

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
جامعة 8 ماي 1945 قالمة
Université 8 Mai 1945 Guelma
Faculté des mathématiques et de l'informatique et de science de la matière



Mémoire En Vue de l'obtention du diplôme de MASTER

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie physique

Présenté par :

BOUCHAIR Chayma

BOUROUMANA Amal

Thème :

Étude des propriétés électroniques des monocouches de MZrS_2 (M= Ru, W, Au) et leurs performances de détection des gaz toxiques H_2S , SO_2 et SOF_2

Sous la direction de :

CHEGHIB Nedjoua

BOUDJAHM Abdel-Ghani

Juin 2025

Remerciements

Nous exprimons notre profonde gratitude à **ALLAH**, le Clément, le Miséricordieux, pour nous avoir accordé la force, la santé et la persévérance nécessaires à l'accomplissement de ce travail.

Nous tenons à remercier chaleureusement **Dr. CHEGHIB Nedjoua**, notre encadrante, pour sa confiance, sa disponibilité, ses conseils éclairés, son encadrement rigoureux et son accompagnement bienveillant. Sa pédagogie, son exigence scientifique et sa capacité à nous guider avec patience ont largement contribué à la qualité de ce travail. Nous lui sommes profondément reconnaissants pour son implication constante tout au long de ce projet, mené au sein du **Laboratoire de Chimie Appliquée (LCA)**.

Nous tenons également à adresser nos plus vifs remerciements à **Pr. BOUDJAHEM Abdel-Ghani**, notre Co-encadrant et directeur du **Laboratoire de Chimie Appliquée (LCA)**, pour son expertise scientifique, sa rigueur, sa disponibilité et la clarté de ses conseils. Sa vision, son accompagnement méthodologique et sa bienveillance ont été d'un apport inestimable et ont largement contribué à la réussite de ce travail.

Nous tenons également à exprimer notre profonde gratitude aux **membres du jury** qui ont accepté de présider et d'examiner ce travail. Nous leur adressons nos respectueux hommages.

Un grand merci à la doctorante **BOUCHAIR Selma** pour son aide précieuse, ses conseils avisés et son soutien sans faille. Sa contribution et ses orientations ont été d'une grande importance pour la réussite de ce travail. Nous lui sommes profondément reconnaissants pour son engagement et sa générosité.

Nos remerciements s'adressent aussi au **Dr. DERDARE Meryem** pour sa précieuse contribution.

Dédicaces

Je dédie ce travail avec tout mon amour :

*À ma mère **Djamila** bien-aimée, pour son affection constante, sa patience et ses innombrables sacrifices, qui ont joué un rôle essentiel tout au long de mon parcours.*

*À mon chère père **Abdellah**, dont la confiance et les conseils ont forgé ma persévérance, du premier jour d'étude jusqu'à aujourd'hui.*

Je vous souhaite une vie pleine de santé, de bonheur et de sérénité.

*À ma chère sœur **Selma**, je tiens à exprimer ma reconnaissance pour sa présence réconfortante, qui m'a soutenue dans tous les moments.*

Je lui souhaite une vie remplie de bonheur, de santé, ainsi qu'une carrière riche en succès et en accomplissements.

*À ma binôme **Amal**, merci pour ta contribution et ton accompagnement tout au long de ce travail.*

À tous mes proches, pour leur encouragement et leur foi en moi.

Que ce mémoire puisse, humblement, apporter une étincelle de lumière, d'inspiration ou de réflexion à ceux qui le liront.

Avec toute ma reconnaissance et ma gratitude la plus sincère.

Chayma



Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

Ma très chère mère Noura, quoi que je fasse ou que je dise, je ne saurais te remercier comme il se doit. Ton affection me couvre, ta bienveillance me guide, et ta présence à mes côtés a toujours été ma source de force pour affronter les différents obstacles.

Mon très cher père Mouhamed, mon support dans ma vie, qui m'a appris, m'a supportée et m'a dirigée vers la gloire, tu as toujours été à mes côtés pour me soutenir et m'encourager. Que ce travail traduise ma gratitude et mon affection. Que dieu te protège et te garde pour moi.

Mes chères sœurs Widad et Meryem, qui m'ont encouragée tout au long de mes études et qui, par leur soutien, leurs conseils et leur amour, m'ont permis d'arriver jusqu'ici, car elles ont toujours cru en moi. Merci de m'avoir toujours soutenue.

Ma chère tante Samira et son mari Ammar, vous m'avez beaucoup encouragée. Aucune dédicace ne saurait exprimer tout le respect que je vous porte. Merci pour tout le soutien et les efforts que vous avez fournis, jour et nuit, pour mon éducation. Sans vous, rien n'aurait été possible. Tous cela, c'est grâce à vous, mes chers. Je vous dédie ce travail en témoignage de mon profond amour.

Mes chers cousins Soumia et Rabah.

Ma binôme Chayma, avec qui j'ai partagé cette étape importante avec engagement, entraide et complicité. Merci pour ta présence, ton sérieux et ton soutien tout au long de notre travail commun.

Ma meilleure amie Lina Manar, je lui souhaite une vie pleine de bonheur et de réussite.

Amal



Résumé

Les activités industrielles et agricoles génèrent des gaz toxiques tels que H_2S , SO_2 et SOF_2 , nuisibles à l'environnement et à la santé. Les monocouches 2D de type ZrS_2 sont étudiées pour leur potentiel comme capteurs de ces gaz.

Cette étude DFT examine l'adsorption et les propriétés électroniques des monocouches dopées M- ZrS_2 (M = Au, W et Ru) en interaction avec les gaz mentionnés.

Ces résultats mettent en évidence le rôle crucial du dopage dans l'optimisation des capteurs 2D. Des études futures devraient explorer d'autres dopants, les effets des conditions environnementales et valider expérimentalement les résultats.

Mots-clés : Théorie de la densité fonctionnelle (DFT), adsorption de gaz, monocouche (ZrS_2), dopage, Métaux de transition (Au, W et Ru), gaz toxiques (H_2S , SO_2 et SOF_2).

Abstract

Industrial and agricultural activities generate toxic gases such as H_2S , SO_2 and SOF_2 , which are harmful to both the environment and human health. Two-dimensional (2D) ZrS_2 monolayers are being investigated for their potential as sensors for these gases.

This DFT study examines the adsorption behavior and electronic properties of metal-doped M-ZrS_2 monolayers ($\text{M} = \text{Au}, \text{W}$ and Ru) in interaction with the mentioned gases.

Future studies should explore other dopants, investigate environmental effects, and experimentally validate these findings.

Keywords: Density Functional Theory (DFT), gas adsorption, ZrS_2 monolayer, doping, transition metals (Au, W and Ru), toxic gases ($\text{H}_2\text{S}, \text{SO}_2$ and SOF_2).

الملخص

تُؤد الأنشطة الصناعية والزراعية غازات سامة مثل كبريتيد الهيدروجين (H_2S) وثنائي أكسيد الكبريت (SO_2) وثنائي فلوريد السلفوريل (SOF_2)، وهي غازات ضارة بالبيئة وبصحة الإنسان.

تُدرس الطبقات الأحادية الثنائية الأبعاد ($2D$) من ZrS_2 من أجل استخدامها كمستشعرات لهذه الغازات. تبحث هذه الدراسة، القائمة على نظرية الكثافة الوظيفية (DFT)، في سلوك الامتزاز والخصائص الإلكترونية للطبقات الأحادية المُطعمة بالمعادن M - ZrS_2 ($M = Au, W, Ru$) عند تفاعلها مع الغازات المذكورة.

تُبرز هذه النتائج الدور المحوري للتطعيم في تحسين أداء مستشعرات الغازات ثنائية الأبعاد. وينبغي على الدراسات المستقبلية أن تستكشف مواد مطعمة أخرى، وتدرس تأثيرات الظروف البيئية، وأن تعمل على التحقق التجريبي من هذه النتائج.

الكلمات المفتاحية: نظرية الكثافة الوظيفية (DFT)، امتزاز الغازات، طبقة ZrS_2 الأحادية، التطعيم، معادن انتقالية (Au, W, Ru)، غازات سامة (H_2S, SO_2, SOF_2).

TABLE DES MATIERES

Résumé	i
Liste des figures.....	vii
Liste des tableaux	x
Liste des abréviations	xi
Introduction générale.....	1
Références	4

Chapitre I : Les monocouches (monolayers) et les gaz toxiques

I.1. Les Monocouches.....	6
I.1.1. Introduction	6
I.1.2. Définition	6
I.1.3. Types de Monocouches.....	7
I.1.3.1. Monocouches Auto-Assemblées (SAMs)	7
I.1.3.2. Films de langmuir et monocouches de Langmuir-Blodgett (LB)	8
I.1.3.3. Monocouches de matériaux Bidimensionnels (2D)	8
I.1.4. Propriétés et Application.....	12
I.2. Les gaz toxiques.....	14
I.2.1. Introduction	14
I.2.2. Classification des gaz toxiques.....	14
I.2.2.1. Gaz irritants	14
I.2.2.2. Gaz neurotoxiques.....	15
I.2.2.3. Gaz asphyxiants	15
I.2.2.4. Gaz Mutagènes et Cancérigènes	16
I.2.3. Effet des gaz toxiques sur l'environnement	16
I.2.3.1. Pollution de l'air.....	16
I.2.3.2. Effet de serre et changement climatique	17
I.2.3.3. Impact sur la biocénose et le biotope	17

I.3. Conclusion	18
Références	19

Chapitre II : Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

II.1. Introduction.....	29
II.2. Equation de Schrödinger.....	29
II.3. Les approximations de bases	31
II.3.1. Approximation de Born-Oppenheimer	31
II.3.2. Approximation de Hartree et de Hartree-Fock	32
II.4. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	33
II.4.1. Les Théorèmes de Hohenberg et Kohn	34
II.4.2. Les équations de Kohn-Sham	35
II.4.3. Les approximations d'échange-corrélation.....	36
II.4.3.1. L'approximation de la densité locale (LDA).....	36
II.4.3.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA).....	37
II.4.4. Résolution auto cohérente des équations de Kohn-Sham	38
II.4.5. Succès et Limités de DFT	39
II.5. Code de calcul : (Quantum ESPRESSO).....	40
II.5.1. Introduction.....	40
II.5.2. Simulation de base	40
II.6. Conclusion	41
Références	42
Conclusion générale	81
Annexes	

Liste des figures

Figure	Titre	Page
Chapitre I : Les monocouches (monolayers) et les gaz toxiques		
Figure I.1	Représentation schématique de trois parties dans SAM	7
Figure I.2	Représentation du film dans une cuve de Langmuir	8
Figure I.3	Illustration d'une monocouche de graphène 2D isolée à partir du graphite (matériau 3D) constitué de plans de graphène	9
Figure I.4	Structure h-BN et appariement de réseau du graphène et du h-BN	10
Figure I.5	Représentation schématique de (a) du phosphore noir multicouche et (b) du phosphorène monocouche	10
Figure I.6	Représentation schématique de (a) un $M_3X_2T_x$ MXène et des étapes consécutives de synthèse MXène	11
Figure I.7	Schéma de la structure en treillis des TMDs massif et monocouches	12
Figure I.8	Diverses applications des monocouches	13
Figure I.9	Cycle des polluants atmosphériques	17
Chapitre II : Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)		
Figure II.1	Mise en œuvre d'algorithmique de l'approximation de Born-Oppenheimer	32
Figure II.2	Organigramme montrant la méthode de résolution de l'équation de Kohn-Sham	39

Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
Chapitre I : Les monocouches (monolayers) et les gaz toxiques		
Tableau I.1	Une liste de couches à différentes interfaces	7

