

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université de 08 Mai 1945-Guelma

Faculté des Mathématiques et de l'Informatique et des Sciences de la Matière

Département des Sciences de la Matière

Mémoire de fin d'études

Master



Spécialité : Physique de la Matière Condensée

Présenté par :

Ayaichia Sana

Matériaux 2D pour la conversion d'énergie : Water splitting

Sous la Direction de :

Mr Maghnaoui Ahmed

Juin 2025

Résumé

La production d'hydrogène à partir d'eau en utilisant des matériaux bidimensionnels (2D) constitue un domaine de recherche essentiel pour le développement de sources d'énergie propres et durables. Cette étude vise à explorer les propriétés structurales et électroniques de matériaux 2D sélectionnés et leur rôle dans la catalyse de la dissociation de l'eau pour produire de l'hydrogène, à travers des calculs théoriques basés sur les principes fondamentaux et utilisant le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Ces matériaux présentent des caractéristiques uniques, notamment une grande surface spécifique, une flexibilité dans la modulation de la bande interdite, et une capacité à améliorer l'efficacité de la photolyse et de l'électrolyse de l'eau. Les résultats révèlent des interactions chimiques et physiques à l'échelle atomique qui contribuent à réduire l'énergie d'activation nécessaire à la dissociation de l'eau, améliorant ainsi l'efficacité de la production d'hydrogène. L'étude met également en évidence la relation étroite entre la structure électronique de ces matériaux et leur efficacité catalytique, ce qui contribue à la conception de catalyseurs avancés répondant aux exigences industrielles et environnementales. Cette recherche ouvre de nouvelles perspectives pour le développement de dispositifs de production d'hydrogène basés sur les matériaux 2D, soutenant ainsi la transition vers une économie énergétique durable.

Mots-clés : Production d'hydrogène, dissociation de l'eau, matériaux bidimensionnels, dioxyde de titane (TiO_2), diséléniure de molybdène (MoSe_2), fonction de travail, catalyse photochimique, catalyse électrochimique.

Abstract

The process of hydrogen production from water using two-dimensional (2D) materials represents a vital research field for the development of clean and sustainable energy sources. This study aims to explore the structural and electronic properties of selected 2D materials and their role in catalyzing water splitting for hydrogen production, through theoretical calculations based on first-principles using density functional theory (DFT). These materials exhibit unique characteristics, including large surface areas, tunable bandgap flexibility, and the ability to enhance the efficiency of photocatalytic and electrochemical water splitting. The findings reveal atomic-scale chemical and physical interactions that contribute to lowering the activation energy required for water dissociation, thereby improving hydrogen production efficiency. The study also highlights the strong correlation between the electronic structure of these materials and their catalytic performance, aiding in the design of advanced catalysts that meet industrial and environmental requirements. This research opens new avenues for developing hydrogen generation devices based on 2D material technologies, thereby supporting the transition to a sustainable energy economy.

Keywords: Hydrogen production, water splitting, two-dimensional materials, titanium dioxide (TiO_2), molybdenum diselenide (MoSe_2), work function, photocatalytic catalysis, electrochemical catalysis.

الملخص

تشكل عملية إنتاج الهيدروجين من الماء باستخدام المواد ثنائية الأبعاد (2D materials) أحد المجالات البحثية الحيوية لتطوير مصادر طاقة نظيفة ومستدامة. تهدف هذه الدراسة إلى استكشاف الخصائص الهيكلية والإلكترونية لمواد ثنائية الأبعاد مختارة ودورها في تحفيز تفكيك الماء لإنتاج الهيدروجين، من خلال حسابات نظرية مبنية على المبادئ الأولية في إطار نظرية الكثافة الوظيفية (DFT). تتميز هذه المواد بخصائص فريدة تشمل المساحات السطحية الكبيرة، والمرونة في تعديل الفجوة الطيفية، وقدرتها على تعزيز عملية التحليل الضوئي والكهروكيميائي للماء بكفاءة عالية. تكشف النتائج عن وجود تفاعلات كيميائية وفيزيائية على مستوى الذرات تساهم في تقليل طاقة التنشيط المطلوبة لتحليل الماء، مما يحسن من كفاءة إنتاج الهيدروجين. كما تبرز الدراسة العلاقة الوثيقة بين البنية الإلكترونية لهذه المواد وفعاليتها التحفيزية، مما يسهم في تصميم مواد محفزة متطورة تلبى متطلبات التطبيقات الصناعية والبيئية. يفتح هذا البحث آفاقاً جديدة لتطوير أجهزة توليد الهيدروجين تعتمد على تقنيات المواد ثنائية الأبعاد، مساهمة بذلك في دعم التحول إلى اقتصاد الطاقة المستدامة.

الكلمات المفتاحية :

إنتاج الهيدروجين، تفكيك الماء، المواد ثنائية الأبعاد، نظرية الكثافة الوظيفية، التحفيز الضوئي، التحفيز الكهروكيميائي، ثاني أكسيد التيتانيوم، ثنائي سيلينيد الموليبدنوم، دالة الشغل.

Remerciements

Tout d'abord, je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers Dieu Tout-Puissant, qui m'a accordé la force, la patience, le courage et l'espoir à chaque étape de ce travail.

Je suis également fier et reconnaissant envers moi-même pour les efforts fournis et la persévérance dont j'ai fait preuve pour poursuivre ce parcours.

Je ne saurais oublier de remercier chaleureusement mon professeur Ahmed Maghnaoui, sous la direction et les précieux conseils duquel ce travail a été réalisé.

Je remercie également le professeur Kamel Zanat pour son dévouement, son aide précieuse et son soutien constant, particulièrement dans les moments difficiles.

Je tiens aussi à adresser une mention spéciale à Madame Benamara Ouarda pour son soutien, ses encouragements et sa solidarité.

Je n'oublie pas d'exprimer ma profonde gratitude à mon amie et collègue Madi Bouchra, qui a été une véritable amie et une collègue exceptionnelle, toujours à mes côtés avec sincérité et loyauté.

Je présente également mes sincères remerciements aux membres du jury, qui m'ont honoré en acceptant d'évaluer ce travail et qui m'ont fait bénéficier de leurs précieuses remarques et de leurs conseils constructifs.

Enfin, un merci du cœur à tous ceux qui m'ont soutenu et accompagné, ne serait-ce que par une parole gentille.

À tous, j'adresse mes plus vifs remerciements et ma plus haute considération.

Dédicace

Je dédie ce travail :

À ma très chère mère, mon premier amour, pour son soutien inconditionnel et ses prières incessantes qui ont illuminé mon chemin. Qu'Allah lui accorde santé, bonheur et une longue vie.

À mon cher père, ma force et ma source de sagesse, pour ses sacrifices, ses encouragements et son affection qui m'ont toujours poussé à me dépasser. Qu'Allah le préserve et le comble de bienfaits.

À mes frères et sœurs, pour leur amour, leur compréhension et leur présence constante dans ma vie.

À ma famille élargie, tantes, oncles, cousins et cousines, pour leur affection et leurs encouragements.

À mes fidèles amis, compagnons de joie et de peine, pour leur amitié précieuse et leur soutien indéfectible.

À tous mes professeurs et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail.

Contents

Remerciements	v
Dédicace	vii
Contents	ix
List of Figures	xi
List of Tables	xiii
Introduction générale	1
1 Étude théorique de la Production d'hydrogène à l'aide de matériaux bidimensionnels	3
1.1 Introduction	3
1.2 L'hydrogène et sa production à partir de l'eau (Water splitting)	3
1.3 Production d'hydrogène à partir de molécules d'eau: Water splitting	4
1.3.1 Électrolyse	5
1.3.2 Thermolyse	5
1.3.3 Photolyse	6
1.4 Les matériaux 2D	6
1.4.1 Le graphène	6
1.4.2 Les dichalcogénures de métaux de transition (DMT)	8
1.5 Méthodes de fabrication des matériaux bidimensionnels	9
1.5.1 Exfoliation mécanique par ruban adhésif (scotch tape method (STM))	9
1.5.2 Exfoliation en Phase Liquide (Liquid Phase Exfoliation, LPE)	10
1.5.3 Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	10
1.6 Le rôle des matériaux bidimensionnels (2D) en électrocatalyse	11
1.7 Le rôle des matériaux bidimensionnels (2D) dans la photocatalyse	11
1.8 Les facteurs déterminants de l'efficacité des matériaux 2D comme catalyseurs	12
1.8.1 Structure électronique et bande interdite (Band Gap)	12
1.8.2 Sites actifs (Active Sites)	12
1.8.3 Conductivité électronique	13
1.8.4 La fonction de travail	13
Bibliography	15
2 Théorie de la fonctionnelle de la densité	19
2.1 Introduction	19
2.2 L'équation de Schrödinger à plusieurs corps	19

2.3	Approximation de Born-Oppenheimer	20
2.4	Aproximation de hartree-fock	20
2.5	La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	21
2.5.1	Théorèmes de Hohenberg et Kohn	21
2.5.2	Les équations de Kohn- Sham	22
2.5.3	le principe de cycle outo-cohérent	23
2.5.4	le principe de cycle outo-cohérent	23
2.6	Potentiel d'échange et corrélation	23
2.6.1	Approximation de la densité locale (LDA)	24
2.6.2	Approximation du gradient généralisé (GGA)	24
2.7	Méthode des Pseudo-potentiel et ondes planes	25
2.7.1	Les ondes planes	25
2.7.2	Le pseudo-potentiel	25
Bibliography		27
3 Résultats et Discussions		29
3.1	Introduction	29
3.2	Détails de calcul	29
3.2.1	Teste de convergence	29
3.2.2	Étude de la convergence de l'énergie en fonction des E_{cut}	29
3.2.3	Étude de la convergence de l'énergie en fonction des K-points	30
3.3	Propriétés Structurales des Matériaux TiO_2 et $MoSe_2$	31
3.3.1	Diséléniure de Molybdène ($MoSe_2$) : Monocouche	32
3.4	Propriétés électroniques des Matériaux TiO_2 et $MoSe_2$:	33
3.4.1	Densité d'état totale et partielle de TiO_2 bidimensionnel :	34
3.5	Propriétés électroniques du Diséléniure de molybdène $MoSe_2$ en phase bidimensionnelle (2D):	35
3.6	La fonction de travail et l'alignement des bandes du $MoSe_2$	37
Bibliography		39
Conclusion générale		41

List of Figures

1.1	Schéma de l'électrolyse de l'eau	5
1.2	Figure regroupant les matériaux bidimensionnels isolés à l'échelle monocouche	7
1.3	La structure cristalline en couches du graphite, constituée de feuillets de graphène empilés de manière ordonnée.	7
1.4	Représentation schématique du tableau périodique avec les éléments de métal de transition (bleu) et de chalcogène (jaune) mis en évidence qui forment les matériaux TX_2 en couches [?].	8
1.5	Processus d'exfoliation mécanique étape par étape.	9
1.6	Une illustration schématique du processus d'exfoliation en phase liquide	10
1.7	Schéma illustrant l'alignement des bandes d'un photo catalyseur semi-conducteur	12
3.1	Test de convergence de l'énergie en fonction des E_{cut} de TiO_2	30
3.2	Test de convergence de l'énergie en fonction des E_{cut} de $MoSe_2$	30
3.3	Test convergence de l'énergie en fonction des K-points TiO_2	31
3.4	Test convergence de l'énergie en fonction des K-points de $MoSe_2$	31
3.5	Représentation 3D de la structure atomique du TiO_2 (phase Anatase)	32
3.6	Représentation 2D de la structure atomique d'un cluster de TiO_2	32
3.7	La structure de bande de TiO_2 Anatase bidimensionnel	34
3.8	La densité d'état totale et partielle de TiO_2 Anatase bidimensionnel	34
3.9	La densité d'état totale et partielle de TiO_2 Anatase bidimensionnel et l'alignement des orbitales moléculaires HOMO et LUMO de la molécule d'eau	35
3.10	La structure de bande du Diséléniure de molybdène $MoSe_2$ en phase bidimensionnelle	36
3.11	La densité d'état totale et partielle du Diséléniure de molybdène $MoSe_2$ en phase bidimensionnelle	36
3.12	La densité d'état totale de $MoSe_2$ bidimensionnel et l'alignement des orbitales moléculaires HOMO et LUMO de la molécule d'eau	37

List of Tables

1.1	Caractéristiques chimiques et physiques principales de l'hydrogène [?, ?]	4
1.2	Classification des méthodes de production d'hydrogène	4
3.1	Tableau comparatif entre TiO_2 (2D) et MoSe_2 (2D)	37

Introduction générale:

L'énergie joue un rôle fondamental dans la vie de l'homme moderne, étant le principal moteur des différentes activités quotidiennes, qu'il s'agisse des transports, des communications, de l'industrie ou du confort domestique. Bien que la dépendance aux énergies fossiles comme le pétrole, le gaz et le charbon ait grandement contribué au développement des sociétés, cette dépendance représente aujourd'hui transport longue distance. Une grave menace pour l'environnement, en raison des émissions nocives qui participent au réchauffement climatique, à la pollution de l'air et à des effets néfastes sur la santé humaine et l'écosystème. Face à ces défis, la recherche de sources d'énergie propres et renouvelables est devenue une nécessité. L'hydrogène figure parmi les solutions les plus prometteuses, car c'est un combustible propre qui ne produit que de la vapeur d'eau lors de son utilisation, ce qui en fait une option idéale pour réduire la pollution, notamment dans les secteurs où l'électrification est difficile, comme les industries lourdes et le transport maritime ou aérien. L'hydrogène peut être produit de plusieurs manières, dont la plus importante est la dissociation de l'eau en ses composants (hydrogène et oxygène). Cette méthode gagne en importance lorsqu'elle repose sur l'énergie solaire, car elle garantit une production propre d'hydrogène sans émissions carbonées. Cependant, pour que cette approche soit efficace en termes de rendement et de coût, il est essentiel d'utiliser des matériaux catalytiques capables d'accélérer la réaction et d'en améliorer l'efficacité. Dans ce contexte, les matériaux bidimensionnels (2D) émergent comme une option prometteuse grâce à leurs propriétés électroniques et physiques uniques, résultant de leur structure atomique ultra-mince. Ces matériaux ont démontré des capacités remarquables dans divers domaines, notamment la catalyse photochimique de la dissociation de l'eau. Nous avons pour objectif d'étudier en profondeur les propriétés de certains matériaux 2D et à évaluer leur efficacité dans le processus de dissociation de l'eau pour produire de l'hydrogène, en utilisant des méthodes computationnelles basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et le logiciel Quantum ESPRESSO. Pour cette étude, nous avons sélectionné deux matériaux représentatifs : le dioxyde de titane (TiO_2) et le diséléniure de molybdène (MoSe_2). L'objectif est d'analyser leur structure électronique et leur rôle en tant que catalyseurs dans ce processus crucial. Ce mémoire s'articule autour de trois chapitres principaux, chacun explorant un aspect spécifique de l'étude :

Chapitre 1 : Il présente une introduction complète sur l'hydrogène, son importance en tant que source d'énergie propre, ainsi que ses propriétés physico-chimiques. Il met également en lumière les différentes méthodes de production, notamment la dissociation photocatalytique de l'eau. Ce chapitre aborde aussi les matériaux bidimensionnels (2D), en définissant leurs caractéristiques, leurs propriétés structurales et électroniques, ainsi que leurs principales familles, avec des exemples concrets et des applications énergétiques potentielles.

