



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID – TLEMCCEN



THÈSE LMD

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Pour l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT

Spécialité : Physique Computationnelle

Par :

Mme BOUHEDDADJ Amina

Sur le thème

Contribution a la compréhension des propriétés physico-chimique des matériaux bidimensionnelles, étude ab-initio

Soutenue publiquement le 16 /07/ 2023 à Tlemcen devant le jury composé de :

M ^{me} BEDRANE Zeyneb	Professeur	Université de Tlemcen	Président
Mr OUAHRANI Tarik	Professeur	E.S.S.A de Tlemcen	Directeur de thèse
Mr BOUFATAH M. Réda	Maître de Conférences A	Université de Tlemcen	Co-Directeur de thèse
Mr BEKHECHI Smaine	Professeur	Université de Tlemcen	Examineur
Mr OUGHERB Chewki	Maître de Conférences A	E.S.S.A de Tlemcen	Examineur

*Laboratoire de physique théorique (LPT)
BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie*

Remerciements

Que dieu soit loué pour innombrables faveurs, en particulier celle de la connaissance qui illumine nos esprits.

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du laboratoire de recherche de Physique Théorique de L'université Abou-Bekr-Belkaid-Tlemcen.

*Tout d'abord J'adresse mes profonds remerciements à mon encadreur **Tarik OUAHRAÏNI**, Professeur à l'Ecole Supérieure en Sciences Appliquées de Tlemcen, et membre du laboratoire Physique Théorique, qui a suivi l'évolution de mon travail avec un grand intérêt et je suis très reconnaissant pour la confiance qu'il m'a accordée, je le remercie vivement pour toute sa gentillesse, pour ses précieux conseils et pour sa patience avec nous, son soutien et ses encouragements à tout moment.*

*Un merci bien particulier adressé à mon Co-encadreur **Réda Mohammed BOUFATAH**, maître de conférences au département de Physique, Faculté des Sciences, Université de Tlemcen, pour ses remarques, son dévouement, ses critiques constructives, ses encouragements, sa disponibilité et le soutien qu'il a prodigué au cours de l'élaboration de ce travail.*

*Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Madame **Zeyneb BEDRANE**, Professeur au département de Physique, Faculté des Sciences, Université de Tlemcen, qui nous a fait un grand honneur de présider le jury de cette soutenance. Qu'elle accepte l'expression de mon entière reconnaissance.*

*Je remercie également Monsieur **Smaine BEKHECHI**, Professeur à l'université de Tlemcen pour l'honneur qu'il m'a fait d'accepter d'examiner ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de ma respectueuse gratitude.*

*Je suis reconnaissant à Monsieur **Chewki OUGHERB**, Maître de conférences à l'Ecole Supérieure en Sciences Appliquées de Tlemcen, de m'avoir honoré de sa présence en étant membre de jury, je le remercie très respectueusement d'avoir accepté de juger ce travail.*

Enfin je remercie tous ceux qui ont apporté leur contribution de près ou de loin à la réalisation de ce modeste travail.

Amina Bouheddadj

Dédicace

Au nom du dieu le clément et le miséricordieux louange à ALLAH le tout puissant.

Je dédie ce modeste travail en signe de respect, reconnaissance et de remerciement aux personnes les plus chers a mon cœur :

A la meilleure de toutes les mères Souad

A mon très cher père Abderrahmane

A mon cher mari Fayssal

A mon fils Iyad

A mes chères sœurs Fatima Zohra et Zoubida

A ma nièce Rihem

A toute ma famille

A tous ceux que j'aime et ceux qui m'aiment.

Merci !

Amina Bouheddadj

Résumé

Le sujet de cette thèse porte sur l'étude et l'analyse de l'interaction du gaz nocif SO_2 avec la surface du composé bidimensionnel du HfS_2 . Pour ce faire, nous avons effectué une étude ab-initio basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). En particulier, nous décrivons l'effet des lacunes et de l'eau sur une telle interaction. Les résultats montrent que le premier scénario favorise la physisorption du SO_2 , tandis que le second favorise sa chimisorption avec des changements structuraux sur la surface absorbante. Toutefois, les deux surfaces traitées sont exothermiques à l'adsorber les molécules de SO_2 , cependant, le type d'adsorption est différent. La réaction de la structure stable en présence d'eau avec les oxydes de soufre est une interaction de physisorption qui améliore la valeur de la bande interdite de la monocouche isolée. Cependant, pour la structure défectueuse, nous avons un type d'interaction de chimisorption, où l'adsorption des molécules de SO_2 élargit les valeurs de la bande interdite. Pour comprendre ce comportement et visualiser les propriétés de la liaison chimique, nous avons utilisé les calculs de charge de Bader et l'indice des interactions non covalentes (NCI). Bien que l'eau améliore le transfert de charge entre la monocouche et le gaz adsorbé, les résultats montrent cependant que la structure défectueuse est un capteur de gaz plus favorable en raison du bord métallique du site actif.

Mots-clés : Composé bidimensionnel HfS_2 , adsorption, physisorption, chimisorption, SO_2 , ab-initio.

Abstract

The subject of this thesis concerns the study and analysis of the interaction of the harmful gas SO_2 with the surface of the two-dimensional compound HfS_2 . To do this, we performed an ab-initio study based on density functional theory (DFT). In particular, we described the effect of vacancies and water on such interactions. The results show that the first scenario favors the physisorption of SO_2 , while the second favors its chemisorption with structural changes on the absorbing surface. However, both treated surfaces are exothermic in adsorbing SO_2 molecules; the type of adsorption is different. The reaction of the stable structure in the presence of water with the sulfur oxides is a physisorption interaction that improves the value of the band gap of the isolated monolayer. However, for the defective structure, we have a chemisorption type of interaction, where the adsorption of SO_2 molecules widens the bandgap values. To understand this behavior and visualize the properties of the chemical bond, we used Bader's charge calculations and the Non-Covalent Interaction Index (NCI). Although water enhances the charge transfer between the monolayer and the adsorbed gas, the results show that the defective structure is a more favorable gas sensor due to the metallic edge of the active site.

Keywords : Two-dimensional compound HfS_2 , adsorption, physisorption, chemisorption, SO_2 , ab-initio.

Table des matières

<i>Remerciements</i>	<i>i</i>
<i>Dédicace</i>	<i>ii</i>
<i>Résumé</i>	<i>iii</i>
<i>Abstract</i>	<i>iv</i>
INTRODUCTION GENERALE	1
<i>1 Nouveaux nanomatériaux bidimensionnels et leurs applications dans l'environnement : détection de gaz et dépollution de l'air.</i>	6
1.1 Aperçu des matériaux en 2D	6
1.1.1 Matériaux en couches (du multicouche à la monocouche)	6
1.1.2 Hétéro-structures de type Vander Waals (vdW)	8
1.1.3 Dichalcogénures de métaux de transition TMD.....	10
1.2 Disulfure d'hafnium (HfS ₂) et 2D-TMD associés	14
1.2.1 Techniques de synthèse du HfS ₂	14
1.2.2 Propriétés du 1T-HfS ₂	17
1.2.2.1 Propriétés structurales	17
1.2.2.2 Propriétés électroniques.....	19
1.2.2.3 Propriétés mécaniques	19
1.3 Détection de gaz et dépollution de l'air	21
1.3.1 Pollution atmosphérique.....	21
1.3.2 Défi fondamental de la détection des gaz dans les matériaux en 2D	23
1.3.3 Détection de gaz par les nanostructures des TMD	24
1.4 Adsorption	25
1.4.1 Techniques de détection des gaz	25
1.4.2 Principes d'adsorption	27
1.4.3 Processus d'adsorption des gaz.....	28
Bibliographie	30

2	<i>Fondement théorique du calcul</i>	38
2.1	Bref rappel sur la Théorie fonctionnelle de la densité	38
2.2	Correction de dispersion de Grimme	40
2.2.1	DFT+D	41
2.2.2	La correction DFT-D ₃	42
2.2.2.1	Fonctions d'amortissement	43
2.3	Théorie des phonons	44
2.3.1	Réseau monoatomique 1D	44
2.3.2	Réseau diatomique 1D	45
2.3.3	Réseau tridimensionnel	48
2.4	Phonons dans les cristaux en couches	48
2.4.1	Exemple du 2D-MoS ₂	49
2.5	Dynamique Moléculaire (MD)	50
2.5.1	L'ensemble microcanonique (NVE)	52
2.5.2	L'ensemble canonique (NVT)	52
2.5.3	L'ensemble isobare-isotherme (NPT)	52
2.6	La théorie quantique des atomes dans les molécules (AIM)	53
2.6.1	Indice des interactions non covalentes	55
2.6.2	Tracé des interactions non covalentes (NCIplot)	55
2.7	Paquets de logiciels	56
2.7.1	Code VASP	57
2.7.1.1	Fichiers d'entrée du VASP	57
2.7.1.2	Fichiers de sortie du VASP	57
2.7.2	Le code Gaussien09	58
2.7.2.1	GaussView	58
	Bibiloigraphie	59
3	<i>Résultats et Discussions</i>	63
3.1	Détails de la simulation	63
3.2	Stabilité de la monocouche HfS ₂ pure	65
3.2.1	Propriétés structurales de HfS ₂	65

3.2.2	Stabilité dynamique	66
3.2.3	Stabilité mécanique	68
3.2.4	Stabilité thermique	68
3.3	Etat de surface en présence d'eau	69
3.3.1	Analyse de l'influence de l'eau sur la monocouche 1T-HfS ₂	71
3.4	Influence du SO ₂ sur les propriétés électroniques de la monocouche de HfS ₂	77
3.5	Influence du SO ₂ sur la liaison de la monocouche de HfS ₂	81
3.6	Analyse de la densité de charge	84
Bibliographie.....		86
CONCLUSION GENERALE		89

Table des figures

Figure 1.1 : Structures atomiques du graphite et de MoS ₂ monocouche et massif en couches	7
Figure 1.2 : Formation du motif moiré pour deux réseaux hexagonaux ..	9
Figure 1.3 : Les trois types d'hétérojonctions semi-conductrices organisées par alignement de bandes. Ici, CB signifie bande de conduction et VB est la bande de valence.....	9
Figure 1.4 : Illustration de la monocouche de TMD dans une structure en sandwich	11
Figure 1.5 : Structures et stabilité des 2D-TMD, (a-f) Différentes phases de 2D-TMD: (a) 1H, (b) 1T, (c) 1T', (d) 1T'', (e) 2H et (f) 3R. (g) Résumé des structures et stabilité des 2D-TMD incluant les groupes IVB, VB, VIB, VIIB et VIII.....	12
Figure 1.6 : Illustration schématique de la structure de bande électronique de D _{3h} et D _{3d} des TMDC formées à partir de différents groupes de métaux de transition	13
Figure 1.7 : Exfoliation micromécanique de HfS ₂ . (a) Morceau monocristallin de HfS ₂ . (b) Clivage mécanique de HfS ₂ à l'aide de la méthode du scotch tape. Les images supérieures montrent des couches plus épaisses, qui ont été réduites par des exfoliations continues. (c) Spectre Raman de la couche exfoliée de HfS ₂ exfoliée sur le substrat SiO ₂ /Si. (d) HRTEM et images du motif SAED (en médaillon).....	16
Figure 1.8 : Vue de dessus et vue latérale de la monocouche de HfS ₂ et de la coordination octaédrique de l'atome de Hf.....	18
Figure 1.9 : Modèle moléculaire de SO ₂ et NO ₂	22
Figure 1.10 : Le nombre d'articles de recherche qui ont appliqué des dichalcogénures de métaux de transition (TMD) dans l'application d'adsorption de gaz entre l'année 2015 et avril 2020, où les diagrammes circulaires représentent le pourcentage d'utilisation de divers types de TMD. Interrogé à partir de la base de données Scopus. Copyright Elsevier B.V, 2020	23
Figure 1.11 : Le processus d'adsorption implique l'adsorbant et l'adsorbat	27
Figure 1.12 : Effet de la température sur a) l'adsorption physique et b) l'adsorption chimique	28
Figure 2.1 : Chaîne linéaire à un type d'atome.....	44
Figure 2.2 : Chaîne linéaire à deux types d'atomes	46
Figure 2.3 : Représentation graphique de la relation de dispersion pour la chaîne diatomique 1D	47
Figure 2.4 : Types de mouvements atomiques pour deux atomes dans la cellule unitaire	48

Figure 2.5: (a) Modes phonons de MoS ₂ massif en couches (première rangée) et monocouche (deuxième rangée) au point Γ . (b) Dispersion des phonons et DOS projetée de la monocouche MoS ₂	49
Figure 2.6 : Organigramme d'une simulation MD standard.....	51
Figure 2.7 : Rang et signe de différents points critiques	54
Figure 2.8 : Tracé du gradient de densité réduite en fonction de la densité électronique. Les surfaces bleues, vertes et rouges indiquent respectivement des interactions attractives, van der Waals et répulsives).	56
Figure 3.1 : (a) vue de dessus et (b) vue de côté de la configuration la plus stable de la structure Sv-2D-HfS ₂ . Le graphique montre également les sites actifs et la position du Sv sur les monocouches étudiées. Le taureau en bleu représente les atomes d'oxygène. Le pont (B), le sommet sur l'atome de S(S), le sommet sur l'atome d'Hf (Hf), les positions H et F représentent les sites actifs testés.	65
Figure 3.2 : Les courbes de dispersion des phonons et leur densité d'états de phonons correspondante (PhDOS) ont été calculées à l'aide des modèles DFT de type PBE et PBE+vdw. Le graphique montre que neuf branches de phonons sont définies par des symboles acoustiques longitudinaux (LA) et optiques (LO), acoustiques transversaux (TA) et optiques (TO), et acoustiques hors plan (ZA) et optiques (ZO). La courbe bleu représente le calcul PBE et celle en noir correspond à la correction PBE+vdw + LO/TO.	67
Figure 3.3 : Simulation MD des oscillations de température et des fluctuations d'énergie en fonction du pas de temps de la simulation de MD à T = 300 K et 600 K pour la monocouche de HfS ₂ pur.	69
Figure 3.4 : vues des sites actifs les plus stables utilisés dans l'adsorption de la molécule H ₂ O, La molécule H ₂ O est représentée avec des sphères bleues et blanches qui correspondent aux atomes d'oxygène et d'hydrogène.	70
Figure 3.5 : Visualisation de la géométrie la plus stable des structures HfS _{2-x} O _x	72
Figure 3.6 : Diagramme de variation de l'énergie libre de Gibbs (ΔrG) en fonction du $\log \frac{P_{H_2S}}{P_{H_2O}}$ à T = 300 K.	73
Figure 3.7 : Vues latérale (de côté) et supérieure (de dessus) de la configuration la plus stable de Sv-2D-HfS ₂ adsorbée par une molécule de SO ₂ . La molécule de SO ₂ est représentée par des sphères jaunes et bleues correspondant aux atomes de soufre et d'oxygène.....	75
Figure 3.8 : Configurations relaxées de l'adsorption de SO ₂ sur différentes surfaces : (a) pure (b) Hf _{2-x} O _x et (c) Sv-2D-HfS ₂ . La molécule de SO ₂ est représentée par des sphères jaunes et bleues correspondant aux atomes de soufre et d'oxygène.	76
Figure 3.9 : La bande interdite calculée de (a) 2D-HfS ₂ , (b) HfS _{2-x} O _x et (c) Sv-2D-HfS ₂ au niveau HSE. Notez que dans (a) nous donnons également en orange le tracé de la structure de bande au niveau HSE+SOC.	77

- Figure 3.10** : Tracé de la structure de bande au niveau HSE06 pour **(a)** 2D-HfS₂@SO₂, **(b)** Sv-2D-HfS₂@SO₂ et **(c)** HfS_{2-x}O_x@SO₂..... 79
- Figure 3.11** : Densités d'états partielles de **(a)** 1T-HfS₂, **(b)** Sv-2D-HfS₂ et **(c)** molécule de SO₂ isolée au niveau HSE. 79
- Figure 3.12** : Densités d'états partielles des structures **(a)** 2D-HfS₂@SO₂, **(b)** HfS_{2-x}O_x@SO₂ et **(c)** Sv-2D-HfS₂@SO₂ au niveau HSE06. Seules les orbitales les plus importantes sont mises en évidence dans **(b)** et **(c)**. 80
- Figure 3.13** : **(a)** Vues latérales et **(b)** de dessus des isosurfaces NCI de la structure Sv-2D-HfS₂@SO₂. Les surfaces sont colorées dans la plage [-0,04, 0,04] u.a. du signe $(\lambda_2)\rho(r)$ (isovaleur $s = 0,23$ u.a.). Les interactions répulsives sont représentées par des isosurfaces rouges, les interactions de van der Waals par des régions vertes fines et délocalisées, et les interactions attractives fortes par des lentilles bleues localisées. Le tracé en **(c)** représente une capture de la région encerclée. 82
- Figure 3.14** : **(a)** Vues latérales et **(b)** vues de dessus des isosurfaces NCI ($s(r) = 0,23$ u.a.) des structures HfS_{2-x}O_x@SO₂. Le tracé en **(c)** représente une capture de la région encerclée. 83
- Figure 3.15** : Isosurfaces NCI ($s(r)=0,23$ a.u.) des structures **(a)** Sv-2D-HfS₂@H₂O **(b)** HfS_{2-x}O_x@H₂O..... 84
- Figure 3.16** : Les tracés de différence de densité électronique des structures **(a)** HfS_{2-x}O_x@SO₂**(b)** Sv-2D-HfS₂@SO₂..... 84

Liste des tableaux

Tableau 1.1 : La différence entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.....	29
Tableau 2.1 : Comparaison entre DFT-D ₂ et DFT-D ₃	42
Tableau 3.1 : Constants élastiques C _{ij} , module de Young C _{2D} et de cisaillement G du HfS ₂	68
Tableau 3.2 : La contribution électronique calculée pour la réaction d'échange S/O à partir de la surface de référence ΔE _n . E ₁ est l'énergie nécessaire pour effectuer le n ^{ième} échange (kJ mol ⁻¹), E ₂ est l'énergie par atome d'oxygène échangé ΔE _n /n (kJ mol ⁻¹). Le pont (B), le sommet sur l'atome de S (S), le sommet sur l'atome d'Hf (Hf), l'hexagone (H) et (F) représentent les sites actifs testés.....	71
Tableau 3.3 : La contribution électronique calculée pour la réaction d'échange S/O à partir de la surface de référence ΔE _n . E ₁ est l'énergie nécessaire pour effectuer le n ^{ième} échange.....	72
Tableau 3.4 : Bande interdite (E _g) (eV) et paramètres d'adsorption calculés : distance entre le SO ₂ et la surface (D) (Å), énergie d'adsorption (E _{ads}) (kJ mol ⁻¹), énergie d'adsorption corrigée (E _{adscorr} = E _{ads} + ΔZPE) en (kJ mol ⁻¹). Ici ΔZPE correspond à l'énergie du point zéro (ZPE) de la molécule de SO ₂ dans l'approximation harmonique et le transfert de charge (QT (électrons)).....	76
Tableau 3.5 : La bande interdite calculée en (eV) de 2D-HfS ₂ pur, défectueux par vacance (Sv-2D-HfS ₂), oxygéné (HfS _{2-x} O _x), adsorbé sur la structure pure (2D-HfS ₂ @SO ₂), adsorbé sur la structure oxygénée (HfS _{2-x} O _x @SO ₂) et adsorbé sur la structure Sv (Sv-2D-HfS ₂ @SO ₂) aux niveaux PBE, PBE + SOC, HSE06, et HSE06 + SOC. Les résultats sont comparés aux données théoriques disponibles.....	78

Introduction Générale

INTRODUCTION GENERALE

Le développement généré par la révolution industrielle a contribué de manière notoire aux émissions de gaz toxiques et dangereux en raison de notre dépendance à l'égard de la combustion de combustibles fossiles, du raffinage du pétrole, de l'extraction de minerais métalliques et des véhicules de transport, pour n'en citer que quelques-uns [1]. Parmi ces gaz, les oxydes de soufre SO_x (SO_2 et SO_3) sont l'un des principaux polluants atmosphériques, considérés en termes de toxicité [2, 3] et leur atténuation constitue un défi [4, 5, 6]. Les SO_x ainsi que les NO_x (c'est-à-dire N_2O , NO et NO_2) contribuent à endommager notre environnement en favorisant les pluies acides, le smog photochimique et la destruction de la couche d'ozone. De plus, ces gaz acides peuvent avoir un impact profond sur la santé publique en raison des maladies respiratoires [7].

Afin de faire face aux problèmes de pollution de l'air et de planifier les stratégies visant à réduire les émissions de gaz nocifs, la communauté scientifique d'expérimentations et de théoriciens [8, 9, 10, 11, 12, 13] s'est concentrée sur la surveillance et l'analyse de la concentration des polluants atmosphériques. Dans ce contexte, la désulfuration des gaz de combustion par voie humide (DFG) et la réduction catalytique sélective (RSC) sont les technologies les plus utilisées pour la réduction des SO_x dans les effluents industriels [14, 15, 16, 17, 18]. Des réglementations environnementales strictes ont accéléré le développement de stratégies peu coûteuses et moins énergivores. Parmi elles, la capture et la séquestration des SO_x , inspirée de la technologie développée pour la capture et la séquestration du CO_2 (CSC) [19]. Le procédé est basé sur un capteur de gaz qui capte les SO_x provenant à la fois de sources statiques comme les industries ou les centrales électriques et de l'air ambiant, suivi d'un recyclage pour une utilisation ultérieure (sous forme de H_2SO_4 par exemple) ou d'une séquestration permanente afin d'atténuer les émissions de SO_x . Par conséquent, des dispositifs capables de détecter la présence des polluants gazeux sont un besoin immédiat. Dans ce contexte trouver de nouveaux matériaux pour détecter ces gaz à température ambiante revêt donc une grande importance. Pour une détection efficace des gaz, les matériaux utilisés doivent avoir un grand rapport surface/volume, une sensibilité et une sélectivité élevées, une

stabilité chimique, une faible température de fonctionnement, une faible consommation d'énergie et une force de liaison suffisante sur les molécules de gaz adsorbées. En revanche, les matériaux 2D sont des candidats appropriés, permettant une meilleure absorption et leur mobilité élevée facilite une réponse plus rapide à la détection de gaz. Parmi ces matériaux 2D, le graphène, et les dichalcogénures de métaux de transition (TMD) ; comme les monocouches MoS₂ et WS₂ sont devenus un point chaud de recherche des capteurs de gaz en raison de leur interaction modérée et leur affinité avec les SO_x. Cependant, les TMD purs présentaient certains problèmes lorsqu'ils étaient utilisés comme capteurs de gaz, notamment une faible force d'adsorption qui ne permettait pas de capturer efficacement les molécules de gaz [20]. Il est donc essentiel de comprendre le mécanisme d'adsorption pour fabriquer des capteurs performants à base de matériaux 2D.

Dans ce cas, une autre voie a été développée pour surmonter le problème de réactivité entre le SO₂ et la surface, à savoir l'utilisation des défauts de lacunes monoatomiques formés naturellement, de manière à ajuster les propriétés de surface et la force de liaison entre les matériaux et les molécules de gaz ainsi d'améliorer les propriétés d'adsorption de gaz et la capacité de détection [21]. A titre d'exemple, la vacance de S dans les monocouches de MoS₂ [22] ou SnS₂ [23] a entraîné une chimisorption plus forte et un changement notable de leurs propriétés électroniques, ce qui a permis de produire de meilleurs capteurs de gaz et dispositifs de stockage. De même sur le plan expérimental, il a été démontré par la méthode physique de la vapeur [24] que la seule lacune de soufre dans MoS₂ conduit à une structure stable avec une faible énergie de formation, ainsi l'utilisation de MoS₂ réduit (à défaut) pour capturer des molécules de gaz telles que O₂, NO, NH₃, CO₂, NO₂, et CH₄ sont améliorés [22, 23, 24, 25]. Toutefois, la majorité des études théoriques précédentes omettent un aspect crucial de l'analyse dans leurs simulations, à savoir la stabilité des capteurs de gaz en présence de l'eau. Par conséquent, pour approcher les conditions réelles de la pollution de l'aire, il est nécessaire d'obtenir des résultats réalistes en tenant compte de la présence d'eau (l'effet de l'humidité) avant d'étudier l'adsorption du SO₂ (dans notre cas). Ce choix est justifié par le fait que la molécule SO₂ est toujours présente dans un air ambiant et humide (aqueux). En effet, la présence de contaminants tels que l'eau modifie drastiquement les performances et la cinétique d'adsorption, comme par exemple dans le cas des zéolithes pour la capture du CO₂ [26, 27]. Par ailleurs, l'eau améliore le transfert de charge entre la monocouche et le gaz adsorbé, elle est capable de modifier considérablement l'affinité du capteur de gaz avec les SO_x.

Dans la présente étude, nous prenons le cas d'un nouveau type de matériau 2D-TMD à savoir celui d'une monocouche de HfS_2 . Ce matériau est caractérisé par une structure similaire à celle du fameux MoS_2 . De ce fait, il est devenu un concurrent potentiel à ce dernier. Afin de dévoiler les différentes propriétés physico-chimiques du composé HfS_2 nous nous concentrons sur deux axes:

Le premier, est basé sur la détermination de sa stabilité structurelle, stabilité mécanique, dynamique et thermique. Ces propriétés sont déterminées à l'aide de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT).

Le deuxième point, se focalise plutôt sur sa stabilité en présence d'eau dans des conditions thermodynamiques. Pour ce faire, nous verrons l'influence des échanges soufre-oxygène ainsi que des lacunes de soufre sur l'adsorption du SO_2 . Cela se fera en incluant des surfaces partiellement oxygénées et des surfaces défectueuses. L'adsorption de cette molécule sera ensuite analysée à l'aide de plusieurs outils, comme l'analyse Bader [28] et l'analyse NCI [29]. De cette manière, nous pouvons tirer de nombreuses informations relatives à la liaison chimique et au transfert de charge entre la molécule et le composé considéré.

Dans ce qui suit nous allons partager notre thèse en trois chapitres :

Le chapitre 1 présente l'état de l'art des systèmes 2D-TMDC, et en particulier le composé HfS_2 , ainsi que sur leur application dans les dispositifs de détection de gaz. Le deuxième chapitre, quant à lui, sera consacré aux techniques de simulation et de caractérisation qu'on va utiliser pour analyser les résultats de nos calculs. Et enfin, nous exposerons nos résultats et leurs interprétations dans le dernier chapitre où la monocouche de HfS_2 sera assujettie à une analyse visant la stabilité structurelle, énergétique, mécanique, dynamique et thermique. En parallèle, l'effet de l'eau sur la stabilité de la structure 1T- HfS_2 ainsi que le mécanisme d'adsorption de la molécule de SO_2 sera également analysé. Le manuscrit finit par une conclusion et des perspectives.

Bibibliographie

- [1] : J. Clemens, C. Cuhls. Greenhouse gas emissions from mechanical and biological waste treatment of municipal waste. *Environ. Technol.* 24 (2003) 745-754.
- [2] : M. Nur, S. Sumariyah, A. Suseno. Removal of emission gas CO_x, NO_x and SO_x from automobile using non-thermal Plasma. *IOP Conf. Se : Mater. Sci. Eng.* 509 (2019) 012085.
- [3] : R.-J. Huang, Y. Zhang, C. Bozzetti, K.-F. Ho, J.-J. Cao, Y. Han, K. R. Daellenbach, J. G. Slowik, S. M. Platt, F. Canonaco, High secondary aerosol contribution to particulate pollution during haze events in China. *Nature*. 514 (2014) 218-222.
- [4] : G. Sugiyanto, S. Malkhamah. Model Pemilihan Moda Antara Mobil Pribadi dan Bis TransJogja Akibat Penerapan Biaya Kemacetan. *J. Transplant.* 9 (2009) 97-106.
- [5] : H. Chu, T. W. Chien, S. Y. Li. Simultaneous absorption of SO₂ and NO from flue gas with KMnO₄/NaOH solutions. *Sci. Total Environ.* 275 (2001), 127-135.
- [6] : V. Ramanathan, Y. Feng. Air pollution, greenhouse gases and climate change: Global and regional perspectives. *Atmos. Environ.* 43 (2009) 37-50.
- [7] : A. Rabl, J. V. Spadaro, Public health impact of air pollution and implications for the energy system. *Annu. Rev. Energy.* 25 (2000) 601-627.
- [8] : Z.-H. Xu, X. Xiao, Y. Jia, P. Fang, J.-H. Huang, H.-W. Wu, Z.-J. Tang, D.-Y. Chen. Simultaneous Removal of SO₂ and NO by O₃ Oxidation Combined with Wet Absorption. *ACS Omega*. 5 (2020) 5844-5853.
- [9] : E.P. Hessou, W.G. Kanhoumnon, D. Rocca, H. Monnier, C. Vallieres, S. Lebegue and M. Badawi. Adsorption of NO, NO₂, CO, H₂O and CO₂ over isolated monovalent cations in faujasite zeolite: a periodic DFT investigation. *Theor. Chem. Acc.* 137 (2018) 1-12.
- [10] : A.A. Abdurashed, A.A. Jalil, S. Triwahyono, M.A.A. Zaini, Y. Gambo, M. Ibrahim. Surface modification of activated carbon for adsorption of SO₂ and NO_x: a review of existing and emerging technologies, *Renewable Sustainable Energy Rev.* 94 (2018) 1067-1085.
- [11] : H.T. Zhao, T. Wu, J. He, S. Kingman, K. Q. Shi, D. Shen and Y. Y. Zhang. Simultaneous removal of SO_x and NO_x in flue gas at power stations over a Cu/Na-13X zeolite catalyst. *Adv. Mater. Res.* 650 (2013) 125-129.
- [12] : A. Nasonova, K.-S. Kim. Effects of TiO₂ coating on zeolite particles for NO and SO₂ removal by dielectric barrier discharge process. *Catal. Today*. 211 (2013) 90-95.
- [13] : J.-H. Park, J.-W. Ahn, K.-H. Kim, Y.-S. Son. Historic and futuristic review of electron beam technology for the treatment of SO₂ and NO_x in flue gas. *Chem. Eng. J.* 355 (2019) 351-366.
- [14] : F. Rezaei, A. A. Rownaghi, S. Monjezi, R. P. Lively, C. W. Jones. SO_x/NO_x Removal from Flue Gas Streams by Solid Adsorbents: A Review of Current Challenges and Future Directions. *Energy Fuels*. 29 (2015) 5467-5486.
- [15] : C. D. D. Giulio, J. A. Pihl, J. E. Parks, M. D. Amiridis and T. J. Toops, Passive-ammonia selective catalytic reduction (SCR): Understanding NH₃ formation over close-coupled three way catalysts (TWC). *Catal. Today*, 231 (2014) 33.
- [16] : C. Tang, H. Zhang, L. Dong. Ceria-based catalysts for lowtemperature selective catalytic reduction of NO with NH₃. *Catal. Sci. Technol.* 6 (2016) 1248-1264.
- [17] : S. Bedrane, C. Descorme, D. Duprez. Investigation of the oxygen storage process on ceria-and ceria zirconia supported catalysts, *Catal. Today*. 75 (2002), 401-405.