Liste d'abréviations

Au : Or	GGA : Generalized Gradient
B88 : Fonctionnelle d'échange de Becke 1988	Approximation (Approximation du gradient généralisé)
BP : Black Phosphorus (Phosphore Noir)	H₂S : Sulfure d'hydrogène
CH₄ : Méthane	h-BN : Nitrure de bore hexagonal
CO : Monoxyde de carbone	HF : Méthode de Hartree-Fock
CO₂ : Dioxyde de carbone	HK : Théorèmes de Hohenberg et Kohn
CrS₂ : Disulfure de chrome	HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital (Orbitale moléculaire la plus haute occupée)
DCD : Difference Charge Density (Déformation de la densité de charge)	K : Kelvein
DFPT : Density Functional Perturbation Theory (Théorie de la perturbation de la fonctionnelle de la densité)	KS : Approche de Kohn-Sham
DFT : Density Functional Theory (Théorie de la fonctionnelle de la densité)	LB : Langmuir-Blodgett
DNP : Double Numerical With Polarization Functions (Double numérique avec fonctions de polarisation)	LDA : Local Density Approximation (Approximation de la densité locale)
DOS : Density of States (Densité d'états)	LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbital (Orbitale moléculaire la plus basse vacante)
E_{ads} : Énergie d'adsorption	LYP : Fonctionnelle de corrélation de Lee-Yang-Parr
E_b : Binding Energy (Energie de liaison par atome)	MoS₂ : Disulfure de molybdène
E_F : Niveau de Fermi	NCPP : Norm-Conserving Pseudopotential (Pseudopotentiels à norme conservée)
eV : Électron-volt	

NO₂: Dioxyde d'azote

NO_x: Oxydes d'azote

OFET : Organic Field-Effect Transistor
(Transistor à Effet de Champ Organique)

P86 : Fonctionnelle de corrélation de
Perdew 1986

PAW : Projector Augmented Wave
methode (Méthode des Ondes augmentées
par projecteurs)

PBE : Fonctionnelle de Perdew-Burke-
Ernzerhof

PDOS: Projected Density of States
(Densité d'états projetée)

PP : Pseudopotentiel

PW91 : Fonctionnelle d'échange-
corrélation de Perdew-Wang 1991

PWP : Plane-Wave Pseudopotential
(Pseudo-potentiel à Ondes Planes)

q_{CT} : Transfert de charge

Ru : Ruthénium

s : Seconde (unité de temps)

SAMs : Self-Assembled Monolayers
(Monocouches Auto-Assemblées)

SF₆ : Hexafluorure de soufre

SnS : Sulfure d'étain (II)

SnS₂ : Disulfure d'étain (IV)

SO₂ : Dioxyde de soufre

SO₂F₂ : Fluorure de dioxyde de soufre

SOF₂ : Fluorure de thionyle

TDDFT : Time-Dependent Density
Functional Theory (Théorie de la
fonctionnelle de la densité dépendante du
temps)

TDOS: Total Density of States
(Densité d'états totale)

TMDs : Transition Metal Dichalcogenides
(Dichalcogénures de métaux de transition)

Ts : Méthode de correction de dispersion
de Tkatchenko–Scheffler

USPP : Ultrasoft Pseudopotential
(Pseudopotentiels ultra-doux)

UV : Ultraviolets

VX : Agent neurotoxique
organophosphoré C₁₁H₂₆NO₂PS S-,
méthylphosphonothioate d'O-éthyle

W : Tungstène

W_F : Work Function (Fonction de travail)

WS₂ : Disulfure de tungstène

WSe₂ : Diséleniure de tungstène

ZnO : Oxyde de Zinc

Zr : zirconium

ZrS₂ : Disulfure de zirconium

ZrSe₂ : Diséleniure de zirconium

2D : Deux Dimensions

3D : Trois dimensions

Introduction générale

Introduction générale

Bien que les avancées technologiques aient amélioré la qualité de vie, elles ont aussi intensifié les problèmes environnementaux, notamment la pollution atmosphérique et le réchauffement climatique [1]. L'émission croissante de polluants dans l'air, tels que les gaz toxiques comme le dioxyde de soufre (SO_2), le fluorure de thionyle (SOF_2) et le sulfure d'hydrogène (H_2S), représente un danger pour la santé humaine et l'environnement [2-3]. Face à cette menace, il est essentiel de développer des technologies performantes pour détecter et piéger ces gaz. Des capteurs sont déjà utilisés dans divers domaines (sécurité, industrie, défense...), mais leur efficacité dépend de la nature des matériaux utilisés. Il est donc crucial d'explorer de nouveaux matériaux dotés d'une grande surface active, d'une forte capacité d'adsorption, d'une bonne stabilité et d'un potentiel de réutilisation [4-5]. Dans ce contexte, les matériaux bidimensionnels (2D) attirent une attention croissante en raison de leurs propriétés remarquables. Le disulfure de zirconium (ZrS_2), un TMD semi-conducteur à large bande interdite, se distingue par sa grande surface spécifique, sa mobilité électronique élevée et sa capacité d'adsorption modulable, ce qui en fait un candidat prometteur pour la détection des gaz toxiques. Toutefois, son potentiel reste peu étudié [5-6]. Cette recherche vise donc à explorer, par des calculs de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), l'adsorption des gaz toxiques tels que SO_2 , SOF_2 et H_2S sur une monocouche de ZrS_2 pure et dopée avec des métaux de transition (Au, W et Ru).

Ce mémoire est structuré en chapitres principaux :

- ✚ Le premier chapitre est consacré aux monocouches et aux gaz toxiques. Il présente leurs définitions, classifications, propriétés et applications.
- ✚ Le deuxième chapitre est dédié à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et aux principes fondamentaux de la modélisation quantique, ainsi qu'au code de calcul utilisé dans cette étude, à savoir Quantum ESPRESSO.

Ce travail se conclut par une conclusion générale récapitulant les principaux résultats et ouvrant des perspectives pour de futures recherches.

Références

- [1] Ma, H., & Do, H. (2023). First-principles investigation of small gas molecule adsorption on monolayer Rhenium Disulfide (ReS₂). Mémoire de master, Université de Nottingham.
- [2] Saxena, P., & Shukla, P. (2023). A review on recent developments and advances in environmental gas sensors to monitor toxic gas pollutants. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 42(5), e14126. <https://doi.org/10.1002/ep.14126>
- [3] Manisalidis, I., Stavropoulou, E., Stavropoulos, A., & Bezirtzoglou, E. (2020). Environmental and health impacts of air pollution: A review. *Frontiers in Public Health*, 8,14. <https://doi.org/10.3389/fpubh.2020.00014>
- [4] Gao, R., Yong, Y., Yuan, X., Hu, S., Hou, Q., & Kuang, Y. (2022). First-principles investigation of adsorption behaviors and electronic, optical, and gas-sensing properties of pure and Pd-decorated GeS₂ monolayers. *ACS Omega*, 7(50), 46440–46451. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c05142>
- [5] Tan, S., Bi, M., Lei, S., He, X., Hu, X., He, J., & Jiang, T. (2024). Adsorption of SF₆ decomposition gases (H₂S, SO₂, and SOF₂) on TM (Pd and Pt) modified monolayer ZrS₂: A DFT study. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1245, 114586. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2024.114586>
- [6] Vu, T. V., Lavrentyev, A. A., Thuan, D. V., Nguyen, C. V., Khyzhun, O. Y., Gabrelian, B. V., Tran, K. C., Luong, H. L., Tung, P. D., Pham, K. D., Dang, P. T., & Vo, D. D. (2019). Electronic properties and optical behaviors of bulk and monolayer ZrS₂: A theoretical investigation. *Superlattices and Microstructures*, 125, 205–213. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2018.11.008>

Chapitre I

Les monocouches (monolayers) et les gaz toxiques

Chapitre I : Les monocouches (monolayers) et les gaz toxiques

I.2. Les gaz toxiques

I.2.1. Introduction

La pollution par les gaz toxiques est définie comme tout composant physique, chimique et biologique qui affecte les propriétés inhérentes de l'atmosphère [64]. Cette pollution peut être soit d'origine naturelle (volcanisme, érosion, embruns, océans et incendies ...etc), soit d'origine anthropique liée à des activités humaines (processus industriels comme l'industrie des engrais, l'industrie du cuir, l'industrie de l'alcool, l'industrie sucrière, l'industrie pharmaceutique, l'élimination des ordures, les centrales électriques, les raffineries de pétrole, la circulation automobile, la production d'énergie, la combustion, l'incinération ... etc) [64, 65]. Ce qui entraîne de nombreux gaz toxiques et polluants comme le sulfure d'hydrogène (H_2S), l'ammoniac (NH_3), le monoxyde de carbone (CO), le dioxyde de carbone (CO_2) et les oxydes d'azote (NO_x), etc. Ces polluants ont des effets néfastes sur l'écosystème et affectent la santé humaine [66, 67].

I.2.2. Classification des gaz toxiques

I.2.2.1 Gaz irritants

La combustion des matériaux les plus couramment utilisés, allant des sources naturelles telles que le bois aux plastiques synthétiques et aux polymères, entraînera la génération de gaz irritants [68]. Les gaz irritants provoquent une inflammation des voies respiratoires en se dissolvant dans son humidité, libérant des radicaux acides ou alcalins [69]. L'exposition provoque d'abord une irritation sensorielle liée à la concentration, suivie de symptômes pulmonaires tels que la toux et les difficultés respiratoires, qui dépendent à la fois de la concentration et de la durée. Ils sont classés en irritants organiques et inorganiques en fonction de la source et de la structure moléculaire des composés. Les irritants organiques importants comprennent les composés organiques oxygénés tels que l'acroléine et le formaldéhyde. Les irritants inorganiques comprennent les oxydes d'azote, les oxydes de soufre et les halogénures d'hydrogène [70].

I.2.2.2. Gaz neurotoxiques

Ces gaz font partie de la famille des organophosphorés, ce sont des substances qui contiennent un groupement phosphoryle ($P=O$). Les plus connus, le sarin, le tabun, le soman et le gaz VX sont des agents neurotoxiques [71]. Les agents neurotoxiques sont de loin les plus létaux. Ils agissent directement sur le système nerveux par inhalation ou contact avec la peau. Ces gaz sont dangereux et potentiellement mortels. Ils peuvent provoquer de la transpiration, des larmoiements ou une respiration anormale et entraîner des convulsions, une insuffisance respiratoire, des lésions cérébrales ou même la mort [68].

I.2.2.3. Gaz asphyxiants

En général, l'asphyxie peut être définie comme l'apport insuffisant d'oxygène au corps humain [70], certains asphyxiants chimiques empêchent l'absorption normale d'oxygène par les tissus en interférant avec des éléments spécifiques dans l'apport d'oxygène et les processus métaboliques [68]. Conduisant à l'inconscience et à la mort. Les principaux gaz asphyxiants sont le monoxyde de carbone (CO), le cyanure d'hydrogène (HCN) [70] et l'hydrogène sulfuré (H_2S) [71]. Le monoxyde de carbone (CO) est l'une des principales causes de décès dans les incendies. Le cyanure d'hydrogène (HCN) est également signalé comme l'une des principales causes de décès. Il est libéré lorsque les matériaux brûlants contiennent de l'azote tel que la laine, le nylon, le polyuréthane et le polyacrylonitrile. Les asphyxiants simples sont des gaz physiologiquement inertes tels que le dioxyde de carbone, l'azote et le méthane [68].

I.2.2.4. Gaz Mutagènes et Cancérigènes

Les polluants gazeux comme le NO_2 et le SO_2 favorisent la formation de nitroarènes mutagènes et cancérigènes par nitration des hydrocarbures aromatiques polycycliques. Ces composés, principalement émis par les moteurs diesel, les réchauffeurs au kérosène, les cuisinières à gaz et les brûleurs au gaz de pétrole liquéfié, sont répandus dans l'environnement. Parmi eux, les dérivés du nitropyrene et du nitrofluoranthène sont les principaux contributeurs à leur toxicité chronique en raison de leurs forts effets néfastes sur l'acide désoxyribonucléique [72]. Bien que l'air ambiant se soit avéré cancérigène pour la première fois en 1947 et mutagène en 1975 [73]. Le formaldéhyde est également le

cancérogène extérieur le plus important parmi les 187 polluants atmosphériques dangereux identifiés par la Food and Drug Administration des États- Unis [74].

