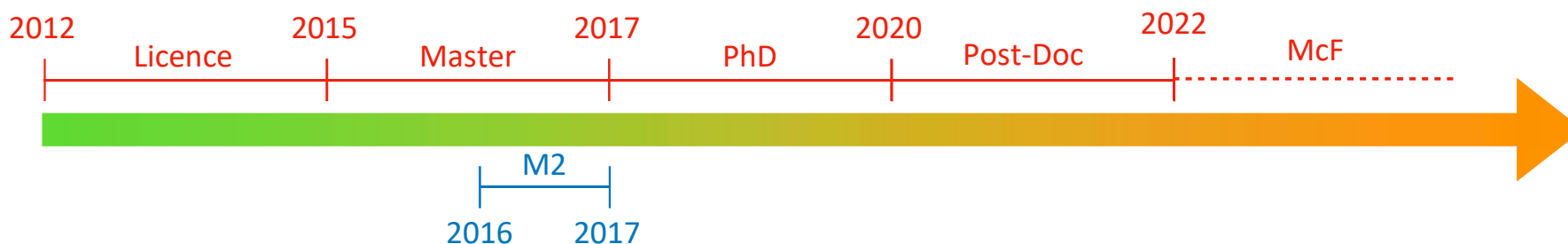


Propriétés anharmoniques des chaînes carbonées

Davide Romanin
- Colloque Bouyssy -
15/12/2022

Bref Introduction



Post-Doctorat
 CNRS - Institut des Nanosciences de Paris (France)

Maître de Conférences
 Polytech - Paris-Saclay
 CNRS - C2N

Doctorat en Physique
 Politecnico di Torino (Italie)

Master en Physique des Systèmes Complexes
 Politecnico di Torino/SISSA/ICTP (Italie)

Licence en Génie Physique
 Politecnico di Torino (Italie)

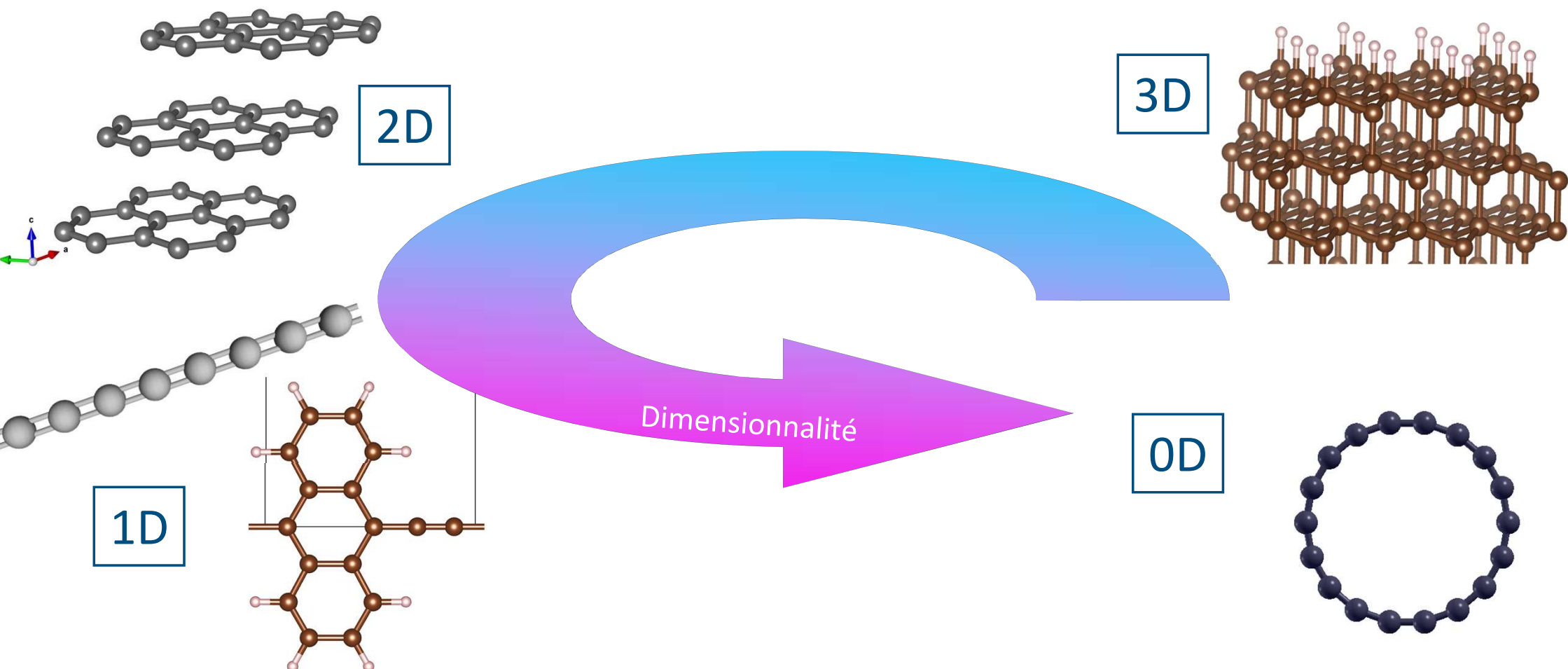
M2 en Physique Fondamentale et Applications (parcours Systèmes Complexes)
 Sorbonne Universités (France)

Thème: «Propriétés optiques des polymères et des molécules et couplage exciton-phonon».

Thème de recherche : «Matériaux innovants pour l'énergie verte ».

+ «Electron-phonon interactions in low-dimensional carbon systems: superconductivity and charge density waves».