- [18] : S. Bedrane, C. Descorme, D. Duprez, Oxygen storage and oxygen mobility on ceria and ceria-zirconia supported noble metals *Stud. Surf. Sci. Catal.* 138 (2001) 125–134.
- [19] : A. Umar, Y.-B. Hahn. Metal oxides nanostructures and their applications, American Scientific Publishers. 3 (2010).
- [20] : H. Li, M. Huang, G. Cao. Markedly different adsorption behaviors of gas molecules on defective monolayer MoS₂: a first-principles study. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 18.22 (2016) 15110-15117.
- [21] : C. Wang, L. Yin, L. Zhang, D. Xiang, R. Gao. Metal Oxide Gas Sensors: Sensitivity and Influencing Factors, *Sensors*. 10.3 (2010) 2088-2106.
- [22] : H. Li, M. Huang, G. Cao. Markedly different adsorption behaviors of gas molecules on defective monolayer MoS₂: A first-principles study. *Phys.Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 15110-15117.
- [23] : R. Zhao, T. Wang, M. Zhao, C. Xia, X. Zhao, Y. An, X. Dai. A theoretical simulation of small-molecules sensing on an S-vacancy SnS₂ monolayer. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (2017) 10470-10480.
- [24] : J. Hong, Z. Hu, M. Probert, K. Li, D. Lv, X. Yang, G. Lion, N. Mao, Q. Feng, L. Xie, J. Zhang, D. Wu, Z. Zhang, C. Jin, W. Ji, X. Zhang, J. Yuan, Z. Zhang. Exploring atomic defects in molybdenum disulphide monolayers. *Nat. Commun.* 6 (2015) 1- 8.
- [25] : N. Yu, L. Wang, M. Li, X. Sun, T. Hou and Y. Li. Molybdenum disulfide as a highly efficient adsorbent for non-polar gases. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 11700-11704.
- [26] : G. Li, P. Xiao, P. Webley, J. Zhang, R. Singh, M. Marshall, Capture of CO₂ from high humidity flue gas by vacuum swing adsorption with zeolite 13X. *Adsorption*.14 (2008) 415- 422.
- [27] : Q. Al-Naddaf, S. Lawson, A. A. Rownaghi, F. Rezaei. Analysis of dynamic CO₂ capture over 13X zeolite monoliths in the presence of SO_x, NO_x and humidity. *AIChE J.* 66 (2020) e16297.
- [28] : R. F. W. Bader. Atoms in molecules: A quantum theory. Clarendon Press, Oxford, UK. (1990) 438.
- [29] : A. Otero-De-La-Roza, E. R. Johnson. A benchmark for non-covalent interactions in solids. *J.Chem. Phys.* 137 (2012) 054103.

C*hapitre I*

NOUVEAUX NANOMATERIAUX

BIDIMENSIONNELS ET LEURS APPLICATIONS

DANS L'ENVIRONNEMENT : DETECTION DE

GAZ ET DEPOLLUTION DE L'AIR

1 Nouveaux nanomatériaux bidimensionnels et leurs applications dans l'environnement : détection de gaz et dépollution de l'air.

Nous exposons dans ce chapitre, des généralités sur la famille des matériaux 2D et des travaux antérieurs sur l'utilisation des matériaux bidimensionnels dans un large éventail d'applications. Cette famille est constituée d'une riche variété de matériaux en couches dont la conductivité va de l'isolant au métal en passant par le semi-conducteur. Nous donnons ici un bref aperçu des propriétés de divers matériaux 2D. Parmi eux, notre étude qui se concentra essentiellement sur les TMD semi-conducteurs à base de disulfure d'hafnium (HfS_2).

1.1 Aperçu des matériaux en 2D

Ce nouveau domaine de recherche sur les nanomatériaux est plutôt consacré à l'étude des matériaux ayant au moins une dimension à l'échelle nanométrique. A cette échelle, les changements qualitatifs des propriétés physico-chimiques sont liés au nombre d'atomes ou de molécules formant le matériau [1, 2]. Récemment, et précisément en 2004, une nouvelle famille de matériaux bidimensionnels (2D) a reçu une grande attention depuis que le groupe de Geim a utilisé une méthode d'exfoliation mécanique pour obtenir du graphène en monocouche [3]. Le graphène a été le premier matériau 2D moderne qui possède des propriétés mécaniques, structurales, optiques et électriques uniques, comme une grande mobilité, une grande stabilité mécanique, une grande stabilité chimique et une bonne conductivité thermique [4, 5], entre autres. Toutefois, le manque de bande interdite énergétique dans ce dernier, limite ses applications dans l'optoélectronique et les dispositifs de détection [6, 7]. En parallèle, la recherche de nouveaux matériaux bidimensionnels (2D) de type graphène avec des structures uniques et des propriétés physiques et chimiques intéressantes est également devenue le centre d'attention des nanosciences et des nanotechnologies, parmi lesquelles on peut citer :

1.1.1 Matériaux en couches (du multicouche à la monocouche)

Les matériaux en masse multicouches (3D) sont étroitement liés aux matériaux 2D. Une seule couche de matériau en masse stratifié est un matériau 2D. La nature anisotrope de ce matériau est attribuée aux faibles liaisons inter-couches dues aux interactions de Van der Waals (vdW) [8, 9] et aux fortes liaisons intra-couches. Par exemple, le graphite et le disulfure de molybdène sont deux exemples de matériaux en couche dits de Van der Waals. Ils sont constitués d'un empilement de monocouches ayant une force de liaison inter-couche faible de

type Van der Waals et des forces de liaison covalente intra-couche. C'est ce faible couplage inter-couche qui permet de détacher facilement une seule monocouche du cristal massif pour ensuite la déposer sur un substrat et l'étudier. (Voir la figure (1.1)) [10].

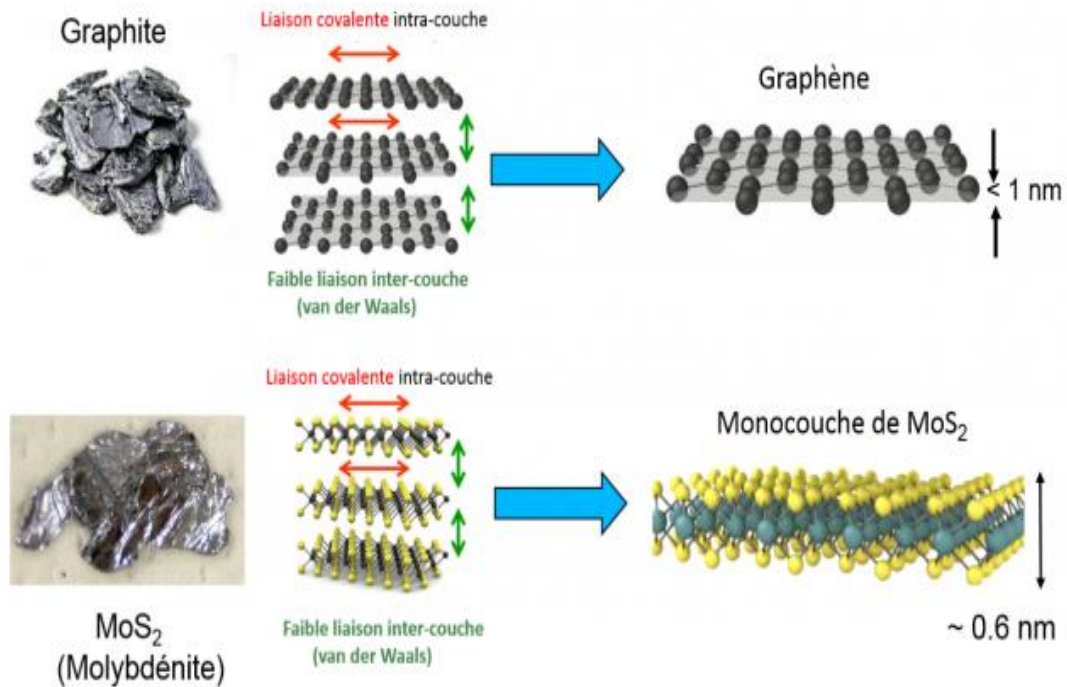


Figure 1.1 : Structures atomiques du graphite et de MoS₂ monocouche et massif en couches [10].

Les interactions vdW consistent en une attraction et une répulsion entre des entités atomiques ou moléculaires causées par des forces dipôle-dipôle, dipôle-induit et dipôle-induit instantané. La définition est parfois étendue pour inclure toutes les forces de dispersion entre les molécules. Pour les matériaux 2D, l'interaction vdW devient importante lorsque le nombre de couches est supérieur à un, c'est-à-dire les matériaux à faible nombre de couches ayant typiquement moins de dix couches. Ils appartiennent également à la famille des matériaux 2D car l'épaisseur de ces derniers est encore faible et les effets de confinement quantique sont très importants. Lorsqu'aucun autre type de liaison n'est présent, l'interaction vdW entre les couches détermine les changements lors du passage d'une monocouche à une multicouche, et son impact sur la structure électronique peut être important. Un exemple de l'importance des interactions inter-couches dans les matériaux 2D à quelques couches est vu pour le MoS₂. Lors du passage d'une couche massive à une monocouche, MoS₂ passe d'une bande interdite indirecte à une bande directe [11].

1.1.2 Hétéro-structures de type Vander Waals (vdW)

L'essor des matériaux 2D ne se limite pas aux matériaux 2D vierges; les travaux de recherche dans ce domaine s'étendent à la physique des hétéro-structures aux propriétés variées. Les hétéro-structures de matériaux 2D sont totalement différentes des empilements conventionnels 3D. Une pléthore de possibilités apparaît lorsque de nombreux cristaux 2D sont combinés dans une pile verticale. Ces hétéro-structures sont une combinaison de structures à deux couches où les monocouches sont maintenues ensemble par les forces de van der Waals (les mêmes forces qui maintiennent ensemble, les matériaux en couches) [12, 13]. Un motif moiré (c'est-à-dire une interférence produite par une superposition de deux grilles, réseaux ou motifs périodiques légèrement différents), se forme dans les empilements des hétéro-structures, en raison de la faible interaction de van der Waals entre les couches qui leur permet de conserver leurs propres constantes de réseau) (voir la figure (1.2)) [14]. Par exemple, le graphène et le h-BN partagent une structure de réseau en nid d'abeille commune. Lorsque le graphène est placé sur le h-BN, un léger décalage entre les deux réseaux (la constante de réseau du graphène est inférieure à celle du h-BN) induit des motifs quasi-périodiques, c'est-à-dire des motifs moirés, formant ainsi un super-réseau présentant également une structure en nid d'abeille. Un tel super-réseau moiré induit des modifications profondes de la structure électronique du graphène, notamment l'ouverture de la bande interdite [15], ce qui permet de construire des dispositifs photoélectriques. Ainsi, l'hétéro-structure graphène/h-BN est très attrayante pour une variété d'applications optoélectroniques, et cela, en raison de ses caractéristiques électroniques optiques uniques [16, 17].

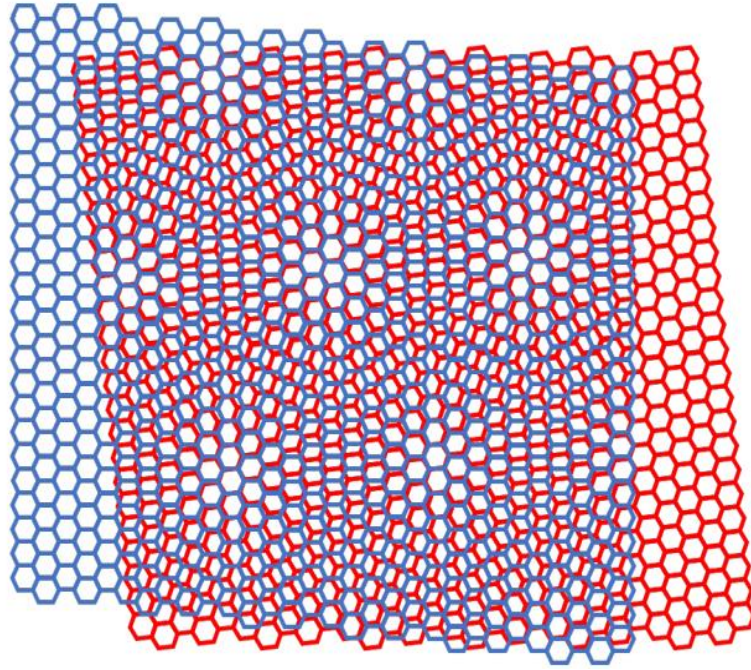


Figure 1. 2 : Formation du motif moiré pour deux réseaux hexagonaux [14].

Une autre propriété très intéressante des hétéro-structures van der Waals est l'alignement relatif des bandes. En fonction des potentiels de bande interdite de deux semi-conducteurs (disons A et B), l'hétérojonction résultante peut être divisée en trois catégories : hétérojonction de type I (écart chevauchant), de type II (écart décalé) et de type III (hétérojonctions a écart brisé). Ces derniers sont illustrés sur la (figure (1.3)) [18, 19].

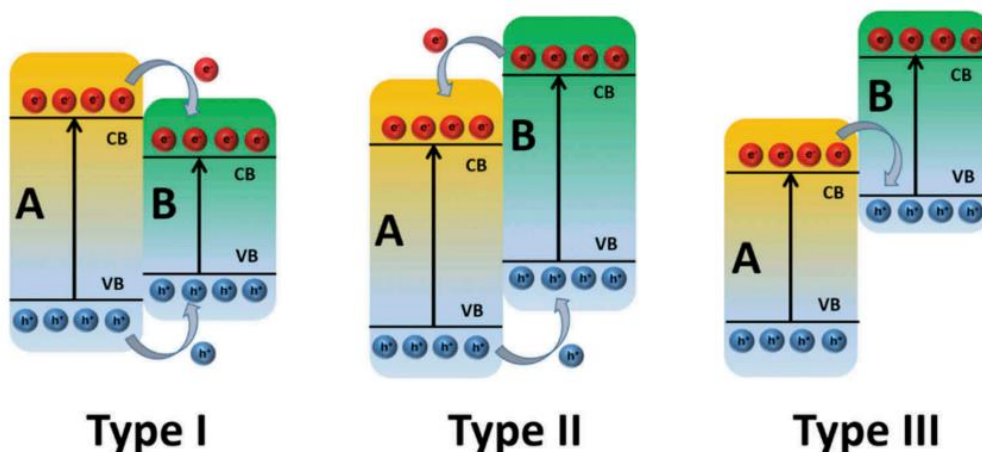


Figure 1. 3 : Les trois types d'hétérojonctions semi-conductrices organisées par alignement de bandes. Ici, CB signifie bande de conduction et VB est la bande de valence [20].

En outre, le couplage de semi-conducteurs ayant des bandes interdites différentes pour former une hétérojonction est l'un des domaines clés pour lesquels les chercheurs ont concentré leurs études. Ceci est due, en fait, que les matériaux résultants offrent des interactions interfaciales uniques au niveau nanométrique, qui sont différentes des matériaux en masse.

Dans la structure à écartement chevauchant (type I), le niveau CB (VB) du semi-conducteur B est plus positif (négatif) que celui du semi-conducteur A respectivement. Ainsi, sur la base du principe du transfert de porteurs de charge, les électrons et les trous s'accumulent dans le niveau E_g du semi-conducteur B, ceci dit ce niveau est essentiellement plus petit que celui du semi-conducteur A. Par conséquent, une recombinaison des porteurs de charge peut se produire en raison d'un E_g plus petit, ce qui réduira par exemple les performances photocatalytiques. Dans la structure à espacement décalé (type II), le CB du semi-conducteur B est plus négatif que celui dans le semi-conducteur A et le VB du semi-conducteur A est plus positif que dans le semi-conducteur B. Par conséquent, les électrons seront transférés du semi-conducteur B au semi-conducteur A, tandis que les trous suivront le chemin inverse et seront transférés du semi-conducteur A au semi-conducteur B. La séparation électron-trou pour le type II est meilleure que pour le type I car les porteurs de charge sont séparés en deux semi-conducteurs. Dans la structure à gap brisé (type III), CB et VB du semi-conducteur A sont tous deux inférieurs à ceux du semi-conducteur B. Par conséquent, les électrons et les trous ne sont pas capables de passer l'interface vers les bandes respectives dans le semi-conducteur. En effet, le transport des porteurs de charge à l'interface est interrompu par une barrière énergétique [21], ceci-dit son application diffère des deux premiers. Parmi les trois structures d'hétérojonction, on peut dire, que la structure d'hétérojonction semi-conductrice de type II est le système d'hétérojonction le plus typique [22]. Il favorise une séparation efficace des électrons photo-générés, empêche la recombinaison des porteurs de charge dans le processus de transfert d'électrons et améliore éventuellement la réaction photo-catalytique [23].

1.1.3 Dichalcogénures de métaux de transition TMD

Les dichalcogénures de métaux de transition (TMD) constituent une grande famille de matériaux bidimensionnels (2D) en couches, car, d'un côté, ils sont intéressants sur le plan scientifique, et de l'autre côté aussi importants sur le plan industriel. Ces matériaux ont attiré une attention considérable en raison de leurs caractéristiques structurales uniques et de même grâce à de leurs propriétés intéressantes, telles que les propriétés électroniques, mécaniques, optiques, catalytiques, de stockage d'énergie, thermiques et supraconductrices [24, 30]. Les TMD sont les composés de formule chimique MX_2 , où M est un élément de métal de

transition des groupes IV-VII B (Mo, W, V, Nb, Ta, Ti, Zr, Hf, Tc et Re) et X est un élément de chalcogène (S, Se et Te). Semblable au graphène et au h-BN, le TMD est un matériau en couches avec une forte liaison dans le plan (des liaisons covalentes se forment entre les atomes M et X) et de faibles interactions (van der Waals) hors du plan. Une monocouche TMD a une structure en sandwich, (voir la figure (1.4)), avec les atomes de chalcogène dans deux plans hexagonaux séparés par un plan d'atomes de métal de transition.

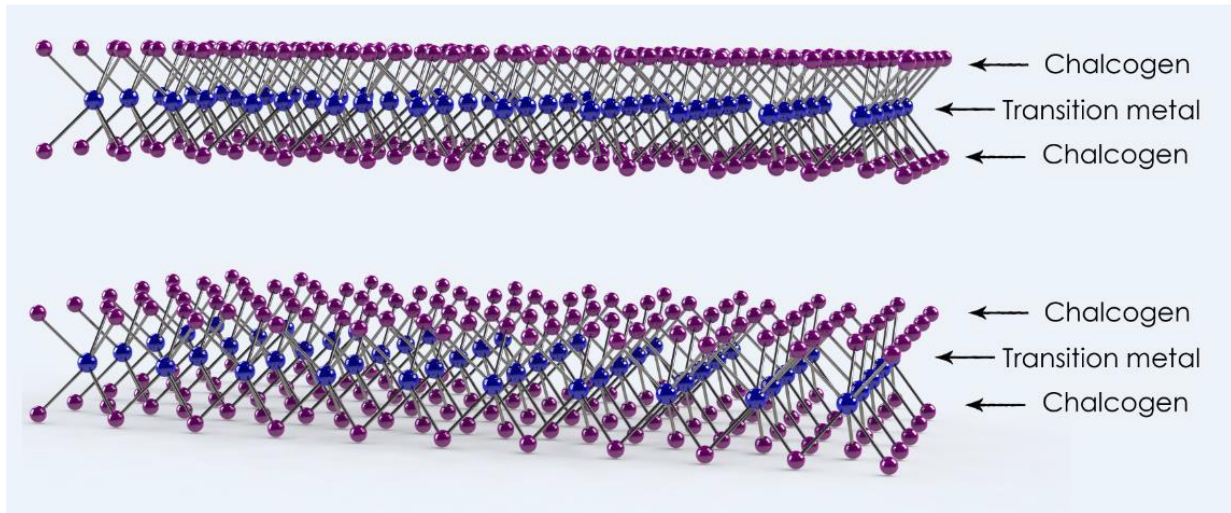


Figure 1.4 : Illustration de la monocouche de TMD dans une structure en sandwich [31].

Selon les configurations atomiques, les 2D-TMD monocouches présentent généralement deux phases de base : les phases prismatiques trigonales et octaédriques, se référant respectivement aux phases 1H et 1T avec symétrie D_{3h} et D_{3d} , figure (1.5 (a et b)) [32, 33, 34]. De plus, des TMD de phase 1T dérivent des structures déformées (phases 1T' et 1T''), figure (1.5 (c et d)), en fonction des différentes distorsions [35]. Les différents agencements d'empilement des couches de phase 1H donnent des phases 2H et 3R, figure (1.5 (e et f)) [33, 36, 37, 38]. Outre ces polymorphes, la transformation de la phase 1T' en phase Td (phase orthorhombique) provient également du changement de symétrie des couches 1T' empilées [39]. La figure (1.5) présente une liste des TMD en couches ainsi que les structures et la stabilité correspondantes.

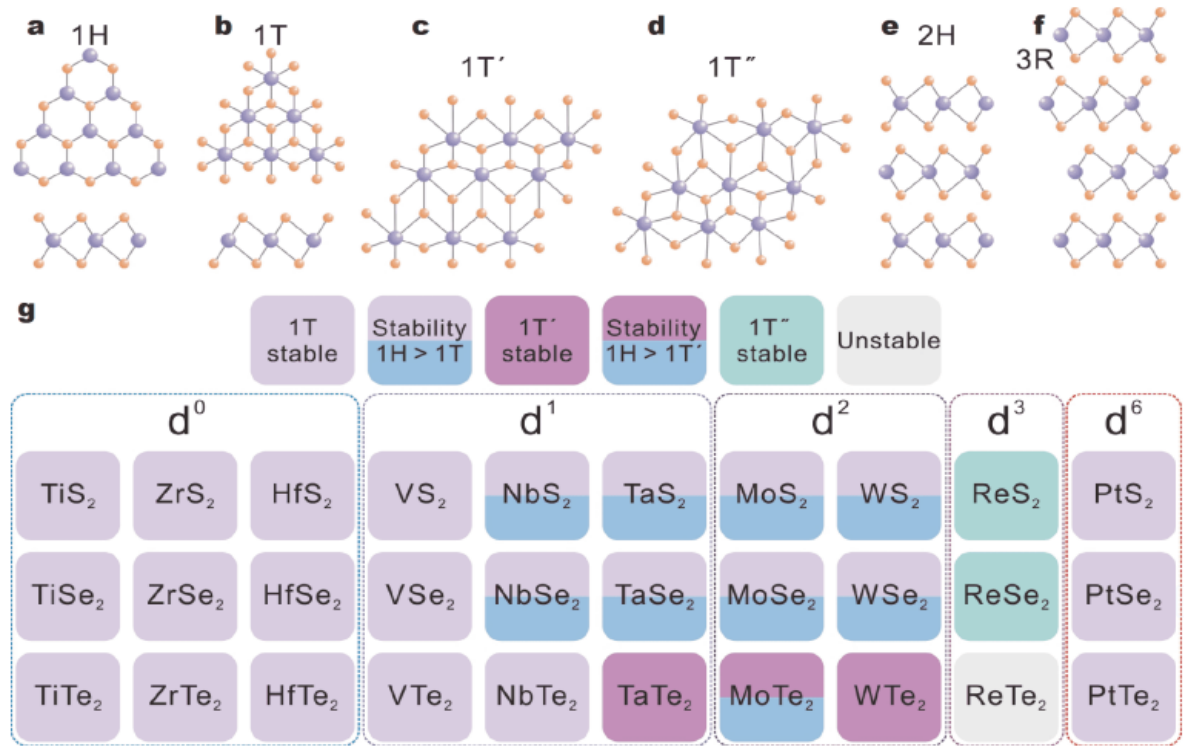


Figure 1.5 : Structures et stabilité des 2D-TMD, (a-f) Différentes phases de 2D-TMD: (a) 1H, (b) 1T, (c) 1T', (d) 1T'', (e) 2H et (f) 3R. (g) Résumé des structures et stabilité des 2D-TMD incluant les groupes IVB, VB, VIB, VIIB et VIII [40].

Dans le détail, les TMD du groupe IVB (d^0) et du groupe VIII (d^6) n'ont que des structures octaédriques. La plupart des TMD du groupe VIB (d^2) présentent des phases prismatiques trigonales, et les TMD du groupe VB (d^1) pourraient présenter à la fois des structures prismatiques trigonales et octaédriques, tandis que les TMD du groupe VIIB (d^3) présentent généralement des structures octaédriques déformées. Si l'on prend l'exemple des TMD à base de Mo et de W, les phases prismatiques trigonales de (Mo, W) S₂, (Mo, W) Se₂ et MoTe₂ sont beaucoup plus stables que leurs phases octaédriques, alors que la situation est totalement opposée pour WTe₂, conformément aux différences d'énergie de l'état fondamental [41].

En plus, des différents groupes de métaux de transition, la stabilité des TMD en deux dimensions est attribuée au remplissage des orbitales d [34]. Les bandes non liantes des orbitales d des métaux de transition se situent entre les bandes anti-liantes σ^* et les bandes liantes σ des liaisons M-X. Ces bandes d de type non liantes, sont dégénérées en deux groupes dans la symétrie D_{3d} (1T), et en trois groupes dans Symétrie D_{3h} (2H ou 3R) comme le montre la (figure (1.6)). Lorsque les orbitales sont partiellement remplies, les TMD résultants sont métalliques (groupe 5 et groupe 7). En revanche, lorsque les orbitales sont entièrement

occupées, comme dans 1T-HfS₂, 2H-MoS₂ et 1T-PtS₂, les matériaux sont des semi-conducteurs [42].

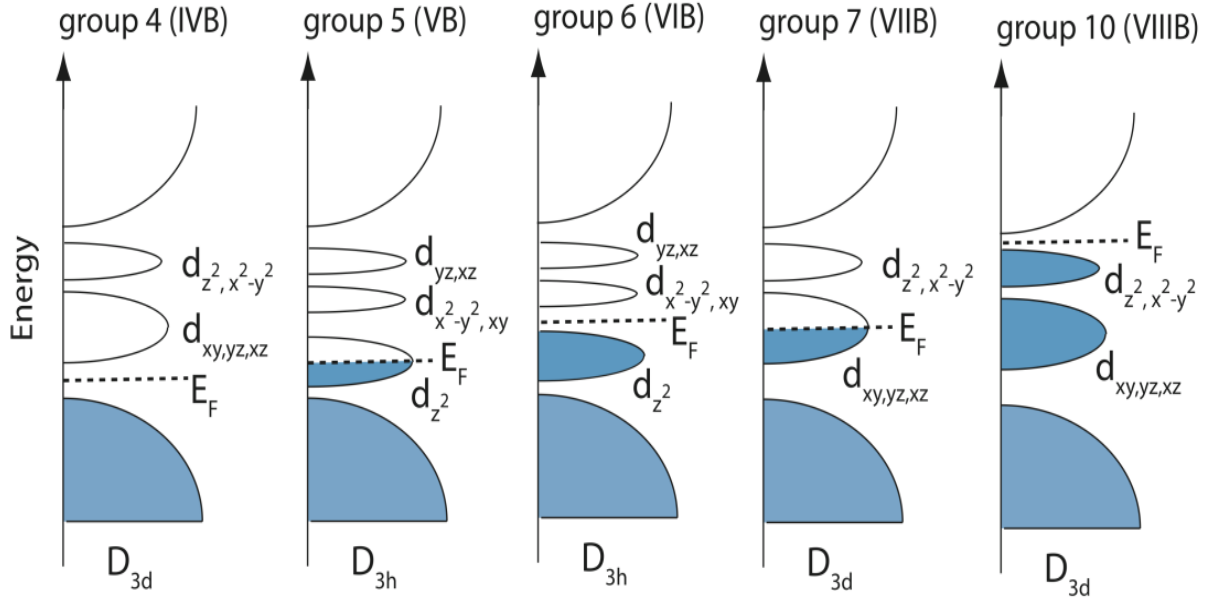


Figure 1. 6 : Illustration schématique de la structure de bande électronique de D_{3h} et D_{3d} des TMDC formées à partir de différents groupes de métaux de transition [42].

Ce qui est intéressant, c'est que de nombreuses TMD présentent des structures de bande avec des gaps accordables. La bande interdite (gap) est l'un des facteurs les plus importants dans les matériaux 2D, car il détermine au préalable les propriétés et les applications de ce dernier. Par exemple, le graphène est un semi-métal sans bande interdite, ce qui limite ses applications en électronique et en photo-électronique. Les TMD présentent, toutefois, des bandes interdites variables de 0 à 3 eV, qui peuvent être ajustées en fonction de l'épaisseur (thickness) [43], des défauts [44], des dopants [45] et des déformations mécaniques (en appliquant la contrainte de traction ou de compression) [46, 47]. Ceci influence fortement leurs propriétés électroniques, optiques, magnétiques et chimiques. Les TMD semi-conducteurs les plus étudiés (par exemple, MoS₂, MoSe₂, WS₂ et WSe₂) ont montré des caractéristiques typiques dans les structures électroniques. La bande interdite augmente avec la diminution de l'épaisseur et passe du nature indirecte dans les cristaux en masse (bulk) à directe dans les monocouches [43, 48]. Par exemple, la bande interdite indirecte de -1.29 eV sera remplacée par une bande interdite directe de -1.8 eV lorsque le MoS₂ en masse est réduit à une monocouche [49]. Les TMD ont aussi montré un grand potentiel dans divers domaines, notamment

l'électronique/optoélectronique [24, 50], la catalyse [51], le stockage [52] et la conversion de l'énergie [53], la détection [54, 55], et ainsi de suite. Et plus attrayant, l'application des TMD c'est aussi étendue à la réduction de la pollution donnant lieu à un nouvel essor dans la recherche environnemental. En effet, le problème croissant de la pollution environnementale a été l'un des problèmes les plus graves sur Terre. D'énormes efforts ont été faits pour trouver des méthodes efficaces et peu coûteuses pour résoudre le problème de la pollution de l'environnement et qui seront abordées de manière détaillée dans la troisième partie de ce chapitre.

Les TMD peuvent être préparés en utilisant différentes techniques, telles que le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [56, 57], le transport chimique en phase vapeur (CVT) [58, 59], la méthode de croissance par flux [60], la synthèse hydrothermale [61], le dépôt Langmuir-Schaefer [62], etc. De plus, la méthode d'exfoliation descendante (top-down) peut également être utilisée pour fabriquer des TMD à quelques couches à partir de cristaux en masse, par exemple des exfoliations mécaniques et des exfoliations en phase liquide [63, 64, 65].