I.2.3. Effet des gaz toxiques sur l'environnement

Les composés dangereux connus sous le nom de gaz toxiques présentent des risques importants pour la santé humaine lorsqu'ils sont rejetés dans l'environnement et sur l'environnement lui-même [75]. Parmi les effets sur l'environnement, on peut citer :

I.2.3.1. Pollution de l'air

Les principaux polluants atmosphériques toxiques incluent le dioxyde de soufre (SO_2), les oxydes d'azote (NO_x), le monoxyde de carbone (CO) et l'ozone (O_3). Issus de sources naturelles et anthropiques, ces polluants sont constamment émis dans l'atmosphère, contribuant à la dégradation de l'environnement. La pollution de l'air engendre des problèmes environnementaux majeurs, notamment l'appauvrissement de la couche d'ozone ; L'appauvrissement de la couche d'ozone augmente le rayonnement UV à la surface terrestre, augmentant les risques de cancer de la peau, de cataractes, d'immunosuppression, et perturbant également les vents de surface et les précipitations [76]. Les pluies acides sont des précipitations contenant des acides nocifs comme les acides sulfurique, nitrique et sulfureux, formés lorsque le dioxyde de soufre (SO_2) et les oxydes d'azote (NO_x) réagissent avec l'humidité atmosphérique. Il acidifie les sols, épuise les nutriments essentiels, nuit à la croissance des plantes et aux micro-organismes du sol, abaisse le pH de l'eau dans les systèmes aquatiques, entraînant une perte de biodiversité, et endommage les forêts et les cultures. Il contamine également les réserves d'eau et présente des risques potentiels à long terme pour la santé humaine [77, 78].

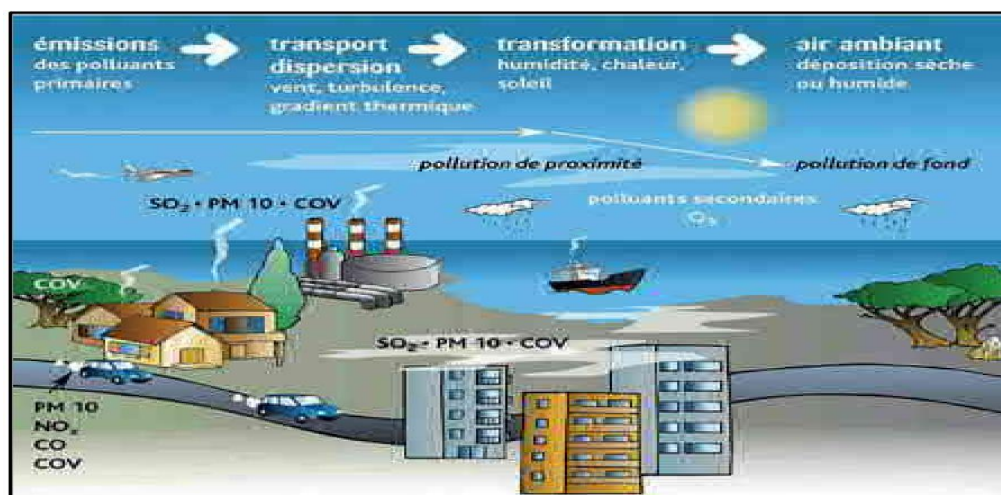


Figure I.9 : Cycle des polluants atmosphériques [79].

I.2.3.2. Effet de serre et changement climatique

Le réchauffement climatique est l'augmentation de la température moyenne à la surface de la Terre causée principalement par les gaz à effet de serre provenant de la combustion de combustibles fossiles et les émissions du bétail. Le dioxyde de carbone est le plus important, responsable d'environ 60 % du réchauffement climatique en piégeant le rayonnement infrarouge près de la surface de la Terre [80-82]. Le méthane (CH_4) est un gaz à effet de serre bien plus puissant que le CO_2 et contribue à environ 30 % du réchauffement climatique. Le méthane est un polluant climatique de courte durée de vie mais très puissant ; bien qu'il reste dans l'atmosphère moins longtemps que le CO_2 , il emprisonne plus de chaleur, ce qui contribue à des températures plus élevées, à une réduction des précipitations, sécheresse et désertification [81, 82].

I.2.3.3. Impact sur la biocénose et le biotope

Le dioxyde de carbone (CO_2) est l'un des principaux gaz à effet de serre (GES). Son accumulation dans l'atmosphère contribue au réchauffement climatique, provoquant la fonte des glaciers, l'élévation du niveau des mers et des perturbations climatiques, affectant gravement la biodiversité et les écosystèmes [83]. Le dioxyde de soufre (SO_2), provenant de la combustion des combustibles fossiles, se transforme en acide sulfurique dans l'atmosphère, provoquant l'acidification des sols et la dégradation des matériaux. Le dioxyde d'azote (NO_2), issu des activités industrielles et du transport, se convertit en acide nitrique, accentuant l'acidification des sols et des écosystèmes aquatiques [84,85].

L'ammoniac (NH_3), principalement issu de l'agriculture intensive, est un polluant préoccupant. Sa toxicité augmente en milieu aquatique avec la température et le pH, perturbant les écosystèmes, notamment dans les eaux stagnantes. En milieu marin, il favorise les marées vertes. Sur terre, son excès altère la nutrition des plantes, modifie la composition floristique, affaiblit les arbres face aux stress environnementaux et contribue à environ 25 % de l'acidification des sols [86, 87].

I.3. Conclusion

Nous avons exploré la problématique des gaz toxiques, en les classant selon leurs effets (irritants, neurotoxiques, asphyxiants, mutagènes et cancérigènes) et en mettant en évidence leurs conséquences graves sur la santé humaine et les écosystèmes. La pollution atmosphérique liée à ces gaz contribue fortement au réchauffement climatique, à la dégradation de la biodiversité et aux risques sanitaires croissants.

Références

- [1] Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., ... & Firsov, A. A. (2004). Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306(5696), 666–669. <https://doi.org/10.1126/science.1102896>
- [2] Geim, A. K., & Grigorieva, I. V. (2013). Van der Waals heterostructures. *Nature*, 499(7459), 419–425. <https://doi.org/10.1038/nature12385>
- [3] Langmuir, I. (1917). The constitution and fundamental properties of solids and liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 39(9), 1848–1906. <https://doi.org/10.1021/ja02254a006>
- [4] Shanmugam, V., Mensah, R. A., Babu, K., Gawusu, S., Chanda, A., Tu, Y., Neisiany, R. E., Försth, M., Sas, G., & Das, O. (2022). A review of the synthesis, properties, and applications of 2D materials. *Particulate Science and Technology*, 39, 2200031. <https://doi.org/10.1080/02726351.2022.2200031>
- [5] Hazarika, R., & Kalita, B. (2025). Al doping for tuning magnetic and optical response of MgO monolayers. *Micro and Nanostructures*, 208186. <https://doi.org/10.1016/j.micrna.2025.208186>
- [6] Kumbhakar, P., Jayan, J. S., Madhavikutty, A. S., Sreeram, P. R., Saritha, A., Ito, T., & Tiwary, C. S. (2023). Prospective applications of two-dimensional materials beyond laboratory frontiers: A review. *iScience*, 26(5), 106671. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2023.106671>
- [7] Imae, T. (2017). Overview of nanolayers: Formulation and characterization methods. In T. Imae (Ed.), *Nanolayer Research* (pp. 1–34). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63739-0.00001-3>
- [8] Hughes, B. R., & Dahman, Y. (2016). Control, design, and understanding of molecular self-assembly. In A. M. Grumezescu (Ed.), *Fabrication and Self-Assembly of Nanobiomaterials* (pp. 431–458). William Andrew Publishing. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-41533-0.00014-3>

- [9] Smith, R. K., Lewis, P. A., & Weiss, P. S. (2004). Patterning self-assembled monolayers. *Progress in Surface Science*, 75(1–2), 1–68. <https://doi.org/10.1016/j.progsurf.2003.12.001>
- [10] Kim, S. Y., Cho, S. J., Byeon, S. E., He, X., & Yoon, H. J. (2020). Self-assembled monolayers as interface engineering nanomaterials in perovskite solar cells. *Advanced Energy Materials*. <https://doi.org/10.1002/aenm.202002606>
- [11] Ulman, A. (1996). Formation and structure of self-assembled monolayers. *Chemical Reviews*, 96(4), 1533–1554. <https://doi.org/10.1021/cr940424b>
- [12] Schreiber, F. (2000). Structure and growth of self-assembling monolayers. *Progress in Surface Science*, 65(5–8), 151–257. [https://doi.org/10.1016/S0079-6816\(00\)00024-1](https://doi.org/10.1016/S0079-6816(00)00024-1)
- [13] Anonyme. (2025). Notion de tension superficielle ; Quelques propriétés de films de Langmuir. *Cours en ligne, projet expérimental*. Consulté le 16/04/2025, à partir de http://www.lra.ens.fr/~levrier/Files/Description_ProjetExperimental.pdf
- [14] Langmuir, I. (1917). The constitution and fundamental properties of solids and liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 39, 1848.
- [15] Torres, G. R. (2002). *Systèmes hybrides en films de Langmuir et Langmuir-Blodgett* (Thèse de doctorat, Université Sciences et Technologies - Bordeaux I). <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00815388>
- [16] Saja, J. A., & Rodríguez-Méndez, M. L. (2005). Sensors based on double-decker rare earth phthalocyanines. *Advances in Colloid and Interface Science*, 116(1–3), 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2005.03.004>
- [17] Albers, W. M., Vikholm, I., Viitala, T., & Peltonen, J. (2001). Interfacial and materials aspects of the immobilization of biomolecules onto solid surfaces. In H. S. Nalwa (Ed.), *Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials* (Vol. 1, pp. 1–31). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-012513910-6/50058-X>
- [18] Chiout, A. (2024). *Straintronique des matériaux 2D semiconducteurs* (Thèse de doctorat, Université Paris-Saclay). <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-04540625>

- [19] Timpa, S. (2021). *Propriétés électroniques et thermoélectriques des matériaux 2D sur substrat* (Thèse de doctorat, Université Paris Cité). <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-03494450v2>
- [20] Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V., & Firsov, A. A. (2004). Electric field in atomically thin carbon films. *Science*, 306(5696), 666–669. <https://doi.org/10.1126/science.1102896>
- [21] Xu, Y., Cao, H., Xue, Y., Li, B., & Cai, W. (2018). Liquid-phase exfoliation of graphene: An overview on exfoliation media, techniques, and challenges. *Nanomaterials*, 8(11), 942. <https://doi.org/10.3390/nano8110942>
- [22] Jang, B. Z., & Zhamu, A. (2008). Processing of nanographene platelets (NGPs) and NGP nanocomposites: A review. *Journal of Materials Science*, 43(15), 5092–5101. <https://doi.org/10.1007/s10853-008-2749-4>
- [23] Cooper, D. R., D’Anjou, B., Ghattamaneni, N., Harack, B., Hilke, M., Horth, A., Majlis, N., Massicotte, M., Vandsburger, L., Whiteway, E., & Yu, V. (2012). Experimental review of graphene. *ISRN Condensed Matter Physics*, 2012, 501686. <https://doi.org/10.5402/2012/501686>
- [24] Geim, A. K. (2009). Graphene: Status and prospects. *Science*, 324(5934), 1530–1534. <https://doi.org/10.1126/science.1158877>
- [25] Ben Salk, S., Pallecchi, E., Hoel, V., & Happy, H. (2018). Initiation aux matériaux 2D : Fabrication, caractérisation, manipulation. In *13ème Colloque CETSIS 2018* (pp. 47–50). Fès, Maroc. <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-03340623>
- [26] Wang, R., Purdie, D. G., Fan, Y., Massabau, F. C.-P., Braeuninger-Weimer, P., Burton, O. J., Blume, R., Schloegl, R., Lombardo, A., Weatherup, R. S., & Hofmann, S. (2019). A peeling approach for integrated manufacturing of large monolayer h-BN crystals. *ACS Nano*, 13(2), 2114–2126. <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b08712>
- [27] Gonzalez Ortiz, D., Pochat-Bohatier, C., Cambedouzou, J., Bechelany, M., & Miele, P. (2018). Exfoliation of hexagonal boron nitride (h-BN) in liquid phase by ion intercalation. *Nanomaterials*, 8(9), 716. <https://doi.org/10.3390/nano8090716>