Chapitre 2 : Il est dédié à l'étude théorique basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Ce chapitre expose les fondements théoriques de la DFT, ses principes de base, ses approximations usuelles, ainsi que les méthodes numériques utilisées. Une attention particulière est accordée à l'utilisation du logiciel Quantum ESPRESSO, en tant qu'outil de simulation permettant de calculer les propriétés électroniques des matériaux à l'échelle atomique.

Chapitre 3 : Il est consacré à l'étude computationnelle des matériaux TiO_2 et MoSe_2 . Ce chapitre inclut l'analyse de la structure géométrique optimisée, de la structure de bandes et de la densité d'états électroniques (DOS) à l'état tridimensionnel (3D), puis après leur exfoliation en couches bidimensionnelles (2D). Il comprend également le calcul de la fonction de travail (work function) et établit un lien entre les propriétés électroniques calculées et l'efficacité de ces matériaux dans la réaction photocatalytique de dissociation de l'eau.

Chapter 1

Étude théorique de la Production d'hydrogène à l'aide de matériaux bidimensionnels

1.1 Introduction

Face au besoin croissant de sources d'énergie propres et durables, l'hydrogène constitue une option prometteuse grâce à ses propriétés environnementales et énergétiques remarquables. Parmi les méthodes de production les plus propres, figure l'électrolyse de l'eau en ses composants (hydrogène et oxygène), en utilisant de l'énergie électrique, thermique ou lumineuse. Cependant, cette méthode nécessite des catalyseurs efficaces pour améliorer le rendement et réduire la consommation d'énergie.

Ces dernières années, les matériaux bidimensionnels (2D) se sont imposés comme des candidats idéaux pour ce rôle, en raison de leur structure atomique plane, de leur grande surface spécifique et de leurs propriétés électroniques uniques. Ce chapitre vise à offrir un aperçu des méthodes de la production d'hydrogène de l'eau, en mettant l'accent sur la contribution des matériaux 2D à l'amélioration de cette réaction.

1.2 L'hydrogène et sa production à partir de l'eau (Water splitting)

L'hydrogène est l'élément chimique le plus simple, constitué d'un seul proton et d'un électron. Très abondant sur terre (dans l'eau et les combustibles fossiles), il est rare à l'état libre. Sous forme de gaz (H_2), c'est sa forme la plus stable à température ambiante, avec une densité de $8.99 \times 10^{-2} \text{ kg/m}^3$. Il peut aussi exister sous forme liquide (70.8 kg/m^3 à -253°C) [1] et solide ($70,6 \text{ kg/m}^3$ à très basse température). Ses propriétés physico-chimiques sont détaillées dans le tableau 1 :

On peut catégoriser l'hydrogène selon ses isotopes, son mode de production (fréquemment associé à un code couleur), ou encore ses états et structures moléculaires. Actuellement, la classification la plus répandue repose sur son procédé de fabrication et ses conséquences environnementales (voir Tableau 1.2).

La propreté d'une méthode de production de H_2 s'évalue selon son empreinte carbone. Parmi toutes les techniques existantes, la production d'hydrogène vert se distingue comme la plus écologique, car elle génère zéro émission de CO_2 [4]. L'hydrogène est un excellent vecteur d'énergie pour plusieurs raisons : il est efficace à produire et à convertir en électricité, utilise l'eau comme matière première, et est

Table 1.1: Caractéristiques chimiques et physiques principales de l'hydrogène [2, 3]

Propriété	Valeur / Description
Symbole chimique	H
Numéro atomique	1
Masse molaire	1,00784 g/mol
Configuration électronique	$1s^1$
État physique (à 25°C et 1 atm)	Gaz incolore, inodore, insipide
Température de fusion	-259.16 °C (13.99 K)
Température d'ébullition	-252,87°C (20,28 K)
Densité (à 0 °C et 1 atm)	0,08988 g/L
Solubilité dans l'eau (à 20 °C)	Très faible (1,6 mg/L)
Énergie de liaison H–H	~ 436 kJ/mol
Électropositivité (échelle de Pauling)	2,20
Rayon atomique	~ 53 pm
Pouvoir calorifique inférieur (PCI)	120 MJ/kg
Réactivité	Très réactive ; forme facilement des composés (H ₂ O, CH ₄ , etc.)
Inflammabilité	Extrêmement inflammable en présence d'air (limites 4-75%)

Table 1.2: Classification des méthodes de production d'hydrogène

Type d'hydrogène	Méthode de production	Impact environnemental
Hydrogène vert	Électrolyse de l'eau par énergie renouvelable.	Zéro émission de carbone.
Hydrogène gris	À partir de gaz naturel par reformage du méthane à la vapeur (SMR), avec capture et stockage du carbone.	Faibles émissions grâce à la capture du carbone, mais toujours dépendant des énergies fossiles.
Hydrogène bleu	À partir de gaz naturel par reformage du méthane à la vapeur (SMR) sans capture de carbone.	Émissions de carbone importantes.

renouvelable. Il peut être stocké et transporté facilement sous différentes formes (gaz, liquide, etc.) et est plus polyvalent et propre que les autres énergies, car il ne pollue presque pas. Cependant, son coût de production reste élevé, surtout comparé aux énergies fossiles, qui ont longtemps été exploitées à bas prix grâce à la nature.

1.3 Production d'hydrogène à partir de molécules d'eau: Water splitting

L'hydrogène est une source d'énergie propre et abondante qui attire de plus en plus l'attention pour répondre aux besoins énergétiques du futur. Une méthode de production particulièrement prometteuse est la décomposition de l'eau (ou "water splitting"), un procédé qui sépare les molécules d'eau (H₂O) en leurs précieux constituants : l'hydrogène (H₂) et l'oxygène (O₂). La réaction chimique équilibrée est la suivante :



L'énergie nécessaire pour rompre les liaisons H-O-H peut être fournie par différentes sources : électrique (courant), thermique (chaleur) ou lumineuse (rayonnement électromagnétique). Selon la source d'énergie

utilisée, le procédé est appelé électrolyse, thermolyse ou photolyse.

1.3.1 Électrolyse

Ce processus consiste à utiliser un courant électrique pour décomposer les molécules d'eau en leurs éléments constitutifs : l'hydrogène et l'oxygène, selon la réaction de l'équation 1.1.

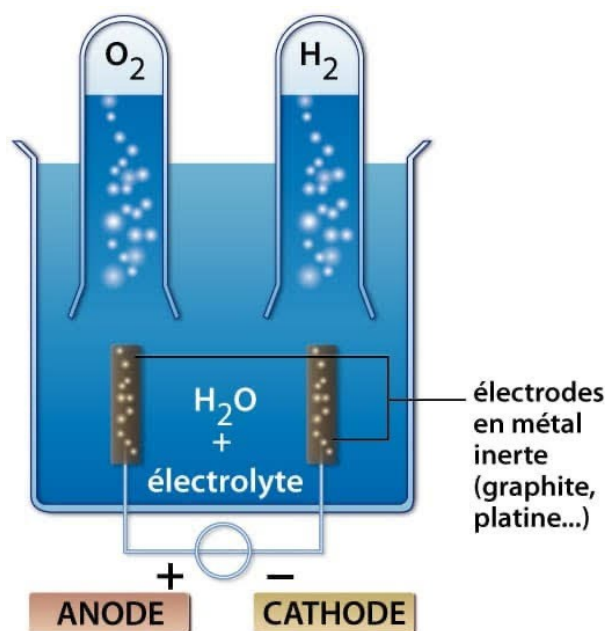
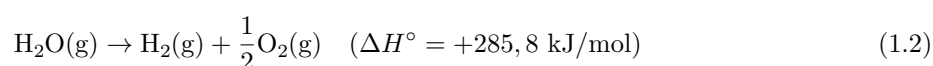


Figure 1.1: Schéma de l'électrolyse de l'eau [4].

Bien que l'électrolyse soit la technique la plus efficace pour obtenir de l'hydrogène pur, son caractère fortement endothermique représente un inconvénient majeur. Cela signifie que le système doit absorber une quantité significative d'énergie sous forme de chaleur pour que la réaction s'achève. Cette forte demande énergétique constitue la principale limitation de l'électrolyse à grande échelle. L'efficacité globale de la production d'hydrogène dépend donc fortement de la source d'énergie utilisée pour alimenter l'électrolyseur. Si cette énergie provient de sources fossiles, les bénéfices environnementaux de l'hydrogène en tant que vecteur énergétique propre sont considérablement réduits.

1.3.2 Thermolyse

La thermolyse de l'eau est un procédé de production d'hydrogène par décomposition thermique directe de la molécule d'eau (H₂O) à très haute température (typiquement > 2500 °C) [5]. À ces températures extrêmes, l'énergie thermique fournie permet de rompre les liaisons H-O, conduisant à la dissociation de l'eau selon la réaction endothermique :



Cette réaction est fortement endothermique, exigeant un apport énergétique important de l'ordre de 285.8 kJ/mol [6]. Si l'un de ses atouts majeurs est de ne nécessiter ni catalyseur chimique ni électrolyte, ce qui simplifie théoriquement le processus, ses conditions de mise en œuvre la rendent cependant peu adaptée à l'échelle industrielle pour l'instant. Après la production des deux gaz, il est nécessaire de les séparer. Cela se fait à l'aide de différentes techniques telles que la réfrigération extrême qui liquéfie d'abord l'oxygène [5], l'utilisation de membranes spéciales permettant uniquement le passage de l'hydrogène, ou par des

matériaux absorbant un des gaz pour séparer l'autre [5]. Quant à la source de chaleur requise, elle peut provenir de l'énergie solaire concentrée, où des miroirs sont utilisés pour focaliser les rayons du soleil [7], des réacteurs nucléaires à haute température, ou dans certains cas des fours électriques ou une flamme directe, bien que cette dernière soit moins favorable d'un point de vue environnemental. L'importance de ce procédé réside dans la production d'hydrogène comme combustible propre pour l'avenir, à condition que des sources d'énergie propres soient utilisées pour générer la chaleur nécessaire.

1.3.3 Photolyse

La photolyse de l'eau (photolysis) est un mécanisme qui décompose la molécule d'eau (H_2O) en hydrogène (H_2) et oxygène (O_2) sous l'effet de la lumière solaire, en s'appuyant sur un catalyseur semi-conducteur tel que le dioxyde de titane (TiO_2) [8]. Sous l'effet de la lumière solaire, le catalyseur absorbe des photons, excitant les électrons vers un niveau d'énergie plus élevé et générant ainsi des trous chargés positivement. Ces porteurs de charge (électrons et trous) réagissent ensuite avec l'eau : les électrons réduisent les ions hydrogène (H^+) en gaz hydrogène (H_2), tandis que les trous oxydent les molécules d'eau, libérant de l'oxygène (O_2) et des protons (H^+) [9]. La réaction globale transforme deux molécules d'eau en deux molécules d'hydrogène et une molécule d'oxygène. Cette méthode est prometteuse pour produire de l'hydrogène propre en utilisant directement l'énergie solaire, mais elle fait face à des défis techniques, comme la réduction des pertes d'électrons et de trous, afin d'assurer une efficacité élevée.

1.4 Les matériaux 2D

Les matériaux bidimensionnels (2D) constituent une classe de matériaux dont l'épaisseur est limitée à une ou quelques couches atomiques, tandis que leurs deux autres dimensions s'étendent sur des échelles macroscopiques. Contrairement aux matériaux massifs (3D), ces structures ultrafines présentent des propriétés physiques et chimiques remarquablement différentes de leurs homologues en vrac. Cette particularité est due à des effets quantiques de confinement qui modifient radicalement leur comportement électronique, optique, thermique et mécanique. Le graphène, une simple monocouche d'atomes de carbone, est l'exemple le plus emblématique de cette catégorie, mais la famille des matériaux 2D s'est considérablement élargie pour inclure des dichalcogénures de métaux de transition (par exemple, MoS_2), le phosphore noir et le nitrure de bore hexagonal (h-BN) se sont imposés comme des candidats prometteurs, chacun offrant des avantages spécifiques pour des applications en nanoélectronique, en optoélectronique ou dans les dispositifs mécaniques flexibles. La figure 1.2 illustre une représentation schématique en coupe transversale des familles de Graphene, PB, III-VI et TMD (MX_2).

L'étude de ces matériaux atomiquement minces constitue désormais un champ de recherche interdisciplinaire en pleine expansion, où l'ingénierie des propriétés physico-chimiques ouvre la voie à des innovations technologiques majeures.

