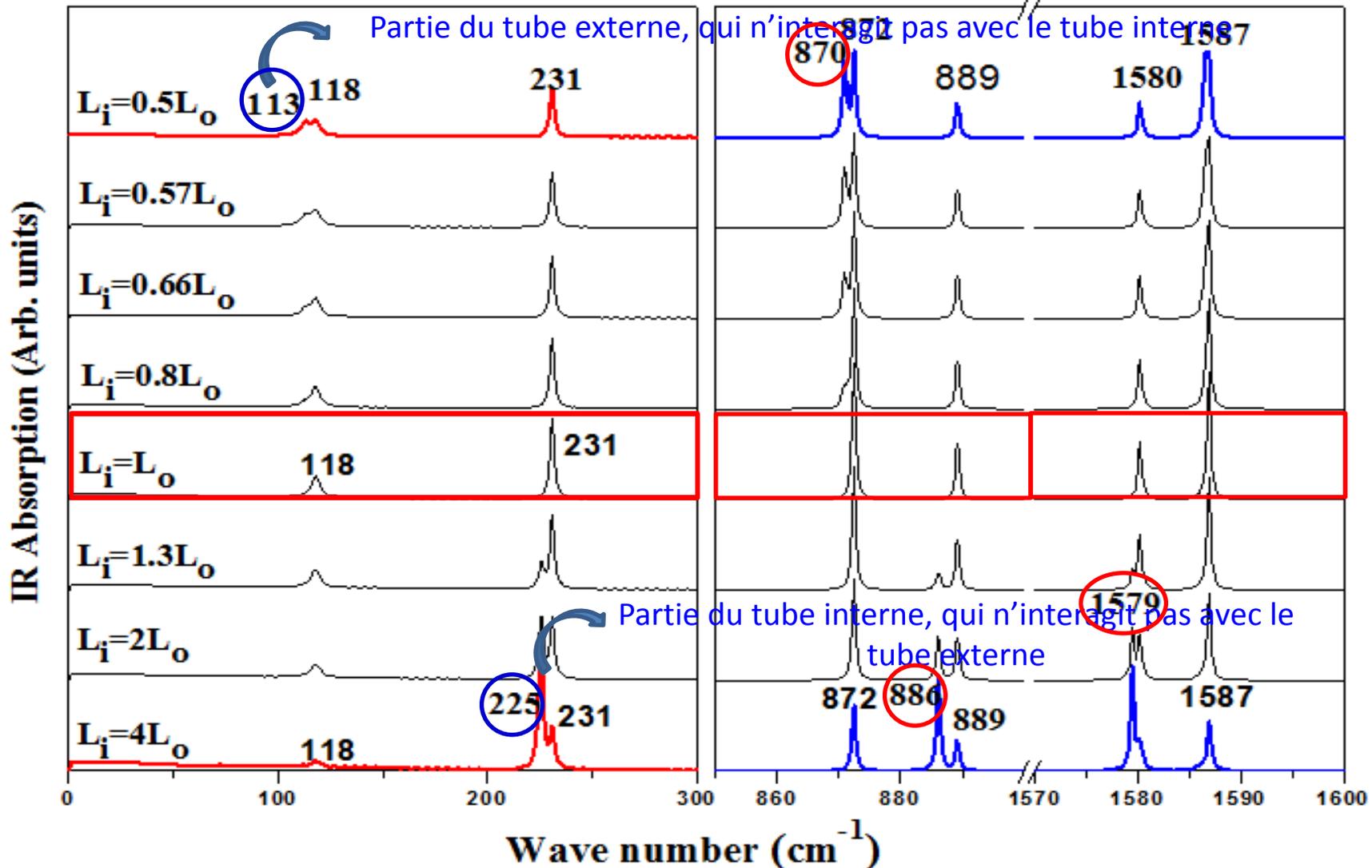
# NANOTUBES DE CARBONE BIFEUILLETS (5)