- [28] Aga, G. S., Gurmesa, G. S., Zhang, Q., Singh, P., & Geffe, C. A. (2022). First-principles study of the electronic and optical properties of homo-doped 2D-hBN monolayer. *Computational Condensed Matter*, 30, e00628. <https://doi.org/10.1016/j.cocom.2021.e00628>
- [29] Wen, W., Song, Y., Yan, X., Zhu, C., Du, D., Wang, S., Asiri, A. M., & Lin, Y. (2018). Recent advances in emerging 2D nanomaterials for biosensing and bioimaging applications. *Materials Today*, 21(2), 164–177. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2017.09.001>
- [30] Nag, A., Raidongia, K., Hembram, K. P. S. S., Datta, R., Waghmare, U. V., & Rao, C. N. R. (2010). Graphene analogues of BN: Novel synthesis and properties. *ACS Nano*, 4, 1539–1544. <https://doi.org/10.1021/nn1001239>
- [31] Jaffrennou, P. (2008). *Étude des propriétés optiques du nitrure de bore hexagonal et des nanotubes de nitrure de bore* (Thèse de doctorat, École normale supérieure de Cachan).
- [32] Ogawa, S., Fukushima, S., & Shimatani, M. (2023). Hexagonal boron nitride for photonic device applications: A review. *Materials*, 16(5), 2005. <https://doi.org/10.3390/ma16052005>
- [33] Cho, K., Yang, J., & Lu, Y. (2017). Phosphorene: An emerging 2D material. *Journal of Materials Research*, 32(15), 2839–2847. <https://doi.org/10.1557/jmr.2017.71>
- [34] Mishra, R. K., Sarkar, J., Chianella, I., Goel, S., & Yazdani Nezhad, H. (2024). Black phosphorus: The rise of phosphorene in 2D materials applications. *Next Materials*, 4, 100217. <https://doi.org/10.1016/j.nxmte.2024.100217>
- [35] Khabthani, J. J., Chika, K., Jemaï, G., Mayou, D., & Trambly de Laissardière, G. (2024). Electronic structure and conductivity in functionalized multilayer black phosphorene. *Physical Review B*, 110(4), 045150. <https://doi.org/10.1103/physrevb.110.045150>
- [36] Ling, X., Huang, S., Hasdeo, E. H., Liang, L., Parkin, W. M., Tatsumi, Y., Nugraha, A. R. T., Puretzky, A. A., Das, P. M., Sumpter, B. G., Geohegan, D. B., Kong, J., Saito, R., Drndic, M., Meunier, V., & Dresselhaus, M. S. (2016). Anisotropic electron-photon and

electron-phonon interactions in black phosphorus. *Nano Letters*, 16, 1180–1186. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b04540>

[37] Wei, Q., & Peng, X. (2014). Superior mechanical flexibility of phosphorene and few-layer black phosphorus. *Applied Physics Letters*, 104, 103111. <https://doi.org/10.1063/1.4885215>

[38] Gkoutaras, A., Kim, Y., Coraux, J., Bouchiat, V., Lisi, S., et al. (2020). Mechanical exfoliation of select MAX phases and $\text{Mo}_4\text{Ce}_4\text{Al}_7\text{C}_3$ single crystals to produce MAXenes. *Small*, 16(4), 1905784. <https://doi.org/10.1002/sml.201905784>

[39] Naguib, M., Mashtalir, O., Carle, J., Presser, V., Lu, J., Hultman, L., Gogotsi, Y., & Barsoum, M. W. (2012). Two-dimensional transition metal carbides. *ACS Nano*, 6(9), 3223–3231. <https://doi.org/10.1021/nn300284w>

[40] Lipatov, A., Alhabeib, M., Lukatskaya, M. R., Boson, A., Gogotsi, Y., & Sinitskii, A. (2016). Effect of synthesis on quality, electronic properties, and environmental stability of individual monolayer Ti_3C_2 MXene flakes. *Advanced Electronic Materials*, 2, 1600255. <https://doi.org/10.1002/aelm.201600255>

[41] Naguib, M., Kurtoglu, M., Presser, V., Lu, J., Niu, J., Heon, M., Hultman, L., Gogotsi, Y., & Barsoum, M. W. (2011). Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of Ti_3AlC_2 . *Advanced Materials*, 23(37), 4248–4253. <https://doi.org/10.1002/adma.201102306>

[42] Abdolhossein Zadeh, S. (2021). *2D material-based inks for room temperature printed electronics* (Thèse de doctorat, École polytechnique fédérale de Lausanne, Programme doctoral en science et génie des matériaux).

[43] Qin, Z., Wang, Z., Li, X., Cai, Q., Li, F., & Zhao, J. (2022). N-doped CrS_2 monolayer as a highly-efficient catalyst for oxygen reduction reaction: A computational study. *Nanomaterials*, 12(17), 3012. <https://doi.org/10.3390/nano12173012>

[44] Wang, F., Shifa, T. A., Zhan, X., Huang, Y., Liu, K., Cheng, Z., ... He, J. (2015). Recent advances in transition-metal dichalcogenide based nanomaterials for water splitting. *Nanoscale*, 7(47), 19764–19788. <https://doi.org/10.1039/c5nr06718a>

- [45] Yu, P., Wang, F. M., Shifa, T. A., Zhan, X. Y., Lou, X. D., Xia, F., & He, J. (2019). Earth abundant materials beyond transition metal dichalcogenides: A focus on electrocatalyzing hydrogen evolution reaction. *Nano Energy*, 58, 244–276. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.01.017>
- [46] Yilmaz, E. (2023). Use of transition metal dichalcogenides (TMDs) in analytical sample preparation applications. *Talanta*, 125086. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2023.125086>
- [47] Zeng, H., & Cui, X. (2015). An optical spectroscopic study on two-dimensional group-VI transition metal dichalcogenides. *Chemical Society Reviews*, 44(9), 1376–1390. <https://doi.org/10.1039/c4cs00265b>
- [48] Miao, J., Chen, C., Meng, L., & Lin, J. Y. S. (2019). Self-assembled monolayer of metal oxide nanosheet and structure and gas sensing property relationship. *ACS Sensors*. <https://doi.org/10.1021/acssensors.9b00162>
- [49] Niwa, M., Habuta, Y., Okumura, K., & Katada, N. (2003). Solid acidity of metal oxide monolayer and its role in catalytic reactions. *Catalysis Today*, 87(1–4), 213–218. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2003.10.019>
- [50] Choi, W., Choudhary, N., Han, G. H., Park, J., Akinwande, D., & Lee, Y. H. (2017). Recent development of two-dimensional transition metal dichalcogenides and their applications. *Materials Today*, 20(3), 116–130. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2016.10.002>
- [51] Novoselov, K. S., et al. (2004). Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306(5696), 666–669. <https://doi.org/10.1126/science.1102896>
- [52] Wang, Q. H., et al. (2012). Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Nature Nanotechnology*, 7(11), 699–712. <https://doi.org/10.1038/nnano.2012.193>
- [53] Geim, A. K., & Grigorieva, I. V. (2013). Van der Waals heterostructures. *Nature*, 499(7459), 419–425. <https://doi.org/10.1038/nature12385>
- [54] Ulman, A. (1996). Formation and structure of self-assembled monolayers. *Chemical Reviews*, 96(4), 1533–1554. <https://doi.org/10.1021/cr940139n>

- [55] Love, J. C., Estroff, L. A., Kriebel, J. K., Nuzzo, R. G., & Whitesides, G. M. (2005). Self-assembled monolayers of thiolates on metals as a form of nanotechnology. *Chemical Reviews*, 105(4), 1103–1169. <https://doi.org/10.1021/cr0300789>
- [56] Voiry, D., et al. (2013). Enhanced catalytic activity in strained chemically exfoliated WS nanosheets for hydrogen evolution. *Nature Materials*, 12(9), 850–855. <https://doi.org/10.1038/nmat3704>
- [57] Jaramillo, T. F., et al. (2007). Identification of active edge sites for electrochemical H₂ evolution from MoS₂ nanocatalysts. *Science*, 317(5834), 100–102. <https://doi.org/10.1126/science.1142282>
- [58] Late, D. J., et al. (2016). Gas sensing using atomically thin-layered 2D nanomaterials: A review. *ACS Sensors*, 1(4), 222–235. <https://doi.org/10.1021/acssensors.6b00025>
- [59] Schedin, F., et al. (2007). Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. *Nature Materials*, 6(9), 652–655. <https://doi.org/10.1038/nmat1967>
- [60] Chhowalla, M., et al. (2013). The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets. *Nature Chemistry*, 5(4), 263–275. <https://doi.org/10.1038/nchem.1589>
- [61] Kurapati, R., et al. (2019). Biomedical uses of 2D materials beyond graphene: Current advances and challenges. *Advanced Materials*, 31(25), 1805417. <https://doi.org/10.1002/adma.201805417>
- [62] Aghahosseini, A., Edjlali, L., Jamehbozorgi, S., Rezvani, M., & Ghasemi, E. (2023). Theoretical investigations of functionalization of graphene and ZnO monolayers with mercaptopurine at aqueous media: A dispersion-corrected DFT calculations and molecular dynamic simulations. *Journal of Molecular Liquids*, 369, 120865. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.120865>
- [63] Maget-Dana, R. (1999). The Monolayer Technique: A potent tool for studying the interfacial properties of antimicrobial and membrane-lytic peptides and their interactions with lipid membranes. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Biomembranes*, 1462(1-2), 109–140. [https://doi.org/10.1016/S0005-2736\(99\)00158-X](https://doi.org/10.1016/S0005-2736(99)00158-X)

- [64] Deepan, S., & Saravanan, M. (2023). Toxic gases detection and tolerance level classification using machine learning algorithms. *International Journal of Electronics and Telecommunications*, 69(3), 499–506. <https://doi.org/10.24425/ijet.2023.146498>
- [65] Badran, G. (2019). Pollution atmosphérique particulaire : caractérisation physico-chimique et comparaison des effets toxiques des fractions extractible et non-extractible des PM. Toxicologie. Université du Littoral Côte d'Opale ; Université de Lille. NNT : 2019DUNK0547. Tel-02883391
- [66] Saxena, P., & Shukla, P. (2023). A review on recent developments and advances in environmental gas sensors to monitor toxic gas pollutants. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 42(5), e14126. <https://doi.org/10.1002/ep.14126>
- [67] Manisalidis, I., Stavropoulou, E., Stavropoulos, A., & Bezirtzoglou, E. (2020). Environmental and health impacts of air pollution: A review. *Frontiers in Public Health*, 8, 14. <https://doi.org/10.3389/fpubh.2020.00014>
- [68] Wakefield, J. C. (n.d.). *A toxicological review of the products of combustion* (ISBN: 978-0-85951).
- [69] Patocka, J., & Kuca, K. (2014). Irritant compounds: Respiratory irritant gases. *Military Medical Science Letters (Vojenská Zdravotní Listy)*, 83(2), 73–82. <https://doi.org/10.31482/mmsl.2014.012>
- [70] Dhabbah, A. M. (2015). Ways of analysis of fire effluents and assessment of toxic hazards. *Journal of Applied Sciences and Management Innovation*, 5(10), 1–8. <http://dx.doi.org/10.4236/jasmi.2015.51001>
- [71] Labadie, M., Capaldo, L., Courtois, A., & Mégarbane, B. (2016). Mécanismes de toxicité des fumées d'incendie (monoxyde de carbone et cyanures exclus). *Clinical Toxicology*, 54(7), 553–564. <https://doi.org/10.1007/s13546-016-1212-5>
- [72] Tokiwa, H., Nakagawa, R., Horikawa, K., & Ohkubo, A. (1978). Toxicological assessment of environmental hazards. *Environmental Health Perspectives*, 73, 191–199. <https://doi.org/10.1289/ehp.8773191>