1.4.1 Le graphène

Le graphite est un minéral naturel de carbone pur, caractérisé par une structure lamellaire constituée de multiples feuillets atomiques superposés, comme le montre la Figure 1.3. Chaque feuillet individuel, appelé graphène, correspond à une monocouche bidimensionnelle d'atomes de carbone organisés selon un motif hexagonal régulier, évoquant la géométrie d'un nid d'abeilles. Cette configuration confère au graphène des propriétés mécaniques et électroniques exceptionnelles. L'épaisseur d'une couche de graphène est extrêmement fine, avoisinant 0.3 nanomètre (nm) [11], ce qui en fait l'un des matériaux les plus minces connus.

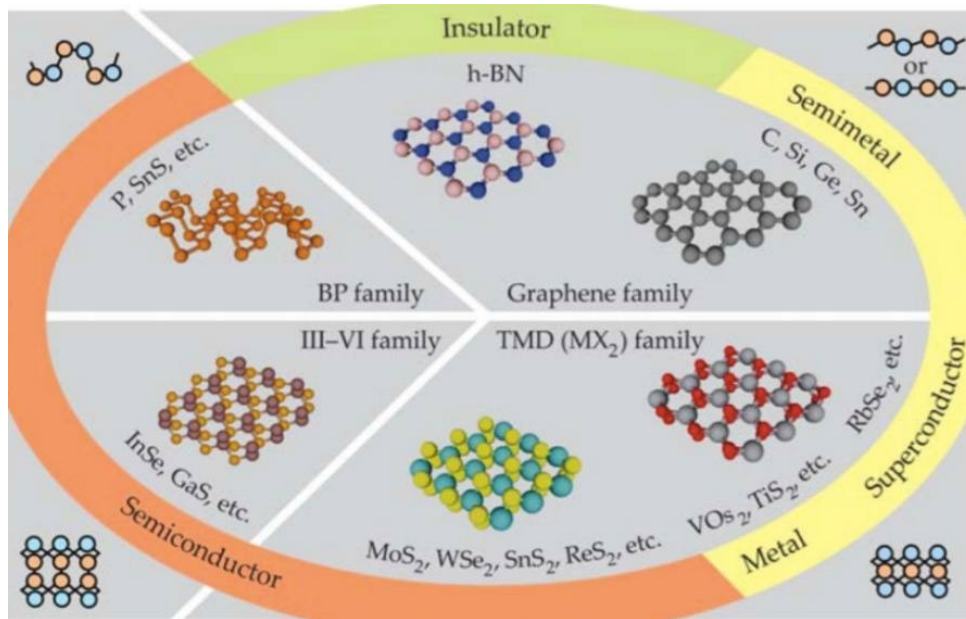


Figure 1.2: Figure regroupant les matériaux bidimensionnels isolés à l'échelle monocouche [10].

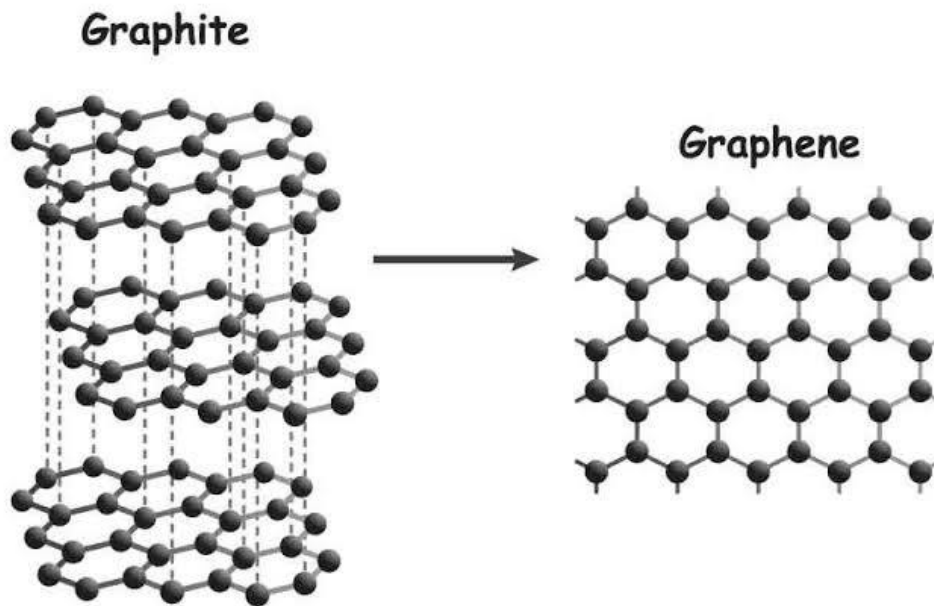


Figure 1.3: La structure cristalline en couches du graphite, constituée de feuillets de graphène empilés de manière ordonnée.

La distance entre les couches de graphène est d'environ $3.46 \text{ \AA}$ ce qui indique que les liaisons inter-couches sont faibles et régies par les forces de van der Waals. Ces liaisons fragiles facilitent la séparation mécanique des couches pour obtenir du graphène monocouche [11]. Le graphène possède des propriétés exceptionnelles qui en font un matériau très étudié, dont les plus remarquables sont :

- **Conductivité électrique et thermique ultra-élevée**, idéale pour l'électronique et la dissipation thermique [12].

- Les **bords et les défauts de structure** dans les DMT 2D sont souvent les sites les plus actifs pour la catalyse. Par exemple, les bords des feuillets de MoS_2 sont connus pour être très actifs pour la réaction de dégagement d'hydrogène (HER).

1.5 Méthodes de fabrication des matériaux bidimensionnels

Les matériaux bidimensionnels (2D), comme le graphène, le phosphorène, le silicène, ou encore le MoS_2 , sont constitués de couches atomiques uniques ou de quelques couches d'épaisseur. Leur fabrication peut se faire par deux approches principales: top-down (découpage de matériaux massifs) et bottom-up (croissance couche par couche à partir d'atomes ou molécules). Voici les principales méthodes utilisées:

1.5.1 Exfoliation mécanique par ruban adhésif (scotch tape method (STM))

La découverte révolutionnaire du graphène en 2004 par Andre Geim et Konstantin Novoselov a été réalisée grâce à une technique d'une simplicité déconcertante : l'exfoliation mécanique, communément appelée méthode du "ruban adhésif" [11]. Ce procédé ingénieux consiste à appliquer un ruban adhésif standard sur un bloc de graphite, puis à le décoller à plusieurs reprises. À chaque itération, des couches atomiques de carbone se détachent progressivement jusqu'à l'obtention d'une monocouche parfaite - le graphène - ou de quelques couches seulement. Cette approche, initialement développée pour le graphène, s'est rapidement imposée comme une méthode universelle pour produire divers cristaux bidimensionnels (2D) comme le nitrure de bore hexagonal ou les dichalcogénures de métaux de transition [14, 15]. Son principal atout réside dans la qualité exceptionnelle des échantillons obtenus: les couches produites sont exemptes de défauts cristallins et de contaminants chimiques, contrairement à celles obtenues par des méthodes de synthèse chimique.

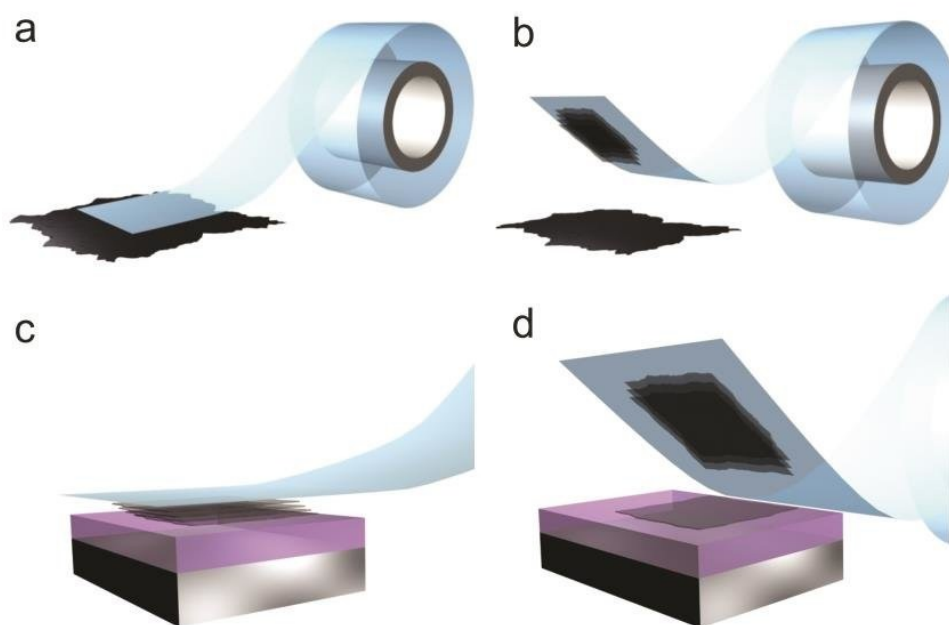


Figure 1.5: Processus d'exfoliation mécanique étape par étape.

Cette technique pionnière, à l'origine de la découverte du graphène, s'effectue par les étapes suivantes :

1. Un ruban adhésif est pressé sur la surface du graphite pyrolytique hautement orienté (HOPG : Graphite pyrolytique hautement orienté), ce qui fait adhérer les couches supérieures au ruban.

2. Le ruban, contenant désormais des cristaux du matériau stratifié, est ensuite pressé sur un substrat sélectionné.
3. Lorsque le ruban est décollé, la couche inférieure du matériau reste sur le substrat.

1.5.2 Exfoliation en Phase Liquide (Liquid Phase Exfoliation, LPE)

L'exfoliation en phase liquide est une méthode couramment employée pour la production de matériaux bidimensionnels (2D), tels que le graphène, le disulfure de molybdène (MoS_2) et divers dichalcogénures de métaux de transition [16]. Cette technique consiste à exfolier des cristaux massifs en couches pour obtenir des feuillets atomiquement minces, généralement mono- ou bicouches. Le procédé débute par la dispersion des cristaux dans un solvant approprié, dont la sélection est cruciale pour optimiser la stabilité colloïdale des nanosheets obtenues. Ensuite, une source d'énergie mécanique, telle que l'ultrasonication ou le cisaillement liquide, est appliquée pour briser les forces intercouches de Van der Waals qui maintiennent les couches assemblées dans le matériau massif. Cette étape permet de séparer les couches individuelles et de former une suspension stable de nanosheets 2D dispersées dans le solvant [17, 18]. L'un des principaux avantages de la LPE est sa **scalabilité**, permettant une production à grande échelle sans recourir à des équipements sophistiqués ou à des conditions expérimentales extrêmes. De plus, cette méthode est **économique** par rapport à d'autres techniques comme l'exfoliation mécanique par ruban adhésif ou la croissance par dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Enfin, la LPE offre une **compatibilité** avec de nombreuses applications industrielles, notamment dans le domaine de l'électronique imprimée (encres conductrices, transistors flexibles), des dispositifs de stockage d'énergie (électrodes de batteries, super condensateurs) et des matériaux composites renforcés (polymères chargés de nanosheets pour améliorer les propriétés mécaniques ou thermiques).

Cette polyvalence, combinée à sa simplicité de mise en œuvre, fait de la LPE une approche privilégiée pour la synthèse de nanomatériaux 2D à des fins de recherche et d'industrialisation [16].

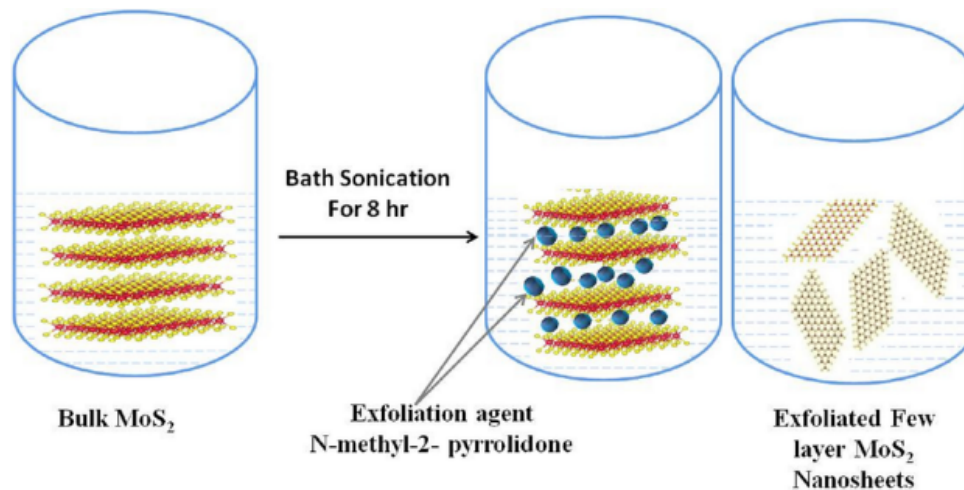


Figure 1.6: Une illustration schématique du processus d'exfoliation en phase liquide [19].

1.5.3 Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) est une méthode largement utilisée pour synthétiser des matériaux 2D de haute qualité, comme le graphène et les dichalcogénures de métaux de transition (TMDs) [20]. Le procédé repose sur la réaction chimique de précurseurs gazeux sur un substrat chauffé, où se dépose progressivement le matériau en couches minces. Par exemple, le méthane (CH_4) est souvent

utilisé pour le graphène, tandis que des composés métalliques et des sources de chalcogènes servent pour les TMDs comme le MoS₂. Les précurseurs sont transportés dans une chambre à haute température par des gaz inertes (argon, hydrogène), où ils se décomposent et réagissent à la surface du substrat. Les paramètres comme la température, la pression ou le débit de gaz permettent de contrôler l'épaisseur et la qualité du film formé. Bien que le procédé soit complexe et coûteux, le CVD reste une technique de référence pour obtenir des films uniformes et sans défaut, essentiels dans les domaines de l'électronique, de l'optoélectronique et de la catalyse [21]. Après avoir étudié les caractéristiques des matériaux bidimensionnels et leurs familles, il est désormais essentiel de comprendre leurs applications pratiques, particulièrement dans le domaine de la production d'hydrogène. La décomposition de l'eau représente une méthode prometteuse pour obtenir de l'hydrogène propre, mais elle nécessite des catalyseurs efficaces pour optimiser les performances. C'est là que réside l'intérêt des matériaux bidimensionnels : leur épaisseur atomique, leur grande surface active et leurs propriétés électroniques uniques les rendent particulièrement adaptés pour catalyser les réactions de dissociation de l'eau [22].