1.2 Disulfure d'hafnium (HfS_2) et 2D-TMD associés

1.2.1 Techniques de synthèse du HfS_2

Théoriquement et de manière analogue à ce qui a été accompli pour le graphène [66], diverses techniques de synthèse, telles que l'exfoliation mécanique [67, 68] également connue sous le nom de méthode du scotch-tape, et le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), ont été développées pour préparer des couches ultraminces de 2D- HfS_2 avec différentes dimensions, formes et qualités assez importantes pour traduire leurs excellentes propriétés dans les applications pratiques.

La technique d'exfoliation mécanique est une méthode conventionnelle pour fabriquer des flocons minces à partir de cristaux en masse en couches en utilisant du ruban adhésif. Cette méthode a été adoptée par Geim et ses collègues pour obtenir du graphène monocouche [66] et a été étendue à d'autres matériaux de type van der Waals en couches, comme le phosphore noir [69], le h-BN [70] et les TMD [71]. L'idée originale de cette technique est d'appliquer une force mécanique via du scotch pour affaiblir l'interaction de van der Waals entre les couches de cristaux en masse sans détruire les liaisons covalentes dans le plan de chaque couche, ce qui permet de décoller des cristaux 2D à une ou quelques couches. Théoriquement parlant, cette technique est capable de produire toutes sortes de matériaux 2D ultrafins dont

les cristaux massifs sont des composés en couches. Dans un processus typique, le matériau en masse (cristal HfS_2 , illustré à la figure (1.7 (a))) est d'abord attaché à l'adhésif du Scotch, puis détaché en une fine paillette en utilisant une autre surface adhésive. Ce processus peut être répété plusieurs fois afin d'obtenir un flocon suffisamment fin. Ensuite, la fine lamelle de HfS_2 fraîchement clivée sur le ruban adhésif est fixée à un substrat cible propre et plat (par exemple, un substrat en Al_2O_3) sous une légère pression, puis le ruban adhésif est lentement décollé du substrat.

Enfin, les nano flocons de HfS_2 ultra-minces, à une ou plusieurs couches, restant sur le substrat peuvent être observés et identifiés par un microscope optique OM. La figure (1.7 (b)) montre l'OM et les images AFM correspondantes de flocons de HfS_2 exfoliés sur un substrat Al_2O_3 avec des profils de ligne de coupe [67]. En raison de la bande interdite étroite, plusieurs couches de HfS_2 sont clairement observables par l'OM, et les épaisseurs pourraient être facilement identifiées par la couleur des flocons, comme indiqué dans le graphène [72] et le MoS_2 [73]. La technique d'exfoliation mécanique peut être classée comme une méthode non destructive car ni produits chimiques ni réactions chimiques ne sont nécessaires pendant le processus de fabrication. Par conséquent, les nano flocons de HfS_2 exfoliés, à une ou plusieurs couches, conservent la qualité cristalline parfaite, normalement définie comme pristine (pure), de leurs cristaux massifs en couches [74]. Le spectre Raman des fines couches exfoliées de HfS_2 sur le substrat SiO_2/Si mesuré par Kanazawa et al [67] est représenté sur la figure (1.7 (c)). Comme on peut le voir dans la région Raman, un pic primaire apparaît au décalage Raman d'environ 337 cm^{-1} , ce qui correspond au mode de premier ordre A_{1g} susmentionné du cristal HfS_2 massif. Ces résultats indiquent que les couches minces de HfS_2 avec des atomes bien alignés sont restées intactes après le processus d'exfoliation. Toutes les caractérisations montrent que le matériau 2D ultrafin de HfS_2 préparé par la technique d'exfoliation mécanique conserve les mêmes structures cristallines que leurs cristaux de base et présente une excellente qualité cristalline avec un minimum de défauts.

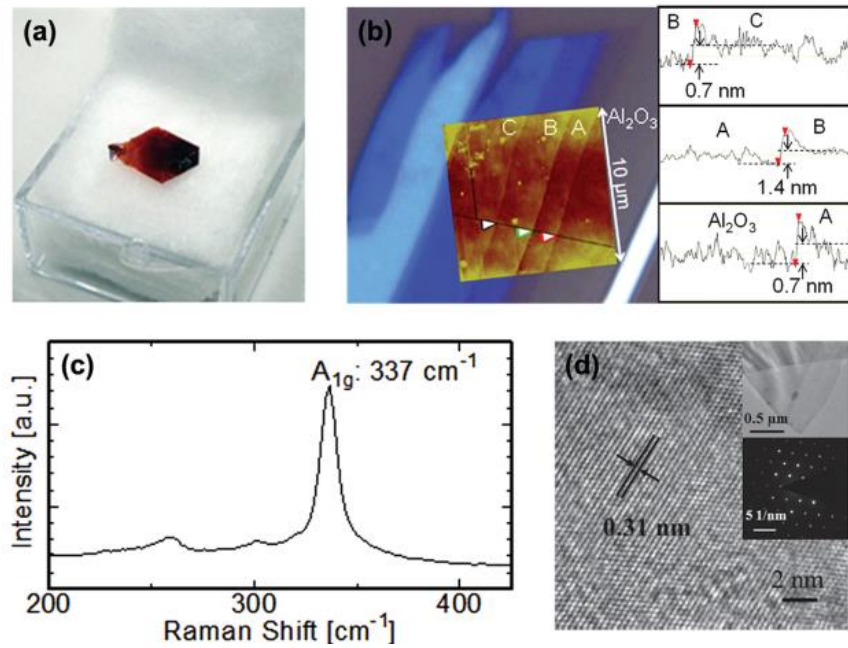


Figure 1.7 : Exfoliation micromécanique de HfS_2 . **(a)** Morceau monocristallin de HfS_2 . **(b)** Clivage mécanique de HfS_2 à l'aide de la méthode du scotch tape. Les images supérieures montrent des couches plus épaisses, qui ont été réduites par des exfoliations continues. **(c)** Spectre Raman de la couche exfoliée de HfS_2 exfoliée sur le substrat SiO_2/Si . **(d)** HRTEM et images du motif SAED (en médaillon) [67, 75].

Dans l'ensemble, la technique d'exfoliation mécanique présente de nombreux avantages, tels qu'une qualité cristalline élevée, une surface propre et une excellente opérabilité, ce qui fait du 2D- HfS_2 ultrafin clivé mécaniquement un candidat idéal pour la recherche fondamentale sur les propriétés mécaniques, optiques et électriques intrinsèques, ainsi que pour la démonstration de dispositifs électroniques et/ou optoélectroniques à haute performance.

Cependant, il existe encore plusieurs inconvénients importants qui limitent ses applications pratiques dans sa forme actuelle. Tout d'abord, les couches ultraminces obtenues par exfoliation mécanique sont très minoritaires parmi les flocons plus épais qui les accompagnent, ce qui fait que le taux de production et le rendement de cette technique sont assez faibles. Par conséquent, cette technique ne peut pas répondre aux exigences de diverses applications réelles pour lesquelles de grandes quantités de matériaux sont nécessaires. Deuxièmement, la forme, la taille et l'épaisseur des couches de 2D- HfS_2 ultraminces préparées sont difficiles à contrôler car le processus d'exfoliation est opéré artificiellement à

la main, ce qui manque de contrôlabilité et de précision. Enfin, cette technique n'est applicable qu'aux matériaux pour lesquels de grands cristaux en couches sont disponibles.

Il convient de noter que de nombreuses études sur la synthèse de nano-feuilles de TMD du groupe VIB à grande surface ont été rapportées par des approches ascendantes, telles que le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [76, 77, 78], qui est plus facile et plus efficace que les méthodes descendantes telles que l'exfoliation mécanique. Cependant, il est extrêmement difficile de faire croître des nano feuilles de HfS_2 par CVD, manquant principalement d'un précurseur à base d'Hf approprié par rapport à la synthèse d'autres nano feuilles de TMD.

Les calculs DFT ont prédit une grande énergie d'interaction entre les couches de HfS_2 par rapport à MoS_2 , ce qui rend difficile l'exfoliation de ce matériau [79]. Mais pour réaliser les applications jusqu'ici inexplorées de HfS_2 dans le régime 2D, il est crucial de développer son cristal de haute qualité qui peut être facilement exfolié en utilisant de simples voies chimiques humides. En outre, les approches chimiques humides se sont révélées très prometteuses pour produire à haut rendement des monocouches ou des nano feuilles à quelques couches de matériaux 2D dispersés dans des solvants [80, 81, 82]. Ces méthodes, en plus d'être polyvalentes, sont rentables, simples et évolutives. L'une de ces méthodes bien établies pour obtenir des matériaux en couches est l'ultrasonication assistée par solvant. La monocouche de disulfure d'hafnium (HfS_2) et quelques couches ont été exfoliées chimiquement, suivies d'une méthode d'ultrasons assistée par solvant par Kaur et ses collègues [83].

1.2.2 Propriétés du 1T- HfS_2

1.2.2.1 Propriétés structurelles

Le nouveau semi-conducteur connu sous le nom de disulfure d'hafnium (HfS_2), est l'un des matériaux thématiques de cette étude. Il peut être considéré comme un nouveau type de matériau 2D-TMD avec une structure prise en sandwich sous la forme S-Hf-S. Les couches sont reliées verticalement les unes aux autres par des interactions de type van der Waals et les éléments de chaque couche sont fortement liés de manière covalente; ce qui est similaire aux couches de graphène dans le graphite comme le montre la figure (1.8).

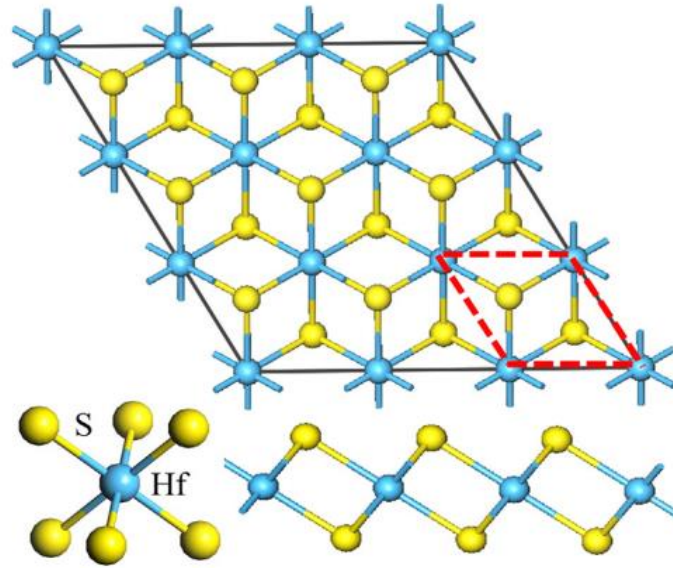


Figure 1. 8 : Vue de dessus et vue latérale de la monocouche de HfS_2 et de la coordination octaédrique de l'atome de Hf [84].

Récemment, le HfS_2 est devenu un concurrent potentiel pour les semi-conducteurs 2D actuellement étudiés telle que MoS_2 et WSe_2 . Ces derniers forment une référence en raison de leurs performances prometteuses dans diverses applications allant de l'électronique au stockage d'énergie et la catalyse [85, 86, 87, 88, 89]. Sous forme de quelques couches, le 1T- HfS_2 présente un comportement photocatalytique adapté à la séparation de l'eau [90, 91], révèle des applications en photodétection [92]. Il s'avère aussi sensible aux effets de déformation [93], facilite l'adsorption en surface de N, C et P [94] et offre de grandes perspectives dans le domaine des capteurs de gaz [95]. Il est possible de mettre en œuvre ce système dans des hétérostructures de type van der Waals [96, 97]. Pour les TMD du groupe IVB, la phase 1T est plus stable que la phase 2H, et cela en raison de leurs énergies de formation les plus faibles [98]. Cependant, des différences existent entre les diverses coordinations et l'ordre d'empilement des monocouches correspondantes [99].

La monocouche HfS_2 forme dans son état fondamental une phase octaédrique 1T, tandis que les monocouches MoS_2 et WS_2 cristallisent dans la phase 1H, où l'atome de métal a une coordination prismatique trigonale. La différence entre ces deux phases est ainsi l'absence de symétrie d'inversion dans la phase H, contrairement à la phase T. Le massif et les monocouches de HfS_2 appartiennent toutes deux, au groupe ponctuel D_{3d} avec un groupe d'espace correspondant à $P-3m1(\#164)$ [100, 101].

1.2.2.2 Propriétés électroniques

Les propriétés électroniques sont l'ingrédient clé à analyser dans ces nouveaux matériaux, non seulement parce que les semi-conducteurs et les métaux jouent des rôles différents dans les applications, mais aussi parce que les détails de la structure électronique déterminent la direction d'une exploration future de ces derniers. Les propriétés électroniques sont généralement caractérisées par la structure de bande (BS) et la densité d'états (DOS). Ces calculs sont des calculs standards dans les codes de premiers principes d'où partent tous les calculs ultérieurs. Après avoir résolu l'équation de Kohn-Sham avec une énergie de coupure bien définie, un nombre de k points etc..., nous aurons l'énergie propre de chaque état, indexée par un point k dans la zone de Brillouin et un numéro de bande. Le DOS compte ces états à une énergie spécifique. Le BS est le tracé des énergies propres le long des lignes de la zone de Brillouin qui relient les points k de haute symétrie. Par exemple, la monocouche de HfS₂ du groupe IVB est un semi-conducteur avec une bande interdite théorique de $E_g = 1.29$ [102], 1.27 eV [103], 1.30 eV [104] située dans le domaine visible et infrarouge via des méthodes de la fonctionnelles hybrides Perdew-Burke Ernzerhof (PBE). La différence par rapport aux bandes interdites calculées ci-dessus pour la monocouche HfS₂ peut résulter des différentes structures d'état fondamental utilisées pour les calculs. Au fur et à mesure que le nombre de couches diminue de la masse à la monocouche, la bande interdite change sa nature d'un gap indirect à direct. Ce comportement est le résultat de l'effet de confinement quantique [105].

1.2.2.3 Propriétés mécaniques

Les constantes élastiques indiquent la réponse des matériaux à une contrainte appliquée de l'extérieur et offrent des informations importantes concernant les caractéristiques de liaison, l'anisotropie, la dureté, etc [106]. La rigidité et la résistance de certains matériaux 2D font partie des propriétés mécaniques. La force sur les atomes ou la contrainte σ sur les cellules unitaires sous une déformation finie ε est le résultat typique des codes de premiers principes courants. Dans le régime élastique de la relation contrainte - déformation, elle peut être reliée par la constante élastique C : $\sigma = C\varepsilon$, C'est la loi de Hooke. C , est une matrice 6×6 avec des éléments de matrice C_{ij} . Les éléments mesurent la résistance d'un matériau dans la direction i à une déformation dans la direction j , où i et j sont respectivement l'indice des tenseurs de contrainte et de déformation et se réfèrent à des directions particulières. Avec les notations de Voigt, les indices ont la correspondance suivante : $1 \rightarrow xx$, $2 \rightarrow yy$, $3 \rightarrow zz$, $4 \rightarrow yz$, $5 \rightarrow zx$, $6 \rightarrow xy$. Les constantes élastiques peuvent être simplifiées si la symétrie cristalline et la dimension sont prises en compte. Par exemple, pour la symétrie de réseau hexagonal 2D, il

existe quatre constantes élastiques indépendantes, C_{11} , C_{12} , C_{22} et C_{66} . La loi de Hook s'écrit sous la forme matricielle de manière suivante [107].

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & 0 \\ C_{12} & C_{22} & 0 \\ 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix} \quad (1.1)$$

Pour la monocouche de 2D-HfS₂, la relation contrainte-déformation est donnée par :

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & 0 \\ C_{12} & C_{11} & 0 \\ 0 & 0 & (C_{11} - C_{12})/2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix} \quad (1.2)$$

Qui ne fait intervenir que deux constantes élastiques indépendantes, C_{11} et C_{12} .

De cette façon, toutes les constantes élastiques peuvent être extraites des données de contrainte-déformation en utilisant des calculs de premiers principes. Généralement, il est plus pratique d'avoir une seule grandeur pour décrire un aspect particulier des propriétés mécaniques du matériau. C'est là que le module de Young E , le module de cisaillement G et le coefficient de Poisson ν deviennent utiles. Suivant les notations précédentes, ils sont définis comme :

$$E = \frac{C_{11} \cdot C_{22} - C_{12}^2}{C_{11}} \quad (1.3)$$

$$G = C_{66} = \frac{(C_{11} - C_{12})}{2} \quad (1.4)$$

$$\nu = \frac{E}{2G - 1} \quad (1.5)$$

Le module de Young et le module de cisaillement donnent la rigidité du matériau lorsqu'il répond à une déformation par étirement et cisaillement dans des directions particulières et ils représentent la dureté du matériau. Leur unité en 2D est J/m² ou N/m. Le coefficient de Poisson donne le rapport de la déformation transversale à la déformation axiale. Il représente la facilité avec laquelle il est possible de modifier la forme du matériau par rapport au changement de volume.

Notons que le liquide et le caoutchouc ont un coefficient de Poisson proche de 0.5, ce qui est la limite supérieure théorique de cette quantité et en fait un des matériaux les plus faciles à changer de forme par rapport au volume. En revanche, un liège a un coefficient de Poisson proche de zéro, ce qui signifie une expansion latérale nulle lorsqu'il est comprimé dans d'autres directions. La résistance à la rupture/déformation est une mesure de la limite de charge maximale qu'un matériau peut supporter et elle est utilisée pour caractériser la résistance d'un matériau. Cette quantité est généralement obtenue en déformant

continuellement le matériau jusqu'à sa rupture et en enregistrant la contrainte/déformation maximale. Cela peut être fait à la fois expérimentalement et par des simulations.

➤ Stabilité mécanique : Critères de stabilité de Born

La stabilité mécanique est un critère de stabilité cristalline non contrainte, qui s'ajoute à la dynamique de la structure. Elle a été signalée pour la première fois par Born [108] dans les années 1940, et, est donc souvent appelé « critère de stabilité de Born ».

Son concept de base stipule que l'énergie élastique doit être positive pour toute déformation non nulle. L'énergie élastique U est liée aux constantes élastiques C_{ij} de la manière suivante :

$$U = U_0 + \frac{1}{2} V_0 \sum_{i,j=1}^6 C_{ij} \varepsilon_i \varepsilon_j \quad (1.6)$$

Où U_0 est l'énergie d'équilibre et V_0 est le volume d'équilibre. Selon l'article de Born [108], les conditions nécessaires et suffisantes de stabilité sont :

- 1) $|C| > 0$;
- 2) toutes les valeurs propres de C sont positives ;
- 3) le critère de Sylvester : les déterminants des sous-matrices supérieures gauches k par k $1 \leq k \leq 6$ sont positifs ;
- 4) un ensemble arbitraire de mineurs de C sont positifs.

Mouhat et Coudert [109] ont formulé des expressions en forme fermée de ces critères pour différents systèmes cristallins. En tenant compte de la symétrie de ces systèmes, le nombre de critères se réduit, et devient très utile pour vérifier la stabilité mécanique d'un nouveau système cristallin. Pour le cas d'une feuille isotrope 2D, les constantes élastiques linéaires satisfont les conditions $C_{11} = C_{22}$ et $2C_{66} = C_{11} - C_{12}$, ce qui montre que le critère de stabilité mécanique de Born pour un cristal trigonal en 2D par exemple, devient: $C_{11} > 0$, $|C_{11} - C_{12}| > 0$ et $C_{66} > 0$.

1.3 Détection de gaz et dépollution de l'air

1.3.1 Pollution atmosphérique

La pollution atmosphérique mondiale, due à la contamination par divers gaz toxiques, nocifs, inflammables et explosifs, tels que les composés organiques volatils (COV) les oxydes d'azote (NO_x), l'ammoniac (NH_3), les oxydes de soufre (SO_x) et le monoxyde de carbone (CO), constitue l'une des principales menaces pour la vie humaine et l'environnement [110, 111]. L'oxyde d'azote NO_2 et le dioxyde de soufre SO_2 sont largement utilisés dans la production industrielle. Cependant, ces gaz sont non seulement nocifs, mais peuvent également causer de

graves problèmes et de perturbation à l'environnement. On peut citer à titre d'exemple, les pluies acides ou le smog photochimique [112, 113]. Des concentrations supérieures à plusieurs 100 ppm (partie par million) peuvent déjà provoquer une réaction toxique sévère dans le corps humain comme un œdème pulmonaire [114]. Leurs morphologies moléculaires sont également similaires contenant deux atomes d'oxygène et un atome non métallique reliés par deux liaisons (figure (1.9)). Avec la combustion des combustibles fossiles dans les usines et les moteurs des véhicules, le SO_2 et le NO_2 sont émis dans l'atmosphère en tant que principaux polluants atmosphériques. Il est donc important de les surveiller et de les traiter.

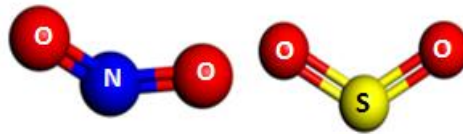


Figure 1. 9 : Modèle moléculaire de SO_2 et NO_2

Les chercheurs s'efforcent de mettre au point des technologies efficaces qui permettront de réduire les polluants toxiques dans l'air. Le SO_2 est produit lorsque l'oxygène de l'air se combine aux émissions de gaz sulfureux. C'est l'un des principaux polluants atmosphériques au monde. Il peut aussi facilement réagir avec d'autres substances pour former des composants nocifs (par exemple, l'acide sulfurique, l'acide sulfureux et les particules de sulfate) [115] et provoquent des pluies acides par les réactions suivantes :



La majorité de ce gaz est projeté dans l'air via des sources humaines, à l'exception des émissions naturelles des volcans. Ceci dit, le SO_2 reste le principal polluant atmosphérique produit par des activités industrielles, en particulier, par la combustion de combustibles fossiles (charbon, pétrole et gaz) issue de la production d'électricité ou la fusion de minerais (c'est-à-dire l'aluminium, le cuivre, le zinc, le plomb et le fer) contenant du soufre [116].

Aujourd'hui, les combustibles dérivés du pétrole représentent jusqu'à la moitié de l'énergie totale produite dans le monde. Les molécules de soufre sont abondantes dans tous les types de pétrole brut. Ces composés dégradent non seulement la qualité de l'atmosphère, mais

également la qualité des matières premières et empoisonnent les catalyseurs utilisés pour purifier les émissions des véhicules [117]. Ainsi, en raison de leurs impacts négatifs, les réglementations environnementales exigent leur élimination des matières premières des combustibles fossiles [118], ainsi qu'une diminution générale des émissions des gaz NO_x et de SO_x .

1.3.2 Défi fondamental de la détection des gaz dans les matériaux en 2D

Ces dernières années, les TMD ont été utilisés pour l'élimination des gaz (par adsorption) dans le cadre de la réduction de la pollution de l'air. La figure (1.10) présente le nombre d'articles de recherche portant sur l'utilisation des TMD dans les applications d'adsorption de gaz.

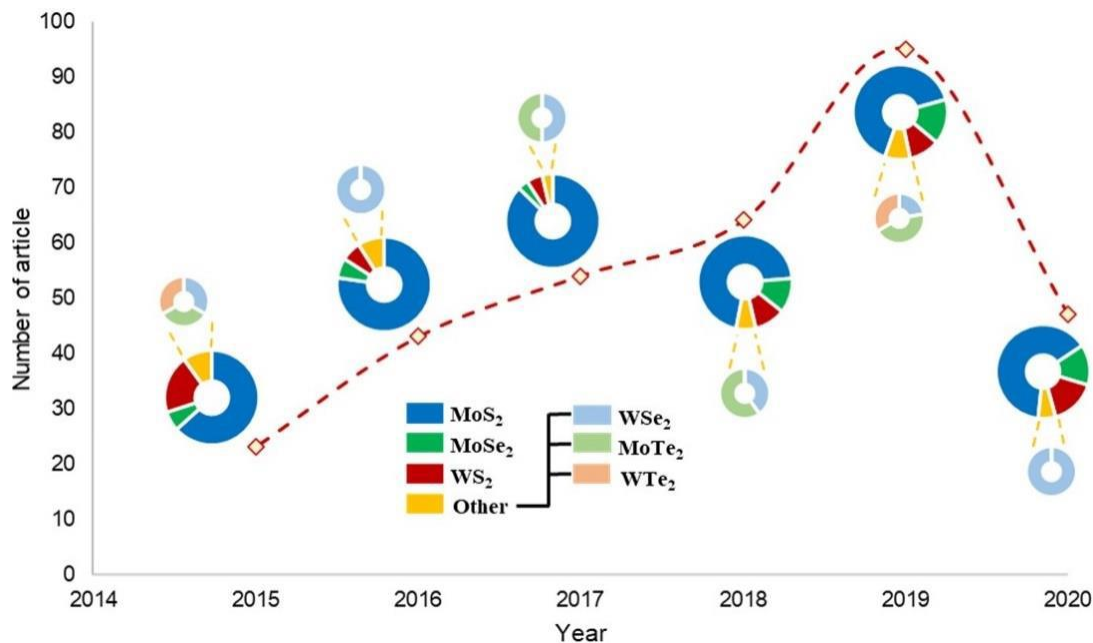


Figure 1. 10 : Le nombre d'articles de recherche qui ont appliqué des dichalcogénures de métaux de transition (TMD) dans l'application d'adsorption de gaz entre l'année 2015 et avril 2020, où les diagrammes circulaires représentent le pourcentage d'utilisation de divers types de TMD. Interrogé à partir de la base de données Scopus. Copyright Elsevier B.V, 2020 [120, 121].

La tendance à la progression (le nombre total d'articles publiés en 2019 est plus de trois fois supérieure à celui de 2015) indique le potentiel des TMD dans les processus d'élimination de ces gaz. Sur cette base de données bibliologiques, le MoS_2 est toujours le TMD le plus étudié parmi l'ensemble des matériaux considérés. Cependant, les chercheurs ont commencé à se

rendre compte qu'il existe d'autres TMD. (Par exemple, MoSe_2 et WS_2) qui offrent de meilleures performances que MoS_2 [119]. Cela a suscité une augmentation progressive des articles de recherche qui ont étudié d'autres TMD potentiels, depuis l'année 2018.

1.3.3 Détection de gaz par les nanostructures des TMD

La détection des gaz polluants joue un rôle crucial dans le contrôle des processus chimiques dans les industries, la surveillance de la qualité de l'air intérieur, les missions spatiales et la surveillance médicale et environnementale. Par conséquent, la recherche de capteurs permettant de détecter ces gaz avec une sensibilité, une sélectivité et une stabilité élevée, ainsi qu'une réponse et une récupération rapide, a suscité un vif intérêt. Les dispositifs de détection de gaz à base de matériaux 2D ont suscité un grand intérêt non seulement dans la recherche universitaire, mais aussi dans les applications industrielles. La surface élevée des matériaux 2D fournit un grand nombre de sites actifs, ce qui rend ces matériaux efficaces dans les technologies de détection, de catalyse et de stockage de l'énergie. Ils contribuent aussi à une augmentation de la sensibilité par rapport aux matériaux en masse. Afin de détecter efficacement les molécules de gaz, les matériaux utilisés doivent avoir un grand rapport surface/volume et une force de liaison suffisante sur les molécules de gaz adsorbées [122, 123]. Le matériau bidimensionnel (2D) prouvé par la préparation du graphène répond tout juste à ces exigences. En particulier, le graphène 2D est devenu un point chaud de la recherche sur les capteurs de gaz en raison de son interaction modérée avec les molécules de gaz [124, 125, 126]. Les performances étonnantes de détection de gaz du graphène avec une structure 2D, ont inspiré les chercheurs à étudier d'autres matériaux 2D. Cela ont été découverts après le graphène pour leurs caractéristiques de détection de gaz, tels que les M^{Xene} ou les dichalcogénures de métaux de transition (TMD) [127, 128, 129], en particulier, le MoS_2 [130, 131], WS_2 [132, 133], MoSe_2 [134] HfS_2 [95] et le phosphorène [135]. Toute cette quête c'est intensifié en raison de leur propriété semi-conductrice stable, de leur grande stabilité thermique et de la mobilité appropriée de porteurs. Cependant, les TMD vierges présentaient certains problèmes lorsqu'ils étaient utilisés comme capteurs de gaz. Ces derniers montrent une faible force d'adsorption incapable de capturer efficacement les molécules de gaz et donc, un transfert de charge faible [136], ce qui limite leurs applications dans ce domaine. Toutefois, il existe des solutions pas trop coûteuses, comme la modification par dopage et par des défauts qui peuvent améliorer de manière observable les performances de détection de gaz. Ces modifications ajustent les propriétés de surface et la force de liaison entre les matériaux et les molécules de gaz [137, 138]. De plus, pour les matériaux TMD

synthétisés expérimentalement, les défauts de vacance sont généralement plus réactifs que les structures pures. On a constaté que les défauts jouaient un rôle important dans l'adsorption des gaz sur les TMD. Il a été rapporté que les défauts de vacances S (vacance de monosoufre) ont un impact significatif sur les propriétés électriques et magnétiques de la monocouche de MoS₂, [137, 139] indiquant que l'adsorption de NO₂ sur les TMD devient plus facile par la vacance de S [140].

1.4 Adsorption

Les matériaux de détection de gaz ont également une affinité pour chaque gaz individuel, connue sous le nom d'énergie d'adsorption. Cela nous indique la force avec laquelle le gaz est adsorbé ou non à la surface. Cela pourrait également être compris comme la quantité d'énergie nécessaire pour provoquer la désorption, ou la force avec laquelle ils sont attirés. L'adsorption des gaz sur la surface peut être à la fois avantageuse et défavorable. Par exemple, dans le cas d'une forte adsorption, les gaz ont beaucoup plus de chances d'être capturés et, par conséquent, la sensibilité est plus élevée, mais au fil du temps, à mesure que plus le gaz est attiré vers la surface, il recouvre la surface du matériau de détection. Ceci réduit l'espace d'interaction entre le gaz et le matériau de détection ainsi que la sensibilité du capteur. Il peut également être à la fois avantageux et défavorable que l'énergie d'adsorption soit faible. Si l'énergie d'adsorption est faible, les gaz ne seront pas capturés, mais rebondissent sur le matériau de détection. Bien que le transfert de charge se produise toujours, il sera beaucoup moins probable, car il y a moins d'affinité entre le gaz et le matériau de détection, ce qui réduit la sensibilité.

1.4.1 Techniques de détection des gaz

Diverses techniques théoriques ont été utilisées pour étudier l'efficacité des matériaux 2D pour la détection de molécules de gaz. Les grandeurs à analyser sont l'énergie d'adsorption, la différence de densité de charge, le transfert de charge et le changement de fonction de travail pendant l'adsorption de gaz. La force d'adsorption d'une molécule de gaz sur un capteur peut être évaluée en termes d'énergie d'adsorption définie comme suit :

$$E_{ad} = E_{slab} + E_{molécule} - (E_{slab} + E_{molécule}) \quad (1.10)$$

Où $(E_{slab} + E_{molécule})$ est l'énergie totale de système avec une molécule adsorbée, E_{slab} et $E_{molécule}$ sont les énergies totales du matériau vierge (pur) et de la molécule isolée, respectivement. Le signe moins de l'énergie d'adsorption signifie qu'il s'agit d'un processus

exothermique et que la stabilité de la structure formée s'améliore avec la valeur absolue de l'énergie d'adsorption.