- [73] Claxton, L. D., & Woodall, G. M. (2007). A review of the mutagenicity and rodent carcinogenicity of ambient air. *Mutation Research/Reviews in Mutation Research*, 636(1–3), 36–94. <https://doi.org/10.1016/j.mrrev.2007.01.001>
- [74] Zhu, L., Jacob, D. J., Keutsch, F. N., Mickley, L. J., Scheffe, R., Strum, M., González Abad, G., Chance, K., Yang, K., Rappenglück, B., Millet, D. B., Baasandorj, M., Jaeglé, L., & Shah, V. (2017). Formaldehyde (HCHO) as a hazardous air pollutant: Mapping surface air concentrations from satellite and inferring cancer risks in the United States. *Environmental Science & Technology*, 51(10), 5853–5863. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b01356>
- [75] Rashid, H. A., & Hassan, N. E. (2024). Toxic gases and human health: A comprehensive review of sources, health effects, and prevention strategies. *Journal of Materials Science Research and Reviews*, 7(4), 612–622. <https://journaljmsrr.com/index.php/JMSRR/article/view/354>
- [76] Sherwood, R. F. (2006). Stratospheric ozone depletion. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 361(1461), 769–790. <https://doi.org/10.1098/rstb.2005.1783>
- [77] Javanmardi, P., Morovati, P., Farhadi, M., Geravandi, S., Khaniabadi, Y. O., Angali, K. A., et al. (2018). Monitoring the impact of ambient ozone on human health using time series analysis and air quality model approaches. *Fresenius Environmental Bulletin*, 27(1), 533–544.
- [78] Mohammadi, M. J., Iswanto, A. H., Mansourimoghadam, S., Taifi, A., Maleki, H., Fakri, M. Y., et al. (2022). Consequences and health effects of toxic air pollutants emission by industries. *Journal of Air Pollution and Health*, 7(1), 95–108. <https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>
- [79] Tonye, E. (2015). Réalisation d'un capteur de pollution et rapatriement des données vers un SIG web. *ResearchGate*. <https://www.researchgate.net/publication/282768185>
- [80] DeBlois, J., Kjellstrom, T., Agewall, S., Ezekowitz, J. A., Armstrong, P. W., Atar, D. (2015). The effects of climate change on cardiac health. *Cardiology*, 131, 209–217. <https://doi.org/10.1159/000398787>

- [81] Yehia, M. A., Al-Taai, O. T., & Ibrahim, M. K. (2022). The chemical behavior of greenhouse gases and its impact on climate change in Iraq. *Egyptian Journal of Chemistry*, 65(SI:13), 1373–1382. <https://doi.org/10.21608/EJCHEM.2022.151633.6571>
- [82] Houghton, J. (2005). Global warming. *Reports on Progress in Physics*, 68, 1343–1403. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/68/6/R02>
- [83] Shivanna, K. R. (2022). Climate change and its impact on biodiversity and human welfare. *Proceedings of the Indian National Science Academy*, 88(2), 160–171. <https://doi.org/10.1007/s43538-022-00073-6>
- [84] Ali, M. M., Shalaby, H. A., & Attia, M. S. (2020). Assessment of acid rain effect on building stones: A case study in Cairo, Egypt. *Construction and Building Materials*, 263, 120174. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120174>
- [85] Li, S., Fang, Y., & Zhang, Y. (2021). Environmental impacts of nitrogen dioxide: A global review. *Environmental Challenges*, 5, 100025. <https://doi.org/10.1016/j.envc.2021.100025>
- [86] Wang, Y., Liu, H., & Zhang, Q. (2023). Ammonia toxicity in freshwater ecosystems under climate warming scenarios. *Environmental Pollution*, 325, 121458. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2023.121458>
- [87] Zhou, Y., Chen, L., & Xu, R. (2024). Ecological effects of ammonia deposition on forest health and biodiversity. *Nature Communications*, 15, 2574. <https://doi.org/10.1038/s41467-024-47323-3>

Chapitre II

Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Chapitre II : Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

II.1. Introduction

La chimie théorique repose sur l'application des principes de la mécanique quantique à l'étude des systèmes chimiques. Il s'agit aussi bien de calculer une propriété chimique, à partir des équations de base de cette mécanique, que de fournir les concepts nécessaires à la compréhension des phénomènes [1]. Dans le domaine de la chimie théorique, il existe plusieurs méthodes de calcul qu'on peut classer en deux grandes catégories : les méthodes quantiques et les méthodes classiques. Dans le cadre de ce mémoire l'approche de choix a été la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) issue des méthodes quantiques [2].

La DFT s'est imposée comme un outil incontournable dans la plupart des domaines de la chimie au cours des vingt dernières années, grâce au développement rapide des technologies informatiques [3]. L'objectif principal de la théorie de la fonctionnelle de la densité consiste à remplacer la fonction d'onde, qui décrit l'état quantique d'un système électronique, par la densité électronique [4]. Cette approche simplifie le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger, car elle réduit la complexité associée aux interactions à N-corps. La DFT est particulièrement avantageuse, car elle équilibre la précision et l'efficacité de calcul, permettant aux chercheurs d'étudier des systèmes plus grands et plus complexes [5].

Dans ce chapitre, nous présenterons d'abord les bases théoriques de la DFT en introduisant l'équation de Schrödinger et les principales approximations permettant sa résolution. Nous aborderons ensuite les fondements théoriques à travers les théorèmes de Hohenberg-Kohn et les équations de Kohn-Sham, en mettant en évidence l'importance des fonctionnelles d'échange et de corrélation. Enfin, nous introduirons Quantum ESPRESSO, un logiciel computationnel essentiel pour l'application de la DFT dans notre travail.

II.2. Equation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger, formulée par Erwin Schrödinger en 1926 [6], constitue l'une des équations fondamentales de la mécanique quantique [7]. Il s'agit d'une équation différentielle introduite dans le cadre de la théorie quantique, permettant en principe de décrire toutes les propriétés de la matière à l'échelle atomique. Dans sa forme la plus courante (indépendante du temps), elle s'écrit ainsi [8]:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (\text{II.1})$$

Où :

Ψ : Fonction d'onde du système, dépendant des coordonnées des noyaux et des électrons, contenant toutes les informations sur le système.

E : L'énergie totale du système.

$\hat{H}$: L'opérateur hamiltonien.

L'Hamiltonien est un opérateur mathématique qui décrit l'énergie totale (cinétique + potentielle) d'un système quantique [9]. Ainsi, il peut être exprimé mathématiquement par l'équation suivant :

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{m_e}}_{\hat{T}_e} - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{R}_i}{M_n}}_{\hat{T}_n} + \underbrace{\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{Z_i Z_j e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}}_{\hat{V}_{n-n}} - \underbrace{\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{Z_i e^2}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|}}_{\hat{V}_{n-e}} + \underbrace{\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}}_{\hat{V}_{e-e}} \quad (\text{II.2})$$

$\hat{T}_e$: L'énergie cinétique des M électrons de masse m_e .

$\hat{T}_n$: L'énergie cinétique des N noyaux de masse M_n .

$\hat{V}_{n-n}$: L'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.

$\hat{V}_{n-e}$: L'énergie potentielle d'attraction noyau – électrons.

$\hat{V}_{e-e}$: L'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.

Où :

∇^2 : L'opérateur de Laplacien.

e : La charge de l'électron.

$\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j$: Définissent les positions des électrons (i) et (j) respectivement.

$\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j$: Définissent les positions des noyaux (i) et (j) respectivement.

Z_i, Z_j : Sont les nombres atomiques des noyaux (i) et (j) respectivement [10].

La résolution exacte de cette équation (II.1) est impossible pour les systèmes polyélectroniques en raison des interactions entre les électrons. En revanche, pour des systèmes simples comme l'atome d'hydrogène ou les ions hydrogénoïdes, elle admet une

solution analytique [11]. Ainsi, pour résoudre l'équation de Schrödinger, plusieurs approximations et approches ont été développées, notamment l'approximation de Born-Oppenheimer, l'approximation de Hartree et l'approximation de Hartree-Fock.

II.3. Les approximations de bases

II.3.1. Approximation de Born-Oppenheimer

En 1927, Max Born et Robert Oppenheimer ont introduit une approximation fondamentale en mécanique quantique, connue sous le nom d'approximation de Born-Oppenheimer [12]. Cette approximation repose sur l'idée que les électrons, étant beaucoup plus légers, se déplacent bien plus rapidement que les noyaux, ce qui permet de traiter les mouvements des électrons de manière indépendante de ceux des noyaux dans de nombreux cas. En raison de la grande différence de vitesse entre les électrons et les noyaux [13], et parce que la masse du noyau est très supérieure à celle des électrons (la masse d'un proton est environ 1836 fois supérieure à celle d'un électron) [14], on suppose que les noyaux sont fixes par rapport aux électrons [13]. Ainsi, on peut négliger l'énergie cinétique des noyaux ($\hat{T}_n = 0$) et l'énergie potentielle d'interaction entre noyaux devient une constante, que l'on peut prendre comme origine des énergies. Nous pouvons donc définir un nouvel Hamiltonien :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} \quad (\text{II.3})$$

L'approximation de Born-Oppenheimer est qualifiée d'approche adiabatique, car elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau. On pourra toujours introduire ultérieurement $\hat{T}_n$, et $\hat{V}_{n-e}$ pour aborder le problème des vibrations du réseau (phonons) mais en supposant qu'il n'y a pas d'échange d'énergie entre le système électronique et les modes de vibration du réseau [14].

La résolution par Born-Oppenheimer peut se traduire par l'organigramme suivant :

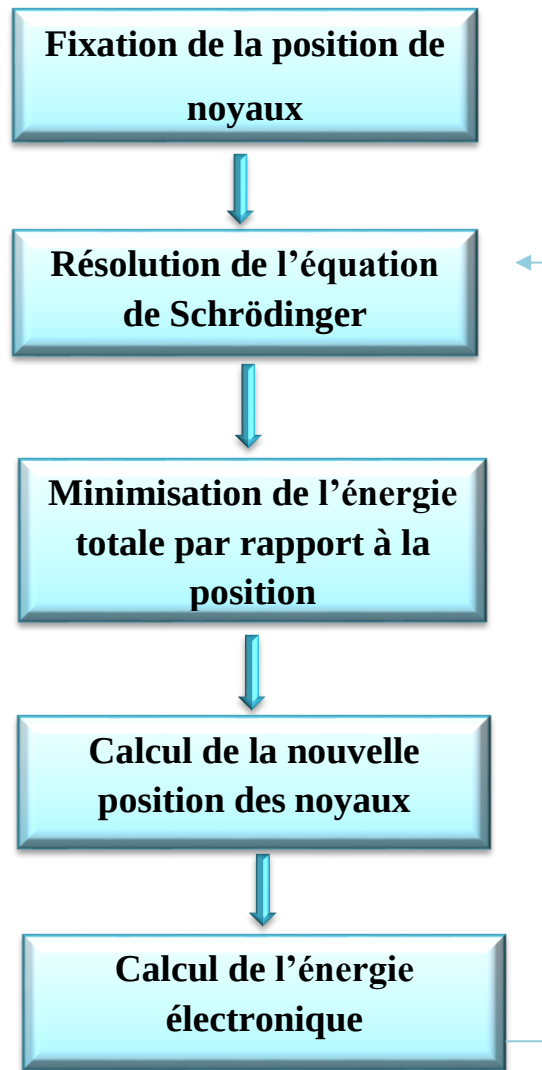


Figure II.1 : Mise en œuvre d’algorithmique de l’approximation de Born-Oppenheimer [15].