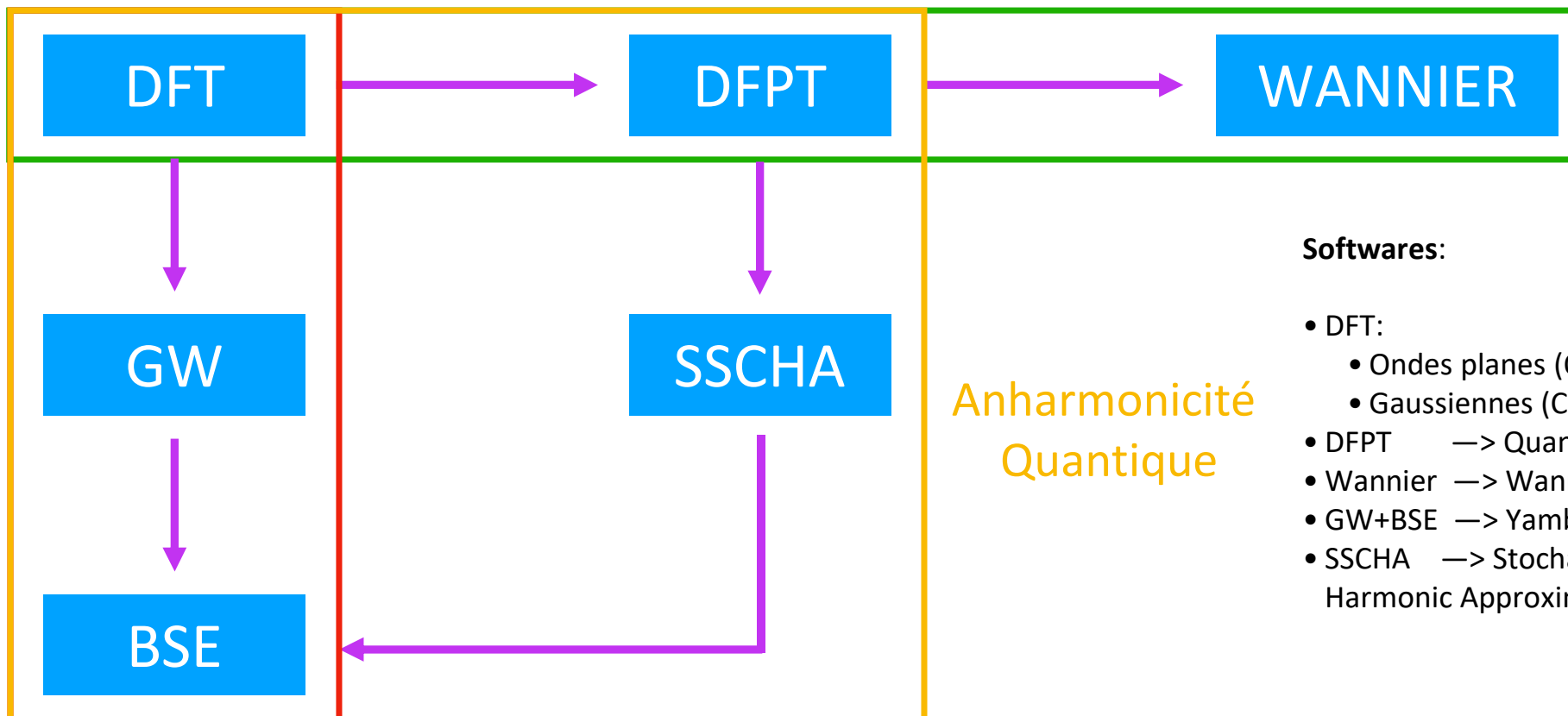
Thème de recherche:
Couplage électron-phonon et exciton-phonon
dans les formes allotropiques du carbone



Approche computationnelle

Propriétés
Optiques

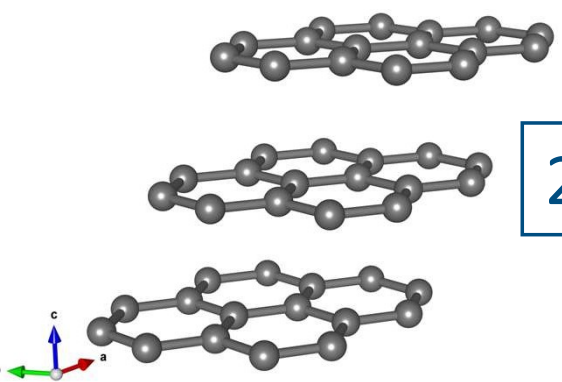
Couplage Électron-Phonon et Supraconductivité



Softwares:

- DFT:
 - Ondes planes (Quantum ESPRESSO);
 - Gaussiennes (CRYSTAL).
- DFPT → Quantum ESPRESSO;
- Wannier → Wannier90+EPW;
- GW+BSE → Yambo;
- SSCHA → Stochastic Self Consistent Harmonic Approximation

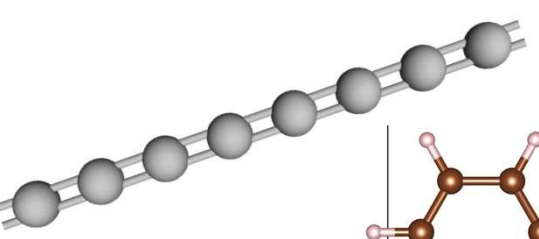
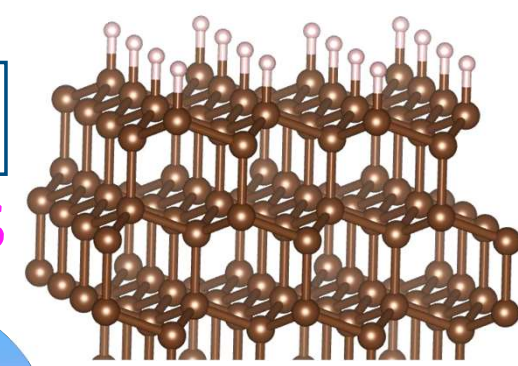
Aujourd'hui...