1.6 Le rôle des matériaux bidimensionnels (2D) en électrocatalyse

Les matériaux bidimensionnels (2D) comptent parmi les catalyseurs les plus prometteurs pour l'électrolyse de l'eau, en raison de leurs propriétés structurales et électroniques uniques. Le processus de catalyse se déroule dans une cellule électrochimique équipée de deux électrodes, dont une ou les deux sont recouvertes d'une couche de matériau 2D [22]. Lorsqu'un potentiel externe est appliqué, les réactions d'électrolyse débutent : à la cathode (électrode négative), le matériau 2D facilite la réduction des protons pour former de l'hydrogène (HER), tandis qu'à l'anode (électrode positive), il favorise l'oxydation des molécules d'eau pour libérer de l'oxygène (OER) [23]. Ce qui distingue ces matériaux, c'est leur abondance en sites actifs, particulièrement au niveau de leurs bords atomiques, ainsi que leur excellente capacité de transfert d'électrons. Par ailleurs, la fonction de travail (**Work Function**) joue un rôle clé dans la régulation de l'efficacité de ces réactions. Elle permet un ajustement précis des niveaux d'énergie requis pour le transfert de charges, améliorant ainsi les performances globales du processus et réduisant la consommation d'énergie [24].

1.7 Le rôle des matériaux bidimensionnels (2D) dans la photocatalyse

La **dissociation photochimique** ou la **photocatalyse** de l'eau est un processus inspiré de la photosynthèse naturelle, où les photons solaires excitent les électrons de la bande de valence à la bande de conduction d'un semi-conducteur photocatalytique, générant des paires électron-trou. Ces charges servent ensuite à réduire les ions hydrogène (produisant H₂) et à oxyder l'eau (libérant O₂). Pour une efficacité optimale, le photocatalyseur doit posséder une bande interdite d'au moins 1.23 eV [25], un alignement adéquat des bandes par rapport aux potentiels redox de l'eau, et une capacité à séparer et transporter rapidement les charges vers la surface avant leur recombinaison (en picosecondes à microsecondes), tandis que les réactions de surface prennent des microsecondes à secondes. Les défis majeurs incluent une absorption solaire limitée et la recombinaison des charges, réduisant le rendement quantique. Les **matériaux 2D** (comme le graphène, les dichalcogénures de métaux transitionnels ou les MXenes) offrent des solutions prometteuses : une surface active étendue, des trajets de transfert de charges courts, et des bandes interdites ajustables (1–3 eV) pour une absorption lumineuse optimisée [26]. De plus, leur intégration dans des hétérostructures ou matériaux Janus permet une séparation spatiale améliorée des charges, augmentant ainsi la stabilité et l'efficacité photocatalytique [27].

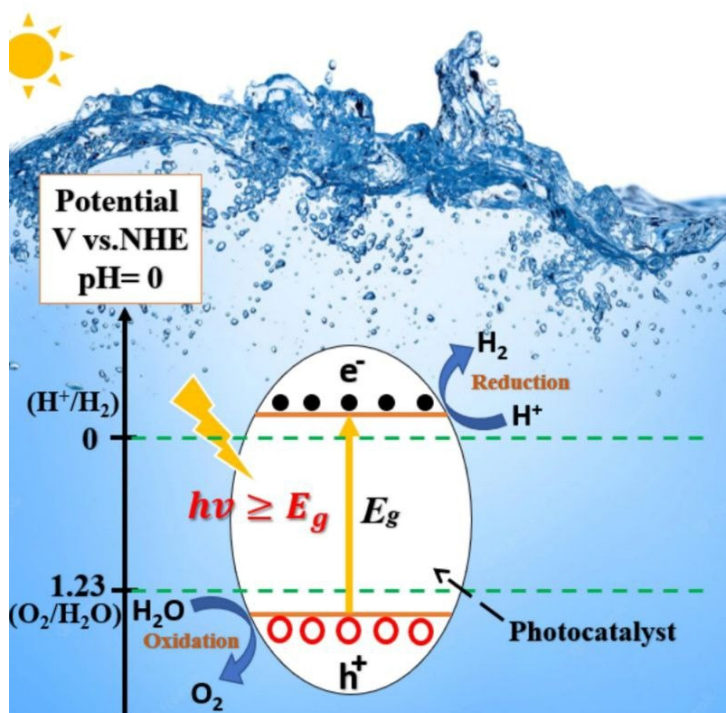


Figure 1.7: Schéma illustrant l'alignement des bandes d'un photocatalyseur semi-conducteur, montrant les positions de la bande de conduction (BC) et de la bande de valence (BV) par rapport aux potentiels redox de la dissociation de l'eau ou d'autres réactions photocatalytiques [28, 29].

1.8 Les facteurs déterminants de l'efficacité des matériaux 2D comme catalyseurs

L'efficacité des matériaux bidimensionnels dans les réactions de dissociation de l'eau – que ce soit en électrocatalyse ou en photocatalyse – dépend d'un ensemble de propriétés intrinsèques qui contrôlent leur capacité à faciliter les réactions de surface et le transfert de charges [30]. Les principaux facteurs peuvent être résumés comme suit :

1.8.1 Structure électronique et bande interdite (Band Gap)

La **bande interdite** joue un rôle central dans la capacité d'un matériau à absorber la lumière et à générer des paires électron-trou. Les bandes interdites situées entre **1.5 et 3 eV** sont idéales pour l'absorption de la lumière visible. De plus, les positions des bandes de valence et de conduction doivent être alignées avec les potentiels d'oxydoréduction des demi-réactions (OER et HER) pour faciliter les réactions [31].

1.8.2 Sites actifs (Active Sites)

Les **sites actifs** représentent des points à la surface des matériaux bidimensionnels où les réactions sont catalysées. Ils incluent généralement les bords atomiques, les défauts structuraux, les atomes dopants et les groupes fonctionnels de surface. Ces sites sont responsables de l'adsorption des intermédiaires réactionnels et de la catalyse de la formation ou de la rupture des liaisons chimiques. Les bords et les défauts, en particulier, présentent une activité élevée en raison de la présence d'atomes électroniquement non saturés. L'équilibre de l'énergie de liaison avec les réactifs est essentiel pour atteindre une efficacité optimale. Ainsi, l'optimisation du nombre et de la distribution de ces sites par dopage ou contrôle des défauts constitue

une stratégie clé pour améliorer les performances catalytiques des matériaux bidimensionnels [32].

1.8.3 Conductivité électronique

La **conductivité électronique** représente la capacité d'un matériau à transporter des électrons à travers sa structure. Dans les réactions de dissociation de l'eau, les électrons doivent se déplacer rapidement et efficacement entre les sites actifs et la source ou le récepteur de charges. Une conductivité élevée contribue à réduire la résistance au transfert de charges, améliorant ainsi la vitesse et l'efficacité de la réaction. Les matériaux bidimensionnels à faible conductivité souffrent d'une accumulation de charges et d'une perte d'énergie, limitant ainsi leurs performances catalytiques. La conductivité peut être améliorée par dopage, ingénierie des défauts ou la fabrication de structures hétérogènes [32].

1.8.4 La fonction de travail

La **fonction de travail (Work Function)** joue un rôle central dans la compréhension et l'optimisation des performances des matériaux bidimensionnels (2D) en tant que catalyseurs dans le processus d'électrolyse de l'eau. La fonction de travail Φ est définie comme la quantité d'énergie nécessaire pour extraire un électron de la surface d'un matériau solide (généralement un métal ou un semi-conducteur) vers le vide environnant, c'est-à-dire pour le faire passer du niveau de Fermi à l'extérieur du matériau sans qu'il n'acquière une énergie cinétique supplémentaire [25].

$$\Phi = E_{vide} - E_{Fermi}$$

où :

- Φ : fonction de travail (eV)
- E_{vide} : niveau d'énergie du vide (énergie nécessaire pour qu'un électron atteigne le vide)
- E_{Fermi} : niveau de Fermi (plus haut niveau d'énergie occupé à 0 K)

Dans les matériaux semi-conducteurs (comme de nombreux matériaux bidimensionnels), les niveaux d'énergie sont répartis entre la bande de valence (Valence Band) et la bande de conduction (Conduction Band). La position de ces bandes par rapport à l'énergie du vide joue un rôle crucial dans les réactions HER (dégagement d'hydrogène) et OER (dégagement d'oxygène). Pour qu'un matériau soit un catalyseur efficace, la bande de conduction doit être située au-dessus du potentiel de réduction de H^+ (environ -4,44 eV par rapport à SHE), et la bande de valence doit être située en dessous du potentiel d'oxydation de l'eau en O_2 (environ -5,67 eV par rapport à SHE) [26, 27].

D'un autre côté, l'interaction d'un matériau avec la molécule d'eau elle-même dépend de l'alignement entre sa fonction de travail (ou son niveau de Fermi) et les niveaux d'énergie moléculaires de l'eau, à savoir l'HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital, ≈ -6.5 eV) et le LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, ≈ -0.8 eV). Pour qu'un matériau puisse extraire des électrons de l'eau, son niveau de Fermi (E_F) ou sa bande de valence (VB) doit être plus bas que l'HOMO. En revanche, pour transférer des électrons vers la molécule d'eau, son niveau de Fermi (E_F) ou sa bande de conduction (CB) doit être plus haut que le LUMO. Ainsi, la fonction de travail constitue un critère décisif pour évaluer la capacité d'un matériau bidimensionnel à échanger des charges avec les molécules d'eau, ce qui détermine son efficacité dans les réactions de catalyse électrochimique [33].

Bibliography

- [1] Andreas Züttel. Materials for hydrogen storage. *Materials today*, 6(9):24–33, 2003.
- [2] Cristina Iuliana Petrache Stan. *Phases et nouveaux composés à base de magnésium pour le stockage de l’hydrogène*. PhD thesis, Université de Bordeaux; Universitatea Politehnica Bucuresti, 2008.
- [3] DR Lide. Crc handbook of chemistry and physics 85th ed crc press. *Boca Raton*, pages 8–141, 2004.
- [4] S Shiva Kumar and VJMSfET Himabindu. Hydrogen production by pem water electrolysis—a review. *Materials Science for Energy Technologies*, 2(3):442–454, 2019.
- [5] L. E. Brecher, C. K. Wu, and C. Perkins. Hydrogen production by thermochemical water decomposition. Technical report, Brookhaven National Laboratory, 1977.
- [6] Aldo Steinfeld. Solar thermochemical production of hydrogen—a review. *Solar energy*, 78(5):603–615, 2005.
- [7] C. W. Forsberg. The hydrogen economy is coming. *Nuclear News*, 48(11):25–34, 2005.
- [8] A. Fujishima and K. Honda. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, 238:37–38, 1972.
- [9] Akihiko Kudo and Yugo Miseki. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. *Chemical Society Reviews*, 38(1):253–278, 2009.
- [10] Pulickel Ajayan, Philip Kim, and Kaustav Banerjee. Two-dimensional van der waals materials. *Physics Today*, 69(9):38–44, 2016.
- [11] Kostya S Novoselov, Andre K Geim, Sergei V Morozov, De-eng Jiang, Yanshui Zhang, Sergey V Dubonos, Irina V Grigorieva, and Alexandr A Firsov. Electric field effect in atomically thin carbon films. *science*, 306(5696):666–669, 2004.
- [12] Konstantin S Novoselov, Luca Colombo, PR Gellert, MG Schwab, KAJN Kim, et al. A roadmap for graphene. *nature*, 490(7419):192–200, 2012.
- [13] Agnieszka Kuc. Low-dimensional transition-metal dichalcogenides. 2014.
- [14] Changgu Lee, Hugen Yan, Louis E Brus, Tony F Heinz, James Hone, and Sunmin Ryu. Anomalous lattice vibrations of single-and few-layer mos2. *ACS nano*, 4(5):2695–2700, 2010.
- [15] Simone Bertolazzi, Jacopo Brivio, and Andras Kis. Stretching and breaking of ultrathin mos2. *ACS nano*, 5(12):9703–9709, 2011.
- [16] Jonathan N Coleman, Mustafa Lotya, Arlene O’Neill, Shane D Bergin, Paul J King, Umar Khan, Karen Young, Alexandre Gaucher, Sukanta De, Ronan J Smith, et al. Two-dimensional nanosheets produced by liquid exfoliation of layered materials. *Science*, 331(6017):568–571, 2011.