La différence de densité de charge calculée à partir des distributions spatiales de densité de charge du système combiné ($n_{sensor+molécule}$), du capteur (n_{sensor}), et de la molécule de gaz isolée ($n_{molécule}$) est donnée par la formule suivante :

$$\Delta n(r) = n_{sensor+molécule}(r) - [n_{sensor}(r) + n_{molécule}(r)] \quad (1.11)$$

La quantité de transfert de charge entre la molécule et le capteur peut être calculée en utilisant l'analyse de la topologie d'une densité électronique donnant les charges de Bader [141]. Le mécanisme fondamental qui permet les changements de conduction ou de résistance dans le matériau du capteur de gaz est le transfert de charge ou plus précisément, le transfert d'électrons entre les espèces de gaz et le matériau ou la surface de détection de gaz. Si nous supposons que le matériau de détection de gaz est extrêmement fin, un gaz d'une certaine configuration électronique s'approche de la surface du matériau de détection de gaz et, en fonction de la configuration électronique du gaz et du matériau du capteur de gaz, les deux peuvent soit gagner ou perdre des électrons. Si un électron est perdu par l'espèce gazeuse, le matériau capteur subira une augmentation de la mobilité des porteurs et, par conséquent, une augmentation de la conductivité ou une diminution de la résistance. Si un électron est gagné par l'espèce gazeuse, la mobilité des porteurs du matériau de détection de gaz diminue et, par conséquent, la conductivité diminue ou la résistance augmente. Le transfert de charge a un impact considérable sur les performances du capteur de gaz. Si le transfert de charge entre le gaz et le matériau de détection est important, le matériau de détection sera très sensible, ce qui nous permettra de détecter la concentration du gaz dans une plus grande mesure, car la variation de la résistance/conductance est plus importante.

Le changement de la fonction de travail est évalué en calculant la fonction de travail avant et après l'adsorption du gaz. La fonction de travail (ϕ) peut être définie comme la quantité minimale de travail nécessaire pour éliminer un électron de l'intérieur d'un solide jusqu'au niveau du vide, où E_F est l'énergie de Fermi.

$$\phi = E_{vacuum} - E_F \quad (1.12)$$

L'équation ci-dessus équivaut à prendre la différence entre l'énergie de Fermi et le niveau de vide d'un matériau donné.

1.4.2 Principes d'adsorption

Différents systèmes d'adsorption peuvent être envisagés, en fonction de l'état physique des composants (solide, liquide ou gazeux), à savoir liquide-gaz, liquide-liquide, solide-liquide ou solide-gaz. À l'échelle industrielle, les systèmes d'adsorption les plus courants sont ceux qui présentent une interface solide-gaz ou solide-liquide.

Selon la définition de l'UICPA (L'Union internationale de chimie pure et appliquée), l'adsorption est : Une augmentation de la concentration d'une substance dissoute à l'interface d'une phase condensée et d'une phase liquide en raison de l'action des forces de surface. L'adsorption peut également se produire à l'interface d'une phase condensée et d'une phase gazeuse [142]. En termes simples, l'adsorption est un processus dans lequel des atomes, des molécules, des ions ou une combinaison de ceux-ci adhèrent à une surface ou à une interface.

La surface ou l'interface peut être solide ou liquide. Ce phénomène de surface repose généralement sur la présence de deux constituants, à savoir, l'adsorbant et l'adsorbant. L'adsorbant est la substance solide qui permet à l'autre matière de se déposer sur sa surface, tandis que l'adsorbant est l'entité qui se dépose sur la surface et qui est généralement de nature gazeuse ou liquide, voir la figure (1.11). Il s'agit d'un phénomène de surface, contrairement à l'absorption, où la matière change de phase de solution, par exemple le transfert de gaz. Donc, tout solide est capable d'adsorber une certaine quantité de gaz. Cette quantité à l'équilibre dépend de la température, de la pression du gaz et de la surface efficace du solide.

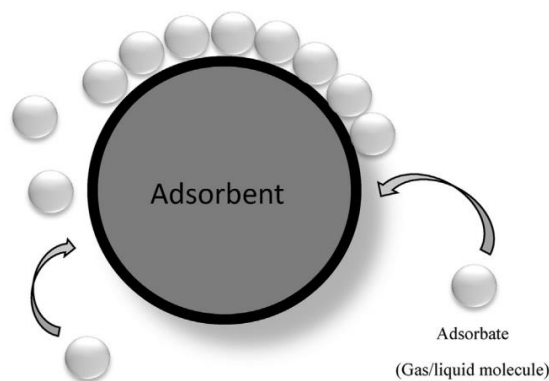


Figure 1. 11 : Le processus d'adsorption implique l'adsorbant et l'adsorbant [143].

1.4.3 Processus d'adsorption des gaz.

L'adsorption peut être subdivisée en processus de physisorption et de chimisorption, cela dépend de l'interaction qui se produit entre l'adsorbat et l'adsorbant. L'adsorption physique et également connue sous le nom de physisorption, l'a où de faibles forces de Van der Waals sont impliquées dans l'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant. En revanche, dans le cas de l'adsorption chimique (chimisorption), elle s'effectue par le partage substantiel d'électrons entre la surface de l'adsorbant et l'adsorbat, pour créer une liaison chimique covalente ou ionique. En effet, les liaisons de physisorption sont caractérisées par des énergies d'adsorption faible, comprises entre 20 et 40 kJ/mol. Des forces plus fortes sont responsables de la chimisorption et provoquent la formation de liaisons chimiques courtes avec des énergies d'adsorption dépassant généralement 40 kJ/mol et rarement inférieures à 80 kJ/mol ce qui conduit à une désorption difficile [144, 145, 146].

Une autre caractéristique de l'adsorption physique d'un gaz par un solide est qu'elle est de nature réversible. Une augmentation de pression augmente l'adsorption et la libération de pression désorbe le gaz. Lorsque la température est augmentée, l'adsorption physique diminue, et lorsqu'elle est abaissée, l'adsorption augmente. Dans l'adsorption physique, plusieurs couches d'adsorbat sont adsorbées les unes sur les autres. La chimisorption est hautement spécifique et n'est possible qu'entre une paire adsorbant-adsorbat spécifique. Contrairement à l'adsorption physique, la chimisorption augmente d'abord puis diminue avec l'augmentation de la température ; (voir la figure (1.12)). Ceci montre que la chimisorption possède une énergie d'activation E_a .

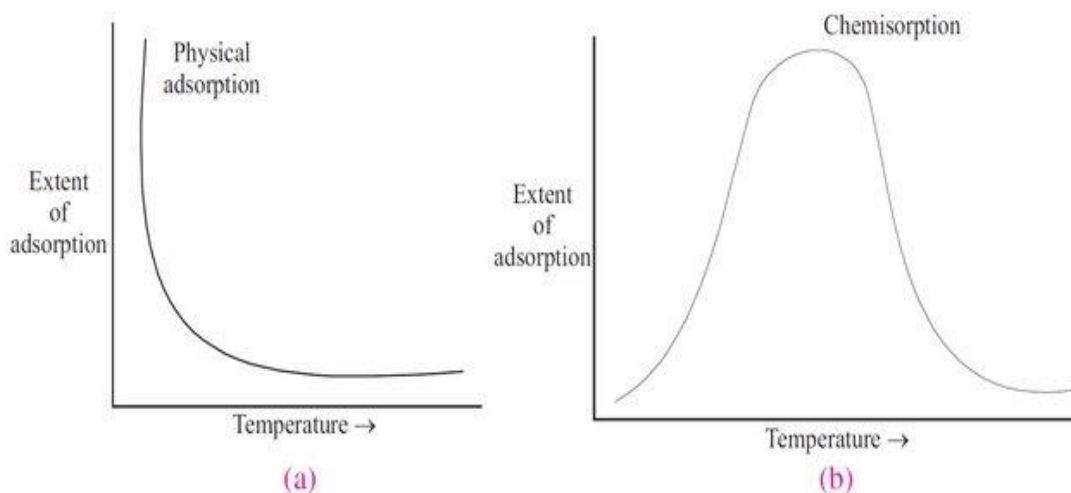


Figure 1. 12 : Effet de la température sur **a)** l'adsorption physique et **b)** l'adsorption chimique [147].

Les principales distinctions entre l'adsorption physique et la chimisorption sont résumées dans le Tableau 1.1.

Tableau 1. 1 : La différence entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique

Adsorption physique	Adsorption Chimique
1. Faible chaleur d'adsorption, généralement de l'ordre de 20-40 kJ mol ⁻¹	1. La chaleur d'adsorption élevée, de l'ordre de 40 à 400 kJ mol ⁻¹ .
2. Les forces d'attraction sont des forces de Van der Waals.	2. Les forces d'attraction sont des forces de liaison chimique.
3. Elle se déroule généralement à basse température et diminue avec l'augmentation de la température.	3. Elle a lieu à une température élevée.
4. Elle est réversible.	4. Elle est irréversible.
5. Elle n'est pas très spécifique.	5. Elle est hautement spécifique
6. Elle forme des couches multi-moléculaires	6. Elle forme des couches monomoléculaires
7. Elle ne nécessite pas d'énergie d'activation	7. elle nécessite une énergie d'activation

D'un point de vue thermodynamique, l'adsorption est un processus spontané, ce qui signifie que la variation de l'énergie libre du système est négative. La variation d'entropie est négative car la liberté de translation de l'adsorbat est réduite lorsqu'il est adsorbé [148].

Par conséquent, compte tenu de la relation thermodynamique :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0 \quad (1.13)$$

L'enthalpie d'adsorption ΔH , doit être négative. Ainsi, l'adsorption des gaz sur les solides est un processus exothermique. La condition d'équilibre dans la physisorption est atteinte rapidement car il n'y a pas d'énergie d'activation impliquée et le processus est facilement réversible. En revanche, la chimisorption peut nécessiter une énergie d'activation, comme nous l'avons déjà écrit, et peut donc être relativement lente et difficilement réversible.

Bibliographie

- [1] : R. Mas-Ballesté, C. Gómez-Navarro, J. Gómez-Herrero, F. Zamora. 2D materials: to graphene and beyond. *Nanoscale*. 3.1 (2011) 20-30.
- [2] : K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, A. K. Geim. Two-dimensional atomic crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 102.30 (2005) 10451-10453.
- [3] : A. K. Geim, S.N. Konstantin. The rise of graphene. *Nanoscience and technology: a collection of reviews from nature journals*. (2010) 11-19.
- [4] : W. Choi, I. Lahiri, R. Seelaboyina, Y. S. Kang. Synthesis of graphene and its applications: a review. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. 35.1 (2010) 52-71.
- [5] : A. D. Ghuge, A. R. Shirode, V. J. Kadam. Graphene: a comprehensive review. *Current drug targets*. 18.6 (2017) 724-733.
- [6] : A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, A. K. Geim. The electronic properties of graphene. *Reviews of modern physics*. 81.1 (2009) 109.
- [7] : K. S. Novoselov, S. V. Morozov, T. M. G. Mohinddin, D. C. Elias, R. Yang, I. I. Barbolina, P. Blake, T. J. Booth, D. Jiang, J. Giesbers, E. W. Hill, A. K. Geim. Electronic properties of graphene. *physica status solidi (b)*. 244.11 (2007) 4106-4111.
- [8] : H. Margenau. Van der Waals forces. *Reviews of Modern Physics*. 11.1 (1939) 1.
- [9] : J. D. Van der Waals. Over de Continuïteit van den Gas-en Vloeistofoestand. *Sijthoff*. 1 (1873).
- [10] : [//jeunes.sfpnet.fr/2017/12/12/de-nouveaux-materiaux-bidimensionels-pour-loptique/](http://jeunes.sfpnet.fr/2017/12/12/de-nouveaux-materiaux-bidimensionels-pour-loptique/).
- [11] : K. F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan, T. F. Heinz. Atomically thin MoS₂: a new direct-gap semiconductor. *Physical review letters*. 105.13 (2010) 136805.
- [12] : K. S. Novoselov, A. Mishchenko, A. Carvalho, A. H. Castro Neto. 2D Materials and Van Der Waals Heterostructures. *Science*. 353. 6298 (2016) Aac9439.
- [13] : Y. Liu, N. O. Weiss, X. Duan, H. C. Cheng, Y. Huang, X. Duan. Van der Waals heterostructures and devices. *Nature Reviews Materials*. 1.9 (2016) 1-17.
- [14] : N. Zhang. Propriétés électroniques de MoS₂/MoSe₂ van der Waals heterostructures. Diss. Toulouse, INSA, (2020).
- [15] : G. Chen, M. Sui, D. Wang, S. Wang, J. Jung, P. Moon, S. Adam, K. Watanabe, T. Taniguchi, S. Zhou, M. Koshino, G. Zhang, Y. Zhang. Emergence of tertiary Dirac points in graphene moiré superlattices. *Nano letters*. 17.6 (2017) 3576-3581.
- [16] : J. Wang, F. Ma, W. Liang, R. Wang, M. Sun. Optical, photonic and optoelectronic properties of graphene, h-BN and their hybrid materials. *Nanophotonics*. 6.5 (2017) 943-976.
- [17] : X. Song, J. Sun, Y. Qi, T. Gao, Y. Zhang, Z. Liu. Graphene/h-BN heterostructures: recent advances in controllable preparation and functional applications. *Advanced Energy Materials*. 6.17 (2016) 1600541.
- [18] : T. Su, Q. Shao, Z. Qin, Z. Guo, Z. Wu. Role of interfaces in two-dimensional photocatalyst for water splitting. *Acs Catalysis*. 8.3 (2018) 2253-2276.

- [19] : M. Pirhashemi, H.Y. Aziz, R.P. Shima. Review on the criteria anticipated for the fabrication of highly efficient ZnO-based visible-light-driven photocatalysts. *Journal of industrial and engineering chemistry*. 62 (2018) 1-25.
- [20] : S. Kumar, A. Kumar, A Kumar,V. Krishnan. Nanoscale zinc oxide based heterojunctions as visible light active photocatalysts for hydrogen energy and environmental remediation. *Catalysis Reviews*. 62.3 (2020) 346-405.
- [21] : L. Zhang, M. Jaroniec. Toward designing semiconductor-semiconductor heterojunctions for photocatalytic applications. *Applied Surface Science*. 430 (2018) 2-17.
- [22] : W. Hu, J. Yang. Two-dimensional van der Waals heterojunctions for functional materials and devices. *Journal of Materials Chemistry C*. 5.47 (2017) 12289-12297.
- [23] : S. Chen, W. Zhao, W. Liu, S. Zhang. Preparation, characterization and activity evaluation of p-n junction photocatalyst p-ZnO/n-TiO₂. *Applied Surface Science*. 255.5 (2008) 2478-2484.
- [24] : B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti, A. Kis. Single-layer MoS₂ transistors. *Nature nanotechnology*. 6.3 (2011) 147-150.
- [25] :Z. Yin, H. Li, H. Li, L. Jiang, Y. Shi, Y. Sun, G. Lu, Q. Zhang, X. Chen, H. Zhang. Single-layer MoS₂ phototransistors. *ACS nano*. 6.1 (2012) 74-80.
- [26] : K. F. Mak, K. L. McGill, J. Park, P. L. McEuen . The valley Hall effect in MoS₂ transistors. *Science*. 344.6191 (2014) 1489-1492.
- [27] : H. Li, X. Jia, Q. Zhang, X. Wang. Metallic transition-metal dichalcogenidenanocatalysts for energy conversion. *Chem*. 4.7 (2018) 1510-1537.
- [28]:Y.P. Gao, X. Wu, K.J. Huang, L.L. Xing, Y.Y. Zhang, L. Liu. Two-dimensional transition metal diseleniums for energy storage application: a review of recent developments. *CrystEngComm*. 19.3 (2017) 404-418.
- [29] : J. M. Lu, O. Zheliuk, I. Leermakers, N. F. Q. Yuan, U. Zeitler, K. T. Law, J. T. Ye. Evidence for two-dimensional Ising superconductivity in gated MoS₂. *Science*. 350.6266 (2015) 1353-1357.
- [30] : X. Liu, Y.W. Zhang. Thermal properties of transition-metal dichalcogenide. *Chinese Physics B*. 27.3 (2018) 034402.
- [31] : R. R. Samnakay. Two-Dimensional van der Waals Materials: Characterization and Electronic Device Applications. University of California, Riverside. (2016).
- [32] : M. Zeng, Y. Xiao, J. Liu, K. Yang, L. Fu. Exploring two-dimensional materials toward the next-generation circuits: from monomer design to assembly control. *Chemical reviews*. 118.13 (2018) 6236-6296.
- [33] : M. Chhowalla, H. S. Shin, G. Eda, L.J. Li, K.P. Loh, H. Zhang. The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenidenanosheets. *Nature chemistry*. 5.4 (2013) 263-275.
- [34] : D. Voiry, A. Mohite, M. Chhowalla. Phase engineering of transition metal dichalcogenides. *Chemical Society Reviews*. 44.9 (2015) 2702-2712.
- [35] : J. Zhou, J. Lin, X. Huang, Y. Zhou, Y. Chen, J. Xia, H. Wang, Y. Xie, H. Yu, J. Lei, D. Wu, F. Liu, Q. Fu, Q. Zeng, C.H. Hsu, C. Yang, L. Lu, T. Yu, Z. Shen, H. Lin, B.I. Yakobson, Q. Liu, K. Suenaga, G. Liu, Z. Liu. A library of atomically thin metal chalcogenides. *Nature*. 556.7701 (2018) 355-359.
- [36] : A.V. Kolobov, J. Tominaga. Chemistry of Chalcogenides and Transition Metals. Two-Dimensional Transition-Metal Dichalcogenides. Springer, Cham. (2016) 7-27.
- [37] : D. Jariwala, V.K. Sangwan, L.J. Lauhon, T.J. Marks, M. C. Hersam. Emerging device applications for semiconducting two-dimensional transition metal dichalcogenides. *ACS nano*. 8.2 (2014) 1102-1120.

- [38] : A.V. Kolobov, J. Tominaga. Bulk TMDCs: Review of structure and properties. Two-dimensional transition-metal dichalcogenides. (2016) 29-77.
- [39] : H. Yang, S.W. Kim, M. Chhowalla, Y.H. Lee. Structural and quantum-state phase transitions in van der Waals layered materials. *Nature Physics*. 13.10 (2017) 931-937.
- [40] : Y. Xiao, M. Zhou, J. Liu, J. Xu L. Fu. Phase engineering of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Science China Materials*. 62.6 (2019) 759-775.
- [41] : K.A.N. Duerloo, Y. Li, E.J. Reed. Structural phase transitions in two-dimensional Mo- and W dichalcogenide monolayers. *Nature communications*. 5.1 (2014) 1-9.
- [42] : J. Wang. Strain Engineering of Two-Dimensional (2D) Materials at the Atomic Scales. (2018).
- [43] : Q.H. Wang, K.K. Zadeh, A. Kis, J.N. Coleman, M.S. Strano. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Nature nanotechnology*. 7.11 (2012) 699-712.
- [44] : K.C. Santosh, R.C. Longo, R. Addou, R.M. Wallace, K. Cho. Impact of intrinsic atomic defects on the electronic structure of MoS₂ monolayers. *Nanotechnology*. 25.37 (2014) 375703.
- [45] : S. Feng, Z. Lin, X. Gan, R. Lv, M. Terrones. Doping two-dimensional materials: ultra-sensitive sensors, band gap tuning and ferromagnetic monolayers. *Nanoscale horizons*. 2.2 (2017) 72-80.
- [46] : M. Ghorbani-Asl, S. Borini, A. Kuc, T. Heine. Strain-dependent modulation of conductivity in single-layer transition-metal dichalcogenides. *Physical Review B*. 87.23 (2013) 235434.
- [47] : X. Su, W. Ju, R. Zhang, C. Guo, J. Zheng, Y. Yong, X. Li. Bandgap engineering of MoS₂/MX₂ (MX₂= WS₂, MoSe₂ and WSe₂) heterobilayers subjected to biaxial strain and normal compressive strain. *Rsc Advances*. 6.22 (2016) 18319-18325.
- [48] : J. Gusakova, X. Wang, L.L. Shiao, A. Krivosheeva, V. Shaposhnikov, V. Borisenko, V. Gusakov, B.K. Tay. Electronic properties of bulk and monolayer TMDs: theoretical study within DFT framework (GVJ-2e method). *physica status solidi (a)*. 214.12 (2017) 1700218.
- [49] : K.F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan, T.F. Heinz. Atomically thin MoS₂: a new direct-gap semiconductor. *Physical review letters*. 105.13 (2010) 136805.
- [50] : M. Acerce, D. Voiry, M. Chhowalla. Metallic 1T phase MoS₂ nanosheets as supercapacitor electrode materials. *Nature nanotechnology*. 10.4 (2015) 313-318.
- [51] : H. Li, Y. Tan, P. Liu, C. Guo, M. Luo, J. Han, T. Lin, F. Huang, M. Chen. Atomic-sized pores enhanced electrocatalysis of TaS₂ nanosheets for hydrogen evolution. *Advanced Materials*. 28.40 (2016) 8945-8949.
- [52] : T. Stephenson, Z. Li, B. Olsen, D. Mitlin. Lithium ion battery applications of molybdenum disulfide (MoS₂) nanocomposites. *Energy & Environmental Science*. 7.1 (2014) 209-231.
- [53] : Y.H. Chang, C.T. Lin, T.Y. Chen, C.L. Hsu, Y.H. Lee, W. Zhang, K.H. Wei, L.J. Li. Highly efficient electrocatalytic hydrogen production by MoS_x grown on graphene-protected 3D Ni foams. *Advanced materials* 25.5 (2013) 756-760.
- [54] : P.K. Kannan, D.J. Late, H. Morgan, C.S. Rout. Recent developments in 2D layered inorganic nanomaterials for sensing. *Nanoscale*. 7.32 (2015) 13293-13312.
- [55] : Y. Sun, S. Gao, F. Lei, Y. Xie. Atomically-thin two-dimensional sheets for understanding active sites in catalysis. *Chemical Society Reviews*. 44.3 (2015) 623-636.
- [56] : Y. Zhan, Z. Liu, S. Najmaei, P.M. Ajayan, J. Lou. Large-area vapor-phase growth and characterization of MoS₂ atomic layers on a SiO₂ substrate. *Small*. 8.7 (2012) 966-971.

- [57] : Q. Ji, C. Li, J. Wang, J. Niu, Y. Gong, Z. Zhang, Q. Fang, Y. Zhang, J. Shi, L. Liao, X. Wu, L. Gu, Z. Liu, Y. Zhang. Metallic vanadium disulfide nanosheets as a platform material for multifunctional electrode applications. *Nano letters*. 17.8 (2017) 4908-4916.
- [58] : J.A. Wilson, A.D. Yoffe. The transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of the observed optical, electrical and structural properties. *Advances in Physics*. 18.73 (1969) 193-335.
- [59] : A. Ubaldini, J. Jacimovic, N. Ubrig, E. Giannini. Chloride-driven chemical vapor transport method for crystal growth of transition metal dichalcogenides. *Crystal Growth & Design*. 13.10 (2013) 4453-4459.
- [60] : X. Zhang, F. Lou, C. Li, X. Zhang, N. Jia, T. Yu, J. He, B. Zhang, H. Xia, S. Wang, X. Tao. Flux method growth of bulk MoS₂ single crystals and their application as a saturable absorber. *CrystEngComm*. 17.21 (2015) 4026-4032.
- [61] : L. Ye, H. Xu, D. Zhang, S. Chen. Synthesis of bilayer MoS₂ nanosheets by a facile hydrothermal method and their methyl orange adsorption capacity. *Materials Research Bulletin*. 55 (2014) 221-228.
- [62] : A. Kalosi, M. Demydenko, M. Bodik, J. Hagara, M. Kotlar, D. Kostiuk, Y. Halahovets, K. Vegso, A.M. Roldan, G.S. Maurya, M. Angus, P. Veis, M. Jergel, E. Majkova, P. Siffalovic. Tailored langmuir-schaefer deposition of few-layer MoS₂ nanosheet films for electronic applications. *Langmuir*. 35.30 (2019) 9802-9808.
- [63] : X. Huang, Z. Zeng, H. Zhang. Metal dichalcogenide nanosheets: preparation, properties and applications. *Chemical Society Reviews*. 42.5 (2013) 1934-1946.
- [64] : H. Li, J. Wu, Z. Yin, H. Zhang. Preparation and applications of mechanically exfoliated single-layer and multilayer MoS₂ and WSe₂ nanosheets. *Accounts of chemical research*. 47.4 (2014) 1067-1075.
- [65] : G. Cunningham, M. Lotya, C.S. Cucinotta, S. Sanvito, S.D. Bergin, R. Menzel, M.S. P. Shaffer, J.N. Coleman. Solvent exfoliation of transition metal dichalcogenides: dispersibility of exfoliated nanosheets varies only weakly between compounds. *ACS nano*. 6.4 (2012) 3468-3480.
- [66] : K. S. Novoselov, V. I. Fal'ko, L. Colombo, P. R. Gellert, M. G. Schwab, K. Kim. A roadmap for graphene. *Nature*. 490.7419 (2012) 192-200.
- [67] : T. Kanazawa, T. Amemiya, A. Ishikawa, V. Upadhyaya, K. Tsuruta, T. Tanaka, Y. Miyamoto. Few-layer HfS₂ transistors. *Scientific reports*. 6.1 (2016) 1-9.
- [68] : K. Xu, Z. Wang, F. Wang, Y. Huang, F. Wang, L. Yin, J. He. Ultrasensitive Phototransistors Based on Few-Layered HfS₂. *Advanced Materials*. 27.47 (2015) 7881-7887.
- [69] : L. Li, Y. Yu, G.J. Ye, Q. Ge, X. Ou, H. Wu, D. Feng, X.H. Chen, Y. Zhang. Black phosphorus field-effect transistors. *Nature nanotechnology*. 9.5 (2014) 372-377.
- [70] : A. Pakdel, C. Zhi, Y. Bando, D. Golberg. Low-dimensional boron nitride nanomaterials. *Materials Today*. 15.6 (2012) 256-265.
- [71] : Z. Yin, H. Li, H. Li, L. Jiang, Y. Shi, Y. Sun, G. Lu, Q. Zhang, X. Chen, H. Zhang. Single-layer MoS₂ phototransistors. *ACS nano*. 6.1 (2012) 74-80.
- [72] : P. Blake, E. W. Hill, A. H. Castro Neto, K. S. Novoselov, D. Jiang, R. Yang, T. J. Booth, and A. K. Geim. Making graphene visible. *Applied physics letters*. 91.6 (2007) 063124.
- [73] : A. Castellanos-Gomez, N. Agrait, G. Rubio-Bollinger. Optical identification of atomically thin dichalcogenide crystals. *Applied Physics Letters*. 96.21 (2010) 213116.
- [74] : C. Tan, X. Cao, X.J. Wu, Q. He, J. Yang, X. Zhang, J. Chen, W. Zhao, S. Han, G.H. Nam, M. Sindoro, H. Zhang. Recent advances in ultrathin two-dimensional nanomaterials. *Chemical reviews*. 117.9 (2017) 6225-6331.

- [75] :D Wang, X Zhang, Z Wang. Recent advances in properties, synthesis and applications of two-dimensional HfS_2 . *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 18.11 (2018) 7319-7334.
- [76] :Y.H. Lee, XQ. Zhang, W. Zhang, M.T. Chang, C.T. Lin, K.D. Chang, Y.C. Yu, J.T.W. Wang, C.S. Chang, L.J. Li, T.W. Lin. Synthesis of large-area MoS_2 atomic layers with chemical vapor deposition. *Advanced materials*. 24.17 (2012) 2320-2325.
- [77] : J.C. Shaw, H. Zhou, Y. Chen, N.O. Weiss, Y. Liu, Y. Huang, X. Duan. Chemical vapor deposition growth of monolayer MoSe_2 nanosheets. *Nano Research*. 7.4 (2014) 511-517.
- [78] : J.K. Huang, J. Pu, C.L. Hsu, M.H. Chiu, Z.Y. Juang, Y.H. Chang, W.H. Chang, Y. Iwasa, T. Takenobu, L.J. Li. Large-area synthesis of highly crystalline WSe_2 monolayers and device applications. *ACS nano*. 8.1 (2014) 923-930.
- [79] :S.H. Chae, Y. Jin, T.S. Kim, D.S. Chung, H. Na, H. Nam, H. Kim, D.J. Perello, H.Y. Jeong, T.H. Ly, Y.H. Lee. Oxidation effect in octahedral hafnium disulfide thin film. *ACS nano*. 10.1 (2016) 1309-1316.
- [80] :V. Nicolosi, M. Chhowalla, M.G. Kanatzidis, M.S. Strano, J.N. Coleman. Liquid exfoliation of layered materials. *Science*. 340.6139 (2013) 1226-1229.
- [81] : M. Osada, T. Sasaki. Exfoliated oxide nanosheets: new solution to nanoelectronics. *Journal of Materials Chemistry*. 19.17 (2009) 2503-2511.
- [82] :M.B. Dines. Lithium intercalation via n-butyllithium of the layered transition metal dichalcogenides. *Materials Research Bulletin*. 10.4 (1975) 287-291.
- [83] :H Kaur, S Yadav, AK Srivastava, N Singh, S Rath, J. J. Schneider, O.P. Sinha, R. Srivastava. High-yield synthesis and liquid-exfoliation of two-dimensional belt-like hafnium disulphide. *Nano Research* 11.1 (2018) 343-353.
- [84] : J. Chen. Phonons in bulk and monolayer HfS_2 and possibility of phonon-mediated superconductivity: A first-principles study. *Solid State Communications*. 237 (2016) 14-18.
- [85] : W. Zhao, Z. Ghorannevis, L. Chu, M. Toh, C. Kloc, P.H. Tan, G. Eda. Evolution of electronic structure in atomically thin sheets of WS_2 and WSe_2 . *ACS nano*. 7.1 (2013) 791-797.
- [86] : C. Xia, J. Li. Recent advances in optoelectronic properties and applications of two-dimensional metal chalcogenides. *Journal of Semiconductors*. 37.5 (2016) 051001.
- [87] : M.L Tsai, S.H. Su, J.K. Chang, D.S. Tsai, C.H. Chen, C.I. Wu, L.J. Li, L.J. Chen, J.H. He. Monolayer MoS_2 heterojunction solar cells. *ACS nano*. 8.8 (2014) 8317-8322.
- [88] : W. Li, Y. Zhang, X. Long, J. Cao, X. Xin, X. Guan, J. Peng, X. Zheng. Gas sensors based on mechanically exfoliated MoS_2 nanosheets for room-temperature NO_2 detection. *Sensors*. 19.9 (2019) 2123.
- [89] : R.K. Joshi, S. Shukla, S. Saxena, G.H. Lee, V. Sahajwalla, S. Alwarappan. Hydrogen generation via photoelectrochemical water splitting using chemically exfoliated MoS_2 layers. *Aip Advances*. 6.1 (2016) 015315.
- [90] : D. Singh, S.K. Gupta, Y. Sonvane, A. Kumar, R. Ahuja. 2D- HfS_2 as an efficient photocatalyst for water splitting. *Catalysis Science & Technology*. 6.17 (2016) 6605-6614.
- [91] : C.F. Fu, Q. Luo, X. Li, J. Yang. Two-dimensional van der Waals nanocomposites as Z-scheme type photocatalysts for hydrogen production from overall water splitting. *Journal of Materials Chemistry A*. 4.48 (2016) 18892-18898.
- [92] : D. Wang, J. Meng, X. Zhang, G. Guo, Z. Yin, H. Liu, L. Cheng, M. Gao, J. You, R. Wang. Selective direct growth of atomic layered HfS_2 on hexagonal boron nitride for high performance photodetectors. *Chemistry of Materials*. 30.11 (2018) 3819-3826.