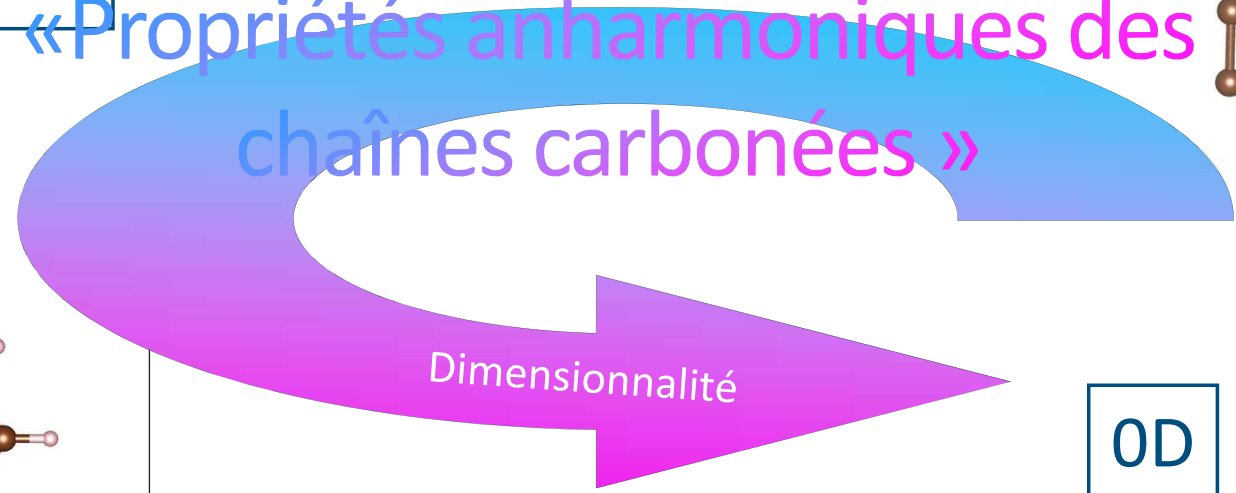
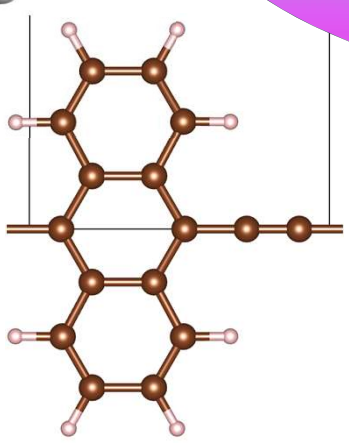
2D

« Propriétés anharmoniques des chaînes carbonées »