Cas des tubes de longueurs finies : Effets de taille



# NANOTUBES DE CARBONE BIFEUILLETS (5)

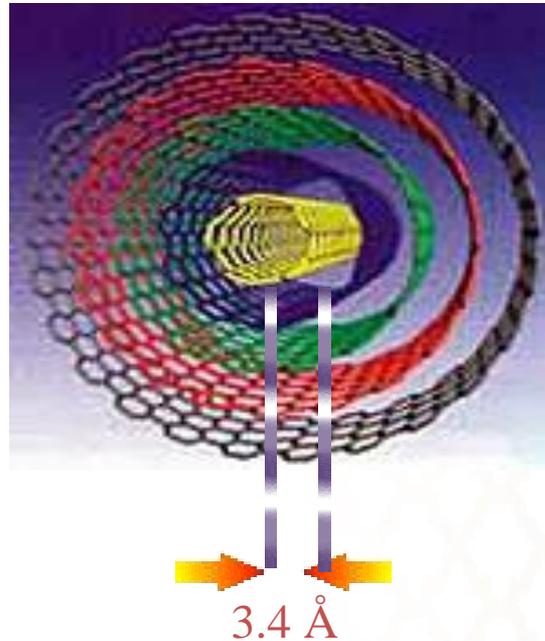
Spectre IR  $I_x(\omega)$  pour (5,5)@(10,10) en fonction de  $L_i/L_o$ : Effets de taille des tubes



# NANOTUBES DE CARBONE MULTIFEUILLETS (1)

- ❖ Les nanotubes de carbone multifeuillets (MCNTs) sont constitués de plusieurs feuillets de graphène enroulés de façon concentrique dans une forme cylindrique.