Malgré cette approximation, la résolution de l’équation de Schrödinger demeure complexe. Pour cela il y a d’autres approximations utilisées pour résoudre effectivement l’équation de Schrödinger comme celles de Hartree [16] et de Hartree-Fock [17], qui seront présentées ci-dessous.

II.3.2. Approximation de Hartree et de Hartree-Fock

La première approche du problème à plusieurs électrons peut être considérée comme la première proposition de Hartree (1928) [16, 18], aux débuts de la mécanique quantique. Son approximation est essentielle dans la résolution de l’équation de Schrödinger pour les systèmes polyélectroniques en adoptant une approche dite du champ moyen [19]. Elle suppose que chaque électron se déplace indépendamment dans un champ moyen créé par

les autres électrons et noyaux. Cependant, dans cette approximation, les corrélations sont négligées et les électrons sont considérés sans spin, donc ces solutions de l'équation de Hartree ne respectent pas le principe d'exclusion de Pauli, c'est-à-dire que les solutions ne sont pas antisymétriques par rapport à la permutation de deux électrons. L'un des termes manquants dans cette approche est l'interaction d'échange [19,20].

En 1930, Fock [17] a démontré que la fonction d'onde de Hartree viole le principe d'exclusion de Pauli. Par conséquent, la fonction d'onde à N électrons doit être antisymétrique. Pour garantir cette antisymétrie, les fonctions d'onde de Hartree sont remplacées par un déterminant de Slater (II.4) [21], construit à partir des fonctions d'onde monoélectroniques sous la forme d'un produit antisymétrisé, assurant ainsi le respect du principe d'exclusion de Pauli.

$$\psi_{\text{él}}(r) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \dots & \psi_n(r_1) \\ \vdots & \dots & \vdots \\ \psi_1(r_n) & \dots & \psi_n(r_n) \end{vmatrix} \quad (\text{II.4})$$

Où : $1/\sqrt{n!}$ est un facteur de normalisation et $\psi_{\text{él}}$ représente la fonction d'onde d'un système de n électrons.

Ainsi, les équations de Hartree-Fock diffèrent de celles de Hartree par la prise en compte des interactions de type coulombien et d'échange [20]. Cependant, malgré les améliorations apportées par Slater et Fock à la méthode de Hartree-Fock (HF), cette approche reste insuffisante, car elle néglige les corrélations électroniques. Par conséquent, il est préférable d'appliquer une autre méthode plus avancée, comme la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [22].

II.4. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité trouve ses racines dans un modèle développé en 1927 par Llewellyn Thomas [23] et Enrico Fermi [24], qui donne une relation très simple permettant de calculer l'énergie totale d'un système atomique ou moléculaire en se fondant uniquement sur sa densité électronique. Par la suite, en 1930, Paul Dirac a amélioré ce modèle en y intégrant les effets d'échange et de corrélation [25], et a proposé l'approximation locale de l'échange. La DFT a réellement émergé en 1964 grâce aux travaux de Pierre Hohenberg et Walter Kohn [26], et l'année suivante, Walter Kohn et Lu Sham ont proposé une formulation mathématique opérationnelle des théorèmes [27]. Depuis, la DFT est devenue une méthode essentielle en mécanique quantique pour étudier

la structure électronique de la matière. En modélisant le comportement des électrons dans les atomes, les molécules et les solides, la DFT est devenue un outil essentiel dans des domaines tels que la chimie, la physique et la science des matériaux. La DFT repose sur la densité électronique, considérée comme une variable de base, contrairement aux méthodes traditionnelles basées sur les fonctions d'onde. Toutes les propriétés électroniques d'un système quantique peuvent, en principe, être déterminées à partir de sa densité électronique [5].

Actuellement, la DFT s'est imposée comme un outil incontournable pour l'étude des molécules, des clusters et des solides, ainsi que pour la simulation et la conception de nouveaux matériaux [28].

II.4.1. Les Théorèmes de Hohenberg et Kohn

La théorie de la fonctionnelle de la densité est véritablement née en 1964 avec la publication par Hohenberg et Kohn [26] de leurs fameux théorèmes, qui sont considérés comme la base principale pour la DFT [29]. Ils reposent sur l'idée d'une description du potentiel externe V_{Ext} , et à travers lui l'énergie totale, comme une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(\vec{r})$, qui devient alors la variable fondamentale en DFT [30]. Les deux théorèmes de Hohenberg-Kohn peuvent être énoncés comme suit :

Théorème 1

Pour chaque densité électronique $\rho(\vec{r})$ réalisable par un système de particules, il existe un potentiel extérieur unique $V_{\text{Ext}}(\vec{r})$ qui est associé aux noyaux dans leur état fondamental [26].

Ce premier théorème démontre que l'énergie de l'état fondamental d'un système est entièrement déterminée par la densité électronique correspondante $\rho(\vec{r})$ [19].

Le second théorème HK concerne un principe variationnel semblable à celui proposé par l'approche Hartree-Fock pour une fonctionnelle de la fonction d'onde mais, dans ce cas, il est appliqué à une fonctionnelle de la densité électronique [28].

Théorème 2

Ce théorème montre que la fonctionnelle d'énergie E_0 atteint un minimum quand une densité électronique quelconque $\rho[r]$ correspond à la densité électronique de l'état fondamental $\rho(\vec{r})$ [26].

$$E_0 = \min E\rho(\vec{r})$$

Donc la fonctionnelle de l'énergie de la densité électronique s'écrit comme suit :

$$E[p] = F_{HK}[p] + \int V_{Ext}(\vec{r}) p(\vec{r}) d^3r \quad (II.5)$$

Où :

V_{Ext} : Le potentiel externe agissant sur les particules.

$F_{HK}[p]$: La fonctionnelle de Hohenberg-Khon.

Les théorèmes de Hohenberg et Kohn ne donnent aucune indication sur la forme de $F_{HK}[p]$. Pour pallier cette limite, l'approximation des équations de Kohn-Sham permet de corriger et de reformuler l'erreur introduite dans l'expression de la fonctionnelle $F_{HK}[\rho]$ [19].

II.4.2. Les équations de Kohn-Sham

En 1965, Walter Kohn et Lu Sham [27] ont proposé une méthode pratique qui aide à utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité [31]. Elle Consiste à remplacer le système d'électrons interagissant par un système fictif plus simple d'électrons sans interaction, plongés dans un potentiel effectif, choisi de manière à reproduire exactement la densité électronique du système réel [32]. Les équations de Kohn-Sham peuvent s'exprimer comme suit :

✚ La première équation définit le potentiel effectif V_{eff} :

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \quad (II.6)$$

Avec :

V_H : Le potentiel de Hartree qui définit la densité électronique ρ .

$V_{xc}(\mathbf{r})$: Le potentiel d'échange et corrélation.

- ✚ La deuxième équation utilise ce potentiel effectif dans les N_e équations de Schrödinger monoélectroniques, permettant d'obtenir les orbitales de Kohn-Sham (φ_i) :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.7})$$

Où : ε_i les énergies Kohn-Sham.

- ✚ La troisième équation permet de retrouver la densité électronique à partir des N_e fonctions d'onde monoélectroniques [33]:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.8})$$

Tous les calculs de type DFT sont basés sur la résolution itérative de ces trois équations de K-S. Dans ce cadre, les états et les énergies de Kohn-Sham jouent le rôle d'intermédiaires de calcul. Néanmoins, ils sont utilisés dans de nombreux travaux scientifiques, pour calculer certaines grandeurs physiques telles que les structures de bande. Les états de Kohn-Sham constituent de bonnes approximations de la fonction d'onde Ψ_e à N_e électrons du système [31].

II.4.3. Les approximations d'échange-corrélation

Dans l'approche de Kohn et Sham, la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}[p]$ est la seule fonctionnelle de la densité qui reste inconnue. Pour résoudre les équations de Kohn et Sham, plusieurs fonctionnelles d'échange-corrélation ont été envisagées. L'expression de la fonctionnelle d'échange-corrélation repose sur plusieurs types d'approximations qui ont été développées par les chercheurs [34], parmi lesquelles on peut citer l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA). Dans la suite, nous discuterons en détail ces approximations.

II.4.3.1. L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (LDA, Local Density Approximation) est l'une des plus importantes et des plus couramment utilisées pour résoudre le problème de la fonctionnelle d'échange-corrélation. Elle considère que le gaz de densité électronique non uniforme peut être découpé en portions de gaz de densité uniforme et que donc localement, l'énergie d'échange-corrélation $\varepsilon_{xc}[\rho(r^{\rightarrow})]$ d'un électron à une position $r^{\rightarrow}$ dans un gaz

d'électrons inhomogène est la même que celle dans un gaz homogène de densité électronique identique à celle du point $\vec{r}$ [35]. Kohn et Sham ont proposé en 1965 dans l'approximation LDA que la densité fluctue assez lentement à l'intérieur du système étudié, alors on suppose qu'elle est localement uniforme [27]. L'énergie d'échange-corrélation (LDA) peut être écrite sous la forme :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (II.9)$$

À noter que ϵ_{xc}^{LDA} est l'énergie d'échange-corrélation du gaz d'électrons homogène [36], construite par deux termes, le terme d'échange $\epsilon_x^{LDA} \rho(\vec{r})$ qui peut être calculée analytiquement à l'aide de la fonction d'échange de Dirac [25], et le terme de corrélation $\epsilon_c^{LDA} \rho(\vec{r})$, qui est calculé numériquement par des méthodes de Monte-Carlo. Ce calcul a été effectué par Ceperley et Alder [37], et plus récemment affiné par Ortiz et Ballone [38].

L'estimation de la densité locale est particulièrement précise pour les systèmes covalents et les métaux simples, où la densité électronique varie lentement. Cependant, elle présente certains inconvénients notables, notamment une sous-estimation du paramètre de maille, de l'énergie de gap et des moments orbitaux de spin [39].

II.4.3.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approximation de la densité locale qui repose sur une distribution de charge homogène ne permet pas de prédire avec précision certaines propriétés de liaison chimique [29]. Pour améliorer un certain nombre de problèmes de la LDA pour certaines applications, il est nécessaire d'introduire des termes en gradient dans l'expression d'énergie d'échange et de corrélation, c'est-à-dire en tenant compte de l'inhomogénéité de la densité électronique. Cette amélioration est connue sous le nom de l'approximation du gradient généralisé (GGA, Generalized Gradient Approximation). Dans cette approche, le terme E_{xc} est exprimée en fonction de la densité électronique et de son gradient sous la forme Suivante [40] :

$$E_{xc}^{GGA}(\rho(\vec{r})) = \int p(\vec{r}) f_{xc}(p(\vec{r}), \nabla p(\vec{r})) d^3\vec{r} \quad (II.10)$$

Où :

$f_{xc}(p(\vec{r}), \nabla p(\vec{r}))$ est une fonction de la densité locale et de son gradient. Comme ϵ_{xc} dans la LDA est paramétrée, f_{xc} doit être paramétrée sous forme analytique.

Depuis, plusieurs fonctionnelles ont été développées pour l'échange et la corrélation. Parmi les plus connues et les plus utilisées, on trouve les fonctionnelles d'échange de Becke (B88)

[41] et Perdew et Wang (PW91) [42]. Ainsi que les fonctionnelles de corrélation de Perdew (P86) [43], Lee, Yang et Parr (LYP) [44] et Perdew et Wang (PW91) [42].

L'approximation GGA fournit souvent de meilleurs résultats que la LDA pour de nombreuses propriétés structurales et électroniques d'un système de matière condensée, tels que la longueur de la liaison et l'état des énergies les plus bas des atomes, des molécules et de la structure cristalline. La GGA produit de bons résultats, en particulier pour les systèmes liés par des liaisons de type covalentes, ioniques et van der Waals [45].