3D



1D



Dimensionnalité

0D

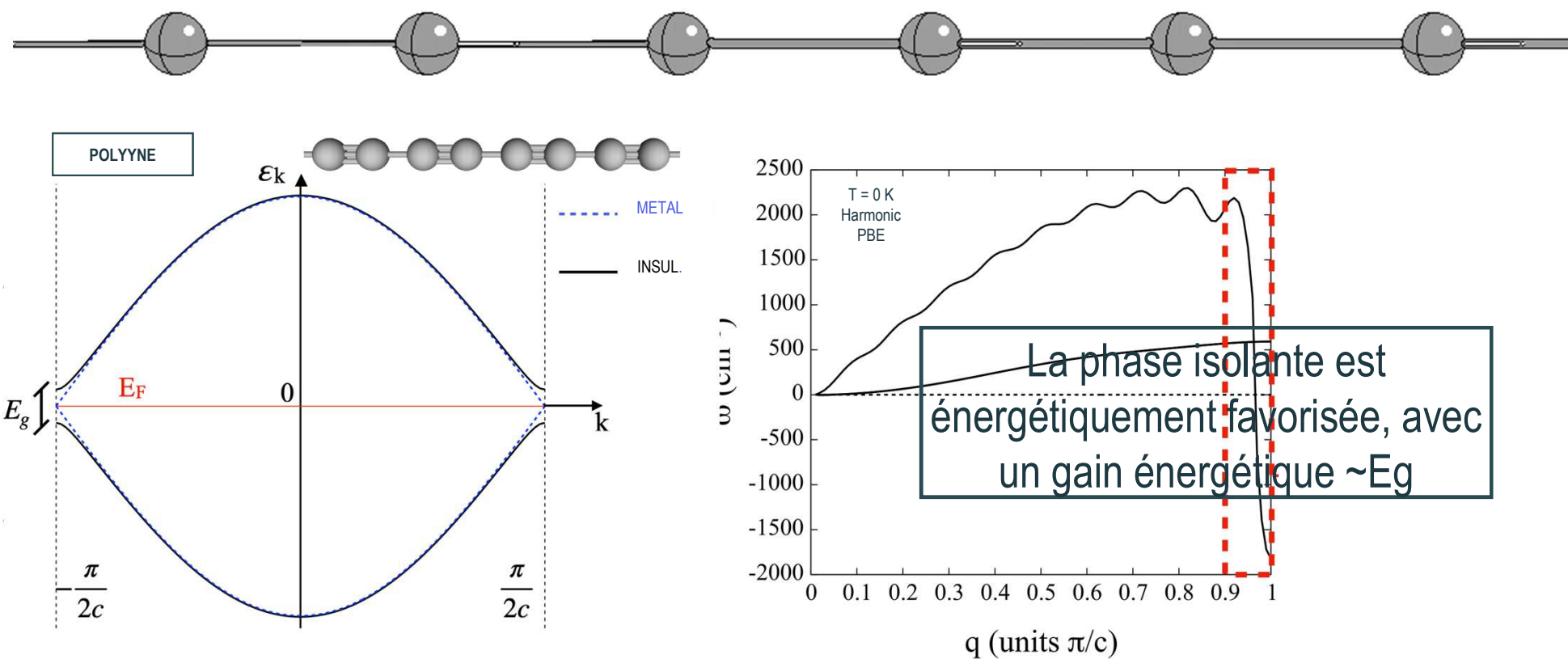


Anharmonicit  quantique dans Carbyne

D. Romanin et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **12**, 10339-1045 (2021)

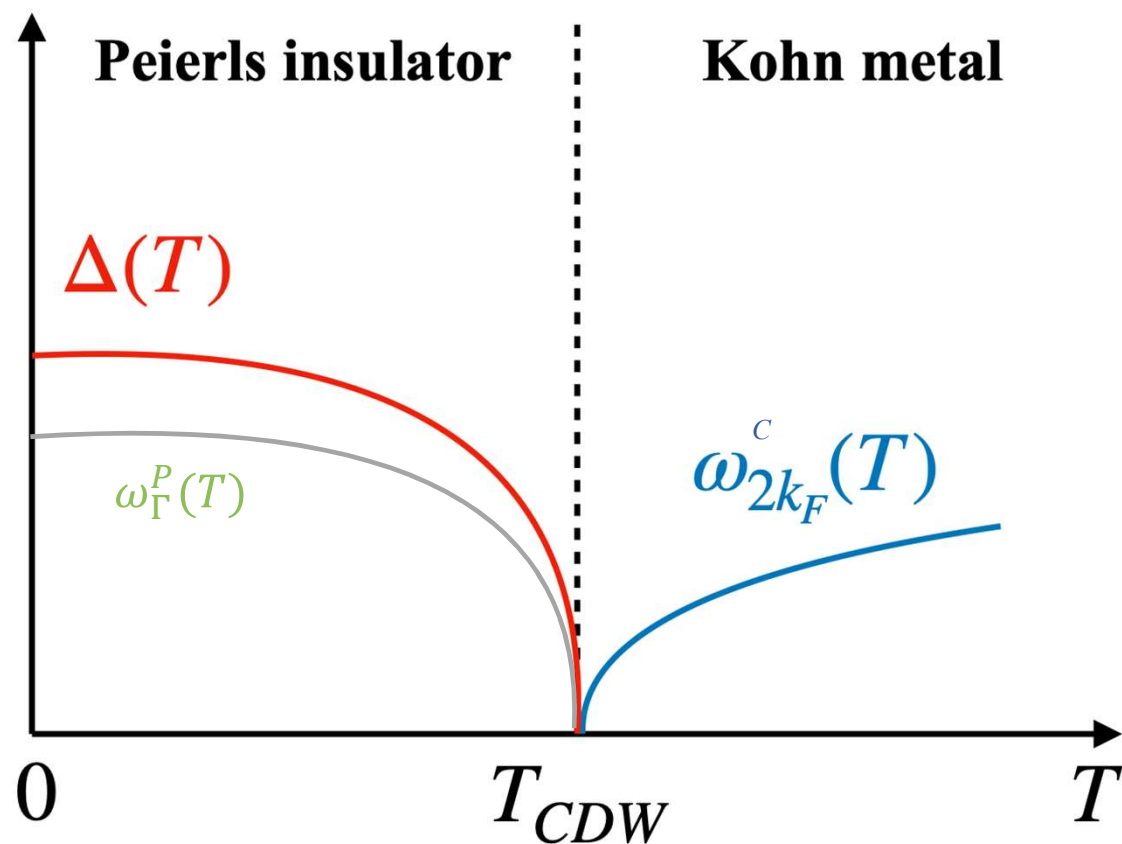


Le modèle de Peierls d'une onde de densité de charge



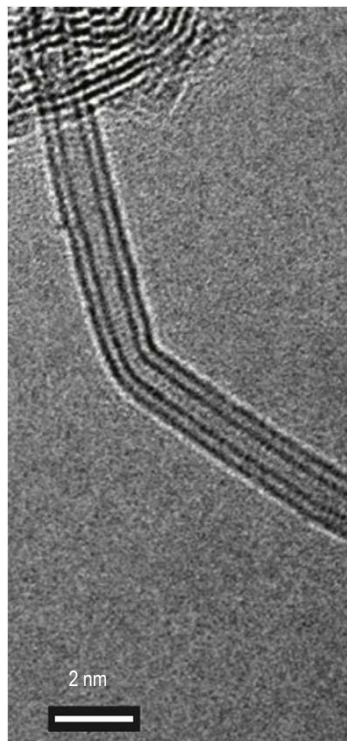
Le modèle de Peierls d'une onde de densité de charge

HYPOTHÈSE : petite perturbation du réseau

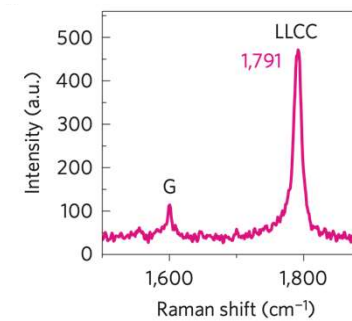
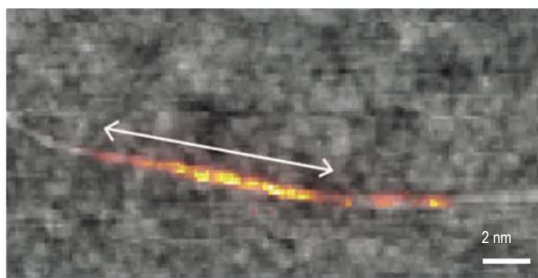


- $T > T_{CDW} \Rightarrow$ **CUMULENE**
- $T < T_{CDW} \Rightarrow$ **POLYNYNE**
- Transition de phase du 2ème ordre \Rightarrow **Peierls**

Carbyne à l'intérieur du CNT



- Le polyène déformé peut être obtenu par encapsulation de NTC;
- Des chaînes ultralongues (~ 6000 atomes) peuvent être obtenues par encapsulation dans des DWCNT;
- Expérimentalement, seule la phase isolante déformée est observée. Le cumulène n'est JAMAIS observé !