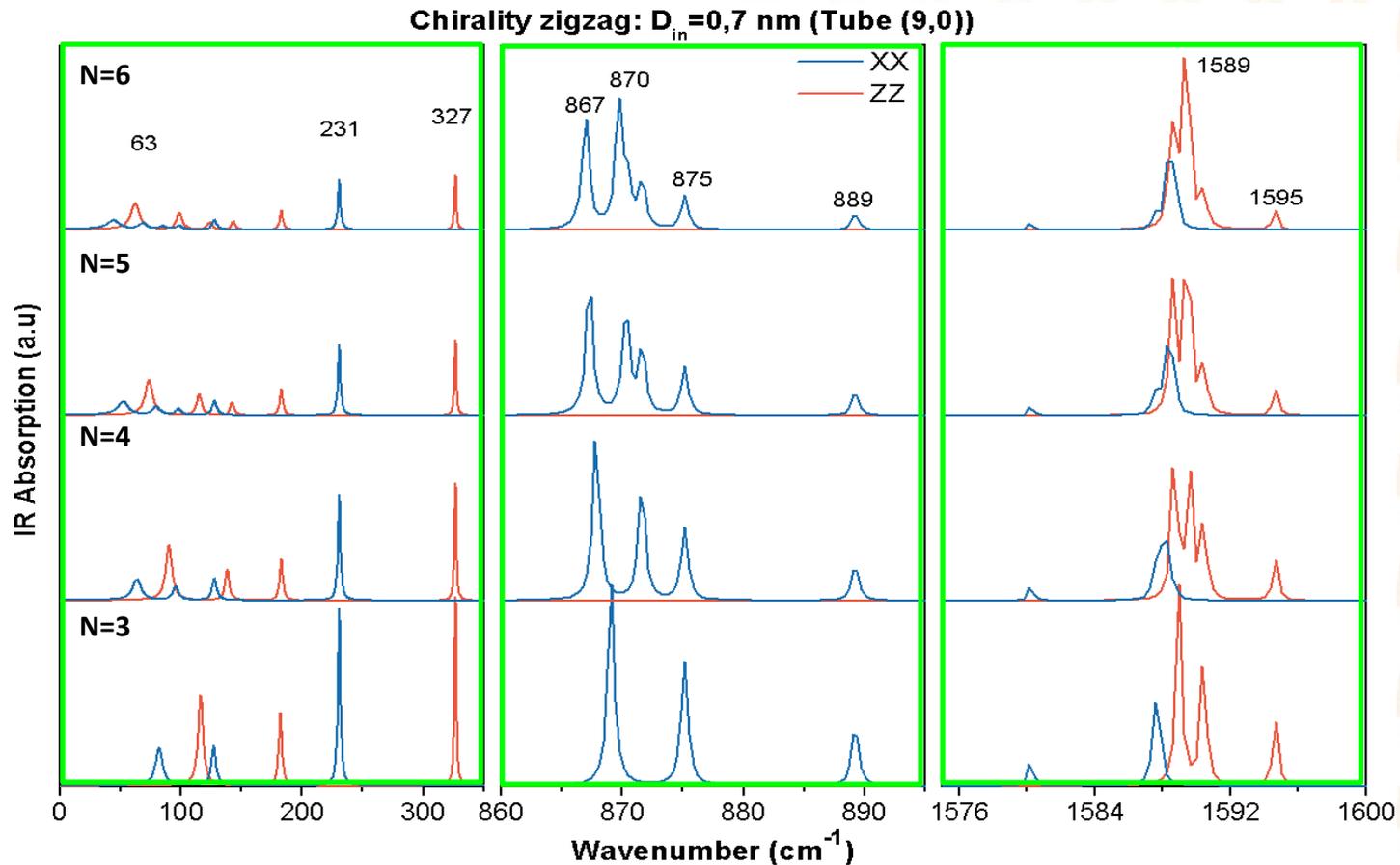
## Représentation des multifeuillets



- ❖ Diamètres varient selon le nombre de feuillets de 3 nm jusqu'à 30 nm et leurs longueurs peuvent atteindre le 1  $\mu\text{m}$ .

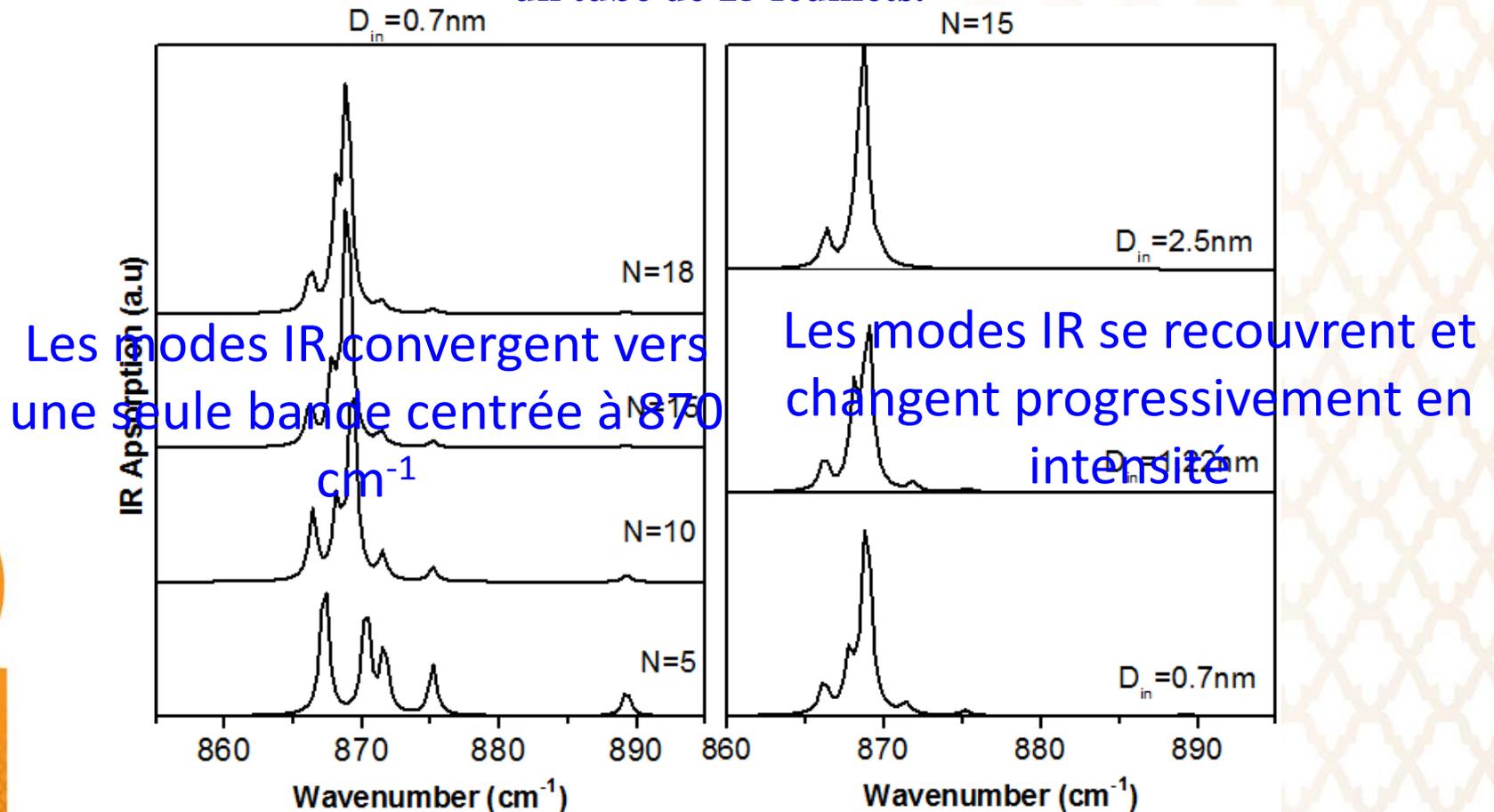
# NANOTUBES DE CARBONE MULTIFEUILLETS (2)

Spectres IR  $I_x(\omega)$  (bleu) et  $I_z(\omega)$  (rouge) calculé pour des nanotubes multifeuillets zigzag en fonction du nombre de feuillets  $N = 3, 4, 5$  et  $6$ .