- [93] : N. Wu, X. Zhao, X. Ma, Q. Xin, X. Liu, T. Wang, S. Wei. Strain effect on the electronic properties of 1T-HfS₂ monolayer. *Physica E*. 93 (2017) 1-5
- [94] : M. Berwanger, R. Ahuja, P.C. Piquini .HfS₂ and TiS₂ monolayers with adsorbed C, N, P atoms: a first principles study. *Catalysts*. 10.1 (2020) 94.
- [95] : D Chen, X Zhang, J Tang, Y Li, Z Cui, Q. Zhou. Using single-layer HfS₂ as prospective sensing device toward typical partial discharge gas in SF₆-based gas-insulated switchgear. *IEEE Transactions on Electron Devices*. 66.1 (2018) 689-695.
- [96] : C. Lei, Y. Ma, X. Xu, T. Zhang, B. Huang, Y. Dai. Broken-gap type-III band alignment in WTe₂/HfS₂ van der Waals heterostructure. *The Journal of Physical Chemistry C*. 123.37 (2019) 23089-23095.
- [97] : M.M. Obeid, A. Bafekry, S.U. Rehman, C.V. Nguyen. A type-II GaSe/HfS₂ van der Waals heterostructure as promising photocatalyst with high carrier mobility. *Applied Surface Science*. 534 (2020) 147607
- [98]: H.L. Zhuang, R.G Hennig. Computational search for single-layer transition-metal dichalcogenide photocatalysts. *The Journal of Physical Chemistry C*. 117.40 (2013) 20440-20445.
- [99] : C. Yan, C. Gong, P. Wangyang, J. Chu, K. Hu, C. Li, X. Wang, X. Du, T. Zhai, Y. Li, J. Xiong. 2D group IVB transition metal dichalcogenides. *Advanced Functional Materials*. 28.39 (2018) 1803305.
- [100] : M. Traving, T. Seydel, L. Kipp, M. Skibowski, F. Starrost, E. E. Krasovskii, A. Perlov, W. Schattke. Combined photoemission and inverse photoemission study of HfS₂. *Physical Review B* 63.3 (2001) 035107.
- [101] : J. Kang, H. Sahin, F.M. Peeters. Mechanical properties of monolayer sulphides: a comparative study between MoS₂, HfS₂ and TiS₃. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 17.41 (2015) 27742-27749.
- [102] : Q. Zhao, Y. Guo, K. Si, Z. Ren, J. Bai, X. Xu. Elastic, electronic, and dielectric properties of bulk and monolayer ZrS₂, ZrSe₂, HfS₂, HfSe₂ from van der Waals density-functional theory. *physica status solidi (b)*. 254.9 (2017) 1700033.
- [103] : H. Guo, N. Lu, L. Wang, X. Wu, X.C. Zeng. Tuning electronic and magnetic properties of early transition-metal dichalcogenides via tensile strain. *The Journal of Physical Chemistry C*. 118.13 (2014) 7242-7249.
- [104] : D.M. Hoat, M. Naseri, N.N. Hieu, R. Ponce-Pérez, J.F. Rivas-Silva, T.V. Vu, G.H. Cocoletzi. A comprehensive investigation on electronic structure, optical and thermoelectric properties of the HfS₂ Janus monolayer. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 144 (2020) 109490.
- [105] : G. Ramalingam, P. Kathirgamanathan, G. Ravi, T. Elangovan, N. Manivannan, K. Kasinathan, Quantum confinement effect of 2D nanomaterials. In *Quantum Dots-Fundamental and Applications*. IntechOpen. (2020).
- [106] : W.C. Hu, Y. Liu, D.J. Li, X.Q. Zeng, C.S. Xu. First-principles study of structural and electronic properties of C14-type Laves phase Al₂Zr and Al₂Hf. *Computational materials science*. 83 (2014) 27-34.
- [107] : X. Wu, Y. Pei, X.C. Zeng. B₂C graphene, nanotubes, and nanoribbons. *Nano letters*. 9.4 (2009) 1577-1582.
- [108] : M. Born. On the stability of crystal lattices. I. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*. Cambridge University Press. 36.2 (1940).
- [109] : F. Mouhat, F.X. Coudert . Necessary and sufficient elastic stability conditions in various crystal systems. *Physical review B*. 90.22 (2014) 224104.
- [110] : H. Cui, K. Zheng, Y. Zhang, H. Ye, X. chen. Superior selectivity and sensitivity of C₃N sensor in probing toxic gases NO₂ and SO₂. *IEEE Electron Device Letters*. 39.2 (2017) 284-287.
- [111] : S. Yang, C. Jiang, S. Wei. Gas sensing in 2D materials. *Applied Physics Reviews*. 4.2 (2017) 021304.

- [112] : K.S. Yoo. Gas sensors for monitoring air pollution. *Monitoring, Control and Effects of Air Pollution*. (2011) 43.
- [113] : K. Wetchakun, T. Samerjai, N. Tamaekong, C. Liewhiran, C. Siri Wong, V. Kruefu, A. Wisitsoraat, A. Tuantranont, S. Phanichphant. Semiconducting metal oxides as sensors for environmentally hazardous gases. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 160.1 (2011) 580-591.
- [114] : OSHA. Occupational health guideline for sulfur dioxide.
- [115] : B. He, X. Zheng, Y. Wen, H. Tong, M. Chen, C. Chen. Temperature impact on SO₂ removal efficiency by ammonia gas scrubbing. *Energy Conversion and Management*. 44.13 (2003) 2175-2188.
- [116] : V.E. Fioletov, C.A. McLinden, N. Krotkov, C. Li, J. Joiner, N. Theys, S. Carn, M.D. Moran. A global catalogue of large SO₂ sources and emissions derived from the Ozone Monitoring Instrument. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 16.18 (2016) 11497-11519.
- [117] : J.A. Rodriguez, J.Y. Kim, J.C. Hanson, S.J. Sawhill, M.E. Bussell. Physical and chemical properties of MoP, Ni₂P, and MoNiPhydrdesulfurization catalysts: time-resolved X-ray diffraction, density functional, and hydrodesulfurization activity studies. *The Journal of Physical Chemistry B*. 107.26 (2003) 6276-6285.
- [118] : A. Soriano, P. Roquero, T. Klimova. Behavior of NiMo (W)/Zr-SBA-15 deep hydrodesulfurization catalysts in presence of aromatic and nitrogen-containing compounds. *Studies in Surface Science and Catalysis*. Elsevier. 175 (2010) 525-528.
- [119] : M.A. Bissett, S.D. Worrall, I.A. Kinloch, R.A.W. Dryfe. Comparison of two-dimensional transition metal dichalcogenides for electrochemical supercapacitors. *Electrochimica Acta*. 201 (2016) 30-37.
- [120] : Elsevier. Welcome to Scopus Preview. Available online: <https://www.scopus.com/home.uri> (accessed on 4 May 2020).
- [121] : X. Zhang, S.Y. Teng, A.C.M. Loy, B.S. How, W.D. Leong, X. Tao. Transition metal dichalcogenides for the application of pollution reduction: A review. *Nanomaterials* 10.6 (2020) 1012.
- [122] : D. Zhang, J. Wu, P. Li, Y. Cao. Room-temperature SO₂ gas-sensing properties based on a metal-doped MoS₂ nanoflower: an experimental and density functional theory investigation. *Journal of Materials Chemistry A*. 5.39 (2017) 20666-20677.
- [123] : X. Li, X. Li, Z. Li, J. Wang, J. Zhang. WS₂ nanoflakes based selective ammonia sensors at room temperature. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 240 (2017) 273-277.
- [124] : D.J. Buckley, N.C.G. Black, E.G. Castanon, C. Melios, M. Hardman, O. Kazakova. Frontiers of graphene and 2D material-based gas sensors for environmental monitoring. *2D Materials*. 7.3 (2020) 032002.
- [125] : W. Yuan, G. Shi. Graphene-based gas sensors. *Journal of Materials Chemistry A*. 1.35 (2013) 10078-10091.
- [126] : S.S. Varghese, S. Lonkar, K.K. Singh, S. Swaminathan, A. Abdala. Recent advances in graphene based gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical* 218 (2015) 160-183.
- [127] : C. Anichini, W. Czepa, D. Pakulski, A. Aliprandi, A. Ciesielski, P. Samorì. Chemical sensing with 2D materials. *Chemical Society Reviews*. 47.13 (2018) 4860-4908.
- [128] : X. Liu, T. Ma, N. Pinna, J. Zhang. Two-dimensional nanostructured materials for gas sensing. *Advanced Functional Materials*. 27.37 (2017) 1702168.
- [129] : Q. Li, Y. Li, W. Zeng. Preparation and Application of 2D MXene-Based Gas Sensors: A Review. *Chemosensors*. 9.8 (2021) 225.

- [130] : A Abbasi, JJ Sardroodi . Adsorption of O₃, SO₂ and SO₃ gas molecules on MoS₂ monolayers: a computational investigation. *Applied Surface Science*. 469 (2019) 781-791.
- [131] : Q. Yue, Z. Shao, S. Chang, J. Li. Adsorption of gas molecules on monolayer MoS₂ and effect of applied electric field. *Nanoscale research letters*. 8.1 (2013) 1-7.
- [132] : J. Cao, J. Zhou, J. Shi, Y. Zhang, J. Chen, W. Wang, X. Liu. Sensing of NO, NO₂, and SO₂ on two dimensional WS₂ doped with Al, P, and Fe: An ab initio study. (2020).
- [133] : J. Cao, J. Zhou, J. Liu, W. Wang, J. Chen, J. Shi, Y. Zhang, X. Liu. Sensing Behavior of Two Dimensional Al-and P-Doped WS₂ Toward NO, NO₂, and SO₂: an Ab Initio Study. *Nanoscale research letters*. 15.1 (2020) 1-9.
- [134] : D.J Late, T. Doneux, M. Bougouma. Single-layer MoSe₂ based NH₃ gas sensor. *Applied physics letters*. 105.23 (2014) 233103.
- [135] : L. Kou, T. Frauenheim, C. Chen. Phosphorene as a superior gas sensor: selective adsorption and distinct I–V response. *The journal of physical chemistry letters*. 5.15 (2014) 2675-2681.
- [136] : H. Li, M. Huang, G. Cao. Markedly different adsorption behaviors of gas molecules on defective monolayer MoS₂: a first-principles study. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 18.22 (2016) 15110-15117
- [137] : D. Ma, W. Ju, T. Li, X. Zhang, C. He, B. Ma, Z. Lu, Z. Yang. The adsorption of CO and NO on the MoS₂ monolayer doped with Au, Pt, Pd, or Ni: A first-principles study. *Applied Surface Science*. 383 (2016) 98-105.
- [138] : G. Yang, P. Yan, C. Zhu, Y. Gu, N. Lu, J. Xue, X. Zhang, R. Sun, X. Fang. Selenium Vacancy–Enhanced Gas Adsorption of Monolayer Hafnium Diselenide (HfSe₂) from a Theoretical Perspective. *Advanced Theory and Simulations*. 2.7 (2019) 1900052.
- [139] : B. Zhao, C.Y. Li, L.L. Liu, B. Zhou, Q.K. Zhang, Z. Tang. Adsorption of gas molecules on Cu impurities embedded monolayer MoS₂: A first-principles study. *Applied Surface Science*. 382 (2016) 280-287.
- [140] : S. Ma, D. Yuan, Y. Wang, Z. Jiao. Monolayer GeS as a potential candidate for NO₂ gas sensors and capturers. *Journal of Materials Chemistry C*. 6.30 (2018) 8082-8091.
- [141] : G. Henkelman, A. Arnaldsson, H. Jónsson . A fast and robust algorithm for Bader decomposition of charge density. *Computational Materials Science*. 36.3 (2006) 354-360.
- [142] : <https://www.ufjf.br/baccan/files/2011/05/goldbook-IUPAC1.pdf>
- [143] : NN Rudi, MS Muhamad, L TeChuan, J Alipal, S Omar, N. Hamidon, N.H.A. Hamid, N.M. Sunar, R. Ali, H. Harun. Evolution of adsorption process for manganese removal in water via agricultural waste adsorbents. *Heliyon* 6.9 (2020) e05049.
- [144] : V.J. Inglezakis, A.A. Zorpas. Heat of adsorption, adsorption energy and activation energy in adsorption and ion exchange systems. *Desalination and water treatment*. 39.1-3 (2012) 149-157.
- [145] : M.E. Argun. Use of clinoptilolite for the removal of nickel ions from water: kinetics and thermodynamics. *Journal of Hazardous Materials*. 150.3 (2008) 587-595.
- [146] : S. Chowdhury, R. Mishra, P. Saha, P. Kushwaha. Adsorption thermodynamics, kinetics and isosteric heat of adsorption of malachite green onto chemically modified rice husk. *Desalination*. 265.1-3 (2011) 159-168.
- [147] : P. Puspitasari, S. Sukarni, A. Hamzah. Effect of MnFe₂O₄ Nanoparticles to Reduce CO and HC Levels on Vehicle Exhaust Gas Emissions. *Journal of Mechanical Engineering Science and Technology (JMEST)*. 2.1 (2018) 27-37.
- [148] : P. Atkins, P.W. Atkins, J. de Paula. *Atkins' physical chemistry*. Oxford university press. (2014).

C *hapitre II*

*FONDEMENT THEORIQUE DU
CALCUL*

2 Fondement théorique du calcul

La diversité des méthodes théoriques est si importante pour résoudre correctement un problème donné et pour choisir efficacement la méthode la plus adoptée à ce type de problème. En effet, l'exactitude, la précision et la mise en œuvre de ces méthodes influencent directement la qualité des prédictions. Dans ce chapitre, les méthodes informatiques, les modèles théoriques, les approximations et leurs implémentations dans les logiciels les plus courants sont abordés.

2.1 Bref rappel sur la Théorie fonctionnelle de la densité

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est l'une des méthodes de mécanique quantique les plus utilisées pour étudier les propriétés des matériaux. Étant donné que la DFT est basée sur les théorèmes de Hohenberg-Kohn [1] et les équations de Kohn Sham [2], nous allons en donner un bref aperçu sans trop insister sur leurs dérivations qui ont été largement décrites dans de nombreux manuscrits.

Les matériaux sont constitués d'atomes contenant des électrons et des noyaux. Le type de noyaux et les interactions entre ceux-ci donnent naissance à divers matériaux et à leurs propriétés. Les interactions sont principalement électrostatiques ou coulombiennes. Les électrons doivent être décrits à l'aide de la mécanique quantique, tandis que les noyaux peuvent être traités comme des particules classiques. Le système à plusieurs corps composé de K noyaux (avec des charges Z) et de N électrons peut être décrit par l'équation de Schrödinger indépendante du temps qui peut s'écrire :

$$H\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

Où $\Psi = \Psi(R_a, r_i)$ est la fonction d'onde à plusieurs corps, H est l'hamiltonien et E est l'énergie totale du système. L'Hamiltonien est donné par :

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

Et peut s'écrire comme :

$$H = -\sum_{a=1}^K \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_a^2 + \sum_{a=1}^{K-1} \sum_{b=a+1}^K \frac{Z_a Z_b e^2}{|R_a - R_b|} - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{a=1}^K \sum_{i=1}^N \frac{Z_a e^2}{|r_i - R_a|} \quad (2.3)$$

Les termes des équations (2.2) et (2.3) sont l'énergie cinétique des noyaux (T_n), la répulsion coulombienne entre les noyaux (V_{nn}), l'énergie cinétique des électrons (T_e), la répulsion

coulombienne entre les électrons (T_{ee}) et l'attraction coulombienne entre les noyaux et les électrons (V_{ne}).

Malheureusement, il est très difficile, voire impossible, de résoudre analytiquement l'équation de Schrödinger pour un système à N corps. Évidemment, il est nécessaire de faire appel à certaines approximations pour rendre le problème soluble mais cela reste délicat. Du fait que la masse des noyaux (M) est beaucoup plus grande que la masse des électrons (m) et que les électrons se déplacent beaucoup plus rapidement que les noyaux, l'approximation de Born-Oppenheimer [3], dite adiabatique, permet le découplage de la fonction d'onde Ψ en une fonction d'onde Ψ_n des noyaux et une fonction d'onde Ψ_e des électrons,

$$\Psi(R_a, r_i) = \Psi_n(R_a) \Psi_e(R_a, r_i) \quad (2.4)$$

Cette approximation néglige la dynamique des noyaux, par conséquent, on considère que les électrons se déplacent dans un potentiel statique généré par le noyau. Pour les noyaux statiques, le premier terme de l'équation (2.3) est nul et le second terme est une constante. L'hamiltonien de Born-Oppenheimer régissant le comportement des électrons peut s'écrire :

$$H_{e,0} = \sum_{i=1}^N \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{a=1}^K \sum_{i=1}^N \frac{Z_a e^2}{|r_i - R_a|} \quad (2.5)$$

Et l'équation de Schrodinger sous la forme suivante :

$$H_{e,0} \Psi_e(R_a, r_i) = E_e(R_a) \Psi_e(R_a, r_i) \quad (2.6)$$

L'idée principale de la DFT est de décrire un système à plusieurs corps en interaction via sa densité de particules et non via sa fonction d'onde à N corps. Elle est basée sur les fameux théorèmes de Hohenberg-Kohn (HK) [1], qui stipulent que toutes les propriétés d'un système en interaction peuvent être considérées comme des fonctionnelles uniques de la densité de son état fondamental. Or, les théorèmes de HK ne fournissent pas un moyen pratique de résoudre l'équation de Schrödinger pour un système à plusieurs électrons. C'est la formulation de Kohn-Sham qui a conduit à la réalisation d'équations pratiquement solubles. Elle est également devenue la base de nombreux codes modernes utilisant la théorie fonctionnelle de la densité (DFT). Kohn-Sham a converti le problème à plusieurs particules en interaction en un système à particules sans interaction avec un potentiel dite effectif. Ce potentiel inclut les effets d'échange-corrélation. D'autres approximations sont aussi nécessaires pour définir la fonction d'échange-corrélation. En fait, Kohn et Sham [2] ont introduit l'approximation de la densité locale (LDA) en 1965 ; dans laquelle la densité est traitée comme une fonction locale, c'est-à-dire, on suppose que le système non homogène comme étant localement homogène. Depuis lors, de nombreuses approximations ont été développées, notamment l'approximation

généralisée du gradient (GGA) [4] ; celle-ci est basée principalement sur l'intégration du gradient de la densité. On peut également trouver d'autres versions de la GGA : les GGA standards, les GGA hybrides et de même les méta-généralisée du gradient (méta-GGA). Par ailleurs, diverses méthodes ont été employées pour l'expansion des orbitales de Kohn Sham et cela en utilisant des ensembles de base tels que des ondes planes et des orbitales atomiques. En outre, comme de nombreuses propriétés des matériaux ne dépendent que des électrons de valence, il est possible de ne pas tenir compte des électrons de noyau dans le calcul. Les noyaux et les électrons de cœur sont modélisés par des potentiels effectifs, appelés pseudo potentiels, ce qui réduit la dimension de l'ensemble de base. Différents logiciels utilisent différents types d'ensembles de base pour l'expansion de la fonction d'onde. Par exemple le code ABINIT [5], CASTEP [6], CPMD [7], Quantum ESPRESSO [8, 9] et VASP [10], qui sont basés sur des ensembles de bases d'ondes planes, tandis que Gaussien, DMol3 [11] et SIESTA [12] sont basés sur des ensembles de base d'orbitales atomiques.

2.2 Correction de dispersion de Grimme

Les interactions non liées telles que la dispersion (van der Waals) et les liaisons de type hydrogène jouent un rôle essentiel dans la détermination de la structure et de la fonctionnalité de nombreux systèmes, notamment l'ADN, les protéines, et l'adsorption de molécules sur les surfaces [13, 14, 15, 16]. Cependant, les modéliser avec des méthodes informatiques n'est pas une tâche facile. La théorie de la fonctionnelle de la densité de Kohn-Sham (DFT) [1, 2, 17, 18] est apparue comme une méthode populaire pour étudier la structure électronique de nombreux systèmes corporels, car elle offre un bon équilibre entre précision et coût de calcul. En principe, la DFT est exacte, mais en pratique, il faut approcher la forme inconnue de la fonctionnelle d'échange-corrélation. Jusqu'à récemment, cela se faisait avec des fonctions locales (LDA) [2] et semi-locales corrigées du gradient généralisé (GGA) [4], mais celles-ci ne décrivent pas de manière adéquate l'interaction de diffusion à longue distance entre les molécules [19, 20].

L'énergie de dispersion provient des fluctuations de charge instantanées (mouvement corrélé des électrons) telles que les dipôles induits. Le comportement asymptotique correct ($-C_6R^{-6}$) de ces interactions à longue portée n'est pas décrite par des approximations locales et semi-locales en DFT, ce qui limite considérablement leur applicabilité aux systèmes ; où les interactions de dispersion sont importantes. Un grand nombre de stratégies ont été introduites pour résoudre ce problème [21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28].

2.2.1 DFT+D

Les corrections de type atome-atome $C_6^{ij} R_{ij}^{-6}$ (et peut-être aussi $C_8^{ij} R_{ij}^{-8}$) sont les méthodes les plus populaires qui peuvent incorporer les interactions de van der Waals (vdW) dans la DFT [23, 24, 28, 29, 30]. Bien que des versions antérieures pour ce type de correction de dispersion aient été proposées [23], la méthode DFT-D (plus dispersion), caractérisée par un mélange de fonctions DFT classiques et d'un terme énergétique supplémentaire est devenue plus reconnue après les premiers travaux de Grimme [24].

$$E_{DFT+D} = E_{DFT} + E_{disp} \quad (2.7)$$

Le terme de correction de l'énergie de dispersion E_{disp} est une fonction simple. Il prend en compte le type d'atomes présents et leurs distances interatomiques relatives.

Dans cette méthode dite DFT+D, l'énergie totale DFT est obtenue par une fonctionnelle XC est augmentée avec une simple correction de dispersion sous forme de :

$$E_{disp} = -s_6 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N (C_6^{ij} R_{ij}^{-6}) f_d(R_{ij}) \quad (2.8)$$

Où N est le nombre d'atomes, R_{ij} est la distance entre les $i^{\text{ème}}$ et $j^{\text{ème}}$ paires d'atomes, C_6^{ij} sont les coefficients de dispersion par paires, $f_d(R_{ij})$ est une fonction d'amortissement et s_6 est un facteur d'échelle global qui dépend de la fonction de densité utilisée. De nombreux types de fonctions d'amortissement ont été proposés pour éviter le comportement divergent de l'énergie de dispersion à courte distance [23, 24, 27, 29, 31].

Le terme de correction de l'énergie de dispersion est calculé séparément à partir du calcul DFT. Comme il s'agit d'un effet à longue portée, son influence sur les densités électroniques devrait être faible, ce qui permet un calcul séparé de la correction. Cette méthode est générale et peut être combinée avec n'importe quelle fonctionnelle d'échange-corrélation. Les coefficients C_6 sont déterminés soit de manière empirique [23, 24], soit par des méthodes ab-initio [22, 23, 24]. L'obtention d'un ensemble précis de coefficients est d'une importance cruciale. Grimme [24] a initialement utilisé les coefficients C_6^{ij} de Wu et al [23] en faisant la moyenne sur les états d'hybridation possibles (pour l'atome de carbone). Plus tard, dans son approche moins empirique DFT-D₂ à partir des calculs DFT/PBE0 [32] des potentiels d'ionisation atomique (I_p^i) et des polarisations dipolaires statiques (a^i), Enfin, il a calculé le coefficient de dispersion d'un atome avec l'équation :

$$C_6^i = 0.05 N I_p^i a^i \quad (2.9)$$

Ici N a des valeurs de 2, 10, 18, 36 et 54 basées sur la position de l'atome dans le tableau périodique (I_p^i et a^i , sont en unités atomiques). Les coefficients de dispersion pour les

éléments jusqu'à Xe ont été mis à disposition, mais dans certains cas, comme les métaux des groupes I et II, les coefficients C_6 moyens des gaz rares précédents et des éléments du groupe III ont été utilisés. Cela a causé des problèmes tels que les atomes de Na et de Mg ayant les mêmes coefficients de dispersion. Une règle de combinaison de la moyenne géométrique de la forme indiquée dans l'équation (2.10) est utilisée pour obtenir les coefficients C_6^{ij} à partir des coefficients atomiques C_6^i et C_6^j .

$$C_6^{ij} = \sqrt{C_6^i C_6^j} \quad (2.10)$$

Outre le problème de la moyenne C_6 mentionné ci-dessus, deux lacunes majeures de l'approche DFT-D₂ sont que les coefficients C_6^{ij} sont invariants à l'environnement chimique et que le facteur d'échelle s_6 , ajusté pour chaque densité fonctionnelle, ce qui entraîne de mauvaises énergies asymptotiques à longue portée ; même si les coefficients C_6 sont corrects. Grimme et ses collègues ont ainsi résolu ces limitations avec la nouvelle approche DFT-D₃ [26].

2.2.2 La correction DFT-D₃

DFT-D₃ est une version raffinée de DFT-D₂. Elle s'applique aux 94 premiers éléments du tableau périodique. Elle comprend les termes C_6 et C_8 pour la correction de la dispersion à 2 corps ainsi qu'une option pour la correction de la dispersion à 3 corps. La plus grande différence avec son prédécesseur est que ses coefficients de dispersion sont entièrement flexibles et dépendent du système. Pour la commodité du lecteur, le tableau (2.1) répertorie les principales différences entre DFT-D₂ et de DFT-D₃.

Tableau 2. 1 : Comparaison entre DFT-D₂ et DFT-D₃ [33]

	DFT-D ₂	DFT-D ₃
Termes multipolaires	R_{AB}^{-6}	$R_{AB}^{-6} R_{AB}^{-8}$
Peut être utilisé pour	Les 34 premiers éléments du groupe principal ; application limitée aux métaux 3d et 4d	Les 94 premiers éléments du tableau périodique
Coefficients de dispersion	Empirique; fixé pour chaque élément	Basé sur les nombres fractionnaires de coordination atomique ; flexible et dépend du système
vdW/rayons de coupure	Fixé pour chaque élément	Fixé pour chaque paire d'atomes

Le terme à deux corps le plus important est donné à longue distance par :

$$E_{disp} = \frac{-1}{2} \sum_{A \neq B} \sum_{n=6,8} S_n \frac{C_n^{AB}}{r_{AB}^n} \quad (2.11)$$

C_n^{AB} désigne le coefficient de dispersion moyen (isotrope) d'ordre n pour la paire d'atomes AB, et r_{AB}^n est leur distance internucléaire. S_n est un facteur d'échelle dépendant de la fonction.

Afin de faire correspondre la corrélation à longue et moyenne portée de D_3 avec la corrélation semi-locale calculée par la fonctionnelle, une fonction d'amortissement adéquate $f_d(R_0^{AB})$ doit être incluse.

2.2.2.1 Fonctions d'amortissement

Afin d'éviter les quasi-singularités pour les petites distances (r_{AB}), la contribution de la dispersion doit être amortie aux courtes distances. Une façon possible est d'utiliser l'amortissement rationnel tel que proposé par Becke et Johnson [34, 35, 36]:

$$E_{disp} = \frac{-1}{2} \sum_{A \neq B} \sum_{n=6,8} S_n \frac{C_n^{AB}}{r_{AB}^n + f_d(R_0^{AB})^n} \quad (2.12)$$

Avec :

$$R_0^{AB} = \sqrt{\frac{C_8^{AB}}{C_6^{AB}}} \quad (2.13)$$

Et :

$$f_d(R_0^{AB}) = a_1 R_0^{AB} + a_2 \quad (2.14)$$

a_1 et a_2 sont des paramètres d'ajustement libre introduits par Becke-Johnson ($a_1=14$, $a_2=a_1+2$, et R_0^{AB} est un rayon de coupure dépendant des atomes en interaction.

Il est également possible d'amortir la contribution de la dispersion à zéro pour les courtes distances (comme dans la référence [26])

$$E_{disp} = \frac{-1}{2} \sum_{A \neq B} \sum_{n=6,8} S_n \frac{C_n^{AB}}{r_{AB}^n} f_{d,n}(r_{AB}) \quad (2.15)$$

Avec :

$$f_{d,n}(r_{AB}) = \frac{1}{1 + 6(r_{AB}/s_{r,n}R_0^{AB})^{-an}} \quad (2.16)$$

Alors que $s_{r,8} = 1$ et $s_6=1$ ($s_6 < 1$ pour les fonctionnelles double-hybride) sont maintenus fixes, $s_8, s_{r,6}$ nouvellement introduits ont été réajustés.

Pour plus d'informations sur les fonctions d'amortissement prises en charge, voir la référence [37].

2.3 Théorie des phonons

Les propriétés vibrationnelles constituent un aspect important des matériaux, en particulier à des températures finies. La dilatation thermique, la conductivité thermique et la mobilité des électrons sont tous des sujets liés aux vibrations. Par conséquent, il est crucial de comprendre la caractérisation de cela dans la modélisation informatique.

Dans les cristaux, à des températures finies, les atomes ne sont pas exactement à leur position idéale : ils oscillent autour de cette position. On pourrait décrire ces oscillations atome par atome, mais ce serait très lourd pour les grands systèmes. Il existe un théorème très puissant pour les systèmes infinis, le théorème de Bloch, qui nous permet de décrire ces oscillations comme des ondes collectives. Ces ondes peuvent être considérées comme une sorte de particules (quasi particules) et sont appelées phonons. Ces quasi-particules ont une certaine relation de dispersion selon le matériau : la relation de dispersion des phonons.

2.3.1 Réseau monoatomique 1D

Pour comprendre l'idée des phonons en tant que vibrations de réseau quantifiées, on peut considérer un modèle de réseau monoatomique comme un système de masses reliées par des ressorts élastiques (voir figure (2.1)) et supposer que les forces entre les atomes de ce réseau sont proportionnelles aux déplacements relatifs par rapport aux positions d'équilibre. C'est ce qu'on appelle l'approximation harmonique, qui tient bien à condition que les déplacements soient faibles. Pour des raisons de simplicité, la discussion se limitera au cas d'une chaîne d'atomes unidimensionnelle (1D).