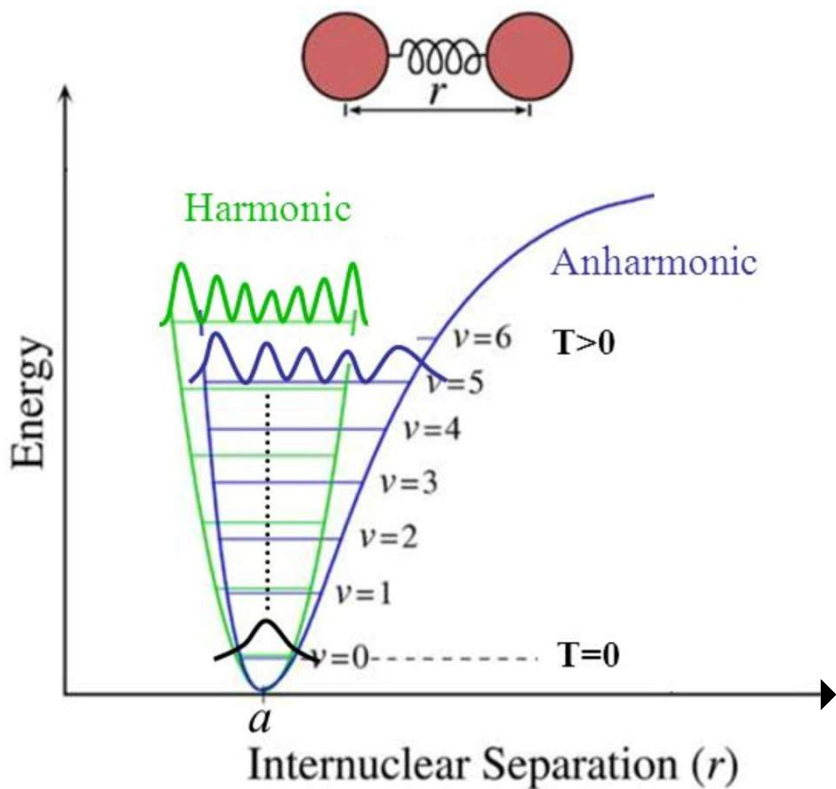
L. Shi et al., *Nature Materials* **15**, 634–639 (2016)

POURQUOI LE CUMULENE N'A-T-IL JAMAIS ÉTÉ OBSERVÉ ?



ÉCHEC DU MODÈLE DE PEIERLS

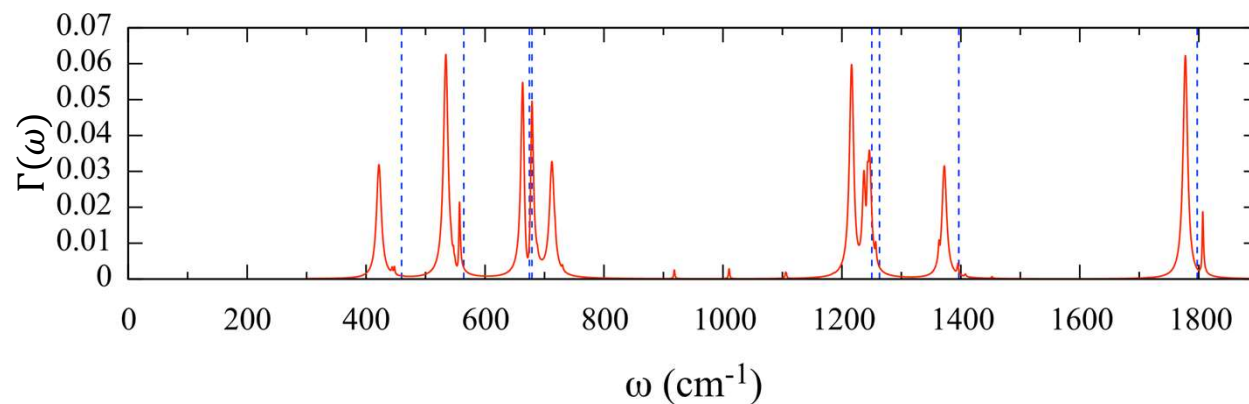
Cristaux anharmoniques



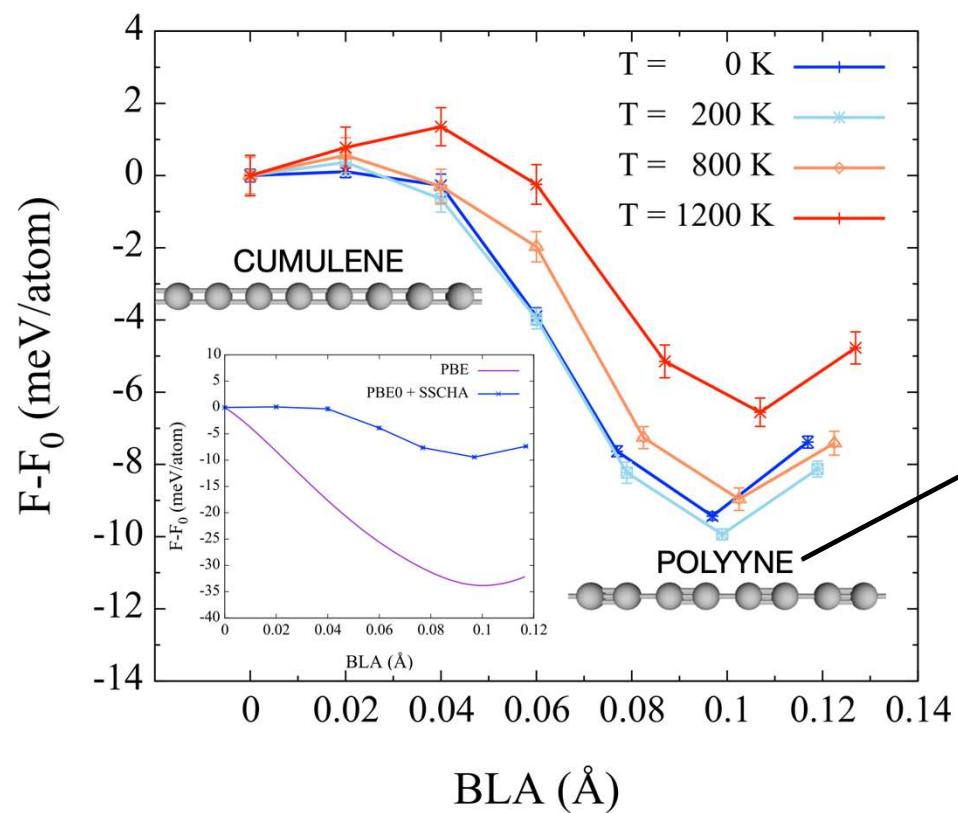
Lorsque l'anharmonicité est présente :

- Les phonons sont des particules en interaction : déplacements d'énergie (Δ) et durées de vie (Γ) ;
- Dilatation thermique ;
- Transitions de phase structurales (CDW) ;
- Transitions ferroélectriques ;
- Transfert de chaleur.