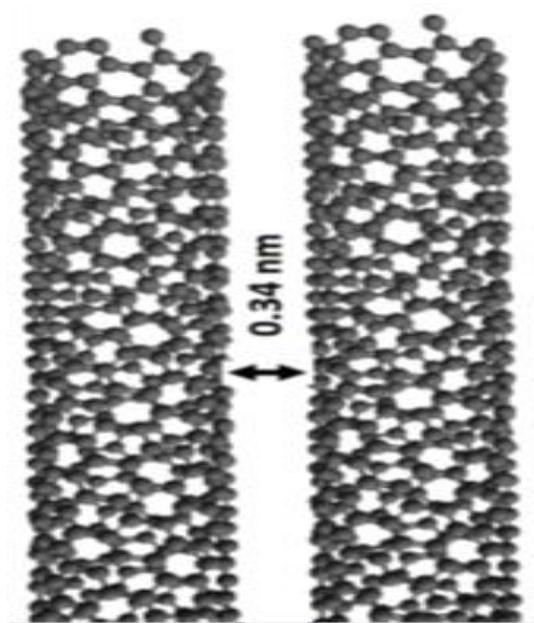
# NANOTUBES DE CARBONE MULTIFEUILLETS (4)

Spectre IR  $I_x(\omega)$  dans la région intermédiaire calculé pour des nanotubes multifeuillets zigzag en fonction du nombre de feuillets  $N = 5, 10, 15$  et  $18$  pour un diamètre interne  $D_{in} = 0,7$  nm (à gauche). La partie de droite montre l'effet du diamètre interne  $D_{in}$  sur un tube de 15 feuillets.



# NANOTUBES DE CARBONE DIMÈRES (1)

Deux nanotubes monofeuillets (SWNT) de structure similaire fortement rapprochés par des interactions Van der Waals.