- [17] Yenny Hernandez, Valeria Nicolosi, Mustafa Lotya, Fiona M Blighe, Zhenyu Sun, Sukanta De, Ignatius T McGovern, Brendan Holland, Michele Byrne, Yurii K Gun'Ko, et al. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. *Nature nanotechnology*, 3(9):563–568, 2008.
- [18] Chunyi Zhi, Yoshio Bando, Chengchun Tang, Hiroaki Kuwahara, and Dimitri Golberg. Large-scale fabrication of boron nitride nanosheets and their utilization in polymeric composites with improved thermal and mechanical properties. *Advanced materials*, 21(28):2889–2893, 2009.
- [19] Sanjay A. Bhakhar, Mohit Tannarana, Pratik M. Pataniya, Nashreen F. Patel, Badal Chauhan, and G. K. Solanki. Flexible paper-based piezo-resistive sensor functionalized by mos2 nanosheets. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 34(11):994, Apr 2023.
- [20] Yumeng Shi, Henan Li, and Lain-Jong Li. Recent advances in controlled synthesis of two-dimensional transition metal dichalcogenides via vapour deposition techniques. *Chemical Society Reviews*, 44(9):2744–2756, 2015.
- [21] Soon-Yong Kwon, Cristian V Ciobanu, Vania Petrova, Vivek B Shenoy, Javier Bareno, Vincent Gambin, Ivan Petrov, and Suneel Kodambaka. Growth of semiconducting graphene on palladium. *Nano letters*, 9(12):3985–3990, 2009.
- [22] Katherine Villa, José Ramón Galán-Mascarós, Núria López, and Emilio Palomares. Photocatalytic water splitting: advantages and challenges. *Sustainable Energy & Fuels*, 5(18):4560–4569, 2021.
- [23] José G Ruiz-Montoya, Lady V Quispe-Garrido, JC Calderón Gómez, Angélica M Baena-Moncada, and Josué M Gonçalves. Recent progress in and prospects for supercapacitor materials based on metal oxide or hydroxide/biomass-derived carbon composites. *Sustainable Energy & Fuels*, 5(21):5332–5365, 2021.
- [24] Frank E Osterloh. Inorganic materials as catalysts for photochemical splitting of water. *Chemistry of Materials*, 20(1):35–54, 2008.
- [25] Charles Kittel and Paul McEuen. *Introduction to solid state physics*. John Wiley & Sons, 2018.
- [26] AK Haghi. Technological advancement in clean energy production: constraints and solutions for energy and electricity. *Cancer Therapy*, 28(2):237–259, 2011.
- [27] J Li, Carlos A Triana, W Wan, DP Adiyeri Saseendran, Y Zhao, S Esmail Balaghi, S Heidari, and GR Patzke. Molecular and heterogeneous water oxidation catalysts: recent progress and joint perspectives. *Chemical Society Reviews*, 50(4):2444–2485, 2021.
- [28] Samira Siahrostami, Charlie Tsai, Mohammadreza Karamad, Ralph Koitz, Max García-Melchor, Michal Bajdich, Aleksandra Vojvodic, Frank Abild-Pedersen, Jens K Nørskov, and Felix Studt. Two-dimensional materials as catalysts for energy conversion. *Catalysis Letters*, 146:1917–1921, 2016.
- [29] Khawla Chaoui, Warda Elaggoune, and Kamel Zanat. Understanding the potential of 2d janus gesnx 2 and its quaternary derivatives xge-sny ($x, y = p, as, x \ y$) for photocatalytic overall water splitting. *International Journal of Hydrogen Energy*, 91:1221–1231, 2024.
- [30] Khawla Chaoui, Kamel Zanat, Warda Elaggoune, Luc Henrard, and Mohamed Achehboune. Theoretical insights into z-scheme bas/gec van der waals heterostructure for high-efficiency solar cell. *RSC Adv.*, 14:39625–39635, 2024.

-
- [31] Jalal Azadmanjiri, Vijay K Srivastava, Parshant Kumar, James Wang, and Aimin Yu. Graphene-supported 2d transition metal oxide heterostructures. *Journal of Materials Chemistry A*, 6(28):13509–13537, 2018.
- [32] Manish Chhowalla, Hyeon Suk Shin, Goki Eda, Lain-Jong Li, Kian Ping Loh, and Hua Zhang. The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets. *Nature chemistry*, 5(4):263–275, 2013.
- [33] Samira Siahrostami, Charlie Tsai, Mohammadreza Karamad, Ralph Koitz, Max García-Melchor, Michal Bajdich, Aleksandra Vojvodic, Frank Abild-Pedersen, Jens K Nørskov, and Felix Studt. Two-dimensional materials as catalysts for energy conversion. *Catalysis Letters*, 146:1917–1921, 2016.

Chapter 2

Théorie de la fonctionnelle de la densité

2.1 Introduction

Pour comprendre et utiliser les propriétés physiques d'un système où des électrons et des noyaux interagissent, il est important de se baser sur des concepts qui simplifient et expliquent clairement les phénomènes physiques concernés. Parmi les différentes approches, il existe la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Ce chapitre retrace le développement de cette théorie et détaille l'approche de Kohn-Sham, ainsi que des approximations utilisées pour l'échange et la corrélation.

2.2 L'équation de Schrödinger à plusieurs corps

L'équation de Schrödinger[1] pour plusieurs particules est un outil essentiel en mécanique quantique. Elle permet de décrire des systèmes complexes avec plusieurs particules, comme les électrons et les noyaux dans les atomes ou les molécules. Considérons un système composé par M noyaux de masse M_n , de charge $+Z_n e$ aux positions $\vec{R}_J$ et N électrons de masses m_e de charge $-e$ aux positions $\vec{r}_i$. L'équation de Schrödinger stationnaire (indépendante du temps) est donnée par :

$$\hat{H}\psi(\{\vec{R}_J\}, \{\vec{r}_i\}) = E\psi(\{\vec{R}_J\}, \{\vec{r}_i\}) \quad (2.1)$$

Avec :

E : l'énergie propre du système.

$\psi(\{\vec{R}_J\}, \{\vec{r}_i\})$: est la fonction d'onde dépendant des coordonnées nucléaires et électroniques.

H : Hamiltonien du système. Généralement, l'Hamiltonien est donné par :

$$H = T_n + T_e + V_{ee} + V_{en} + V_{nn} \quad (2.2)$$

Avec: Énergie cinétique des M noyaux de masse M_n

$$T_n = \sum_{J=1}^M \left(-\frac{\hbar^2 \nabla_{\vec{R}_J}^2}{2M_n} \right) \quad (2.3)$$

Énergie cinétique des N électrons de masse m_e

$$T_e = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2 \nabla_{\vec{r}_i}^2}{2m_e} \right) \quad (2.4)$$

Énergie potentielle d'interaction électron-électron

$$V_{e,e} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.5)$$

Énergie potentielle d'interaction électron-noyau

$$V_{e,n} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{J=1}^M \frac{e^2 Z_J}{|\vec{r}_i - \vec{r}_J|} \quad (2.6)$$

Energie potentielle d'interaction noyaux-noyaux

$$V_{n,n} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{J=1}^M \sum_{I>J}^M \frac{e^2 Z_J Z_I}{|\vec{r}_I - \vec{r}_J|} \quad (2.7)$$

Malheureusement, résoudre l'équation de Schrödinger s'avère impossible, sauf pour quelques systèmes très simples, en raison du nombre élevé de particules impliquées. Pour un système composé de n atomes et de N électrons, le problème à traiter concerne $(n + N)$ particules en interaction électromagnétique. Dans ce cas, nous recourons à des approximations. Dans la suite de ce chapitre, nous allons explorer les principales approches qui ont permis la formulation et la mise en pratique de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Ces approches incluent : la première approximation de Born-Oppenheimer, la deuxième approximation de Hartree-Fock (ou le formalisme de la DFT), et la troisième approximation liée à la résolution des équations.

2.3 Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer (BOA), proposée en 1927, est une méthode clé pour simplifier les problèmes à plusieurs corps en physique. Elle part du principe que les noyaux atomiques, bien plus lourds que les électrons, bougent beaucoup plus lentement. On peut donc séparer leur mouvement de celui des électrons. Concrètement, on ignore le mouvement des noyaux dans un réseau cristallin rigide et périodique, ce qui permet de négliger leur énergie cinétique et de considérer l'énergie potentielle entre les noyaux comme constante (souvent nulle). Cela simplifie le problème et permet de définir un nouveau Hamiltonien pour décrire le système :

$$H = T_e + V_{ee} + V_{en} \quad (2.8)$$

La résolution analytique de l'équation de Schrödinger électronique demeure impossible pour les systèmes comportant de multiples électrons, tels que les molécules, les nanoparticules ou les solides. Pour tenter de résoudre cette équation, il est essentiel d'intégrer des approximations supplémentaires concernant l'Hamiltonien et la fonction d'onde.

2.4 Approximation de hartree-fock

En 1928 Hartree [2] a proposé une méthode simplifiée où chaque électron est décrit comme indépendant, se déplaçant dans un potentiel moyen créé par les noyaux et les autres électrons. Chaque électron possède

sa propre orbitale, et la fonction d'onde totale $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ du système s'écrit comme un produit de ces orbitales individuelles, supposées orthogonales entre elles:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \Psi_1(\vec{r}_1) \cdot \Psi_2(\vec{r}_2) \cdot \Psi_N(\vec{r}_N) \quad (2.9)$$

Dans l'approche de Hartree[3] l'hamiltonien s'écrit comme la somme d'hamiltonien mono-électronique h_i :

$$H_e = \sum_{i=1}^N h_i \quad (2.10)$$

Ce modèle suppose des électrons libres et non corrélés, mais la fonction d'onde de Hartree est physiquement incorrecte car elle ne respecte pas l'antisymétrie imposée aux fermions comme les électrons et viole le principe d'exclusion de Pauli, interdisant à deux électrons d'occuper le même état quantique. Par conséquent, cette approche ignore des propriétés quantiques fondamentales du comportement électronique.

En 1930, Fock [4] a révélé que la méthode de Hartree ne respecte pas le principe d'antisymétrie des fonctions d'onde, En effet, selon le principe d'exclusion de Pauli, deux électrons ne peuvent pas occuper le même état quantique, c'est-à-dire que l'échange de deux électrons dans la fonction d'onde doit entraîner l'apparition d'un signe négatif :

$$\psi(r_1, r_2) = -\psi(r_2, r_1) \quad (2.11)$$

Hartree et Fock ont utilisé un déterminant de Slater - une formule mathématique combinant les fonctions d'onde individuelles des électrons - pour garantir automatiquement le respect du principe de Pauli, On écrit le déterminant de Slater [5] comme:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \Psi_1(r_1) & \dots & \Psi_1(r_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_N(r_1) & \dots & \Psi_N(r_N) \end{bmatrix} \quad (2.12)$$

Avec : $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ La constante de normalisation. Cette approximation permet d'obtenir une description satisfaisante des systèmes atomiques et moléculaires, et elle est couramment utilisée en chimie quantique. Cependant, elle s'avère inadaptée pour l'étude des solides, car elle ne prend pas en compte les effets de corrélation électronique, ce qui en altère la précision.

2.5 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a été élaborée en 1964 par Hohenberg-Kohn[6] et Kohn-Sham [7]. Cette approche permet de décrire les propriétés de l'état fondamental d'un système de particules en interaction à l'aide de la densité électronique, utilisée comme variable centrale. Contrairement aux méthodes traditionnelles basées sur la fonction d'onde, la DFT simplifie le problème quantique à N corps en le transformant en un problème à un corps, où la densité électronique (et éventuellement le spin) devient la grandeur fondamentale.

2.5.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Hohenberg et Kohn [6] ont énoncé deux théorèmes fondamentaux qui servent de base à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT):

Théorème 01:

L'énergie totale d'un système de particules s'exprime comme une fonctionnelle unique de la densité totale $\rho(r)$.

$$E = E[\rho(r)] \quad (2.13)$$

Théorème 02:

L'énergie totale $E[\rho(r)]$ du système est minimisée par rapport aux variations de $\rho(r)$ lorsque la densité correspond à celle de l'état fondamental.

$$E_0 = \min E[\rho(r)] \quad (2.14)$$

Ce principe énonce le fondement variationnel central de cette approche : l'énergie minimale $E[\rho(r)]$, obtenue par minimisation variationnelle, correspond exactement à l'énergie de l'état fondamental du système.

2.5.2 Les équations de Kohn- Sham

En 1965, Kohn et Sham ont développé une méthode ingénieuse [7], pour simplifier le problème quantique complexe des électrons en interaction dans un potentiel externe. Plutôt que de traiter directement ce système difficile, ils proposent de le remplacer par un système modèle où les électrons n'interagissent pas, mais sont soumis à un potentiel effectif soigneusement conçu. Le point clé est que ce système modèle reproduit exactement la même densité électronique $\rho(r)$ que le système réel original. la fonctionnelle de l'énergie peut être exprimée par l'expression suivante:

$$E[\rho] = F[\rho] + \int V_{\text{ext}}(r)\rho(r) d^3r \quad (2.15)$$

Kohn et Sham ont proposé de décomposer la fonctionnelle universelle $F[\rho]$ en :

$$F[\rho] = T[\rho] + E_H[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (2.16)$$

avec:

$T[\rho]$: l'énergie cinétique du gaz électronique sans interaction.

$E_H[\rho]$: la fonctionnelle de l'énergie de Hartree.

$$E_H[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (2.17)$$

$E_{xc}[\rho]$: la fonctionnelle de l'énergie d'échange et de corrélation.

Dans le cadre de l'approche de Kohn-Sham, l'équation de Schrödinger à résoudre de manière cohérente s'écrit sous la forme suivante:

$$\left(-\frac{\nabla^2}{2} + V_{\text{eff}} \right) \Phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \Phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.18)$$

ϵ_i : Les énergies de Kohn-Sham. Le potentiel effectif de Kohn-Sham est :

$$V_{\text{eff}}(f) = V_{\text{ext}} + V_H + V_{xc} \quad (2.19)$$

avec:

V_H :est le potentiel de Hartree des électrons.

V_{xc} :est le potentiel d'échange et de corrélation. La densité électronique du système est définie comme suit:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\Phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.20)$$

la DFT (théorie de la fonctionnelle de la densité) est une méthode exacte. Cependant, pour la rendre utilisable en pratique – notamment avec les équations de Kohn-Sham – des approximations sont nécessaires.

2.5.3 le principe de cycle auto-cohérent

Parmi celles-ci, certaines sont plus adaptées que d'autres selon le cas d'étude. Leur efficacité dépend des résultats obtenus, et le choix repose essentiellement sur le type de matériau étudié. Les approximations les plus répandues sont : LDA (approximation de la densité locale) et GGA (approximation du gradient généralisé).

2.5.4 le principe de cycle auto-cohérent

1. On choisit une densité électronique initiale $\rho_0(r)$.
2. On calcule le potentiel effectif $V_{\text{eff}}(r)$ à partir de la densité $\rho(r)$.
3. On résout les équations de Kohn-Sham.
4. On Calcule la nouvelle densité électronique $\rho_{\text{new}}(r)$.
5. On compare cette densité calculée avec la densité de départ.
6. On vérifie notre critère de convergence. si elle ne le vérifie pas , on retourne à l'étape 1, sinon en mixant la densité de sortie avec la densité d'entrée.
7. On répète ce cycle auto-cohérent jusqu'à convergence. Une fois atteint, on obtient la densité de l'état fondamental, utilisée ensuite pour calculer d'autres propriétés du système.