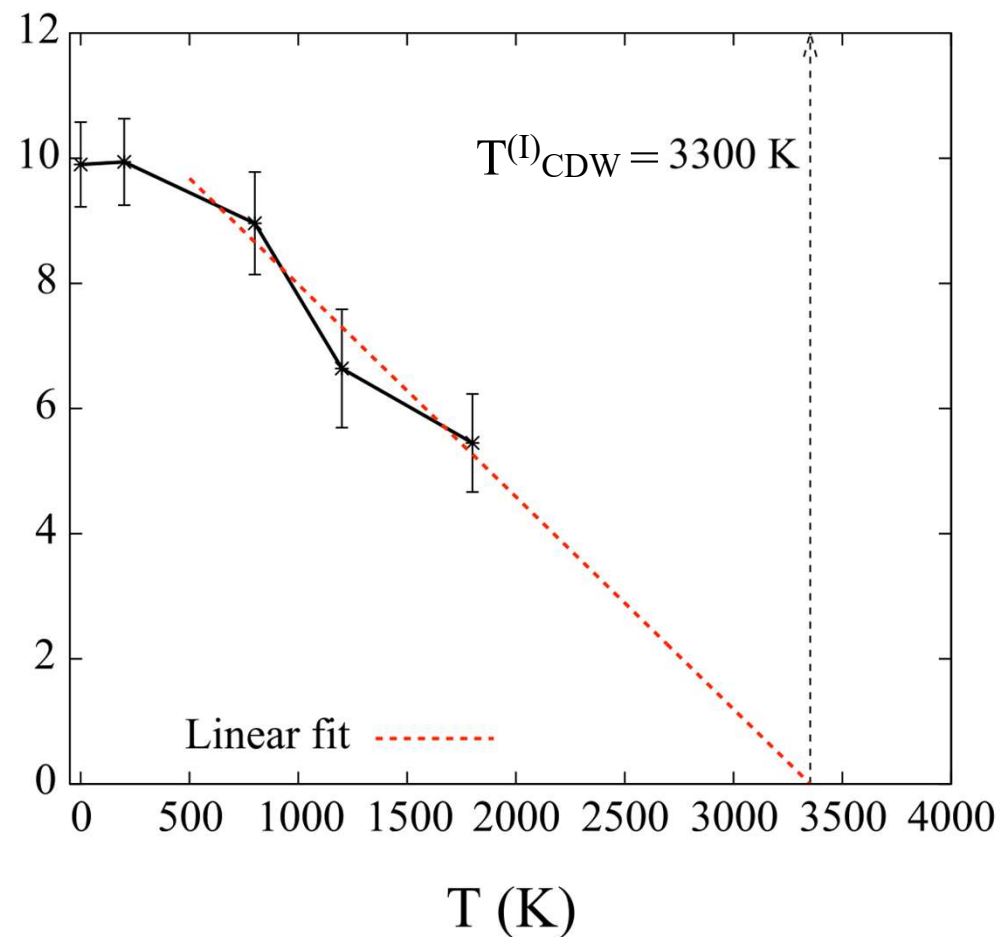
$$\tilde{\omega}_\lambda^2 = \omega_\lambda^2 + 2\omega_\lambda[\Delta_\lambda(\omega) - i\Gamma_\lambda(\omega)]$$



Transition de phase du premier ordre dans le carbyne due à l'anharmonicité



ΔF (meV/atom)



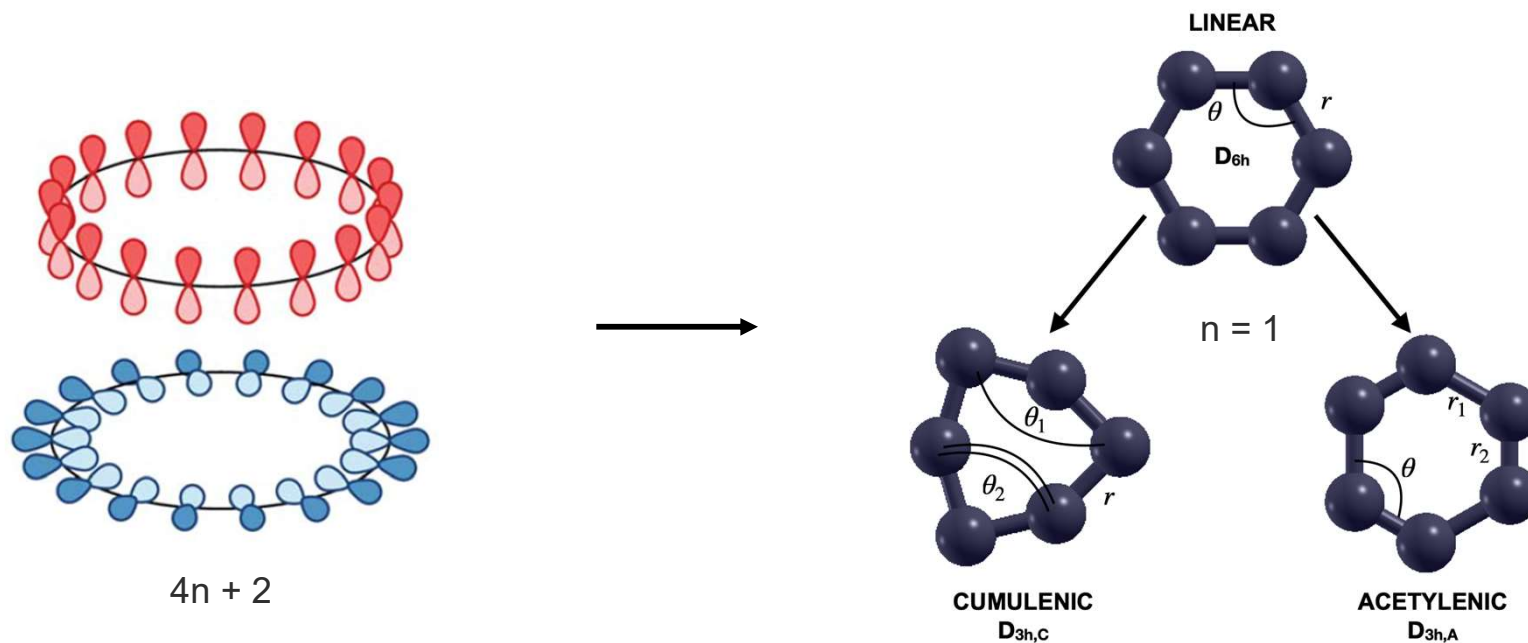
Anharmonicit  quantique dans le cyclo[4n+2]carbon