II.4.4. Résolution auto cohérente des équations de Kohn-Sham

Après la détermination du terme d'échange et de corrélation, il nous reste maintenant à résoudre l'équation de Kohn et Sham. Cette équation doit être résolue de manière itérative et auto-cohérente en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérentes, comme illustré dans la **Figure II.2**. Ce processus est nécessaire, car le potentiel effectif dans les équations de Kohn-Sham dépend directement de la densité électronique, qui est initialement inconnue et ne peut être déterminée qu'après la résolution des équations de KS [46]. Les étapes de la résolution de l'équation de Kohn-Sham sont les suivantes :

- Tout d'abord, on commence par une densité initiale pour la première itération. Généralement, construite à partir d'une superposition des densités atomiques.
- Ensuite, on calcule la matrice de Kohn-Sham et on résout les équations pour obtenir les coefficients d'expansion permettant de déterminer les orbitales de Kohn-Sham.
- En calculant la nouvelle densité ρ_{out} , on vérifie si la densité ou l'énergie a beaucoup changé. Si c'est le cas, on retourne à la première étape. Dans le cas contraire, on effectue un mélange entre la densité de sortie et la densité d'entrée du cycle en cours. Une des procédures les plus simples pour effectuer ce mélange peut être formulée comme suit :

$$P_m^{i+1} = (1 - \alpha) P_{in}^i + \alpha P_{out}^i \quad (II.11)$$

Où α représente le paramètre de mélange (mixage) et i correspond à la $i^{\text{ème}}$ itération.

Ce processus est répété de manière itérative jusqu'à satisfaction du critère de convergence [47].

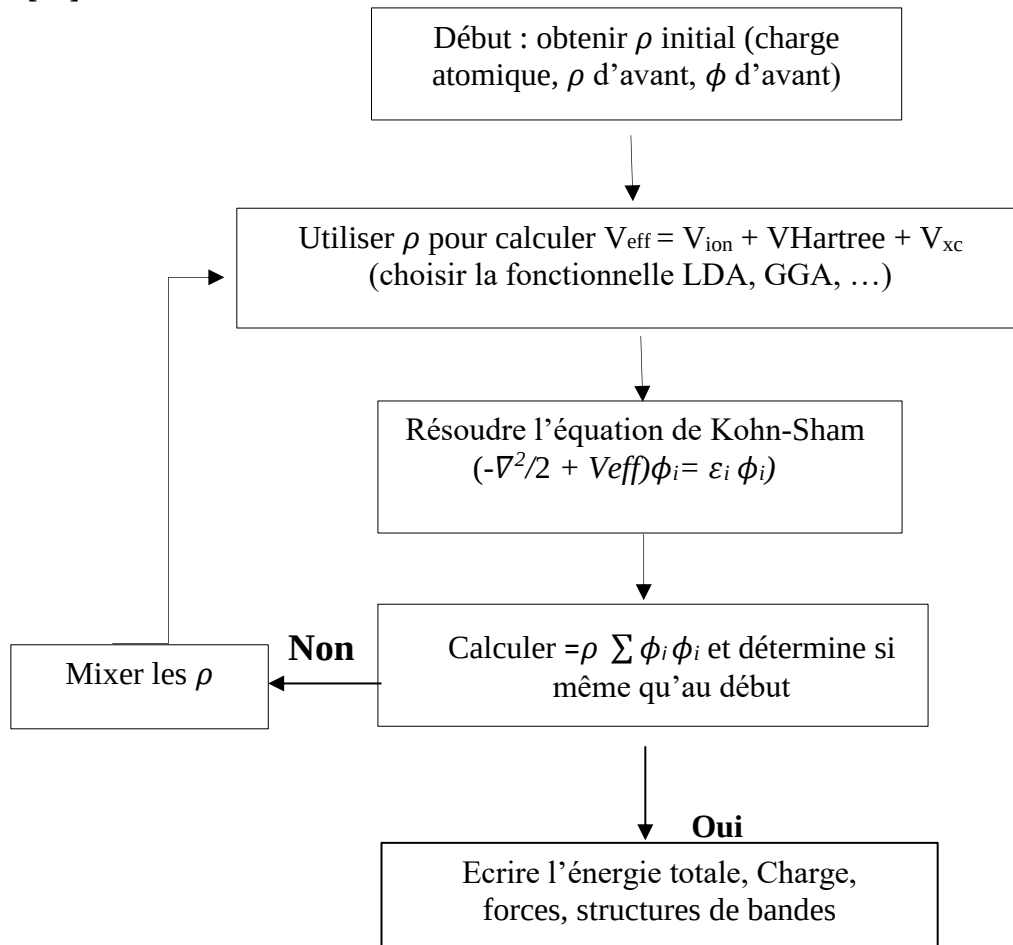


Figure II.2 : Organigramme montrant la méthode de résolution de l'équation de Kohn-Sham [46].

II.4.5. Succès et Limités de DFT

La popularité de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT s'explique par son utilité et sa précision raisonnable dans le calcul du comportement moléculaire. Elle est suffisamment précise pour les calculs en physique des solides, en science des matériaux, en biologie et dans plusieurs autres domaines [3].

La DFT permet d'obtenir des résultats d'une précision proche de celle obtenue avec les méthodes post-Hartree-Fock, à un coût plus faible. De plus, elle est capable d'étudier des systèmes relativement gros, contenant jusqu'à plusieurs centaines d'électrons, ce qui dépasse les capacités des calculs post-Hartree-Fock. Les nombreux travaux réalisés ces dernières années, montrent que les calculs DFT donnent de bons résultats sur des systèmes très divers (métalliques, ioniques, organométalliques, ...) pour plusieurs propriétés telles

que les structures moléculaires, les fréquences de vibration, les potentiels d'ionisation, etc [48]. Toutefois, malgré ces succès, la DFT présente certaines limites. Etant une méthode mono-déterminantale, elle ne permet pas une description adéquate des systèmes multiconfigurationnels des états excités [49]. De plus, différentes fonctionnelles d'échange-corrélation donnent des résultats variés [50]. Aucun critère universel ne permet de choisir une fonctionnelle plutôt qu'une autre [49]. En outre, de nombreuses fonctionnelles couramment utilisées ne tiennent pas correctement compte des interactions à longue portée ou du comportement asymptotique correct de Coulomb [50]. Les calculs peuvent être très longs et nécessitent une bonne connaissance des équations de base [51].

Toutefois, des travaux de recherche sont en cours pour surmonter ces limitations. Une avancée majeure a été le développement de la DFT dépendante du temps (TDDFT), qui permet une meilleure description des états excités [50, 51].

II.5. Code de calcul : (Quantum ESPRESSO)

II.5.1. Introduction

Quantum ESPRESSO est une suite intégrée de codes open source pour la modélisation des propriétés électroniques pour les calculs de structure électronique et la modélisation des matériaux. Développé par la DEMOCRITOS National Simulation Centre of INFN, sous la coordination de S. Baroni et P. Giannozzi. Il permet la résolution du problème de la DFT, en utilisant une base d'ondes planes et des pseudopotentiels (PP) pour représenter l'interaction électron-ion.

Ce logiciel peut être utilisé pour toute structure cristalline ou supercellule, aussi bien pour les métaux que pour les isolants. Les cœurs atomiques sont représentés par des pseudopotentiels à norme conservée (NCPPs), Ultrasoft (USPPs), ou par des bases de type PAW (Projector Augmented Wave). De plus, plusieurs fonctionnelles d'échange-corrélation sont disponibles, allant de l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA) aux méthodes plus avancées, telles que les corrections de Hubbard U, les méta-GGA et les fonctionnelles hybrides [52].

II.5.2. Simulation de base

Les principales simulations et types de calculs réalisables avec Quantum ESPRESSO incluent :

- Déterminer les orbitales de Kohn-Sham (KS) et calculer l'énergie de l'état fondamental pour les systèmes isolés ou périodiques.
- Obtenir l'état fondamental des systèmes polarisés en spin tout en prenant en compte le couplage spin-orbite et les composantes magnétiques non colinéaires.
- Optimisation structurale complète des systèmes microscopiques (coordonnées atomiques) et macroscopique (paramètres de la maille cristalline).
- Dynamique moléculaire ab initio basée sur la méthode de Car-Parrinello ou sur les forces de Hellmann-Feynman.
- Théorie de la perturbation en fonctionnelle de la densité (DFPT) pour le calcul des dérivées secondes et troisièmes de l'énergie pour une longueur d'onde arbitraire, permettant d'obtenir les spectres de dispersion de phonons, les interactions électron-phonon et phonon-phonon, ainsi que des fonctions de réponse statique (spectres infrarouges, tenseurs diélectriques, etc.).
- Calcul des paramètres de résonance magnétique nucléaire (RMN) et de résonance paramagnétique électronique (EPR) [52].

II.6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons détaillé les principes clés de la méthodologie que nous utilisons dans notre travail, en abordant l'équation de Schrödinger, les méthodes développées pour sa résolution, ainsi que les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). En mettant en évidence son évolution, et son rôle central dans la modélisation des systèmes quantiques complexes. Par la suite, nous avons présenté brièvement le code de calcul Quantum ESPRESSO, utilisé tout au long de ce mémoire pour modéliser efficacement les propriétés électroniques et structurales des matériaux étudiés. Ce chapitre constitue ainsi une base essentielle pour la compréhension du travail de simulation réalisé. Il permet au lecteur d'avoir une vision globale des mécanismes et de la nature des calculs effectués. Les détails relatifs à la mise en place de l'environnement de calcul, ainsi que les résultats obtenus et leur discussion, seront présentés dans le chapitre suivant. Cette suite revêt une importance particulière, car elle fait le lien entre les fondements théoriques et leur mise en application numérique.

Références

- [1] Salem, L., & Volatron, F. (s.d.). *Chimie théorique*. Encyclopædia Universalis. <https://www.universalis.fr/classification/chimie/chimie-physique/chimie-theorique/>
- [2] Lejaeghere, K., Bihlmayer, G., Björkman, T., Blaha, P., Blügel, S., Blum, V., & Cottenier, S. (2016). Reproducibility in density functional theory calculations of solids. *Science*, 351(6280), aad3000. <https://doi.org/10.1126/science.aad3000>
- [3] Qi, S.-C., Hayashi, J., & Zhang, L. (2016). Recent application of calculations of metal complexes based on density functional theory. *RSC Advances*, 6(81), 77375–77395. <https://doi.org/10.1039/C6RA16168E>
- [4] Kümmel, S. (2017). Charge-transfer excitations: A challenge for time-dependent density functional theory that has been met. *Advanced Energy Materials*, 7(16), 1700440. <https://doi.org/10.1002/aenm.201700440>
- [5] Rashid, M. A., & Afroj, D. (2024, October 23). *An introduction to density functional theory*. https://rashid-phy.github.io/me/resources/DFT/An_Introduction_to_DFT.pdf
- [6] Schrödinger, E. (1926). Quantisierung als Eigenwertproblem. *Annalen der Physik*, 384(4), 361–376. <https://doi.org/10.1002/andp.19263840404>
- [7] de Courtenay, N. (1992). Schrödinger et l'héritage de la mécanique statistique. In M. Bitbol & O. Darrigol (Eds.), *Erwin Schrödinger: Philosophy and the birth of quantum mechanics* (pp. 101–120). Éditions Frontières.
- [8] Leininger, T., & Toulouse, J. (2014). Relever le défi de la résolution de l'équation de Schrödinger. *L'Actualité Chimique*, (382-383), 13–21. <https://hal.science/hal-00927103>
- [9] Landau, L., & Lifchitz, E. (1970). *Mécanique quantique : Théorie non relativiste* (Vol. 3). Physique Théorique.
- [10] Frayret, C. (2004). *Application de la théorie de la fonctionnelle de la densité à la modélisation de la diffusion de l'ion oxygène dans des électrolytes solides modèles et des conducteurs mixtes* (Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I). <https://theses.hal.science/tel-00010824>