2.6 Potentiel d'échange et corrélation

Parmi celles-ci, certaines sont plus adaptées que d'autres selon le cas d'étude. Leur efficacité dépend des résultats obtenus, et le choix repose essentiellement sur le type de matériau étudié. Les approximations les plus répandues sont : LDA (approximation de la densité locale) et GGA (approximation du gradient généralisé).

2.6.1 Approximation de la densité locale (LDA)

En 1965, Kohn et Sham [8] ont proposé l'approximation de la densité locale (LDA), basée sur le modèle du gaz d'électrons uniforme. Elle constitue l'approche la plus simple pour exprimer l'énergie d'échange et de corrélation. Elle énonce que la densité électronique d'un gaz d'électrons inhomogène est localement identique à celle d'un gaz d'électrons uniforme. La fonctionnelle $E_{xc}[\rho]$ est écrite comme :

$$E_{xc}[\rho] = \int d^3r \rho(r) \epsilon_{xc}[\rho(r)] \quad (2.21)$$

Avec :

$$\epsilon_{xc}(\rho) = \epsilon_x(\rho) + \epsilon_c(\rho) \quad (2.22)$$

Où :

$\epsilon_x(\rho)$: L'énergie d'échange.

$\epsilon_c(\rho)$: L'énergie de corrélation.

Pour écrire un système avec des électrons non appariés, il est nécessaire de distinguer les électrons de même énergie mais de spins opposés dans la densité électronique. Cette approche, appelée approximation de la densité de spin locale (LSDA), rend le potentiel effectif dépendant du spin. Ainsi, l'énergie d'échange et de corrélation devient comme suit :

$$E_{xc}[\rho^\uparrow, \rho^\downarrow] = \int d^3r \rho(r) \epsilon_{xc}[\rho^\uparrow, \rho^\downarrow] \quad (2.23)$$

L'approximation de la densité locale (LDA) est une méthode simplifiée, mais elle a été très utile et a donné des résultats assez précis pour de nombreux calculs. Cependant, elle a des limites, surtout lorsqu'il s'agit de décrire des systèmes où les électrons interagissent fortement entre eux ou sur de longues distances.

2.6.2 Approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé (GGA) est une méthode utilisée en physique de la matière condensée et en chimie quantique pour calculer les propriétés électroniques des matériaux. Cette approximation a été développée pour améliorer la précision de la méthode LDA (ou méthodes non locales). Elle prend en compte l'hétérogénéité du gaz d'électrons en utilisant des fonctions d'échange-corrélation qui dépendent

non seulement de la densité électronique en chaque point, mais aussi de son gradient $\nabla\rho(r)$. L'énergie d'échange et de corrélation prend la forme :

$$E_{GGA}^{xc}[\rho^\uparrow, \rho^\downarrow] = \int d^3r f(\rho^\uparrow, \rho^\downarrow, \nabla\rho^\uparrow, \nabla\rho^\downarrow) \quad (2.24)$$

En intégrant le gradient de la densité électronique, la GGA offre une description plus précise des systèmes où la densité électronique varie rapidement, améliorant ainsi la précision des calculs des propriétés électroniques des matériaux.

2.7 Méthode des Pseudo-potentiel et ondes planes

Pour effectuer un calcul réaliste, il est essentiel de sélectionner une méthode de calcul appropriée. Ces méthodes se différencient principalement par deux critères : le choix de la base de fonctions utilisée pour représenter les fonctions d'onde et la modélisation du potentiel cristallin.

2.7.1 Les ondes planes

La méthode des ondes planes utilise une base mathématique simple, facilitant les calculs théoriques et analytiques. Les fonctions d'onde sont exprimées sous forme de séries de Fourier :

$$\phi_{n,k}(r) = \frac{1}{\Omega} \sum_G C_{n,k}(G) e^{i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} \quad (2.25)$$

En théorie, une base complète nécessiterait une infinité d'ondes planes. En pratique, on limite leur nombre en introduisant une énergie de coupure (E_{cut}), qui restreint les vecteurs d'onde $\vec{G}$ du réseau réciproque vérifiant :

$$\frac{1}{2} |\vec{k} + \vec{G}|^2 \leq \frac{\hbar^2}{m_e} E_{\text{cut}} \quad (2.26)$$

2.7.2 Le pseudo-potentiel

En 1934, Fermi a développé la méthode du pseudo-potentiel pour étudier les états électroniques des couches atomiques externes. L'année suivante, Hellmann a suggéré son application pour calculer les niveaux d'énergie des métaux alcalins.

L'idée principale de cette approche est de simplifier les calculs en ne considérant que les électrons de valence (ceux des couches externes), sans traiter explicitement les électrons du cœur (internes), qui ont peu d'influence sur les propriétés physiques. Ce principe repose sur l'approximation du cœur gelé, qui suppose que les électrons du cœur restent insensibles à leur environnement électronique.

En pratique, les fonctions d'onde $\psi(r)$ des électrons de valence sont remplacées par des pseudo-fonctions d'onde $\psi_{ps}(r)$. Ces pseudo-fonctions coïncident avec les fonctions d'onde originales $\psi_{ps}(r) = \psi(r)$ à l'extérieur d'une sphère de rayon r_c autour de l'atome. À l'intérieur de cette sphère, $\psi_{ps}(r)$ est modifiée pour éliminer les nœuds et les oscillations liés à l'orthogonalité des fonctions d'onde.

Cette méthode a été utilisée pour analyser les propriétés des matériaux (solides, liquides, cristaux) et certains phénomènes comme conductivité.

Bibliography

- [1] E. Schrödinger. An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules. *Phys. Rev.*, 28:1049–1070, Dec 1926.
- [2] Douglas R Hartree. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part i. theory and methods. In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, volume 24, pages 89–110. Cambridge university press, 1928.
- [3] Charlotte Froese Fischer. *Douglas Rayner Hartree: his life in science and computing*. World Scientific, 2003.
- [4] Vladimir Fock. selfconsistent field “mit austausch f"ur natrium. *Zeitschrift f"ur Physik*, 62:795–805, 1930.
- [5] Paul Adrien Maurice Dirac. Quantum mechanics of many-electron systems. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 123(792):714–733, 1929.
- [6] Pierre Hohenberg and Walter Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136(3B):B864, 1964.
- [7] W Khon and LJ Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev*, 140(4A):A1133–A1138, 1965.

Chapter 3

Résultats et Discussions

3.1 Introduction

Ce chapitre est dédié à l'étude des matériaux bidimensionnels (2D), avec un accent particulier sur les dichalcogénures de métaux de transition (DMT). Nous analyserons leurs propriétés structurales et électroniques intrinsèques, en prenant notamment les exemples du dioxyde de titane (TiO_2) et du disélénure de molybdène (MoSe_2). L'objectif est de comprendre comment l'alignement de leurs bandes d'énergie et leurs caractéristiques électroniques spécifiques influencent leur capacité à catalyser la décomposition globale de l'eau par voie photocatalytique. Ces facteurs sont en effet déterminants pour évaluer leur potentiel dans le développement de technologies énergétiques propres.

3.2 Détails de calcul

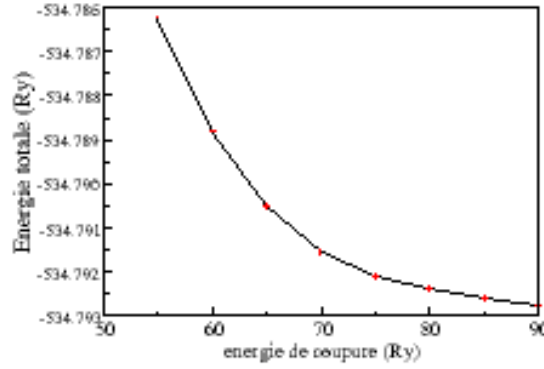
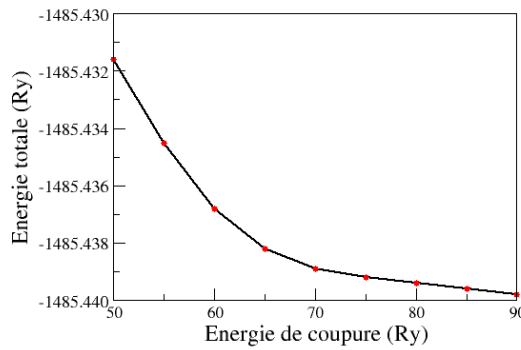
Les résultats de cette étude ont été obtenus à l'aide du code Quantum Espresso[1], implémentant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec des pseudo-potentiels. Nous avons spécifiquement utilisé la méthode des ondes augmentées projetées (PAW)[2] pour décrire les électrons de valence et leurs interactions avec les noyaux atomiques. Les effets d'échange-corrélation ont été traités par la fonctionnelle GGA-PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) [3], offrant une meilleure précision que l'approximation LDA (Local Density Approximation) pour les propriétés électroniques et structurales des matériaux étudiés [4].

3.2.1 Teste de convergence

Avant de commencer l'étude, il est nécessaire d'éliminer ou, au minimum, de contrôler les erreurs découlant de facteurs non physiques (erreurs numériques), tels que la taille de la base d'ondes planes utilisée pour décrire les fonctions d'onde électroniques, représentée par l'énergie de coupure (E_{cut}) (souvent appelée kinetic energy cutoff ou plane-wave cutoff), et le maillage des points k , c'est-à-dire l'échantillonnage de la zone de Brillouin dans l'espace réciproque, utilisé pour intégrer les fonctions d'onde et calculer les propriétés électroniques. Ces paramètres sont cruciaux dans les calculs DFT pour contrôler, d'une part, la précision des calculs et, d'autre part, le coût computationnel (mémoire, temps de calcul, etc.).

3.2.2 Étude de la convergence de l'énergie en fonction des E_{cut}

Afin d'étudier la convergence de l'énergie totale pour les deux matériaux TiO_2 et MoSe_2 , une méthode systématique a été employée pour optimiser les paramètres de calcul, à savoir le maillage de points k et


 Figure 3.1: Test de convergence de l'énergie en fonction des E_{cut} de TiO_2

 Figure 3.2: Test de convergence de l'énergie en fonction des E_{cut} de MoSe_2

l'énergie de coupe (E_{cut}). Pour ce faire, un maillage de points k fixe de $5 \times 5 \times 1$ a été initialement utilisé. Ensuite, l'énergie de coupe (E_{cut}) a été progressivement augmentée à partir de 50 Ry jusqu'à ce qu'une convergence de l'énergie totale inférieure à 3×10^{-3} Ry soit atteinte. Cette approche permet de s'assurer que les calculs sont suffisamment précis pour obtenir des résultats fiables. Pour chaque valeur de l'énergie de coupe (E_{cut}), l'énergie totale a été calculée de manière auto-cohérente en utilisant le code Quantum ESPRESSO. Les résultats de l'énergie totale ont ensuite été représentés graphiquement en fonction de l' E_{cut} afin d'analyser la convergence des calculs. Cette approche visait à s'assurer que les paramètres choisis garantissent des calculs précis et fiables.

On observe une décroissance rapide de l'énergie totale entre 50 et 70 Ry, suivie d'une stabilisation progressive. Cette tendance montre que l'augmentation de l'énergie de coupe (E_{cut}) améliore initialement la précision des calculs, mais que cet effet devient négligeable au-delà d'un certain seuil. La convergence est atteinte autour de 75-80 Ry, où l'énergie totale se stabilise, indiquant qu'une augmentation supplémentaire de E_{cut} n'apporte plus d'amélioration significative. Le choix optimal de E_{cut} correspond donc à la plage où les variations d'énergie deviennent inférieures à 1 mRy (75-80 Ry dans ce cas), offrant ainsi le meilleur compromis entre précision des résultats et coût computationnel. Cette valeur garantit des calculs fiables sans gaspillage de ressources de calcul.

3.2.3 Étude de la convergence de l'énergie en fonction des K-points

Après avoir fixé l'énergie de coupe (E_{cut}) à 75 Ry (valeur ayant démontré la convergence énergétique dans l'étude précédente), nous avons procédé à une variation progressive du maillage de K-points (par exemple : $3 \times 3 \times 1$, $5 \times 5 \times 1$, $7 \times 7 \times 1$ et $9 \times 9 \times 1$). Pour chaque configuration de K-points, nous avons effectué un calcul de l'énergie totale du système (que ce soit pour TiO_2 ou MoSe_2). Les résultats obtenus

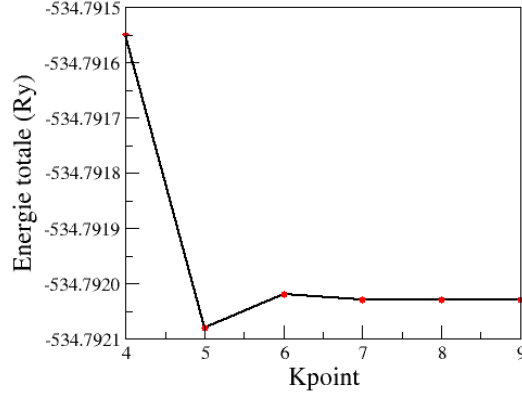


Figure 3.3: Test convergence de l'énergie en fonction des K-points TiO_2

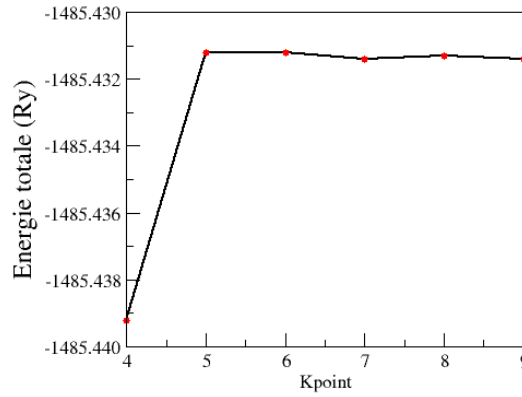


Figure 3.4: Test convergence de l'énergie en fonction des K-points de MoSe_2

ont ensuite été représentés sous forme d'une courbe illustrant l'évolution de l'énergie totale en fonction du nombre de K-points.