D. Romanin et al., *Carbon Trends* **9**, 100207 (2022)



Allotrope de carbone cyclique

Le cyclo[n]carbon peut être vu comme une chaîne carbonée linéaire courbe fermée sur elle-même (surtout pour $n \rightarrow \infty$)

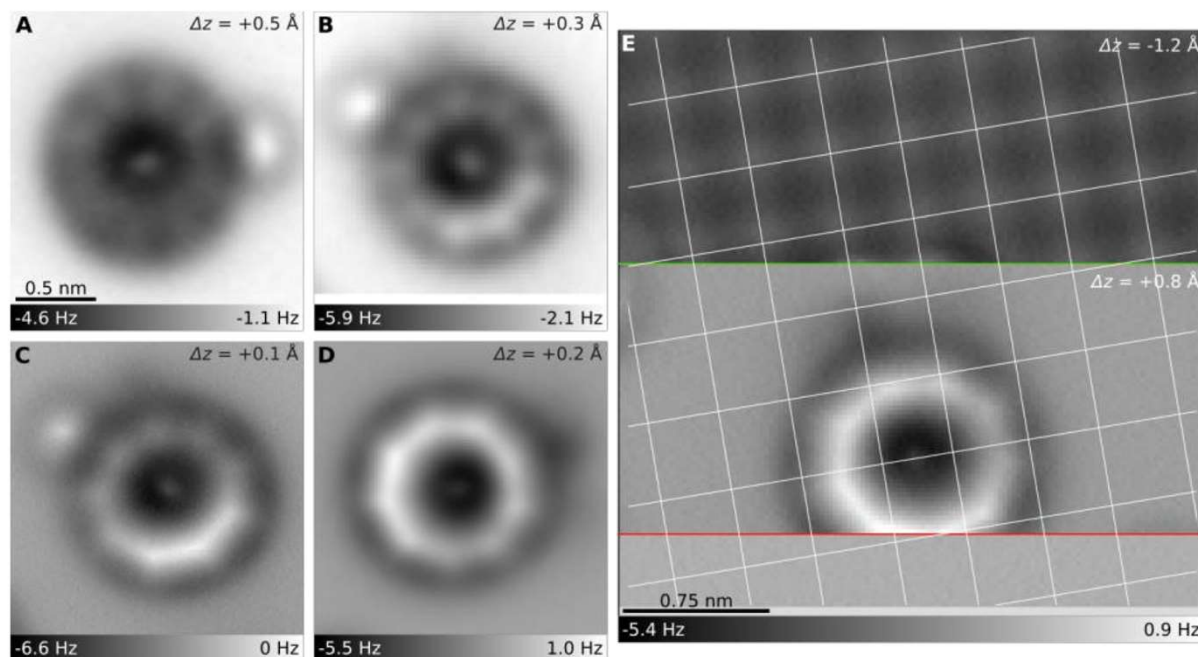


Double aromaticité (règle de Hückel) : structure linéaire entièrement symétrique due à la délocalisation de tous les $(4n+2)$ électrons π dans le plan de la molécule et perpendiculairement à celle-ci.

Vs

Isomères déformés plus énergétiquement favorisés soit par des **alternances d'angle interne ou de longueur de liaison**

Cyclo[18]carbone synthétisé expérimentalement

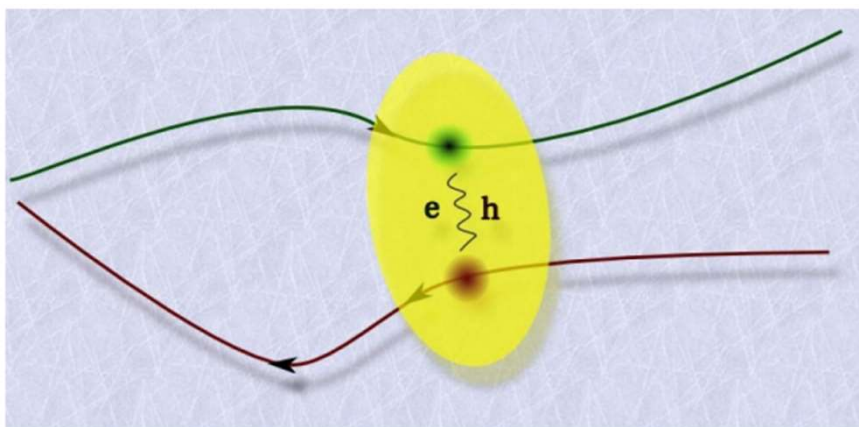


AFM data of cyclo[18]carbon. (A–D) Constant-height AFM images of different cyclo[18]carbon molecules recorded at different tip-sample distances, decreasing from (A) to (D). (B) and (C) show the same molecule. (E) AFM image of cyclo[18]carbon to determine the adsorption position. The slow scan direction was from top to bottom. In the upper part of the image, a small tip height ($\Delta z = -1.2 \text{ \AA}$) was used to resolve the NaCl surface atomically. The Cl anions appear as bright features and are indicated by the overlaid grid. At the green line, the tip height was increased to $\Delta z = 0.8 \text{ \AA}$. At the red line, the tip lost the CO molecule. The measurement shows cyclo[18]carbon adsorbed on a Cl-Cl bridge site. In (A, D, E), Δz is given with respect to an STM set point of $V = 0.1 \text{ V}$ and $I = 0.5 \text{ pA}$, in (B, C), Δz is given with respect to an STM set point of $V = 0.2 \text{ V}$ and $I = 0.5 \text{ pA}$.