$d = 3.4 \text{ \AA}$

Représentation schématique  
d'un dimère

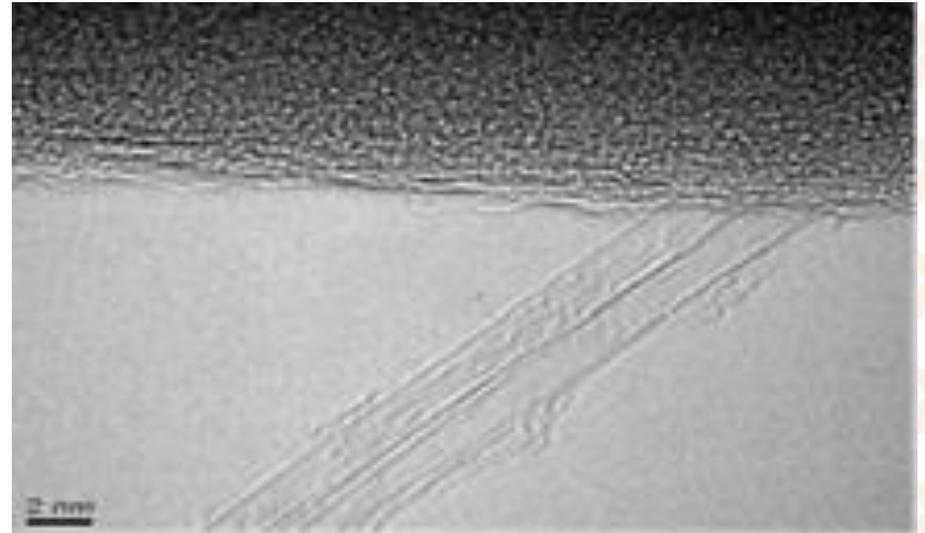
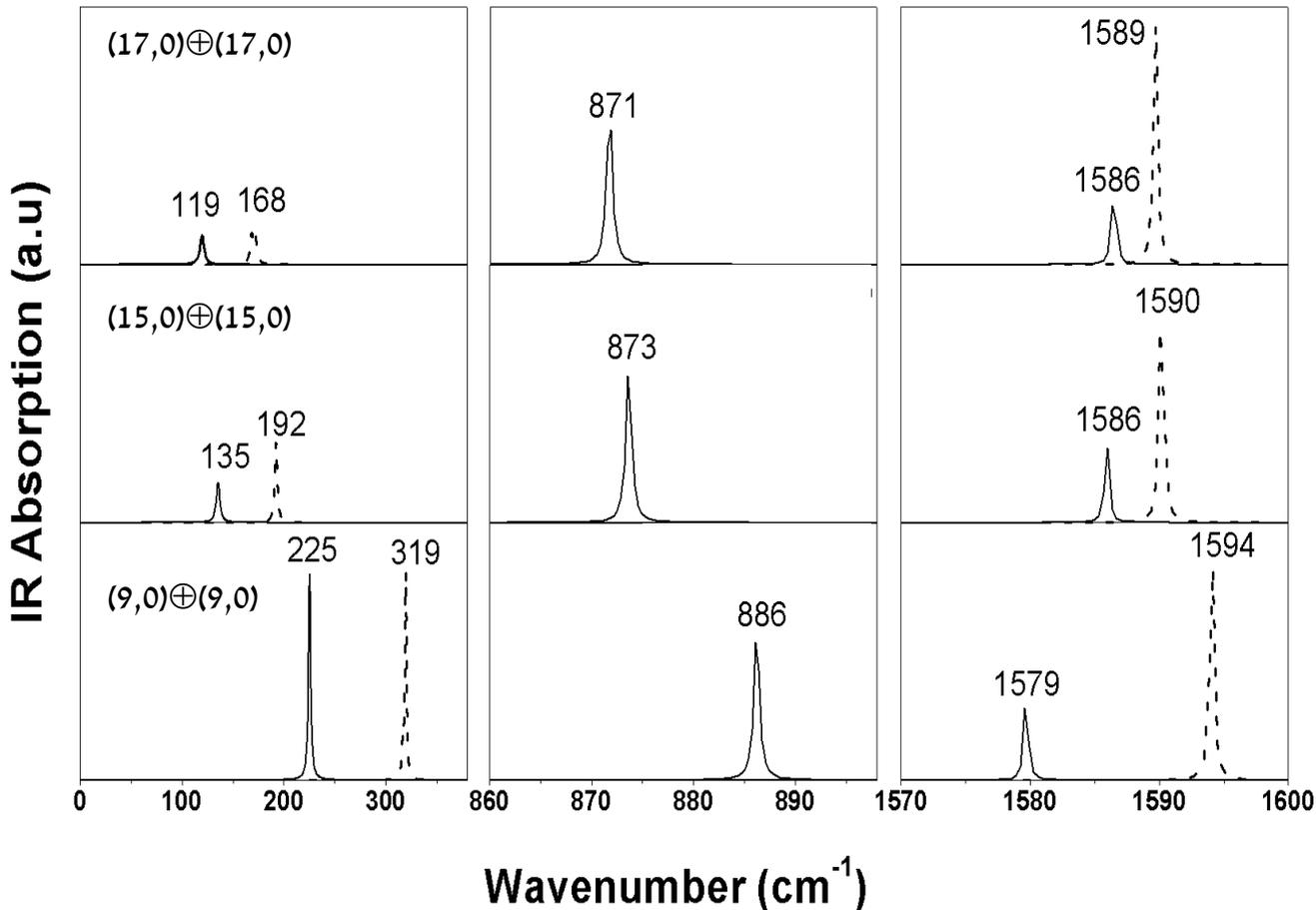


Image par STM de (15,11)-(16,12) synthétisé par la  
méthode CVD.

(Source : L2C Montpellier 2014)