Les deux courbes 3.3 et 3.4 jointes représentent la convergence de l'énergie totale pour les matériaux TiO_2 et MoSe_2 en fonction du nombre de points k (échantillonnage de la maille k) utilisés dans les calculs DFT, avec une énergie de coupure fixe $E_{cut} = 75$ Ry. Pour la première courbe (TiO_2), on observe que l'énergie totale se stabilise approximativement à partir d'un maillage de k-points de $5 \times 5 \times 1$ ou plus, où aucune variation significative de l'énergie absolue n'est observée avec l'augmentation du nombre de points. Cela indique que le système a atteint une convergence numérique. Concernant la deuxième courbe (MoSe_2), un comportement similaire est constaté : une variation notable de l'énergie apparaît entre $4 \times 4 \times 1$ et $5 \times 5 \times 1$, puis les valeurs se stabilisent progressivement. Ceci montre qu'un maillage de $k = 6 \times 6 \times 1$ (ou plus) est suffisant pour obtenir des résultats précis et stables pour l'énergie totale, sans surconsommation inutile de ressources de calcul.

3.3 Propriétés Structurales des Matériaux TiO_2 et MoSe_2

Deux matériaux sélectionnés pour leurs propriétés catalytiques prometteuses. Cette recherche explore les propriétés structurales du dioxyde de titane (TiO_2) et du disélniure de molybdène (MoSe_2), Leurs

Matériau	Ecut (Ry)	K-point
TiO_2	75	$5 \times 5 \times 1$
MoSe_2	75	$6 \times 6 \times 1$

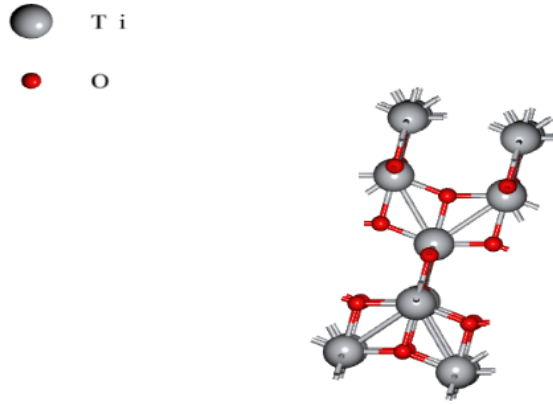


Figure 3.5: Représentation 3D de la structure atomique du TiO_2 (phase Anatase)

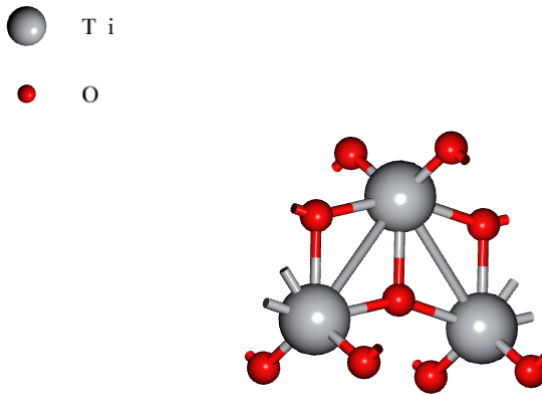


Figure 3.6: Représentation 2D de la structure atomique d'un cluster de TiO_2

structures cristallines ont été caractérisées par des simulations quantiques réalisées avec le logiciel Quantum ESPRESSO, en s'appuyant sur les principes de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Dioxyde de Titane (TiO_2) : Phase Anatase Pour le TiO_2 , nous avons considéré la phase anatase, qui cristallise dans le système tétragonal avec le groupe d'espace $I4_1/amd$. La cellule unitaire de l'anatase contient quatre unités formulaires de TiO_2 . Après optimisation structurale, les paramètres de maille obtenus sont $a=b=3.811 \text{ \AA}$ et $c=9.692 \text{ \AA}$. Cette configuration tétragonale caractéristique présente une distribution atomique favorable à l'activité photocatalytique. Chaque unité de TiO_2 est composée d'un atome de titane (Ti) et de deux atomes d'oxygène (O). Les configurations électroniques de ces éléments sont les suivantes:

- Ti : $[\text{Ar}] 3d^2 4s^2$
- O : $[\text{He}] 2s^2 2p^4$

3.3.1 Disélniure de Molybdène (MoSe_2) : Monocouche

Le MoSe_2 appartient à la famille des dichalcogénures de métaux de transition (TMDs) et a été étudié ici sous forme de monocouche. Il cristallise dans le système hexagonal, généralement selon le groupe d'espace $P6_3/mmc$. La structure monocouche de MoSe_2 est composée d'un atome de molybdène (Mo) pris en sandwich entre deux couches d'atomes de sélénium (Se). Après relaxation, les paramètres de maille utilisés sont $a=b=3.32 \text{ \AA}$. (Il manque la valeur de c pour une maille complète, mais pour une

monocouche, c représente l'espacement intercouche, souvent non pertinent pour la description de la seule monocouche). Cette configuration bidimensionnelle est à l'origine de propriétés électroniques singulières, particulièrement utiles en catalyse. Les configurations électroniques des éléments sont les suivantes:

- Mo: [Kr] $4d^5 5s^1$
- Se: [Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^4$

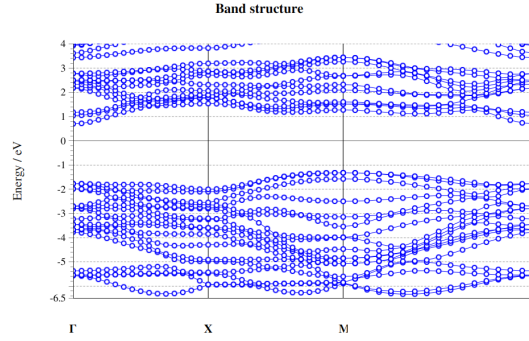
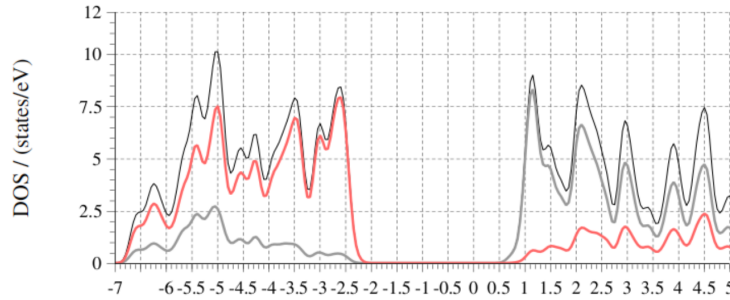
3.4 Propriétés électroniques des Matériaux TiO_2 et MoSe_2 :

Propriétés électroniques du TiO_2 en phase tridimensionnelle (3D): Dans le cadre de cette étude, nous avons examiné les propriétés électroniques du dioxyde de titane (TiO_2) dans sa phase anatase tridimensionnelle, qui cristallise dans le système tétragonal. Les calculs ont été effectués à l'aide du logiciel Quantum ESPRESSO, en utilisant la méthode PAW (Projector Augmented-Wave) et l'approximation de l'échange-corrélation GGA-PBE, dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les résultats montrent clairement que le TiO_2 présente une bande interdite (E_g) de 2.3 eV, séparant la bande de valence (VB) de la bande de conduction (CB). La structure de bande révèle que le maximum de la bande de valence (VBM) et le minimum de la bande de conduction (CBM) ne sont pas situés au même point dans la zone de Brillouin, ce qui indique que le matériau possède une bande interdite indirecte. Ce résultat est cohérent avec d'autres études théoriques basées sur la même méthode[5]. Toutefois, la valeur calculée de la bande interdite est inférieure à la valeur expérimentale, qui est connue pour être d'environ 3.2 eV pour le TiO_2 (anatase)[6]. Cette différence s'explique par le fait que l'approximation GGA-PBE tend à sous-estimer systématiquement l'énergie de la bande interdite, un phénomène bien connu dans les calculs DFT. Cette observation est corroborée par l'analyse de la densité d'états, qui montre une zone vide de densité autour du niveau de Fermi, ce qui confirme que le matériau est un semi-conducteur et non un métal. Sur le plan physique, cette bande interdite relativement large limite l'absorption du TiO_2 dans le spectre visible, ce qui justifie l'exploration d'alternatives telles que l'exfoliation en 2D ou le dopage pour améliorer ses performances dans des applications comme la photocatalyse ou la dissociation de l'eau.

Propriétés électroniques du TiO_2 en phase bidimensionnelle (2D): Après avoir étudié le TiO_2 Anatase en trois dimensions, nous avons exploré ses propriétés sous sa forme bidimensionnelle (2D). Cette approche vise à exploiter les modifications uniques de ses propriétés électroniques ainsi que l'augmentation significative de sa surface spécifique, renforçant ainsi son potentiel dans des applications telles que la dissociation de l'eau. Dans nos simulations théoriques, nous avons transformé le TiO_2 3D en 2D via un modèle d'exfoliation horizontale. Cela consiste à prélever une fine couche atomique de la structure tridimensionnelle et à l'isoler en y intégrant un important espace vide ("vacuum slab"). Nous avons choisi l'exfoliation horizontale pour pouvoir étudier les surfaces cristallines actives (comme les faces (001) ou (101)), qui sont cruciales pour les réactions catalytiques de dissociation de l'eau. En revanche, l'exfoliation verticale nécessiterait de briser un grand nombre de liaisons fortes au sein du TiO_2 , ce qui rendrait la structure résultante instable et difficile à simuler. Structure de bandes

Le graphe de la structure de bande (figure 3.7) montre clairement la présence d'un gap d'énergie (Band Gap) entre les bandes de valence remplies (énergies négatives) et les bandes de conduction vides (énergies positives). Cela confirme que le TiO_2 Anatase bidimensionnel se comporte comme un semi-conducteur, une propriété essentielle pour les matériaux utilisés en photocatalyse. D'après les valeurs numériques extraites des calculs :

- Le maximum de la bande de valence (VBM) se situe à -1.30 eV.
- Le minimum de la bande de conduction (CBM) se situe à 0.7 eV.


 Figure 3.7: La structure de bande de TiO₂ Anatase bidimensionnel

 Figure 3.8: La densité d'état totale et partielle de TiO₂ Anatase bidimensionnel

Ainsi, le gap de bande (E_g) est calculé comme : $E_g = 0.7 - (-1.30) = 2.0$ eV. Ce gap est considéré comme indirect (Indirect Band Gap), car le VBM et le CBM ne se trouvent pas au même point dans la zone de Brillouin (comme le montrent les différents points de dispersion le long du chemin $\Gamma - X - M - \Gamma$). Une valeur de gap de bande de 2.0 eV indique que le TiO₂ Anatase bidimensionnel a la capacité d'absorber les photons dans le spectre de la lumière visible (en plus des ultraviolets), contrairement à sa version tridimensionnelle qui absorbe principalement dans l'ultraviolet (son gap expérimental est d'environ 3.2-3.4 eV). Ce changement dans le gap de bande est attribué à l'effet de réduction de dimensionnalité sur la structure du matériau, améliorant ainsi son potentiel pour des applications de photocatalyse sous lumière solaire

3.4.1 Densité d'état totale et partielle de TiO₂ bidimensionnel :

Le diagramme de densité d'états (DOS) renforce la conclusion de semi-conductivité, en révélant un gap net autour du niveau de Fermi = -2.3957 eV par rapport au niveau du vide, ou 0 eV comme référence sur l'axe horizontal du graphique). La distribution des pics dans le DOS offre un éclairage sur la formation des bandes électroniques : La bande de valence (entre environ -6.5 eV et -1.3 eV) est principalement constituée des orbitales O 2p (comme c'est typique dans les oxydes de métaux de transition, ce qui peut être confirmé par une analyse PDOS). La bande de conduction (à partir d'environ 0.7 eV et au-delà) est dominée par les orbitales Ti 3d. Cette configuration explique le mécanisme de génération des porteurs de charge. Lors de l'absorption des photons, les électrons sont excités depuis les orbitales O 2p (bande de valence) vers les orbitales Ti 3d (bande de conduction), laissant des trous dans la bande de valence.

La fonction de travail et l'alignement des bandes du dioxyde de titane La valeur de la fonction de travail (Work Function) du TiO₂ Anatase bidimensionnel a été calculée sur la base des paramètres suivants:

- E_{Vac} : 0.1732 Ry=0.1732 13.6058= 2.3561 eV : -2.3957 eV

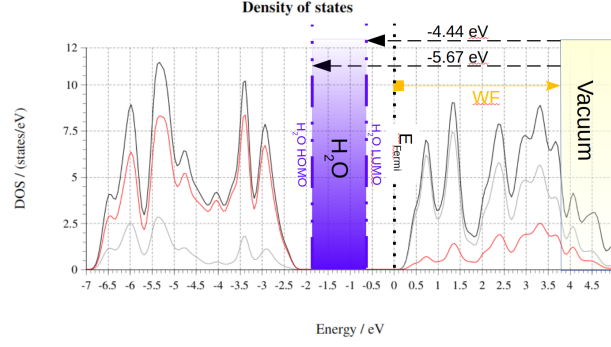


Figure 3.9: La densité d'état totale et partielle de TiO_2 Anatase bidimensionnel et l'alignement des orbitales moléculaires HOMO et LUMO de la molécule d'eau

- $\Phi = 2.3561 - (-2.3957) = 4.7518 \text{ eV}$

La figure 3.9 ci-dessus représente la courbe de densité d'états électroniques (DOS) du TiO_2 dans sa structure bidimensionnelle, avec indication du niveau de Fermi, du niveau du vide, ainsi que les niveaux HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) et LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) de la molécule d'eau. La bande interdite (Band Gap) entre les bandes de valence et de conduction du TiO_2 est clairement visible, confirmant son caractère semi-conducteur. D'un point de vue physique:

- Le niveau HOMO de l'eau représente l'énergie nécessaire pour arracher un électron à la molécule d'eau (oxydation en O_2).
- Le niveau LUMO correspond à l'énergie pouvant accepter un électron (réduction de H^+ en H_2).