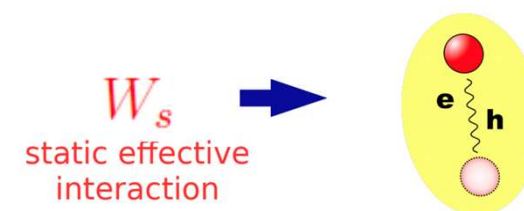
K. Keiser et al., **Science** **365**, 1299-1301 (2019)

Renormalisation vibrationnelle de l'absorption optique

Excitons

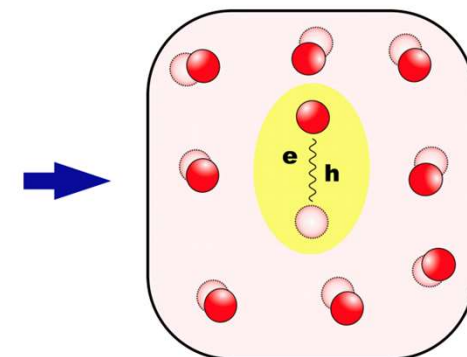


Standard static Bethe-Salpeter eq.
for the polarizability P

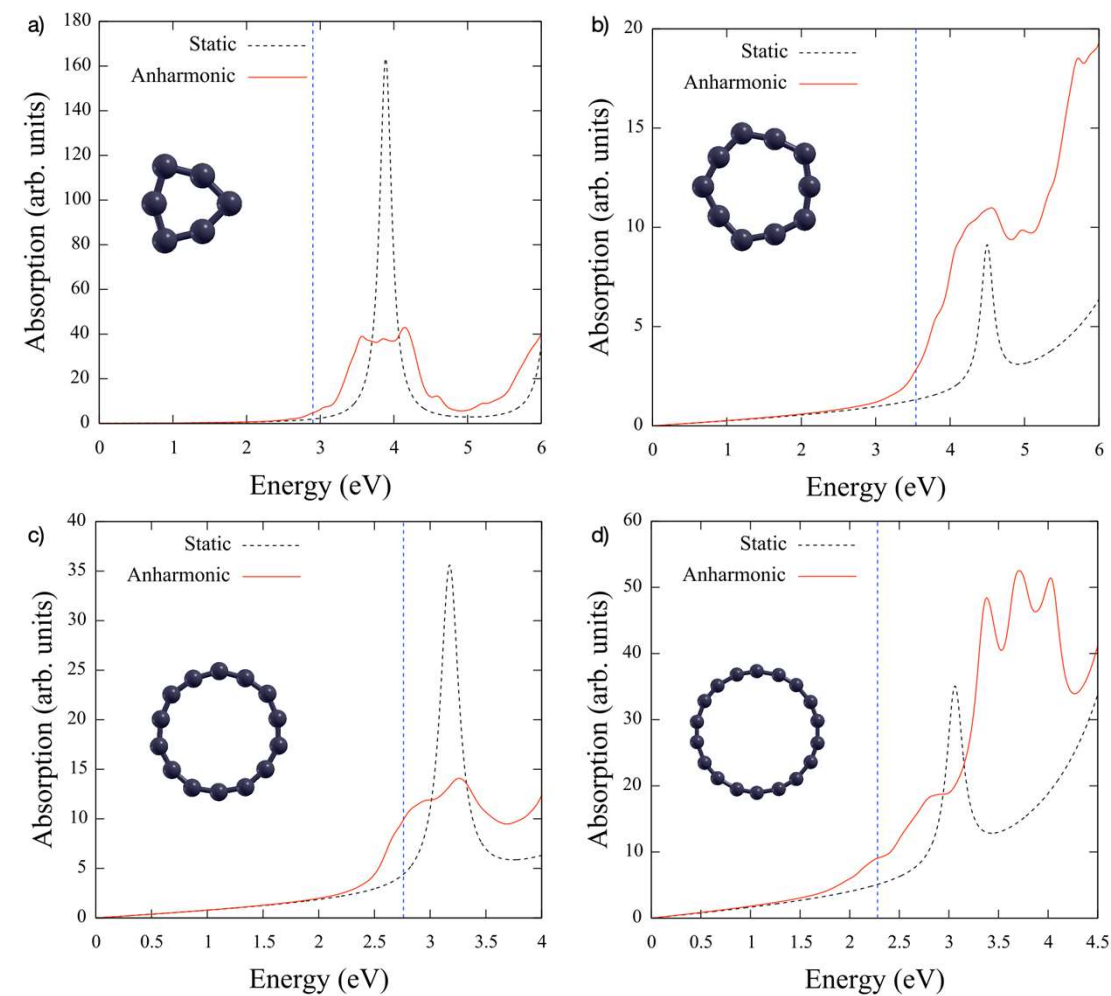


But in a real system the
interaction is not static

$$W(\omega) = W_s + \Delta W(\omega)$$



Renormalisation vibrationnelle de l'absorption optique dans le cyclo[4n+2]carbon



Isomer		QP	S_I	T_I
$C_6(D_{3h,C})$	Static	9.07	3.89	1.42
	Anharmonic	8.40	2.90	0.56
$C_{10}(D_{5h,C})$	Static	9.50	4.50	3.80
	Anharmonic	8.75	3.54	2.80
$C_{14}(D_{7h,C})$	Static	7.41	3.18	2.69
	Anharmonic	6.90	2.76	2.02
$C_{18}(D_{9h,A})$	Static	6.69	3.06	2.65
	Anharmonic	5.58	2.28	1.40

Conclusions

- Les allotropes de carbone peuvent héberger des phases de matière fortement corrélées ;
- Les systèmes atomiques légers sont fortement anharmoniques ;
- Les fluctuations du point zéro et thermiques renormalisent fortement l'absorption optique.

thank
you