- [11] Kiely, E., Zwane, R., Fox, R., Reilly, A. M., & Guerin, S. (2021). Density functional theory predictions of the mechanical properties of crystalline materials. *CrystEngComm*, 23(34), 5697–5710. <https://doi.org/10.1039/D1CE00453K>
- [12] Born, M., & Oppenheimer, R. (1927). Zur Quantentheorie der Molekeln. *Annalen der Physik*, 389(20), 457–484. <https://doi.org/10.1002/andp.19273892002>
- [13] Halaïs, W. T. (2024). *Étude ab initio des propriétés structurales, électroniques, optiques et magnétiques de l'oxyde de magnésium mono-dopé et co-dopé : Applications en spintronique et optoélectronique* (Thèse de doctorat, Université 8 Mai 1945 Guelma).
- [14] Benaïssa, H. (2019). *Étude ab initio du ferromagnétisme dans les nitrures pour l'électronique de spin* (Thèse de doctorat, Université Djillali Liabes, Sidi Bel Abbès).
- [15] Bahnes, A. (2014). *Étude de deux méthodes de premier principe appliquées aux Heuslers* (Mémoire de Magister, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran - USTO-MB).
- [16] Hartree, D. R. (1928). The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 24(1), 89–110. <https://doi.org/10.1017/S0305004100011919>
- [17] Fock, V. (1930). Selfconsistent field mit Austausch für Natrium. "Zeitschrift für Physik", 62(11–12), 795–805. <https://doi.org/10.1007/BF01330439>
- [18] Gaunt, J. A. (1928). A theory of Hartree's atomic fields. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 24(2), 328–342. <https://doi.org/10.1017/S0305004100015851>
- [19] Semassel, E. (2024). *Propriétés structurales, électroniques, optiques, magnétiques et thermoélectriques de MgS dopé par des métaux de transition (Cr, Cd, Zn, Co et Ni)* (Thèse de doctorat, Université 8 Mai 1945 Guelma).
- [20] Gantassi, O. (2016). *Étude théorique des nanoparticules à base de palladium pour la réaction d'hydrogénation sélective des alcynes* (Thèse de doctorat, École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier & Université de Tunis El-Manar).
- [21] Slater, J. C. (1929). The theory of complex spectra. *Physical Review*, 34(10), 1293–1322. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.34.1293>

- [22] Sâad Essaoud, S. (2020). *Les composés à base de manganèse : investigation théorique des propriétés structurales électroniques et magnétiques* (Thèse de doctorat, École normale supérieure de Kouba, Alger).
- [23] Thomas, L. H. (1927). The calculation of atomic fields. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 23(5), 542–548.
<https://doi.org/10.1017/S0305004100011683>
- [24] Fermi, E. (1927). Un metodo statistico per la determinazione di alcune priorità dell'atome. *Rendiconti dell'Accademia Nazionale dei Lincei*, 32(6), 602.
- [25] Dirac, P. A. M. (1930). Note on exchange phenomena in the Thomas atom. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 26(3), 376–385.
<https://doi.org/10.1017/S0305004100016108>
- [26] Hohenberg, P., & Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 136(3B), B864–B871. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>
- [27] Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140(4A), A1133–A1138.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>
- [28] Kohn, W., Becke, A. D., & Parr, R. G. (1996). Density functional theory of electronic structure. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(31), 12974–12980.
<https://doi.org/10.1021/jp960669l>
- [29] Doghmane, N. E. A. (2024). *Étude des propriétés physico-chimiques d'un oxyde semi-conducteur dopé* (Thèse de doctorat, Université 8 Mai 1945 Guelma).
- [30] Missoum, R. (2020). *Étude ab initio des propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés de Zintl Ba_2P_7X ($X = Cl, Br, I$)* (Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas de Sétif).
- [31] Nekous, M. (2022). *Étude du premier principe des propriétés structurales et optoélectroniques des Skutterudites à base d'osmium* (Thèse de doctorat, Université Ibn Khaldoun – Tiaret).
- [32] Mebarkia, I. (2022). *Étude des propriétés physiques de différents matériaux : $ABrF_4$ ($A = Na, K, Rb$) composés ternaires* (Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas - Sétif 1).

- [33] Aouadi, S. (2009). *Calcul ab initio des propriétés structurales, électroniques, élastiques et dynamiques des semi-conducteurs III-V à base de phosphore* (Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar – Annaba).
- [34] Bouafia, H. (2014). *Étude théorique des propriétés structurales, mécaniques et électroniques des matériaux pérovskites de type KAX_3 et $NaAX_3$ ($X = F, O$)* (Thèse de doctorat, Université d'Oran des Sciences et de la Technologie USTO-Mohamed Boudiaf).
- [35] Cheddadi, S. (2018). *Étude des propriétés structurales, électroniques et thermodynamiques des alliages semi-conducteurs ternaires et quaternaires* (Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar).
- [36] Karch, K., & Bechstedt, F. (1997). Ab initio lattice dynamics of BN and AlN: Covalent versus ionic forces. *Physical Review B*, 56(12), 7404–7415. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.56.7404>
- [37] Ceperley, D. M., & Alder, B. J. (1980). Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical Review Letters*, 45(7), 566–569. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.45.566>
- [38] Ortiz, G., & Ballone, P. (1994). Correlation energy, structure factor, radial distribution function, and momentum distribution of the spin-polarized uniform electron gas. *Physical Review B*, 50(3), 1391–1405. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.1391>
- [39] Jones, R. O., & Gunnarsson, O. (1989). The density functional formalism, its applications and prospects. *Reviews of Modern Physics*, 61(3), 689–746. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.61.689>
- [40] White, J. A., & Bird, D. M. (1994). Implementation of gradient-corrected exchange-correlation potentials in Car-Parrinello total-energy calculations. *Physical Review B*, 50(7), 4954–4957. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.4954>
- [41] Becke, A. D. (1988). Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review A*, 38(6), 3098–3100. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.38.3098>
- [42] Ziesche, P. (Ed.). (1991). **Electronic structure of solids '91** (Physical Research No. 17). Akademie-Verlag.

- [43] Perdew, J. P. (1986). Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Physical Review B*, 33(12), 8822–8824. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.33.8822>
- [44] Lee, C., Yang, W., & Parr, R. G. (1988). Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B*, 37(2), 785–789. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>
- [45] Ziesche, P., Kurth, S., & Perdew, J. P. (1998). Density functionals from LDA to GGA. *Computational Materials Science*, 11(2), 122–127. [https://doi.org/10.1016/S0927-0256\(97\)00206-1](https://doi.org/10.1016/S0927-0256(97)00206-1)
- [46] Benamrani, A. (2012). *Propriétés structurales, opto-électroniques, élastiques et dynamiques des semi-conducteurs type II-VI* (Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas – Sétif).
- [47] Essaoud, S. S. (2020). *Les composés à base de manganèse : Investigation théorique des propriétés structurales, électroniques et magnétiques* (Thèse de doctorat, École Normale Supérieure de Kouba-Alger).
- [48] Rabilloud, F. (2000). *Étude théorique et expérimentale des agrégats de bromure d'argent* (Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier - Toulouse III). <https://theses.hal.science/tel-00006320>
- [49] Bouchakri, N. (2014). *Étude des propriétés électroniques et catalytiques de complexes polymétalliques* (Thèse de doctorat, Université de Constantine 1).
- [50] Casida, M. E., Jamorski, C., Casida, K. C., & Salahub, D. R. (1998). Molecular excitation energies to high-lying bound states from time-dependent density-functional response theory: Characterization and correction of the time-dependent local density approximation ionization threshold. *Journal of Chemical Physics*, 108(11), 4439–4449. <https://doi.org/10.1063/1.475855>
- [51] Van Faassen, M., & Burke, K. (2006). A new challenge for time-dependent density functional theory. *Chemical Physics Letters*, 431(4–6), 410–414. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2006.09.095>

[52] Giannozzi, P., Baroni, S., Bonini, N., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., ... & Wentzcovitch, R. M. (2009). QUANTUM ESPRESSO: A modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(39), 395502. <https://doi.org/10.1088/0953-898>

Conclusion générale

Conclusion générale

Les activités industrielles, telles que la production chimique, la génération d'énergie, l'utilisation de systèmes électriques à isolation gazeuse ainsi que les pratiques agricoles, sont à l'origine de l'émission de gaz toxiques, notamment le sulfure d'hydrogène (H_2S), le fluorure de thionyle (SOF_2) et le dioxyde de soufre (SO_2). En raison de leurs toxicités élevées et de leurs caractères corrosifs, ces gaz constituent une menace sérieuse pour l'environnement et la santé humaine. Dans ce contexte, les matériaux bidimensionnels (2D) suscitent un intérêt croissant en raison de leurs propriétés électroniques, mécaniques et chimiques uniques. Ces caractéristiques font d'eux des candidats prometteurs pour le développement de dispositifs de détection sensibles et de solutions avancées en matière de protection environnementale.

Dans ce travail de recherche, nous avons effectué une évaluation approfondie des propriétés électroniques et adsorptives des monocouches MZrS_2 ($\text{M} = \text{Au}$, W et Ru) et de leurs performances de détection vis-à-vis des molécules toxiques H_2S , SO_2 et SOF_2 , en employant la théorie de la densité fonctionnelle (DFT).

Annexes



PEOPLE'S DEMOCRATIC REPUBLIC OF ALGERIA
MINISTRY OF HIGHER EDUCATION AND SCIENTIFIC RESEARCH
HASSIBA BENBOUALI UNIVERSITY OF CHLEF
FACULTY OF TECHNOLOGY
MECHANICS AND ENERGETICS LABORATORY

IN COLLABORATION WITH

UNIVERSITY ABBES LAGHROUR OF KHENCHELA



CERTIFICATE OF ATTENDANCE



This is to certify that

Chayma BOUCHAIR

Département des Sciences de la Matière. Faculté MI SM, Université 8 mai 1945 Guelma, Algérie.

In recognition of attending the

3rd NATIONAL CONFERENCE ON MATERIALS SCIENCES AND ENGINEERING (MSE'25)

held at Hassiba Benbouali University of Chlef, from June 11-12, 2025, with the theme of Online communication:

“ Investigates the potential of transition metal-doped ZrS₂ monolayers as next-generation materials for advanced chemical sensing applications: A DFT Study”

Co-Author(s): (Amal BOUROUMANA, Selma BOUCHAIR , Nedjoua CHEGHIB and Abdel-Ghani BOUDJAHEM)



President of Seminar

Dr. Azeddine BELALIA

Dr. BELALIA Azeddine

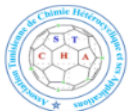
President of the Scientific Committee

Prof. HADJ MELIANI Mohammed



**3rd NATIONAL CONFERENCE ON
MATERIALS SCIENCES
AND ENGINEERING**





Association Tunisienne de Chimie Hétérocyclique et ses Applications

Septième Colloque Maghrébin de Chimie Hétérocyclique



CMCH 7-2025

Tunis, le 31 Mai 2025

Attestation d'Acceptation et Lettre d'Invitation

Décernée à

Chayma BOUHAIR

Département des Sciences de la Matière. Faculté MI SM, Université 8 mai 1945 Guelma, Algérie.

Le Comité Scientifique du Congrès **Septième Colloque Maghrébin de Chimie Hétérocyclique CMCH 7-2025**, qui se tiendra les **26 & 27 Septembre 2025** à l'Ecole Polytechnique de Tunisie, **Tunisie**, a le plaisir de vous informer que **votre résumé est accepté** pour être présenter sous forme de:

Communication Poster intitulée : *Adsorption of toxicgas H2S on ZrS2 Monolayer : A DFT study To ward Gas Sensing Applications.*

Pr Fayçel AMMARI

Président du Congrès CMCH 7-2025

IPEST, Tunisie



Pr Néji BESBES

Président de l'Association STCHA

CNRSM, Tunisie