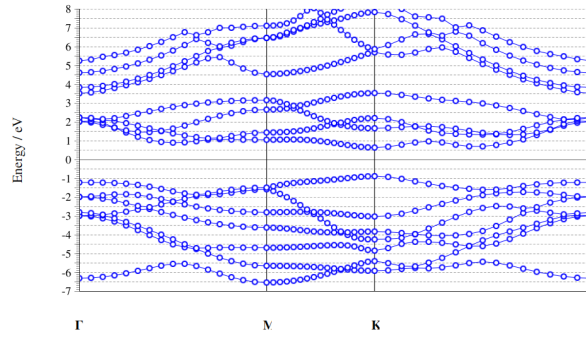
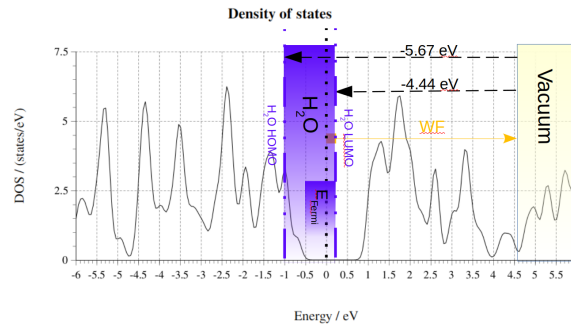
Pour une photocatalyse efficace, les conditions suivantes doivent être remplies:

- Le bas de bande de conduction (CBM) du matériau doit être plus élevé en énergie (plus négatif) que le LUMO de l'eau, permettant le transfert des électrons excités pour la réduction des protons ($\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2$).
- Le haut de bande de valence (VBM) doit être plus bas en énergie (plus positif) que le HOMO de l'eau, autorisant le transfert des trous pour l'oxydation de l'eau ($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2$).

Le diagramme révèle que les niveaux HOMO/LUMO de l'eau se situent à l'intérieur de la bande interdite du TiO_2 , démontrant une bonne adéquation énergétique pour ces deux processus. Ainsi, le TiO_2 possède théoriquement la capacité de photocatalyser efficacement la dissociation de l'eau, sous réserve d'un rayonnement lumineux approprié. La valeur calculée de la fonction de travail (4.75 eV) indique également la capacité du matériau à libérer des électrons lorsqu'il est exposé au rayonnement, sans perte importante d'énergie, ce qui améliore son efficacité en tant que cocatalyseur. Ainsi, le TiO_2 bidimensionnel présente des propriétés électroniques appropriées qui en font un candidat prometteur pour les applications de photocatalyse dans la production d'hydrogène.

3.5 Propriétés électroniques du Diséléniure de molybdène MoSe_2 en phase bidimensionnelle (2D):

La figure 3.10 représente la structure de bande du matériau bidimensionnel MoSe_2 , calculée le long des trajectoires de haute symétrie dans la zone de Brillouin $\Gamma-M-K-\Gamma$. La courbe révèle la présence d'un gap d'énergie direct, où le sommet de la bande de valence (VBM) et le bas de la bande de conduction (CBM) coïncident au point de symétrie K. La valeur du gap énergétique (E_g):


 Figure 3.10: La structure de bande du Diséleniure de molybdène MoSe₂ en phase bidimensionnelle

 Figure 3.11: La densité d'état totale et partielle du Diséleniure de molybdène MoSe₂ en phase bidimensionnelle

$$E_g = \text{CBM} - \text{VBM} = 0.62 - (-0.9) = 1.52 \text{ eV}$$

Nos calculs révèlent que le MoSe₂ monocouche présente un gap direct de 1.52 eV, une valeur proche des résultats expérimentaux typiquement compris entre 1.55 et 1.65 eV[7]. L'écart observé entre nos données théoriques et les mesures expérimentales est attendu, car l'approximation GGA tend à sous-estimer systématiquement la largeur de la bande interdite. Cette bande interdite est considérée comme adaptée aux applications de photocatalyse, car l'énergie des photons visibles peut exciter les électrons du VBM (maximum de la bande de valence) vers le CBM (minimum de la bande de conduction). Cependant, lorsque les positions du CBM et du VBM sont alignées avec les niveaux HOMO/LUMO de la molécule d'eau, il apparaît que le matériau n'est adapté qu'à la moitié de la réaction photocatalytique (la réduction de H⁺ en H₂). En revanche, le VBM ne se situe pas à une position suffisamment élevée pour oxyder l'eau en O₂, ce qui nécessite son couplage avec d'autres matériaux mieux adaptés à la partie oxydation. Densité d'état totale :

La courbe de densité d'états électroniques (DOS) du matériau MoSe₂ bidimensionnel, figure 3.11, présente un comportement caractéristique révélant sa nature semi-conductrice, avec une bande interdite énergétique claire autour du niveau de Fermi estimée à 1.52 eV, telle que déterminée à partir de la structure de bandes. Cette bande interdite indique que le MoSe₂ est capable d'absorber des photons dans le spectre de la lumière visible, le rendant propice à une utilisation comme co-catalyseur dans des applications de photocatalyse, notamment pour la réaction de dissociation de l'eau. La bande de valence (VB) montre une forte densité électronique (entre -6.5 eV et le niveau de Fermi), avec des pics à -2 eV et -1 eV, dus aux orbitales Mo-4d et Se-4p. La bande de conduction (CB) s'étend jusqu'à 9 eV, avec un pic marqué entre +1.5 et +2 eV, attribué aux orbitales Mo-d. Une forte hybridation Mo-Se favorise le transfert de charges dans le matériau. Cette structure électronique, combinée à une haute densité d'états près des bords de bande, facilite le transport des électrons et des trous sous illumination. Ainsi, MoSe₂ est un candidat idéal pour les cellules photovoltaïques et les dispositifs optoélectroniques 2D.

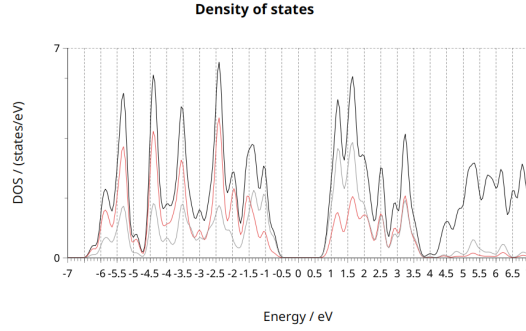


Figure 3.12: La densité d'état totale de MoSe₂ bidimensionnel et l'alignement des orbitales moléculaires HOMO et LUMO de la molécule d'eau

3.6 La fonction de travail et l'alignement des bandes du MoSe₂

La valeur de la fonction de travail (Work Function) du Diséléniure de molybdène MoSe₂ a été calculée sur la base des paramètres suivants :

- $E_{Vac} = : 0.3184 \text{ Ryd} = 0.3184 \times 13.6058 = 4.3317 \text{ eV}$
- $E_{Fermi} = -0.3169 \text{ eV}$
- $\phi = E_{Vac} - E_{Fermi} = 4.3317 - (-0.3169) = 4.65 \text{ eV}$

La figure 3.12 présente la densité d'états (Density of States - DOS) du matériau bidimensionnel MoSe₂, avec le niveau de Fermi fixé à 0 eV. Les niveaux d'énergie de l'eau (H₂O) sont indiqués, incluant la plus haute orbitale moléculaire occupée (HOMO) à -5.67 eV et la plus basse orbitale moléculaire inoccupée (LUMO) à -4.44 eV par rapport au niveau du vide. Le graphe montre que la fonction de travail (Work Function) du MoSe₂ est d'environ 4.65 eV, ce qui coïncide approximativement avec le niveau LUMO de l'eau. Cela indique une bonne capacité de transfert d'électrons du MoSe₂ vers l'eau, et donc une possibilité efficace pour la réaction de réduction de l'eau ($H^+ \rightarrow H_2$).

D'un autre côté, les niveaux d'énergie occupés (sous le niveau de Fermi) du MoSe₂ ne s'étendent pas en dessous du niveau HOMO de l'eau, ce qui signifie que le matériau ne peut pas fournir le gap énergétique nécessaire pour la réaction d'oxydation de l'eau ($H_2O \rightarrow O_2$). Sur cette base, le MoSe₂ peut être considéré comme un matériau prometteur pour une partie des réactions de photocatalyse, notamment la réduction, mais il pourrait ne pas être suffisant à lui seul pour réaliser l'oxydation. Ainsi, il serait nécessaire de le combiner avec d'autres matériaux pour former un système catalytique complet permettant la dissociation de l'eau. Comparaison entre le MoSe₂ et le TiO₂ dans le contexte de la photocatalyse de dissociation de l'eau

Table 3.1: Tableau comparatif entre TiO₂ (2D) et MoSe₂ (2D)

Propriété	TiO ₂ (2D)	MoSe ₂ (2D)
Type de matériau	Oxyde métallique	Dichalcogénure
Structure cristalline	Bidimensionnelle	Bidimensionnelle
Fonction de travail (Work Function)	3.75 eV	4.44 eV
Capacité de réduction de l'eau (H^+/H_2)	Efficace	Limitée
Capacité d'oxydation de l'eau (H_2O/O_2)	Efficace	Inefficace
Rôle comme photocatalyseur global	Adapté	Non adapté

Le TiO_2 2D a démontré une bonne adéquation avec les exigences de la photocatalyse, possédant une fonction de travail élevée et des niveaux énergétiques appropriés, lui permettant de mener efficacement les deux réactions d'oxydation et de réduction. En revanche, le MoSe_2 , avec une fonction de travail plus faible et des niveaux énergétiques moins adaptés, ne présente pas une efficacité suffisante, ce qui le rend moins approprié comme catalyseur complet pour la dissociation de l'eau en comparaison avec TiO_2 .

Bibliography

- [1] Paolo Giannozzi, Oscar Baseggio, Pietro Bonfà, Davide Brunato, Roberto Car, Ivan Carnimeo, Carlo Cavazzoni, Stefano De Gironcoli, Pietro Delugas, Fabrizio Ferrari Ruffino, et al. Quantum espresso toward the exascale. *The Journal of chemical physics*, 152(15), 2020.
- [2] Zheng Li, Baozeng Zhou, and Chongbiao Luan. Strain-tunable magnetic anisotropy in two-dimensional dirac half-metals: nickel trihalides. *RSC advances*, 9(61):35614–35623, 2019.
- [3] Jürgen Hafner. Ab-initio simulations of materials using vasp: Density-functional theory and beyond. *Journal of computational chemistry*, 29(13):2044–2078, 2008.
- [4] Bhagwat Ram, Shashi Kant Mishra, Kin Keung Lai, and Predrag Rajković. Quantum broyden fletcher goldfarb shanno method. In *Unconstrained Optimization and Quantum Calculus*, pages 101–123. Springer, 2024.
- [5] RYOJI Asahi, TAKESHI Morikawa, Takeshi Ohwaki, Koyu Aoki, and Yasunori Taga. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. *science*, 293(5528):269–271, 2001.
- [6] H Tang, H Berger, PE Schmid, F Levy, and G Burri. Photoluminescence in tio2 anatase single crystals. *Solid State Communications*, 87(9):847–850, 1993.
- [7] Kin Fai Mak, Changgu Lee, James Hone, Jie Shan, and Tony F Heinz. Atomically thin mos 2: a new direct-gap semiconductor. *Physical review letters*, 105(13):136805, 2010.

Conclusion générale :

Face aux défis environnementaux croissants et au besoin urgent de sources d'énergie propres, l'hydrogène constitue une option stratégique grâce à sa nature non polluante et sa haute efficacité. Cette note a cherché à étudier la possibilité de produire de l'hydrogène par dissociation de l'eau en utilisant des matériaux bidimensionnels, en s'appuyant sur des calculs quantiques via la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). L'étude s'est concentrée sur deux matériaux, le TiO_2 et le MoSe_2 , en examinant leurs propriétés structurales et électroniques dans leur état tridimensionnel, puis après leur réduction à deux dimensions, afin d'évaluer les changements dans leur activité catalytique vis-à-vis de la réaction de dissociation de l'eau. Parmi les résultats les plus marquants que nous avons obtenus :

Pour le TiO_2 bidimensionnel:

- Il a conservé une largeur de bande interdite appropriée, lui permettant d'absorber la lumière efficacement.
- Sa fonction de travail était de 4.75 eV, une valeur située dans la plage optimale pour catalyser la réaction de dissociation de l'eau.
- La densité d'états électroniques (DOS) a révélé des indicateurs suggérant une contribution potentielle efficace dans la photocatalyse.

Concernant le MoSe_2 bidimensionnel:

- Il a présenté une fonction de travail extrêmement basse (1.52 eV), insuffisante pour surmonter les barrières énergétiques requises pour la réaction d'oxydoréduction de l'eau.
- Bien que possédant des propriétés semi-conductrices, l'alignement de ses niveaux d'énergie ne correspond pas aux exigences de la photocatalyse de l'eau, limitant ainsi son efficacité dans ce contexte.

L'étude a conclu que le TiO_2 bidimensionnel constitue un candidat prometteur pour la photocatalyse de dissociation de l'eau, tandis que le TiO_2 nécessite des améliorations ou modifications, que ce soit par incorporation avec d'autres matériaux, application de contraintes externes ou dopage, afin d'améliorer son efficacité catalytique. Ce travail peut être approfondi à l'avenir en explorant d'autres matériaux bidimensionnels susceptibles d'être plus efficaces pour la dissociation de l'eau, ou en combinant différents matériaux dans des structures hétérogènes afin d'améliorer la performance catalytique. Il est également possible de modifier les propriétés structurales et électroniques des matériaux par dopage ou application de contraintes mécaniques, dans le but d'ajuster les niveaux d'énergie. Enfin, il serait utile d'associer l'approche théorique à des expériences pratiques pour valider les résultats, ainsi que d'étudier plus en détail les mécanismes de réaction afin de mieux comprendre le comportement des matériaux lors du processus de photocatalyse.