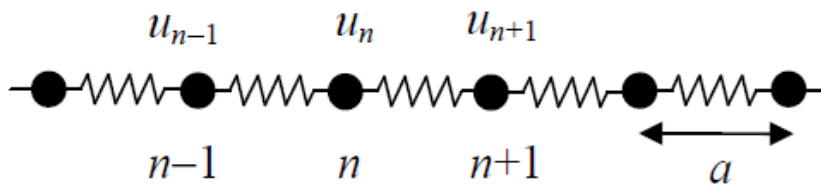


Figure 2.1 : Chaîne linéaire à un type d'atome [38].

Par conséquent, la force exercée sur un atome n dans le réseau est donnée par :

$$F_n = C(U_{n+1} - U_n) + C(U_{n-1} - U_n) \quad (2.17)$$

Où C est la constante de force interatomique (élastique). En appliquant la deuxième loi de Newton au mouvement du $n^{\text{ième}}$ atome, on obtient :

$$M \frac{d^2 U_n}{dt^2} = F_n = -C(2U_n - U_{n+1} - U_{n-1}) \quad (2.18)$$

Où M est la masse de l'atome. Notez que nous avons négligé ici l'interaction du $n^{\text{ième}}$ atome avec tous ses voisins sauf les plus proches. Une équation similaire doit être écrite pour chaque atome du réseau, ce qui donne lieu à N équations différentielles couplées, qui doivent être résolues simultanément (N est le nombre total d'atomes du réseau). De plus, les conditions aux limites appliquées à l'atome d'extrémité dans le réseau doivent être prises en compte.

Essayons maintenant de trouver une solution de la forme :

$$U_n = Ae^{i(qx_n - wt)} \quad (2.19)$$

Où x_n est la position d'équilibre du $n^{\text{ième}}$ atome de sorte que $x_n = na$. Cette équation représente une onde progressive, dans laquelle tous les atomes oscillent avec la même fréquence w et la même amplitude A et ont un vecteur d'onde q . Notez qu'une solution de la forme (2.19) n'est possible qu'en raison de la symétrie translationnelle du réseau.

En substituant maintenant l'équation (2.19) à l'équation (2.18) et en annulant les quantités communes (l'amplitude et le facteur dépendant du temps), nous obtenons :

$$M(-w^2)e^{iqna} = -C[2e^{iqna} - e^{iq(n+1)a} - e^{iq(n-1)a}] \quad (2.20)$$

Cette équation peut être encore simplifiée en annulant le facteur commun e^{iqna} , ce qui conduit à :

$$Mw^2 = C(2 - e^{iqa} - e^{-iqa}) \quad (2.21)$$

En utilisant l'identité standard, $\cos x = \frac{1}{2}(e^{ix} + e^{-ix})$ on obtient :

$$Mw^2 = 2C(1 - \cos(qa)) \quad (2.22)$$

On trouve donc la relation :

$$w^2 = \frac{4C}{M} \sin^2\left(\frac{qa}{2}\right) \quad (2.23)$$

D'où :

$$w = \sqrt{\frac{4C}{M}} \left| \sin\left(\frac{qa}{2}\right) \right| \quad (2.24)$$

C'est ce qu'on appelle la relation de dispersion. Elle nous indique comment la fréquence de l'onde change avec le nombre d'onde. Chaque valeur de q peut être une solution.

2.3.2 Réseau diatomique 1D

Nous considérons maintenant un réseau unidimensionnel avec deux atomes non équivalents dans une cellule unitaire. Il apparaît que le réseau diatomique présente des caractéristiques importantes, différentes de celles du cas monoatomique. La figure (2.2) montre un réseau diatomique dont la cellule unitaire est composée de deux atomes de masses M_1 et M_2 , avec la distance a entre deux atomes voisins.

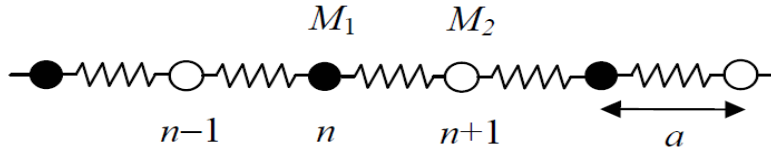


Figure 2.2 : Chaîne linéaire à deux types d'atomes [38].

Nous pouvons traiter le mouvement de ce réseau de la même manière que pour le réseau monoatomique. Cependant, dans ce cas, comme nous avons deux types d'atomes différents, nous devons écrire deux équations de mouvement :

$$\begin{aligned} M_1 \frac{d^2 u_n}{dt^2} &= -C(2u_n - u_{n+1} - u_{n-1}) \\ M_2 \frac{d^2 u_{n+1}}{dt^2} &= -C(2u_{n+1} - u_{n+2} - u_n) \end{aligned} \quad (2.25)$$

Par analogie avec le réseau monoatomique, on cherche la solution sous la forme d'un mode de déplacement pour les deux atomes :

$$\begin{bmatrix} u_n \\ u_{n+1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A_1 e^{iqna} \\ A_2 e^{iq(n+1)a} \end{bmatrix} e^{-i\omega t} \quad (2.26)$$

Qui peut être écrit sous la forme matricielle. En substituant cette solution à l'équation (2.25), on obtient :

$$\begin{bmatrix} 2C - M_1 \omega^2 & -2C \cos(qa) \\ -2C \cos(qa) & 2C - M_2 \omega^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_1 \\ A_2 \end{bmatrix} = 0 \quad (2.27)$$

Il s'agit d'un système d'équations linéaires homogènes pour les inconnues A_1 et A_2 .

Une solution non triviale n'existe que si le déterminant de la matrice est nul. Cela conduit à l'équation séculaire

$$(2C - M_1 \omega^2)(2C - M_2 \omega^2) - 4C^2 \cos^2(qa) = 0 \quad (2.28)$$

Cette équation est une équation quadratique, qui peut être facilement résolue :

$$\omega^2 = C \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \pm C \sqrt{\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)^2 - \frac{4 \sin^2(qa)}{M_1 M_2}} \quad (2.29)$$

Selon le signe dans cette formule, il existe deux solutions différentes correspondant à deux courbes de dispersion différentes, comme le montre la figure (2.3) :

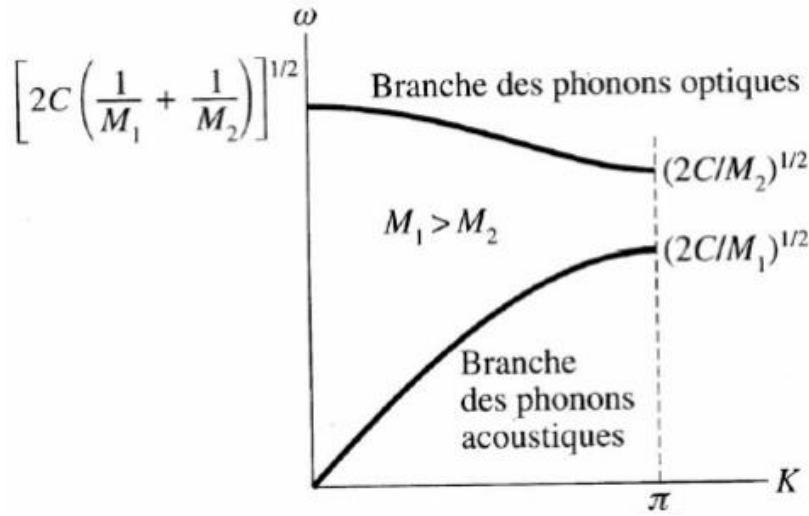


Figure 2.3 : Représentation graphique de la relation de dispersion pour la chaîne diatomique 1D [39].

La courbe inférieure est appelée branche acoustique, tandis que la courbe supérieure est appelée branche optique.

La branche optique commence à $q=0$ et $w=0$. Ensuite, avec l'augmentation de q , la fréquence augmente de manière linéaire. C'est pourquoi cette branche est appelée acoustique : elle correspond aux ondes élastiques ou sonores. Éventuellement, cette courbe est saturée en bordure de la zone de Brillouin. Par contre, la branche optique a une fréquence non nulle à zéro q

$$w_0 = \sqrt{2C \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)} \quad (2.30)$$

et cela ne change pas beaucoup avec q .

La distinction entre les branches acoustique et optique des vibrations du réseau peut être vue plus clairement en les comparant à $q=0$ (longueur d'onde infinie). Comme le montre l'équation (2.27), pour la branche acoustique, $w=0$ et $A_1=A_2$. Ainsi, dans cette limite, les deux atomes de la cellule ont la même amplitude et la même phase. Par conséquent, la molécule oscille comme un corps rigide, pour le mode acoustique.

Par contre, pour les vibrations optiques, en substituant l'équation (2.30) à l'équation (2.27), on obtient pour $q=0$:

$$M_1 A_1 + M_2 A_2 = 0 \quad (2.31)$$

Cela implique que l'oscillation optique a lieu de telle manière que le centre de masse d'une molécule reste fixe. Les deux atomes se déplacent en déphasage. La fréquence de ces

vibrations se situe dans le domaine infrarouge, raison pour laquelle cette branche est désignée comme optique.

2.3.3 Réseau tridimensionnel

Pour éviter les détails mathématiques, nous ne présenterons qu'une discussion qualitative. Considérons tout d'abord le réseau de Bravais monoatomique, dans lequel chaque cellule unitaire possède un seul atome. L'équation du mouvement de chaque atome peut être écrite d'une manière similaire à celle de l'équation (2.18). La solution de cette équation en trois dimensions peut être représentée en termes de modes normaux

$$u = Ae^{i(qr - \omega t)} \quad (2.32)$$

Où le vecteur d'onde q spécifie à la fois la longueur d'onde et la direction de propagation. Le vecteur A détermine l'amplitude ainsi que la direction de vibration des atomes. Ainsi ce vecteur précise la polarisation de l'onde, c'est-à-dire si l'onde est longitudinale (A parallèle à q ; où $A \parallel q$) ou transversale (A perpendiculaire à q ; où $A \perp q$).

2.4 Phonons dans les cristaux en couches

Selon que les atomes de la cellule unitaire vibrent en phase ou hors phase, les modes phonon sont classés respectivement en acoustique et optique ; (voir la figure (2.4)). La fréquence des phonons acoustiques se rapproche de zéro pour les grandes longueurs d'onde tandis que les phonons optiques ont une fréquence minimale même lorsque leur longueur d'onde est infinie. Par ailleurs, en considérant les directions respectives de l'onde et de la vibration, les modes sont sous-catégorisés en modes optiques transversaux (TO) et en modes acoustiques transversaux (TA), et en modes optiques longitudinaux (LO) et acoustiques longitudinaux (LA). Ces modes sont tous des vibrations dans le plan.

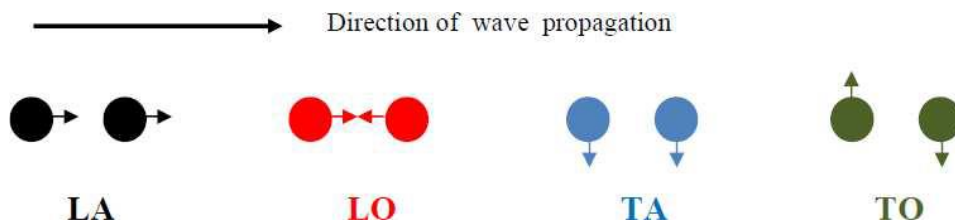


Figure 2. 4 : Types de mouvements atomiques pour deux atomes dans la cellule unitaire [40].

Pour les matériaux 2D, une autre direction est différente de celles dans le plan, à savoir la direction du vecteur de réseau $\{c\}$ perpendiculaire au plan 2D. Des modes spéciaux existent : optique transverse hors plan (ZO) et acoustique transverse hors plan (ZA). Le nombre total de modes acoustiques est de trois, celui des modes optiques est de $3N-3$, où N est le nombre total d'atomes dans la cellule unitaire.

2.4.1 Exemple du 2D-MoS₂

Prenons maintenant des exemples de MoS₂ massif en couches et monocouche pour mettre en évidence certains des détails importants des relations de dispersion des phonons dans les matériaux 2D. Une comparaison des modes de vibration entre le volume en couches et le MoS₂ monocouche est présentée sur la figure (2.5 (a)).

Tout d'abord, le nombre d'atomes dans la cellule unitaire passe de six à trois du volume en couches à la monocouche. Par conséquent, le nombre de modes optiques sera également réduit de 15 en masse (bulk) en couches à six en monocouche. Sur la figure (2.5 (a)), il est montré, lorsque le matériau est transformé en monocouche, plusieurs modes fusionnent avec d'autres qui ne diffèrent que par le fait que la vibration dans différentes couches est en phase ou hors phase.

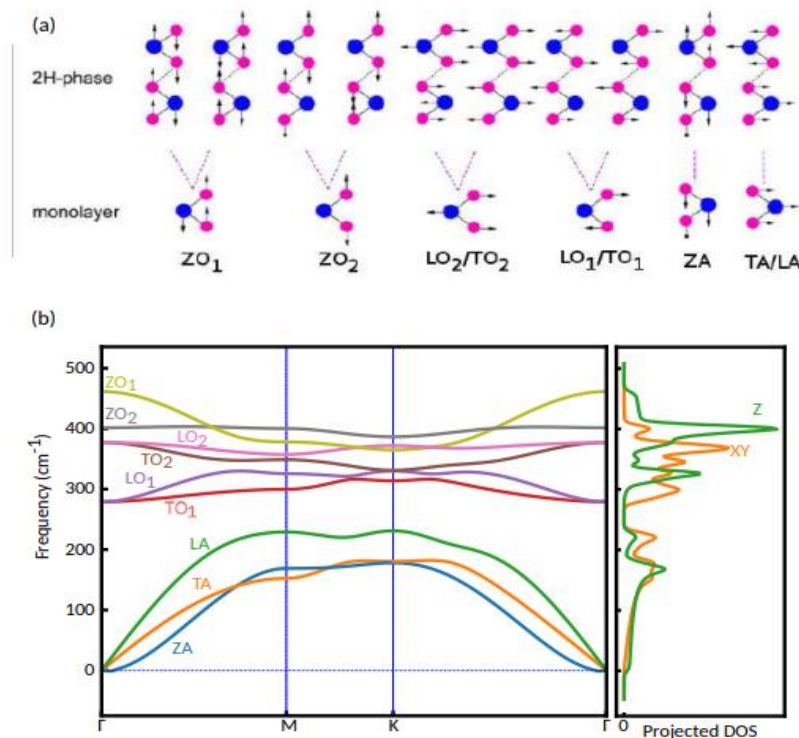


Figure 2.5 : (a) Modes phonons de MoS₂ massif en couches (première rangée) et monocouche (deuxième rangée) au point Γ . (b) Dispersion des phonons et DOS projetée de la monocouche MoS₂ [41].

Deuxièmement, une caractéristique des dispersions de phonons pour les matériaux stratifiés massifs et 2D est apparue, à savoir le mode quadratique ZA (mode de flexion). Il est généralement linéaire dans les matériaux massifs 3D en raison des fortes interactions inter-couches. Comme les interactions entre les couches sont faibles et absentes dans les matériaux 2D, la vibration hors du plan coûtera moins d'énergie et une dispersion quadratique apparaîtra [42]. Cette caractéristique est étroitement liée à la formation des ondulations intrinsèques dans les matériaux 2D, par exemple le graphène [43] et le MoS₂ [44]. La figure (2.5(b)) montre que les phonons avec des longueurs d'onde plus longues, c'est-à-dire autour de Γ , dans le mode ZA ont des fréquences ou des énergies plus faibles. Cela signifie que ce mode est plus facilement excité à basse température et forme des ondulations qui peuvent être souvent observées dans les matériaux 2D. La formation d'ondulations est cruciale pour la stabilité des matériaux 2D à température finie. Enfin, dans le plot de la PDOS, les projections des vecteurs propres de mode sur les composants dans le plan (XY) et hors du plan (Z) sont affichées.

La dispersion des phonons de la monocouche MoS₂ a trois branches acoustiques et six branches optiques héritées des neuf modes vibrationnels au point Γ . Les trois branches acoustiques sont les modes acoustiques longitudinaux dans le plan (LA), acoustique transversal (TA) et acoustique hors plan (ZA). Les six branches optiques sont deux branches optiques longitudinales dans le plan (LO₁ et LO₂), deux branches optiques transversales dans le plan (TO₁ et TO₂) et deux branches optiques hors plan (ZO₁ et ZO₂). Les modes à composantes Z, c'est-à-dire ZO₁, ZO₂ et ZA, contribuent le plus aux projections Z, et inversement pour les modes longitudinal et acoustique à la projection XY.

2.5 Dynamique Moléculaire (MD)

La plupart des problèmes de physique moderne que nous rencontrons ne peuvent être résolus analytiquement. Même la situation physique la plus simple génère des équations qui sont complexes et n'ont pas de solutions exactes. Il est donc important de disposer d'une boîte à outils de méthodes numériques pour résoudre de tels problèmes non analytiques. Par exemple, les simulations de la dynamique moléculaire (MD) sont devenues un outil de calcul important pour développer une meilleure compréhension du comportement des matériaux. Il s'agit d'une technique de simulation informatique de systèmes complexes, modélisés au niveau atomique. L'idée de base des simulations MD est de résoudre numériquement les équations de mouvement de Newton pour un système de particules (généralement des atomes ou des molécules), permettant la dérivation des propriétés cinétiques et thermodynamiques en utilisant les trajectoires de toutes les particules. L'algorithme de la simulation consiste à

diviser le temps en pas discrets Δt plus petits, et à chaque pas de temps à calculer les forces agissant sur chaque particule à l'aide d'interactions inter-particulaires prédéfinies ; connues sous le nom de champs de force de la mécanique moléculaire. Ceci permet de prédire par exemple l'évolution de la position et de la vitesse des espèces dans le système après ce pas de temps Δt . Les résultats des changements calculés sont vérifiés si les conditions aux limites de la simulation sont satisfaites. Celles-ci peuvent être le volume V , la température T , la pression p , le potentiel chimique μ , l'énergie dans le système E , le nombre de particules dans le système N . Si oui, le système est mis à jour, et le prochain pas de temps est calculé. Si non, par exemple, les molécules sont relaxées, la température est ajustée, la taille du système est ajustée, etc. (voir la figure (2.6))

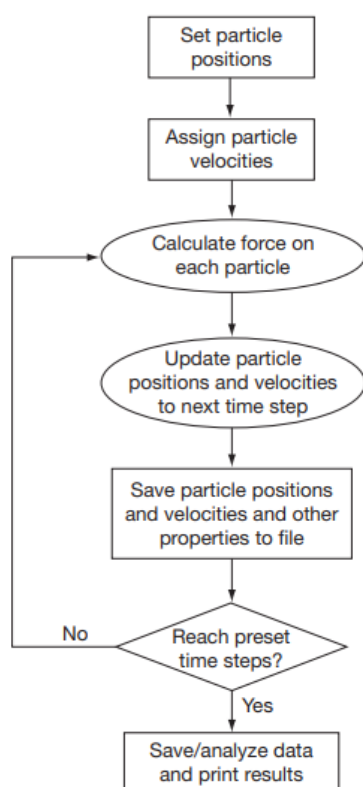


Figure 2. 6 : Organigramme d'une simulation MD standard [45].

En bref, la dynamique moléculaire permet d'étudier les processus dans les systèmes moléculaires. Ces systèmes peuvent être constitués de plusieurs centaines ou milliers de molécules. De nos jours, ces systèmes peuvent également avoir des tailles de plusieurs millions de particules.

Un grand avantage de la dynamique moléculaire est que les conditions du système peuvent être étudiées qui ne sont pas faciles à mesurer dans une expérience. Avec des techniques spéciales, il est également possible de dériver des valeurs macroscopiques de la simulation telles que par exemple : la conductivité thermique, les coefficients de diffusion, la viscosité, les propriétés d'adsorption, etc. Généralement, les simulations de la dynamique moléculaire ne couvrent que des systèmes physiques de petite taille, de l'ordre de plusieurs centaines de nanomètres. En outre, les temps simulés en temps réel sont faibles par rapport aux temps examinés dans les expériences. Aujourd'hui, les temps réels étudiés sont de l'ordre de quelques ns, dans des rares cas jusqu'à des ms. Une des raisons de ces temps plutôt courts est la puissance de calcul nécessaire pour les systèmes et les petits pas de temps qui doivent être choisis. Le pas de temps est généralement de l'ordre de ps.

Les simulations de dynamique moléculaire sont effectuées dans ce que l'on appelle des ensembles de simulation. Certains de ces ensembles ont des noms particuliers tels que :

2.5.1 L'ensemble microcanonique (NVE)

L'ensemble microcanonique (NVE) est obtenu en résolvant l'équation de Newton sans aucun contrôle de température et de pression, dans lequel le système est isolé et ne permet pas de changements de nombre de particules (N), de volume (V) et d'énergie (E). Il correspond à un processus adiabatique sans échange de chaleur. Lors de la génération d'une trajectoire de dynamique moléculaire dans un ensemble microcanonique, l'énergie est échangée entre l'énergie potentielle et cinétique, mais l'énergie totale est constante.

2.5.2 L'ensemble canonique (NVT)

Il décrit les systèmes en contact avec un thermostat à température T . En conséquence, l'énergie du système ne reste plus constante. Le nombre de particules N et le volume V restent fixes.

2.5.3 L'ensemble isobare-isotherme (NPT)

Le nombre total de particules N reste fixe. Mais l'énergie totale E et le volume V fluctuent à l'équilibre thermique.

Pour effectuer des simulations MD, il existe de nombreux codes qui ont été développés par différentes universités ou institutions. Nous n'en citons ici que quelques-uns à titre d'exemple : Gromacs [46, 47], NAMD [48], Vasp [49].

2.6 La théorie quantique des atomes dans les molécules (AIM)

La théorie des atomes dans les molécules (AIM) [50, 51] proposée par le professeur Richard F.W. Bader établit un lien rigoureux entre la mécanique quantique et les concepts chimiques standard par l'analyse de la densité électronique $\rho(r)$ où ρ est la densité électronique et r est une variable spatiale. Les préceptes de cette théorie permettent la partition de l'espace réel des systèmes moléculaires en fragments qui définissent les atomes de la molécule. Si l'on admet que la densité électronique contient toutes les informations pertinentes sur un système, une possibilité intéressante consiste à examiner la topologie de la densité, c'est-à-dire le champ de gradient et la Hessienne de la densité pour définir les atomes et les liaisons dans les molécules. L'analyse topologique de $\rho(r)$ via les dérivées première (gradient, $\nabla\rho(r)$), seconde (Laplacien, $\nabla^2\rho(r)$) et la matrice des dérivées secondes de $\rho(r)$ (matrice Hessienne) fournit des informations structurales utiles, telles qu'une mesure de la force d'une interaction entre deux systèmes moléculaires et du degré de covalence.

La dérivée première de la densité électronique décrit les maxima, les minima ou les points de selle dans l'espace (l'équation (2.33)). Elle s'annule à certains points extrêmes appelés points critiques (CP) où $\nabla\rho(r_{cp}) = 0$. La dérivée seconde, $\nabla^2\rho(r_{cp})$, décrit les caractéristiques des CP, telles que la concentration ou la diminution de charge locale. La matrice symétrique (3×3) des dérivées secondes partielles est appelée la Hessienne $H(\rho, r_{cp})$. Elle est utilisée pour explorer $\nabla^2\rho(r_{cp})$ et est donnée dans (l'équation (2.34)). La diagonalisation de la matrice Hessienne permet d'obtenir trois valeurs propres, λ_1 , λ_2 et λ_3 , qui représentent les axes principaux de courbure (équation (2.35)).

$$\nabla\rho(r_{cp}) = i \frac{\partial\rho}{\partial x} + j \frac{\partial\rho}{\partial y} + k \frac{\partial\rho}{\partial z} \quad (2.33)$$

$$H(\rho, r_{cp}) = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2\rho}{\partial x^2} & \frac{\partial^2\rho}{\partial x\partial y} & \frac{\partial^2\rho}{\partial x\partial z} \\ \frac{\partial^2\rho}{\partial y\partial x} & \frac{\partial^2\rho}{\partial y^2} & \frac{\partial^2\rho}{\partial y\partial z} \\ \frac{\partial^2\rho}{\partial z\partial x} & \frac{\partial^2\rho}{\partial z\partial y} & \frac{\partial^2\rho}{\partial z^2} \end{pmatrix}_{r=r_{cp}} \quad (2.34)$$

$$\nabla^2\rho(r_{cp}) = \frac{\partial^2\rho(r_{cp})}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\rho(r_{cp})}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\rho(r_{cp})}{\partial z^2} = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 \quad (2.35)$$

Une fois que les valeurs propres sont déterminées, les points critiques sont classés selon leur rang 'w' et leur signature 'G' et sont symbolisés par (w, G). Le rang est le nombre de valeurs

propres non nulles. En particulier, seuls les points critiques de rang 3 présentent un intérêt lors d'une analyse AIM. En effet, Un point critique dont $w < 3$ est mathématiquement instable et disparaît ou bifurque sous l'effet de petites perturbations de la densité causées par le mouvement nucléaire. La présence d'un tel CP (avec un rang inférieur à trois) indique un changement dans la topologie de la densité et, par conséquent, un changement dans la structure moléculaire. Pour cette raison, les points critiques avec $w < 3$ ne sont généralement pas trouvés dans les distributions de charges à l'équilibre et on trouve presque toujours $w = 3$.

La signature est la somme algébrique des signes des valeurs propres, c'est-à-dire que chacune des trois courbures contribue ± 1 selon qu'il s'agit d'une courbure positive ou négative. Il existe quatre types de points critiques stables ayant trois valeurs propres non nulles :

(3;-3) Trois courbures sont négatives : Correspond à un maximum local de $\rho(r)$, que l'on trouve généralement dans les positions nucléaires. Ils sont souvent appelés Points Critiques Nucléaires (NCP).

(3; -1) Correspond à un point selle, ρ est un maximum dans le plan défini par les vecteurs propres correspondants, et un minimum le long du troisième axe qui est perpendiculaire à ce plan. Ce point se situe entre deux atomes voisins définissant une liaison entre eux. Ce point est donc aussi appelé point critique de liaison (BCP).

(3; +1) Correspond à un point selle, ρ est un minimum dans le plan défini par les vecteurs propres correspondants et un maximum le long du troisième axe qui est perpendiculaire à ce plan. Ce point se trouve au milieu de plusieurs liaisons formant un anneau. On l'appelle aussi point critique de l'anneau (RCP).

(3; +3) Trois courbures positives : Correspond au minimum local de $\rho(r)$. Ce point se trouve lorsque plusieurs anneaux forment une cage et est donc appelé point critique de la cage (CCP). Les quatre types de point critique sont récapitulés dans la figure (2.7).

Valeurs propres	λ_1	λ_2	λ_3	(rang, signe)
NCP	-	-	-	(3,-3)
BCP (<i>point selle</i>)	-	-	+	(3,-1)
RCP (<i>point selle</i>)	-	+	+	(3,+1)
CCP	+	+	+	(3,+3)

Figure 2. 7 : Rang et signe de différents points critiques [52].

Une autre relation qui doit être mentionnée en ce qui concerne les points critiques est la règle de Poincaré-Hopf. Il s'agit d'une relation algébrique indiquant le nombre de points critiques de chaque type pouvant exister dans une molécule. La règle est donnée par,

$$n - b + r - c = 1 \quad (2.36)$$

Où n est le nombre de points critiques nucléaires (NCP), b sont les BCP, r sont les RCP et c sont les CCP [53]. Cette relation est valable pour les systèmes non périodiques.

Les limites de la théorie des atomes dans les molécules pour l'étude des interactions non covalentes résident dans le fait que seuls les points où le gradient de densité électronique est exactement nul sont détectés. Comme l'accumulation de densité associée aux interactions non covalentes est généralement beaucoup plus petite que celle des interactions covalentes, la densité de charge de ces interactions peut ne pas avoir un emplacement où le gradient est exactement nul et ne sera donc pas détectée dans la théorie des atomes dans les molécules. Par conséquent, Un autre outil, partiellement inspiré de QTAIM, permet également de détecter et de visualiser les interactions dans le régime de basse densité, c'est-à-dire les interactions non covalentes : l'indice d'interaction non covalente (NCI).

2.6.1 Indice des interactions non covalentes

La méthode NCI visualise les interactions non covalentes dans l'espace réel et est capable de distinguer les interactions par la force et la nature attractive/répulsive. Elle est basée sur la densité électronique (ρ) et le gradient de la densité réduit (s) est calculé comme suit :

$$s = \frac{1|4\rho(r)|}{2(3\pi^2)^{1/3}\rho(r)^{4/3}} \quad (2.37)$$

Ce gradient réduit peut ensuite être calculé pour une grille de points entourant la ou les molécules d'intérêt. Un autre paramètre important dans la méthode NCI est le signe de la deuxième valeur propre du Hessienne de la densité (λ_2) multipliée par la densité (ρ) soit ($\text{signe}(\lambda_2)\rho$). Cette valeur permet de caractériser la force des interactions au moyen de la densité, et sa nature grâce au signe de la deuxième valeur propre. Les interactions attractives et répulsives sont identifiées comme des régions où $\lambda_2 < 0$ et $\lambda_2 > 0$, respectivement. Les interactions faibles de van der Waals par $\lambda_2 \approx 0$.

2.6.2 Tracé des interactions non covalentes (NCIplot)

Développé par Johnson et ses collègues en 2010, le programme NCIplot a été utilisé dans des études sur les NCI [54]. Ce programme est un outil de calcul puissant pour la visualisation de l'espace réel et l'estimation de la force relative des NCI. Pour analyser les interactions non covalentes dans le système, s doit être tracé en fonction du $\text{signe}(\lambda_2)\rho$. Dans le graphe 2D, les

interactions sont représentées par des pics. Les interactions attractives, dispersives et répulsives peuvent être attribuées via la valeur $\text{sign}(\lambda_2)\rho$. Dans les visualisations 3D basées sur des données de tracés 2D, les NCI sont représentés par des isosurfaces de gradient de densité réduite. La figure (2.8) donne un exemple du tracé du gradient de densité réduite en fonction de la densité électronique multipliée par le signe de la deuxième valeur propre du Hessienne.