# NANOTUBES DE CARBONE DIMÈRES (2)

## Propriétés vibrationnelles : Spectre Infrarouge des Dimères homogènes

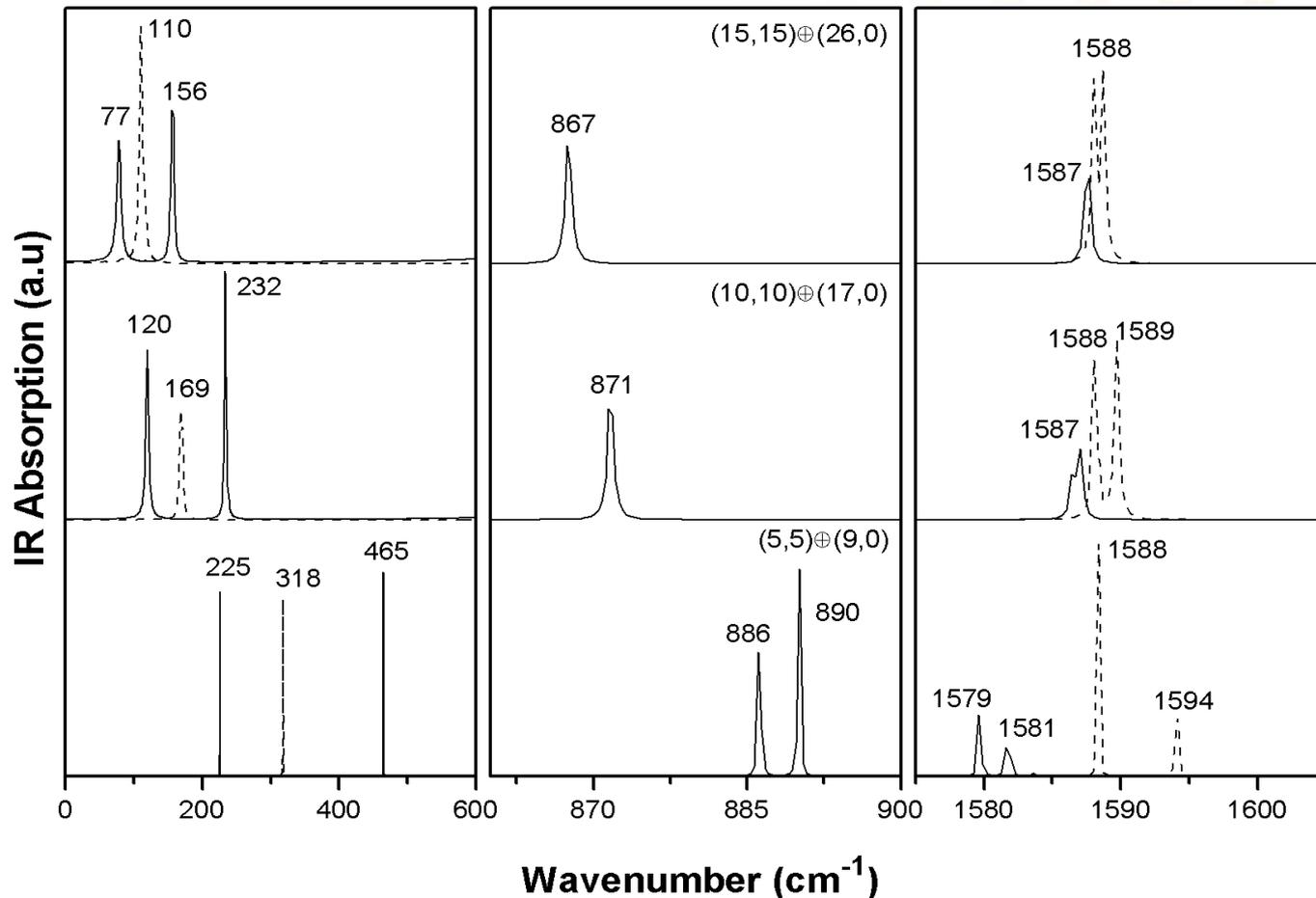


Les spectres IR présentent deux modes qui subissent un déplacement vers les basses fréquences quand le diamètre du tube augmente. Le même comportement est noté pour la région ILM, La région TLM présente un mode pour chaque polarisation. Si le diamètre augmente, on observe que les pics du spectre  $I_x(\omega)$  se déplacent vers les hautes fréquences alors que ceux du spectre  $I_z(\omega)$  ont un comportement inverse.

Évolution de la fréquence des modes actifs en IR en fonction du diamètre du tube calculée pour les dimères zigzag-zigzag

# NANOTUBES DE CARBONE DIMÈRES (3)

## Propriétés vibrationnelles : Spectre Infrarouge des Dimères inhomogènes



Les spectres IR  $I_x(\omega)$  (trait plein) et  $I_z(\omega)$  (pointillée) calculés pour des dimères inhomogènes (5,5)-(9,0), (10,10)-(17,0) et (15,15)-(26,0) dans les régions BLM (à gauche), intermédiaire (au milieu) et TLM (à droite).