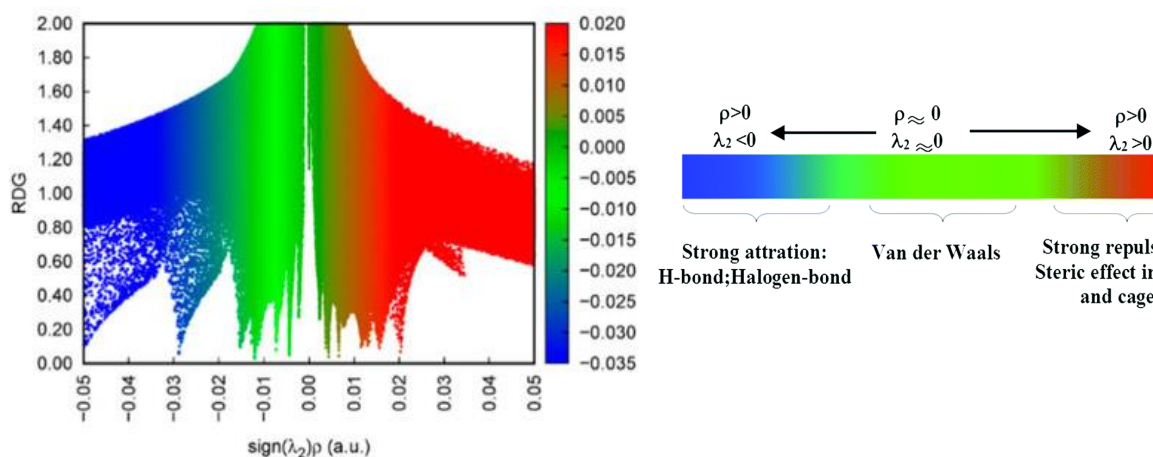


Figure 2.8 : Tracé du gradient de densité réduite en fonction de la densité électronique. Les surfaces bleues, vertes et rouges indiquent respectivement des interactions attractives, van der Waals et répulsives) [55].

La couleur de l'isosurface représente la force de l'interaction. Les isosurfaces sont colorées selon le code de couleur rouge-vert-bleu (RVB), le bleu pour les fortes interactions attractives ($\lambda_2 < 0$), vert pour les faibles interactions de van der Waals ($\lambda_2 \approx 0$) et rouge pour les fortes interactions répulsives ($\lambda_2 > 0$).

2.7 Paquets de logiciels

Il existe plus de 70 logiciels différents capables d'effectuer des calculs par le concept de la théorie de la fonctionnelle de la densité selon Wikipedia [56]. Ils diffèrent principalement par le type de pseudo-potentiels, le type d'ensemble de base utilisé pour développer la fonction d'onde, le langage de programmation dans lequel elle est écrite, le fait qu'elle soit gratuite ou commerciale, etc. La précision des codes développés ces dernières années est supérieure à celle des précédents. Le Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP) [57, 58] avec sa méthode PAW est l'un des codes les plus précis qui a été étudié dans cette étude. Ses performances bien optimisées sur les supercalculateurs donnent de bons résultats en moins de

temps par rapport aux autres. Par conséquent, ce code sera utilisé comme outil principal pour la majorité des calculs effectués dans cette thèse.

2.7.1 Code VASP

Le code nommé Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) est un programme informatique écrit en langage FORTRAN pour la modélisation de matériaux à l'échelle atomique à partir des premiers principes. En résolvant l'équation de Schrödinger à plusieurs corps soit dans la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), soit dans le schéma Hartree-Fock (HF), l'état fondamental électronique d'un système donné peut être déterminé. Des informations détaillées sur les caractéristiques d'entrée peuvent être trouvées dans VASP GUIDE [59].

2.7.1.1 Fichiers d'entrée du VASP

VASP a quatre fichiers d'entrée principaux : POSCAR, POTCAR, INCAR et KPOINT.

Le fichier **POSCAR** contient la géométrie du réseau de départ et les positions ioniques.

Le fichier **POTCAR** est une liste de pseudo-potentiels pour chaque atome du système. Les pseudo-potentiels de certaines espèces d'atomes sont fournis par le package VASP. Si le système a plus d'une espèce atomique, le fichier POTCAR devrait être la combinaison de tous les pseudo-potentiels des atomes. Dans le système UNIX, cela peut être réalisé en utilisant la commande 'cat' pour obtenir un fichier POTCAR combiné. Les pseudo-potentiels des atomes doivent être dans le même ordre que les atomes dans le fichier POSCAR.

Le fichier **INCAR** est le fichier d'entrée central, qui comprend la majorité des mots clés pour les calculs, par exemple, l'énergie de coupure, les paramètres de convergence, etc.

Le fichier **KPOINT** indique les coordonnées et les poids des k-points dans la zone de Brillouin.

2.7.1.2 Fichiers de sortie du VASP

VASP a trois fichiers de sortie principaux : CONTCAR, OUTCAR et OSZICAR.

Le fichier **CONTCAR** est écrit et renouvelé après chaque étape ionique. Il contient la géométrie du réseau et les positions ioniques après optimisation. Son format est similaire à celui du fichier POSCAR.

Le fichier **OUTCAR** est le principal fichier de sortie de VASP. La plupart des données de sortie du calcul sont incluses dans ce fichier.

Le fichier **OSZICAR** est une version simplifiée du fichier OUTCAR qui résume les informations en une ligne pour chaque étape électronique. Dans ce fichier, le nombre d'itérations, l'énergie totale, le changement d'énergie totale, peuvent être facilement trouvés.

2.7.2 Le code Gaussien09

Gaussien est un logiciel informatique utilisé par les chimistes, les biochimistes, les physiciens et d'autres scientifiques. Il utilise les lois fondamentales de la mécanique quantique pour prédire les énergies, les structures moléculaires, et des calculs beaucoup plus avancés. Il est publié en 1970 par John Pople et son groupe de recherche à l'Université Carnegie-Mellon sous le nom de Gaussian 70 [60]. Il a été continuellement mis à jour depuis lors. Gaussien 09 est la dernière version de la série de codes Gaussiens.

2.7.2.1 GaussView

Le programme de visualisation GaussView est une interface utilisateur graphique conçue pour construire des molécules ou des systèmes réactifs, construire une géométrie de point de départ pour les calculs moléculaires, facilite la configuration de nombreux types de calculs gaussiens, examiner graphiquement les résultats....etc.

Bibiloigraphie

- [1] : P. Hohenberg, W. Kohn. Inhomogeneous Electron Gas Phys. Rev. 136. B864 (1964).
- [2] : W. KOHN, L.J. SHAM. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. Physical review.140.4A (1965) A1133.
- [3] : M. Born, J.R. Oppenheimer. On the Quantum Theory of Molecules. Annalen der Physik. 389.20 (1927) 457.
- [4] : J.P. Perdew, k. Kieron, M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. Physical review letters. 77.18 (1996) 3865.
- [5] : X. Gonze, F. Jollet, F. Abreu Araujo, D. Adams, B. Amadon, T. Applencourt, C. Audouze, J. M. Beuken, J. Bieder, A. Bokhanchuk, E. Bousquet, F. Bruneval, D. Caliste, M. Côté, F. Dahm, F. Da Pieve, M. Delaveau, M. Di Gennaro, B. Dorado, C. Espejo, G. Geneste, L. Genovese, A. Gerossier, M. Giantomassi, Y. Gillet, D. Hamann, L. He, G. Jomard, J. Laamme Janssen, S. Le Roux, A. Levitt, A. Lherbier, F. Liu, I. Lukaevi, A. Martin, C. Martins, M. Oliveira, S. Ponc, Y. Pouillon, T. Rangel, G.M. Rignanese, A. Romero, B. Rousseau, O. Rubel, A. Shukri, M. Stankovski, M. Torrent, M. Van Setten, B. Van Troeye, M. Verstraete, D. Waroquiers, J. Wiktor, B. Xu, A. Zhou, J. Zwanziger. Recent Developments in the ABINIT Software Package. Computer Physics Communications. 205 (2016) 106.
- [6] : S. J. Clark, M. D. Segall, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, M. I. Probert, K. Refson, M. C. Payne. First Principles Methods using CASTEP. Zeitschrift fur Kristallographie-Crystalline Materials. 220.5/6 (2005) 567.
- [7] : R. Car and M. Parrinello. Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory. Physical Review Letters. 55.22 (1985) 2471.
- [8] : P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. D. Corso, S. d. Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, R. M. Wentzcovitch. QUANTUM ESPRESSO: A Modular and Open-Source Software Project for Quantum Simulations of Materials. Journal of Physics: Condensed Matter. 21.39 (2009) 395502.
- [9] : P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme, O. Bunau, M. Buongiorno Nardelli, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, M. Cococcioni, N. Colonna, I. Carnimeo, A. Dal Corso, S. d. Gironcoli, P. Delugas, R. A. DiStasio Jr, A. Ferretti, A. Floris, G. Fratesi, G. Fugallo, R. Gebauer, U. Gerstmann, F. Giustino, T. Gorni, J. Jia, M. Kawamura, H.Y. Ko, A. Kokalj, E. Kucukbenli, M. Lazzeri, M. Marsili, N. Marzari, F. Mauri, N. L. Nguyen, H.V. Nguyen, A. Otero-de-la Roza, L. Paulatto, S. Poncé, D. Rocca, R. Sabatini, B. Santra, M. Schlipf, A.P. Seitsonen, A. Smogunov, I. Timrov, T. Thonhauser, P. Umari, N. Vast, X. Wu, S. Baroni. Advanced Capabilities for Materials Modelling with Quantum ESPRESSO. Journal of Physics: Condensed Matter. 29.46 (2017) 465901.
- [10] : G. Kresse, D. Joubert. From Ultrasoft Pseudopotentials to the Projector Augmented-Wave Method. Physical Review B. 59.3 (1999) 1758.
- [11] : B. Delley. An All-Electron Numerical Method for Solving the Local Density Functional for Polyatomic Molecules. The Journal of Chemical Physics. 92.1 (1990) 508.
- [12] : J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. Garcia, J. Junquera, P. Ordejon, D. Sanchez-Portal. The SIESTA Method for Ab Initio Order-N Materials Simulation. Journal of Physics: Condensed Matter. 14.11(2002) 2745.
- [13] : A. Stone. The theory of intermolecular forces. oUP oxford. (2013).
- [14] : I.G. Kaplan. Intermolecular interactions: physical picture, computational methods and model potentials. John Wiley & Sons. (2006).

- [15] : V.A. Parsegian. Van der Waals forces: a handbook for biologists, chemists, engineers, and physicists. Cambridge university press. (2005).
- [16] : J.N. Israelachvili. Intermolecular and surface forces. Academic press. (2011).
- [17] : M. Levy. Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the v-representability problem. Proceedings of the National Academy of Sciences. 76.12 (1979) 6062-6065.
- [18] : R.G. Parr. Density functional theory of atoms and molecules. Horizons of quantum chemistry. Springer, Dordrecht. (1980) 5-15.
- [19] : J.M. Pérez-Jordá, A.D. Becke. A density-functional study of van der Waals forces: rare gas diatomics. Chemical physics letters. 233. 1-2 (1995) 134-137.
- [20] : S. Kristyán, P. Pulay. Can (semi) local density functional theory account for the London dispersion forces?. Chemical physics letters. 229.3 (1994) 175-180.
- [21] : O.A. Von Lilienfeld, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, D. Sebastiani. Optimization of effective atom centered potentials for London dispersion forces in density functional theory. Physical review letters. 93.15 (2004) 153004.
- [22] : P.L. Silvestrelli. Van der Waals interactions in density functional theory by combining the quantum harmonic oscillator-model with localized Wannier functions. The Journal of Chemical Physics. 139.5 (2013) 054106.
- [23] : Q. Wu, W. Yang. Empirical correction to density functional theory for van der Waals interactions. The Journal of chemical physics. 116.2 (2002) 515-524.
- [24] : S. Grimme. Accurate description of van der Waals complexes by density functional theory including empirical corrections. Journal of computational chemistry. 25.12 (2004) 1463-1473.
- [25] : S. Grimme. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. Journal of computational chemistry. 27.15 (2006) 1787-1799.
- [26] : S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. The Journal of chemical physics. 132.15 (2010) 154104.
- [27] : E.R. Johnson, A.D. Becke. A post-Hartree-Fock model of intermolecular interactions: Inclusion of higher-order corrections. The Journal of chemical physics. 124.17 (2006) 174104.
- [28] : A. Tkatchenko, M. Scheffler. Accurate molecular van der Waals interactions from ground-state electron density and free-atom reference data. Physical review letters. 102.7 (2009) 073005.
- [29] : P. Jurečka, J. Černý, P. Hobza, D.R. Salahub. Density functional theory augmented with an empirical dispersion term. Interaction energies and geometries of 80 noncovalent complexes compared with ab initio quantum mechanics calculations. Journal of computational chemistry. 28.2 (2007) 555-569.
- [30] : F.O. Kannemann, A.D. Becke. Van der Waals interactions in density-functional theory: rare-gas diatomics. Journal of Chemical Theory and Computation. 5.4 (2009) 719-727.
- [31] : J.D. Chai, M. Head-Gordon. Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom-atom dispersion corrections. Physical Chemistry Chemical Physics. 10.44 (2008) 6615-6620.
- [32] : C. Adamo, V. Barone. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. The Journal of chemical physics. 110.13 (1999) 6158-6170.
- [33] : L. Goerigk. A comprehensive overview of the DFT-D3 London-dispersion correction. Non-covalent interactions in quantum chemistry and physics. (2017) 195-219.

- [34] : A.D. Becke, E.R. Johnson. A density-functional model of the dispersion interaction. The Journal of chemical physics. 123.15 (2005): 154101.
- [35] : E.R. Johnson, A.D. Becke. A post-Hartree–Fock model of intermolecular interactions. The Journal of chemical physics. 123.2 (2005) 024101.
- [36] : E.R. Johnson, A.D. Becke. A post-Hartree-Fock model of intermolecular interactions: Inclusion of higher-order corrections. The Journal of chemical physics. 124.17 (2006) 174104.
- [37] : S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. Journal of computational chemistry. 32.7 (2011) 1456-1465.
- [38] : [https://unlcms.unl.edu/cas/physics/tsymbal/teaching/SSP 927/Section%2005_Lattice_Vibrations.pdf](https://unlcms.unl.edu/cas/physics/tsymbal/teaching/SSP%20927/Section%2005_Lattice_Vibrations.pdf)
- [39] : A. Liu .Normal Modes of a 1D Lattice
- [40] : A.S.S. Alofi. Theory of Phonon Thermal Transport in Graphene and Graphite. (2014).
- [41] : Y. Aierken. First-principles studies of novel two-dimensional materials and their physical properties. Diss. University of Antwerp, (2017)
- [42] : C. Kittel. Introduction to solid state physics. John Wiley et sons. Inc., New York. (2004).
- [43] : M. Neek-Amal, F.M. Peeters. Lattice thermal properties of graphane: thermal contraction, roughness, and heat capacity. Physical Review B. 83.23 (2011) 235437.
- [44] : J. Brivio, D.T.L. Alexander, A. Kis. Ripples and layers in ultrathin MoS₂ membranes. Nano letters. 11.12 (2011) 5148-5153.
- [45] : w. Cai, J. Li, S. Yip. 1.09-Molecular Dynamics. Comprehensive nuclear materials. (2012) 249-265.
- [46] : E. Lindahl, B. Hess, D. Van Der Spoel. GROMACS 3.0: a package for molecular simulation and trajectory analysis. Molecular modeling annual. 7.8 (2001) 306-317.
- [47] : H. J. C. Berendsen, B. Hess, E. Lindahl, D. Van Der Spoel, A.E. Mark, G. Groenhof. GROMACS: fast, flexible, and free. J. Comput. Chem. 26.16 (2005) 1701-1718.
- [48] : J.C. Phillips, R. Braun, W. Wang, J. Gumbart, E. Tajkhorshid, E. Villa, C. Chipot, R.D. Skeel, L. Kalé, K. Schulten. Scalable molecular dynamics with NAMD. Journal of computational chemistry. 26.16 (2005) 1781-1802.
- [49] : G. Kresse, J. Furthmüller. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. Physical review B. 54.16 (1996) 11169.
- [50] : RFW, Bader. Atoms in molecules. Accounts of Chemical Research. 18.1 (1985) 9-15.
- [51] : RFW, Bader. A quantum theory of molecular structure and its applications. Chemical Reviews. 91.5 (1991) 893-928.
- [52] : K. Boukri. MgIn₂Se₄ sous contraintes, étude des liaisons fortes et faibles, étude ab initio. Université de Tlemcen. (2022).
- [53] : K. Collard, G.G. Hall. Orthogonal trajectories of the electron density. International Journal of Quantum Chemistry. 12.4 (1977) 623-637.
- [54] : E.R. Johnson, S. Keinan, P. Mori-Sánchez, J. Contreras-García, A. J. Cohen, W. Yang. Revealing noncovalent interactions. Journal of the American Chemical Society .132.18 (2010) 6498-6506.
- [55] : L Xie, N Xiao, L Li, X Xie, Y Li. Theoretical insight into the interaction between chloramphenicol and functional monomer (methacrylic acid) in molecularly imprinted polymers. International Journal of Molecular Sciences. 21.11 (2020) 4139.

[56]: List of quantum chemistry and solid-state physics software, (2017) https://en.wikipedia.org/wiki/List_of_quantum_chemistry_and_solid-state_physics_software.

[57]: G. Kresse, J. Hafner. Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal–amorphous-semiconductor transition in germanium. *Physical Review B*. 49.20 (1994) 14251.

[58]: G. Kresse, J. Furthmüller. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Computational materials science*. 6.1 (1996) 15-50.

[59]: G. Kresse, M. Marsman, J. Furthmüller. VASP the GUIDE.

[60]: Gaussian 09, Revision D.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, *et al.*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, (2009).

Chapitre III

RESULTATS ET DISCUSSIONS

3 Résultats et Discussions

Évidemment il faut prendre note que le contenu des deux chapitres précédents est nécessaire pour faciliter la compréhension de ce qui suit. Dans le chapitre 1, nous avons passé en revue d'une façon assez complète la littérature des propriétés physiques des systèmes 2D-TMD, et en particulier le composé HfS_2 , ainsi que sur leur application dans les dispositifs de détection de gaz. Le chapitre 2 a été principalement consacré aux techniques de simulation et de caractérisation utilisées pour analyser les résultats de nos calculs. Dans ce chapitre, nous voulons étudier les propriétés du matériau HfS_2 et sa performance en tant que capteur du gaz nocif SO_x . Pour cela nous allons entreprendre une étude systématique pour analyser le comportement de notre monocouche de HfS_2 dans des conditions plutôt réalistes. Nous mettrons en exergue sa stabilité en présence de l'eau dans des conditions thermodynamiques. En même temps, les échanges Soufre-oxygène et l'adsorption de la molécule de SO_2 sera évaluée pour des surfaces réalistes, cela se fera en incluant des surfaces partiellement oxygénées et défectueuses. Pour décrire l'adsorption de cette molécule nous avons utilisé plusieurs outils, comme l'analyse de Bader [1] et l'analyse NCI [2, 3]. Ensuite nous nous concentrons sur la stabilité dynamique, énergétique, mécanique et thermique de la monocouche HfS_2 .

3.1 Détails de la simulation

La connaissance des détails de calcul est d'un grand intérêt si on veut reproduire les résultats de ce chapitre. Donc, lors de tous nos calculs, nous avons appliqué la méthode de la théorie de la fonction de densité (DFT) à ondes planes. Il s'agit d'une méthode à base de pseudo-potentiel, mise en œuvre dans le code dit Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP) [4, 5]. Dans ce code, les électrons de cœur et de valence sont décrits à l'aide du potentiel d'onde plane augmenté par projecteur (PAW) [6]. Pour la fonctionnelle d'échange-corrélation, nous avons employé l'approximation du gradient généralisé (GGA), proposée par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [7]. De même, nous avons utilisé un autre potentiel pour des fin de correction, il s'agit de la correction de dispersion de Grimme DFT-D₃/BJ avec amortissement de Becke-Johnson [8, 9], cette correction permet en faite l'inclusion de la contribution des interactions de dispersion de London. Nous avons estimé le seuil d'énergie pour les ondes planes à 500 eV pour une précision de convergence de l'ordre de $10^{-8}(\text{eV } \text{\AA}^{-1})$. La force Hellman–Feynman sur chaque atome relaxé était inférieure à $0,03 \text{ eV } \text{\AA}^{-1}$. Ensuite nous avons choisi un échantillonnage de la première zone de Brillouin basé sur grille de k points de

7x7x1 centrée sur le point Gamma dans le schéma de Monkhorst-Pack [10]. Par ailleurs, pour éviter les interactions entre les molécules et les dalles adjacentes de notre système, nous avons modélisé une grande supercellule p (3x3) de la monocouche de HfS₂ contenant 27 atomes (9 atomes d'Hf et 18 atomes de S) dans un vide de 20 Å le long de l'axe des z, (voir la figure (3.1)). Dans le même contexte, nous avons également examiné des modèles de supercellules plus grands, à savoir p (4x4) et p (5x5). Nous avons constaté que les propriétés électroniques et d'adsorption sont similaires à celles du modèle p (3x3). Par conséquent, la supercellule p (3x3) est suffisante pour éviter les interactions latérales entre les molécules adsorbées. En outre, un bon traitement de la structure de bande, nécessite l'utilisation de la fonctionnelle hybride de Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE06) [11] pour simuler avec précision la largeur de la bande interdite ainsi que pour éviter la sous-estimation de la fonctionnelle de densité GGA [12]. En plus, en raison de la présence des atomes d'hafnium, Nous avons pris en compte l'effet du spin-orbite dans le calcul des propriétés électroniques par le biais de seconde méthode variationnelle [13]. Notons que pour étudier la stabilité dynamique de notre monocouche de HfS₂, nous avons évalué la dispersion des phonons. La réalisation de ce type de calcul est effectuée au moyen du package Phonopy [14]. Ce package utilise une forme de DFT adaptée aux calculs des phonons, elle est connue par la méthode des déplacements finis (FD) [15]. Cette méthode a permis d'inclure les interactions de van der Waals dans les calculs de phonons/VASP. Et de même, pour analyser la stabilité thermique, on a effectué des simulations basées sur la dynamique moléculaire (MD). Celles-ci sont réalisées dans ce que l'on appelle des ensembles de simulation à réservoir thermique. Pour ce faire, nous avons utilisé l'ensemble NVT contrôlé par la méthode Nose-Hoover [16, 17, 18] avec une température fixe de 300 K pour un total de 6 ps. Enfin, pour estimer le transfert de charge induit par l'interaction entre la monocouche de HfS₂ et les molécules de gaz SO₂ adsorbées, nous avons utilisé l'analyse de charge de Bader [1]. Il est utile de rappeler que les matériaux de détection de gaz ont également une affinité pour chaque gaz individuel, connue sous le nom d'énergie d'adsorption. Cela nous indique la force avec laquelle le gaz est adsorbé ou non à la surface.

En fait, l'énergie d'adsorption sur la surface a été définie comme suit :

$$E_{ads} = E_{gas+HfS_2} - E_{HfS_2} - nE_{gas} \quad (3.1)$$

$E_{gas+HfS_2}$ représente l'énergie totale de la configuration d'adsorption optimisée. Parallèlement, E_{HfS_2} et E_{gas} représentent les énergies de la monocouche calculée et de la molécule cible,

respectivement, et n est le nombre total de molécules. Selon une telle définition, plus l'adsorption est négative, plus l'interaction est exothermique et favorable.

3.2 Stabilité de la monocouche HfS_2 pure

Dans ce contexte, nous avons d'abord analysé en détail la stabilité de la structure 1T- HfS_2 en étudiant ses propriétés structurales et sa stabilité (c'est-à-dire mécanique, dynamique et thermique) sur la base des critères de Born, des spectres de phonons et des simulations de dynamique moléculaire ab-initio (AIMD).

3.2.1 Propriétés structurales de HfS_2

La monocouche de HfS_2 est de type MX_2 , où M est un métal de transition (Hf) et X est un chalcogène (S). La structure cristalline du MX_2 est représentée sur la figure (3.1), on peut voir que la monocouche de MX_2 est constituée d'une couche d'atomes de M prise en sandwich par deux couches d'atomes de type X . A l'instar de composés de cette classe, le HfS_2 peut se cristalliser dans une structure de forme trigonale de type 1T avec une symétrie appartenant au groupe spatial $P3m1$ (No.164).

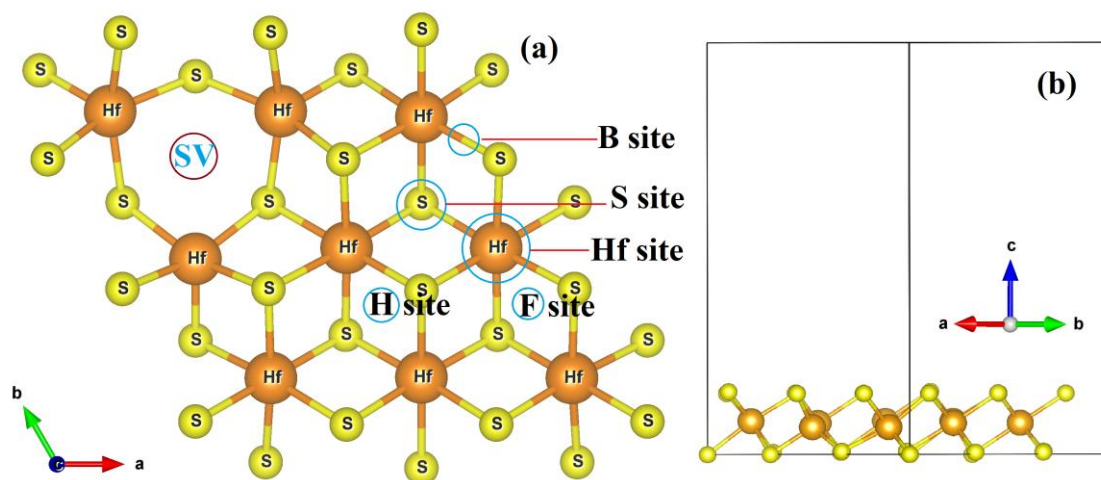


Figure 3. 1 : (a) vue de dessus et (b) vue de côté de la configuration la plus stable de la structure Sv-2D- HfS_2 . Le graphique montre également les sites actifs et la position du Sv sur les monocouches étudiées. Le taureau en bleu représente les atomes d'oxygène. Le pont (B), le sommet sur l'atome de S(S), le sommet sur l'atome d'Hf (Hf), les positions H et F représentent les sites actifs testés.

Nos calculs montrent que le paramètre de maille est de l'ordre de 3.64 Å, compatible avec les valeurs théoriques précédentes de 3,61 Å [19] et 3,65 Å [20]. Comme nous l'avons déjà mentionné ci-dessus, pour identifier correctement les sites actifs sur cette monocouche, nous avons opté à utiliser une super cellule de 3x3x1 contenant 27 atomes (9 atomes de Hf et 18 atomes de S) dans un vide de 20 Å le long de l'axe z.

Il est également à noter que pour déterminer la valeur d'EC (Energie de coupure) et le nombre de points k, des tests de convergence ont été réalisés de manière appropriée.

3.2.2 Stabilité dynamique

Pour étudier la stabilité dynamique de la structure pure, nous avons calculé le spectre de dispersion des phonons sur la maille primitive. Nous donnons dans la figure (3.2) le diagramme de dispersion des phonons ainsi que les points de haute symétrie dans la zone de Brillouin (BZ) du système trigonal (1T). Nous avons pris soin de tracer deux cas, l'un avec des interactions VDW incluant la correction LO/TO, et le second sans celle-ci. La figure montre que l'inclusion de termes de correction VDW entraîne une augmentation de la plupart des fréquences de phonons en raison de l'augmentation des constantes de force atomique apportées par les termes d'énergie supplémentaires. Nous avons clairement remarqué que toutes les branches relatives à la relation de dispersion sont positives. Nous pouvons donc souligner que l'absence de modes Soft-phonons (c'est-à-dire de fréquences imaginaires) indique que le 1T-HfS₂ est dynamiquement stable. D'après le plot, nous constatons qu'il y a neuf modes de vibrations au point Γ dans la monocouche HfS₂, dont trois branches acoustiques et six branches optiques. Les trois branches acoustiques sont les modes de nature acoustiques longitudinaux dans le plan (LA), acoustique transversal (TA) et acoustique hors plan (ZA). Les six branches optiques sont deux branches optiques longitudinales dans le plan (LO₁ et LO₂), deux branches optiques transversales dans le plan (TO₁ et TO₂) et deux branches optiques hors plan (ZO₁ et ZO₂). La représentation irréductible de ces modes vibrationnels est donnée par :

$$\Gamma = A_{1g}(R) + E_g(R) + 2E_u(IR) + 2A_{2u}(IR) \quad (3.2)$$

Où les notations IR et R indiquent respectivement les modes actifs Infrarouge et Raman, dont un A_{2u} et un E_u sont des modes acoustiques. Notons qu'ils sont incompatibles en raison de la symétrie d'inversion centrale de la monocouche HfS₂, (voir figure (3.2)).

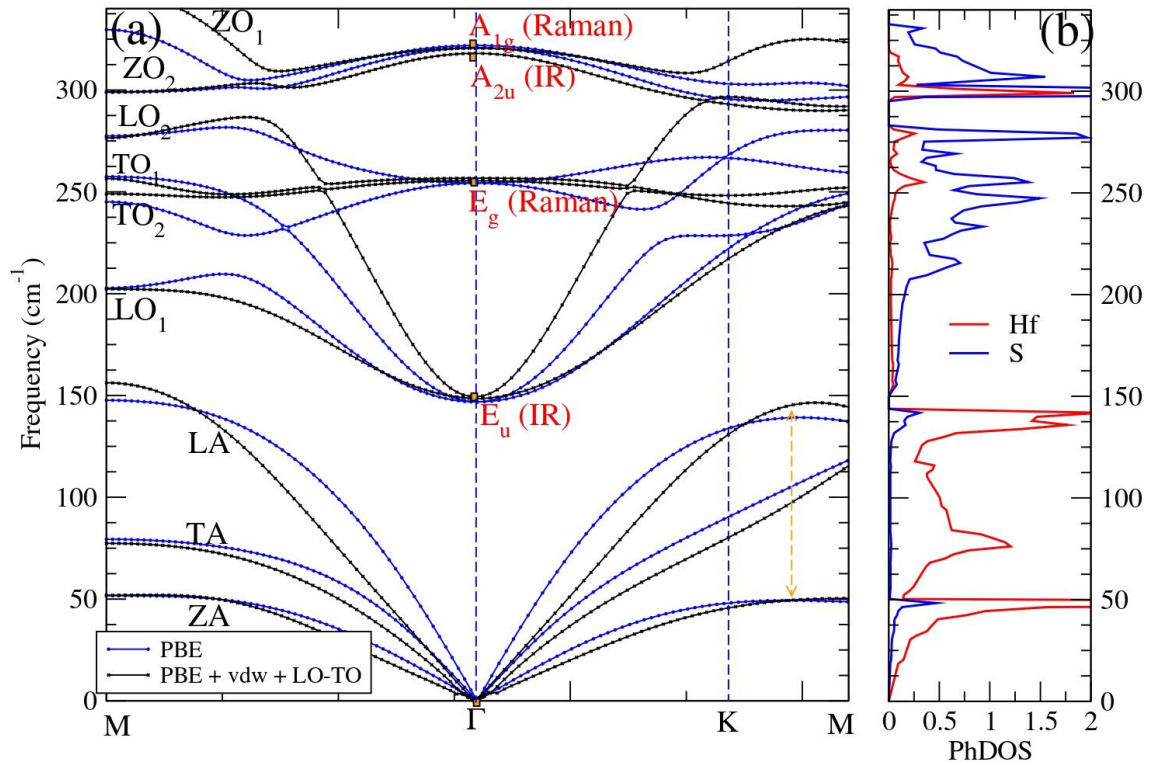


Figure 3. 2 : Les courbes de dispersion des phonons et leur densité d'états de phonons correspondante (PhDOS) ont été calculées à l'aide des modèles DFT de type PBE et PBE+vdw. Le graphique montre que neuf branches de phonons sont définies par des symboles acoustiques longitudinaux (LA) et optiques (LO), acoustiques transversaux (TA) et optiques (TO), et acoustiques hors plan (ZA) et optiques (ZO). La courbe bleu représente le calcul PBE et celle en noir correspond à la correction PBE+vdw + LO/TO.

De plus, en raison de la correction LO-TO, il existe une séparation entre les branches de phonons optiques longitudinales (L) et transversales (T) en raison des interactions coulombiennes à longue portée qui affectent de manière significative la dynamique du réseau au point Γ . Une telle tendance dépend finalement de la symétrie de la structure cristalline, qui détermine également le transport des phonons dans le cristal. Nous avons aussi remarqué que la branche ZA dans la dispersion des phonons n'a pas une forme parabolique parfaite. Cette tendance a été discutée dans la forme en masse (bulk) du HfS_2 , voir réf. [21]. Selon cette étude, la séparation entre les branches résulte principalement de la polarisabilité du système, et de l'hybridation entre les vibrations atomiques dans le plan et hors du plan, ce qui indique que le HfS_2 possède des tenseurs de charge effectifs de Born de naissance non triviaux, et peut-être anisotropes [21].

3.2.3 Stabilité mécanique

Pour assurer la stabilité mécanique de la structure HfS_2 , nous nous sommes intéressés au calcul des constantes élastiques C_{ij} . En effet, notre structure optimisée en 2D ayant une forme trigonale (1T) nécessite le calcul de deux constantes élastiques (C_{11} , C_{12}). Dans le tableau (3.1), et pour un souci de comparaison, nous avons inclus nos résultats et celles trouvées dans la littérature. Nous avons trouvé $C_{11} = 112,63 \text{ N m}^{-1}$ et $C_{12} = 25,59 \text{ N m}^{-1}$, en bon accord avec ceux rapportés de la réf. [22], où $C_{11} = 141,98 \text{ N m}^{-1}$ et $C_{12} = 25,95 \text{ N m}^{-1}$. Nous pouvons voir que ces valeurs satisfont les critères de Born-Huang pour une structure trigonale 2D ($C_{11} > 0$ et $C_{11}-C_{12} > 0$), [23, 24] indiquant que la monocouche HfS_2 est mécaniquement stable. En revanche, nous pouvons également déduire le module de cisaillement $G = 43,52 \text{ (N m}^{-1}\text{)}$, et le module d'Young $C_{2D} = \frac{C_{11}C_{22}-C_{12}^2}{C_{11}} = 106.87 \text{ Nm}^{-1}$.

Les résultats du calcul suggèrent que la monocouche de HfS_2 présente une grande résistance à la compression unidirectionnelle par rapport à la déformation par cisaillement. Ces résultats sont comparables à ceux du MoS_2 synthétisé (122 N m^{-1}) précédemment par d'autres travaux [25]. Cependant, le matériau étudié est moins rigide que le graphène, dont le C_{2D} est égal à 330 N m^{-1} .

Tableau 3. 1 : Constantes élastiques C_{ij} , module de Young C_{2D} et de cisaillement G du HfS_2

C_{11}	122.63	141.98 [22]
C_{12}	25.59	25.95 [22]
Module de Young $C_{2D} \text{ (Nm}^{-1}\text{)}$	106.87	106.87
Module de cisaillement $G \text{ (Nm}^{-1}\text{)}$	43.52	43.52

3.2.4 Stabilité thermique

Après avoir confirmé la stabilité dynamique, mécanique du composé HfS_2 , nous allons maintenant étudier sa stabilité thermique. Cette tâche est effectuée via la simulation de la dynamique moléculaire MD. Celle-ci est réalisée dans ce que l'on appelle des ensembles de simulation. Pour ce faire, nous avons utilisé l'ensemble NVT contrôlé par la méthode Nose-Hoover [16, 17, 18]. Nous avons analysé la stabilité thermique de la monocouche HfS_2 à température ambiante dans la simulation MD. Nous représentons sur la figure (3.3) l'oscillation de l'énergie totale et la température à l'ambiante et à 600 K . Nous pouvons clairement remarquer que les fluctuations de l'énergie totale restent constantes et

pratiquement stationnaires le long de la période 6 femto seconde et ceci pour une température ambiante de 300K et une température élevée de 600K. De ce faite, nous notons qu'aucune rupture de liaison ou distorsion structurelle n'a été observée pendant la simulation MD. En bref, nous pouvons conclure que la synthèse de la monocouche de HfS_2 est réalisable expérimentalement à température ambiante et même à des températures élevées selon notre analyse détaillée de la stabilité.

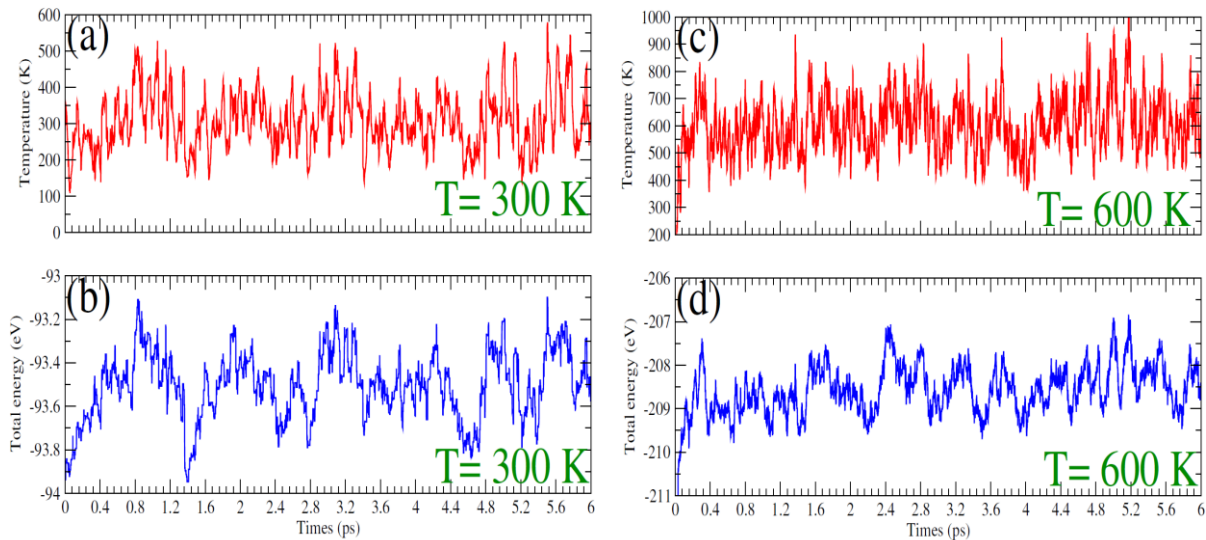


Figure 3.3 : Simulation MD des oscillations de température et des fluctuations d'énergie en fonction du pas de temps de la simulation de MD à $T = 300 \text{ K}$ et 600 K pour la monocouche de HfS_2 pur.

3.3 Etat de surface en présence d'eau

Les détails ci-dessus essayent de répondre à la question clé qui est de savoir si la monocouche 1T- HfS_2 peut être utilisée comme capteur de gaz polluants. Pour répondre à cette question, nous nous concentrons dans ce qui suit sur l'étude de son évolution chimique. Notre but ici, est de présenter une méthodologie permettant d'activer les sites actifs du disulfure d'Hafnium vis à vis le gaz SO_2 , et le rendre aussi prometteur que le fameux Disulfure de molybdène MoS_2 . Pour approcher les conditions réelles de la pollution de l'air, il est essentiel de considérer l'effet de l'humidité, donc, il est naturel d'évaluer son comportement en présence d'eau avant d'étudier l'adsorption du SO_2 . Ce choix est justifié par le fait que la molécule de SO_2 est toujours présente dans un air ambiant et humide (aqueux). Nous considérons à la fois l'adsorption de l'eau et les échanges d'atomes de soufre et d'oxygène, ceux-ci pouvant modifier considérablement l'affinité du 1T- HfS_2 avec le SO_2 . Ainsi, pour avoir une vision plus

réaliste de la stabilité du matériau étudié, nous rapportons une structure 2D de HfS_2 en considérant l'échange de soufre-oxygène et l'adsorption de la molécule de H_2O simultanément. Afin de rechercher la géométrie la plus stable pour les molécules de H_2O adsorbées, diverses configurations d'eau connectées à différents sites actifs sur la surface de HfS_2 ont été étudiées. Nous avons placé des molécules de gaz de H_2O sur différents sites d'adsorption avec différentes orientations sur les atomes de S et le sommet (Top) de celui d'Hf. Les énergies d'adsorption calculées aux sites actifs testés favorables sont rassemblées dans le tableau (3.2) et la figure (3.4). On remarque, qu'aucune liaison chimique n'est formée sur le 1T- HfS_2 pure, ce qui stipule que la réaction ici s'est faite via une interaction de type physisorption au moyen d'interactions faibles. Cependant, nous avons trouvé une énergie d'adsorption négative pour le site placé au top de l'atome d'Hafnium, avec une valeur de $-23,7 \text{ kJ mol}^{-1}$. Cela indique que l'interaction entre la molécule d'eau H_2O et le plan basal de la surface du soufre est faible. Toutefois, ce résultat est comparable à ce qui a été trouvé pour la monocouche MoS_2 où $E_{\text{ads}} = -14,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ dans la réf. [26] ou $-13,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ dans la réf. [27], et de même pour le graphène ($E_{\text{ads}} = -11,6 \text{ kJ mol}^{-1}$) [26]. Ce résultat est également plus raisonnable par rapport à ce qui a déjà été rapporté dans la réf. [20], où une énergie d'adsorption irréaliste de $-621,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ a été rapportée.

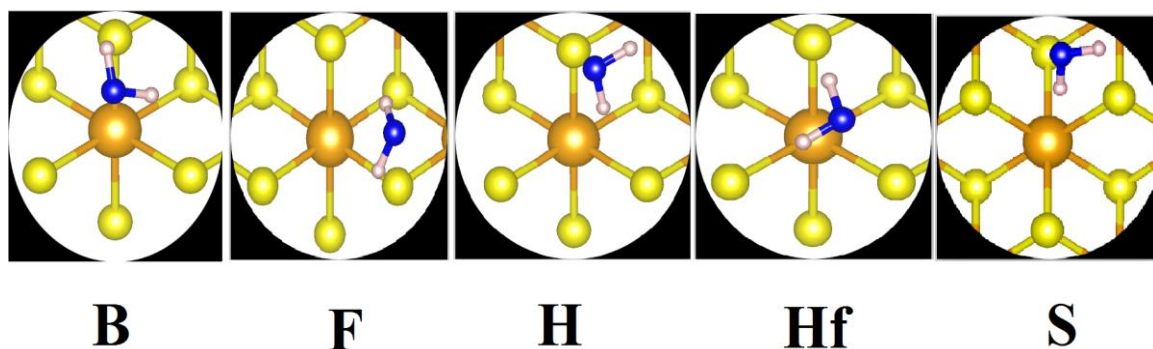


Figure 3. 4 : vues des sites actifs les plus stables utilisés dans l'adsorption de la molécule H_2O , La molécule H_2O est représentée avec des sphères bleues et blanches qui correspondent aux atomes d'oxygène et d'hydrogène.

Tableau 3. 2 : L'énergie d'adsorption des sites actifs les plus stables utilisés dans l'adsorption de la molécule H_2O . Le pont (B), le sommet sur l'atome de S (S), le sommet sur l'atome d'Hf (Hf), l'hexagone (H) et (F) représentent les sites actifs testés.

Site S	Site H	Site B	Site Hf	Site F
-12.6	-16.4	-17.4	-20.3	-16.4

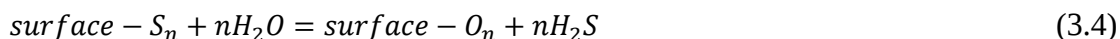
3.3.1 Analyse de l'influence de l'eau sur la monocouche 1T-HfS₂

a) Échanges Soufre-Oxygène

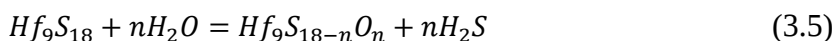
Par souci de clarté, la désulfuration est simulée par réactions d'échange entre un atome de type soufre et oxygène, pour cette tâche, on a utilisé l'eau comme source d'oxygène. Nous considérons que la molécule H_2O peut déposer des atomes d'oxygène sur la surface du disulfure d'hafnium et modifier la surface selon les équations suivantes (3.3), (3.4) :



Les échanges soufre/oxygène peuvent avoir lieu sur la surface de référence stable



Du fait que nous avons utilisé une super cellule p (3x3) dans nos calculs, la formule empirique incluant tous les atomes est Hf_9S_{18} . D'après cela, nous pouvons écrire les échanges soufre-oxygène (S/O) comme suit :



En raison de la symétrie entre les côtés du 2D-HfS₂, une seule des couches S a été examinée.

Par conséquent, neuf échanges S/O successifs ont été examinés (n = 1 à 9) sur la terminaison du soufre.

Le tableau (3.3) montre l'échange S/O en considérant la substitution progressive des atomes S par des atomes O. L'échange est énergétiquement favorable à faible concentration d'atomes d'oxygène O. En particulier, le premier échange est favorable avec une énergie de -23,2 kJ mol⁻¹ (voir figure (3.5)) mais le second n'est favorable avec E = -7,7 kJ mol⁻¹.

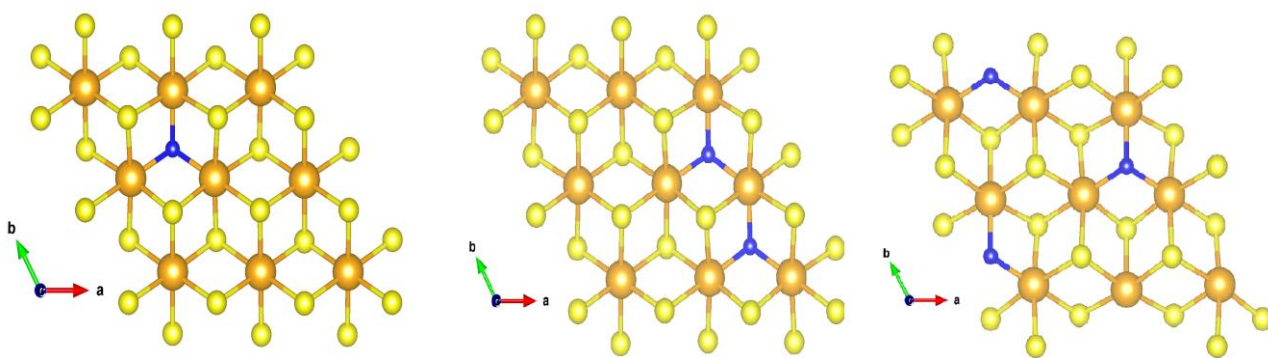


Tableau 3.3 : La contribution électronique calculée pour la réaction d'échange S/O à partir de la surface de référence ΔE_n . E_1 est l'énergie nécessaire pour effectuer le $n^{i\text{ème}}$ échange (KJ mol^{-1}), E_2 est l'énergie par atome d'oxygène échangé $\Delta E_n/n$ (kJ mol^{-1})

n	$E_1(\text{KJmol}^{-1})$	$\Delta E_n(\text{KJmol}^{-1})$	$E_2(\text{KJmol}^{-1})$
1	-23.16	-23.16	-23.16
2	-7.72	-30.88	-15.44
3	9.65	-21.23	-7.04
4	54.03	32.81	8.20
5	32.81	65.61	13.12
6	52.10	117.71	19.59
7	50.17	167.88	23.93
8	70.43	238.32	32.99
9	93.59	331.91	36.86

A partir d'un rapport d'échange S/O égal à 3 et plus, l'échange est clairement défavorable. Ainsi, cette première analyse confirme qu'une faible pression partielle d'eau est nécessaire ; sinon, le 1T-HfS₂ pourrait être passivé et, ainsi, inhiber sa sensibilité au SO₂.

En revanche, une étape supplémentaire consiste à prendre en compte la température pour obtenir des conditions plus réalistes dans lesquelles 1T-HfS₂ pourrait fonctionner. Les enthalpies libres $\Delta_r G$ des réactions d'échange S/O ont été donc déterminées selon l'équation [28, 29, 30].

$$\Delta_r G = \mu(\text{Hf}_9\text{S}_{18-n}\text{O}_n) - \mu(\text{Hf}_9\text{S}_{18}) + n\mu(\text{H}_2\text{S}) - n\mu(\text{H}_2\text{O}) \quad (3.6)$$

Si nous supposons que la différence de potentiel chimique des phases solides peut être approximée par la différence de leur énergie électronique obtenue par VASP, nous obtenons : [28, 29, 30]

$$\Delta_r G = \Delta E_n + \Delta \mu \quad (3.7)$$

ΔE_n étant la contribution de l'énergie électronique à la réaction d'échange S/O définie comme :

$$\Delta E_n = E(Hf_9S_{18-n}O_n) - E(Hf_9S_{18}) - nE(H_2O) + n(H_2S) \quad (3.8)$$

$$\Delta \mu = \Delta \mu^0(T) + R \times T \times \ln 10 \times \log \frac{P(H_2S)}{P(H_2O)} \quad (3.9)$$

$\Delta \mu$ est la différence entre les potentiels chimiques de H_2S et H_2O [28, 31]. Le potentiel chimique $\Delta \mu^0(T)$ inclut l'effet de la température en tenant compte de la contribution vibratoire du système dans l'équation suivante : [28, 29]

$$\Delta \mu_0(T) = \Delta ZPE + \Delta H_{vib} + \Delta H_{rot} + \Delta H_{tr} - T(\Delta S_{vib} + \Delta S_{rot} + \Delta S_{tr}) \quad (3.10)$$

Où ΔZPE , H et S désignent respectivement, l'énergie du point zéro, l'enthalpie et l'entropie pour les contributions vibrationnelles (Vib), rotationnelles (Rot) et translationnelles (Tr) [32, 33].

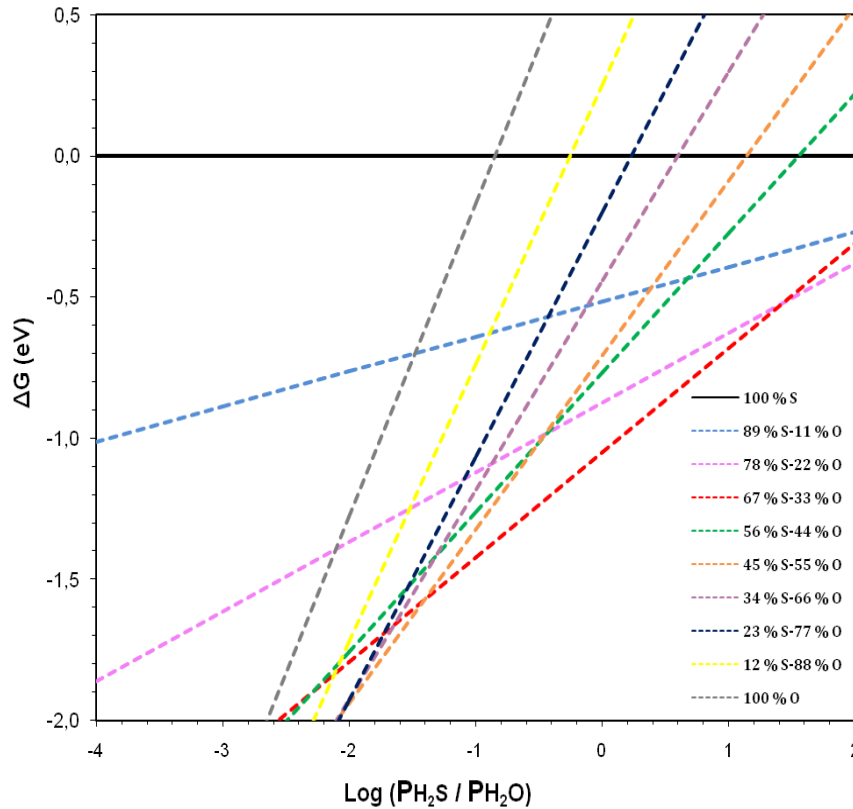


Figure 3. 6 : Diagramme de variation de l'énergie libre de Gibbs ($\Delta_r G$) en fonction du

$$\log \frac{P(H_2S)}{P(H_2O)} \text{ à } T = 300 \text{ K.}$$

Nous donnons sur la figure (3.6), le diagramme de stabilité des différentes surfaces des réactions d'échange S/O, via le plot de $(\Delta_r G)$ en fonction de $\log \frac{P(H_2S)}{P(H_2O)}$. Il faut se rendre compte que la thermodynamique de la réaction d'échange S-O dépend du rapport H_2S / H_2O . Pour cela nous avons effectué nos calculs à $T = 300$ K et pour un rapport de pression partielle compris entre $10^{-4} \text{ b\bar{a}r} \frac{H_2S}{H_2O} < 10^2 \text{ b\bar{a}r}$.

En considérant que la surface 100% sulfurée comme l'origine de $(\Delta_r G = 0)$ eV mise en évidence par la ligne noire dans la figure (3.6). Cela indique que cette surface n'est pas thermodynamiquement stable dans la gamme de pression que nous avons considérée. Nous pouvons stipuler que la surface humide la plus stable est évidemment celle avec trois échanges (O-S), ce qui correspond à un taux de 33% des atomes de la surface de la monocouche de HfS_2 , et cela pour un rapport de pression partielle de l'ordre de $0.01 \text{ b\bar{a}r} \frac{H_2S}{H_2O} < 0.10 \text{ b\bar{a}r}$.

Nous avons également calculé E_{ads} pour la surface oxygénée de la monocouche de HfS_2 ($HfS_{2-x}O_x$). Nous rappelons que la structure stable en présence d'eau à 33% de sa surface est remplacée par des atomes d'oxygène. La présence d'une surface oxygénée augmente l'affinité de l'eau, atteignant une énergie d'adsorption de $-80,61 \text{ kJ mol}^{-1}$. Ceci stipule que la surface oxygénée à 33% capte plus de fragments d'eau que la surface pure de la monocouche de HfS_2 . De plus, cette tendance montre que la structure HfS_2 pure interagit très faiblement avec l'eau. Cependant, l'adsorption peut être approuvée si sa surface est traitée en présence d'eau.

b) Effet de la lacune de soufre (Sv)

D'un autre côté, nous avons également étudié l'effet du défaut de vacance d'un seul atome de Soufre (Sv) sur l'adsorption de la molécule H_2O (voir figure (3.7)). Pour ce faire, nous avons retiré un atome de soufre de la surface de notre structure. Notons qu'en raison de la relaxation atomique, nous remarquons que la structure est légèrement déformée. Par conséquent, les longueurs de liaison et les angles les plus proches des atomes vacants sont modifiés, (voir la figure (3.7)).

Les résultats montrent que l'eau peut remplir le site vacant avec une énergie d'adsorption de $-120,5 \text{ kJ mol}^{-1}$. Ainsi, contrairement à la structure pure, les sites de lacunes de soufre ont une forte affinité pour les molécules d'eau en raison des atomes d'Hafnium métalliques exposés. Cette énergie est en accord avec le résultat trouvé pour un système fermé par Qiang et al [27] ($-138,9 \text{ kJ mol}^{-1}$).

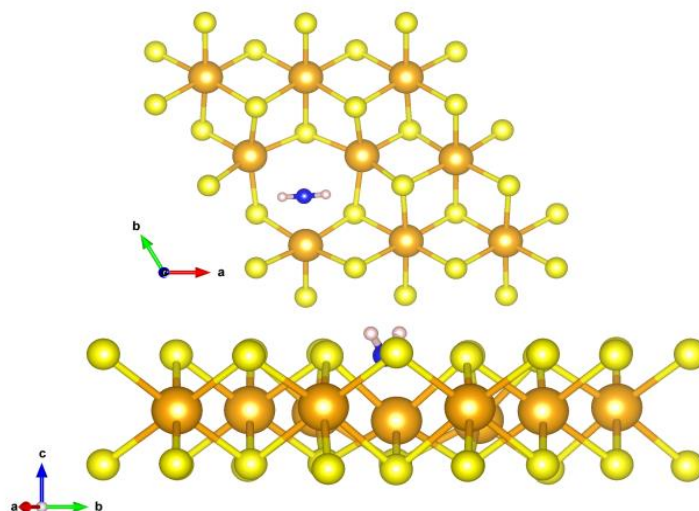


Figure 3. 7 : Vues latérale (de côté) et supérieure (de dessus) de la configuration la plus stable de Sv-2D-HfS₂ adsorbée par une molécule de SO₂. La molécule de SO₂ est représentée par des sphères jaunes et bleues correspondant aux atomes de soufre et d'oxygène

C) Mécanisme d'adsorption de la molécule SO₂

Dans le but d'approfondir l'étude de l'adsorption de la molécule polluante SO₂, il est intéressant d'utiliser trois surfaces réalistes à savoir les structures vierge (pure) dite aussi barre, oxygénée et noté HfS_{2-x}O_x, et avec un défaut notée Sv-2D-HfS₂, l'a ou nous avons enlevé un seul atome de soufre. Pour plus de clarification nous avons rapporté dans le tableau (3.4) le calcul de l'énergie d'adsorption E_{ads} de cette molécule pour ces trois systèmes.

En considérant la structure pure, nous avons examiné l'adsorption de SO₂ sur le même site que celui utilisé dans la réf [34]. Nous avons trouvé une valeur de $E_{ads} = -22.2 \text{ kJ mol}^{-1}$, cette valeur est dans un ordre similaire aux résultats trouvés par Chen et al [34] de $-26.1 \text{ kJ mol}^{-1}$. Cependant, même avec les interactions plus faibles trouvées entre la molécule de SO₂ et la monocouche de HfS₂ barre, une physisorption est identifiée. Par ailleurs, nous pouvons également montrer dans le tableau (3.4), et la figure (3.8) que l'adsorption de cette molécule sur la surface oxygénée et à défauts Sv est plus importante que celles de la surface barre.

Tableau 3. 4 : Bande interdite (E_g) (eV) et paramètres d'adsorption calculés : distance entre le SO_2 et la surface (D) (Å), énergie d'adsorption (E_{ads}) (kJ mol^{-1}), énergie d'adsorption corrigée ($E_{adscorr} = E_{ads} + \Delta ZPE$) en (kJ mol^{-1}). Ici ΔZPE correspond à l'énergie du point zéro (ZPE) de la molécule de SO_2 dans l'approximation harmonique et le transfert de charge (Q_T) (électrons).

Système	E_g	D	E_{ads}	$E_{adscorr}$	Q_T
Pure	2.12	4.43	-22.19	-3.86	-0.07
Sv-2D-HfS ₂	2.29	2.06	-288.49	-270.16	-0.47
O-2D- HfS ₂	2.51	2.19	-31.84	-13.51	-0.23

De toute évidence, nos résultats montrent que la surface défectueuse Sv adsorbe d'une façon plus forte le gaz SO_2 . Ici, l'énergie d'adsorption a une valeur de $-288,5 \text{ kJ mol}^{-1}$. Alors que la structure oxygénée (structure stable en présence d'eau) de HfS_2 adsorbe le gaz SO_2 avec une valeur de $-31,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ dans le même ordre que l'adsorption de cette molécule par la monocouche de MoS_2 pure [35]. Cela signifie que cette structure est plus réactive et ancre (accroche) plus fortement la molécule de SO_2 . Nous constatons que ce résultat est similaire à celui trouvé pour la surface défectueuse de $HfSe_2$, qui adsorbe la même molécule avec une valeur de $E_{ads} = -274.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ [36]. La correction thermique a également été calculée à partir de l'équation (3.6) et appliquée pour corriger l'énergie d'adsorption [37] pour une température égale à 300 K. Le résultat donne une valeur de $-270,2 \text{ kJ mol}^{-1}$, montrant la forte détection de gaz dans la structure Sv-2D-HfS₂.

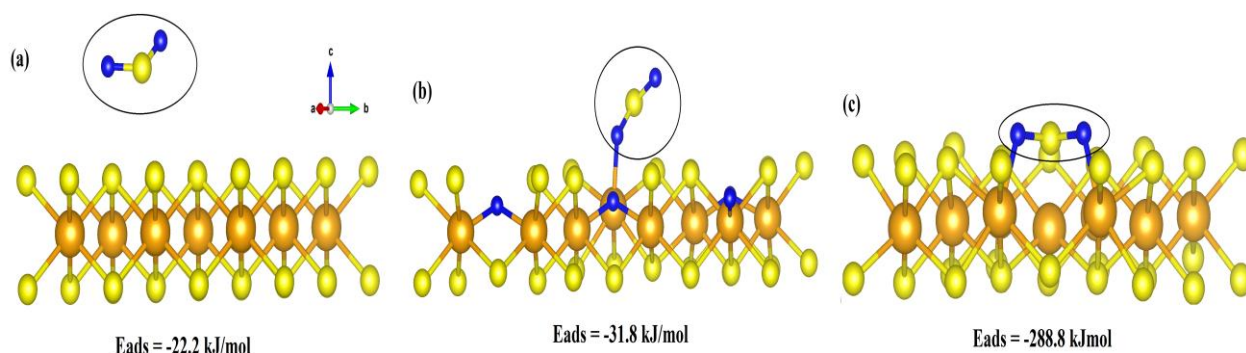


Figure 3. 8 : Configurations relaxées de l'adsorption de SO_2 sur différentes surfaces : (a) pure (b) $Hf_{2-x}O_x$ et (c) Sv-2D-HfS₂. La molécule de SO_2 est représentée par des sphères jaunes et bleues correspondant aux atomes de soufre et d'oxygène.

3.4 Influence du SO_2 sur les propriétés électroniques de la monocouche de HfS_2

Pour mieux comprendre le comportement d'adsorption du gaz SO_2 sur les trois systèmes étudiés, il nous semble très indispensable d'analyser les propriétés électroniques de la monocouche HfS_2 avec les molécules adsorbées. Cependant, nous avons choisi de commencer a priori par explorer les propriétés de la structure 1T- HfS_2 barre. Le tableau (3.5) regroupe les valeurs de la bande interdite électronique (gap) calculées avec les niveaux PBE et HSE06, avec et sans correction du couplage spin-orbite (SOC). Nous notons que l'analyse à venir n'inclut pas cette correction.

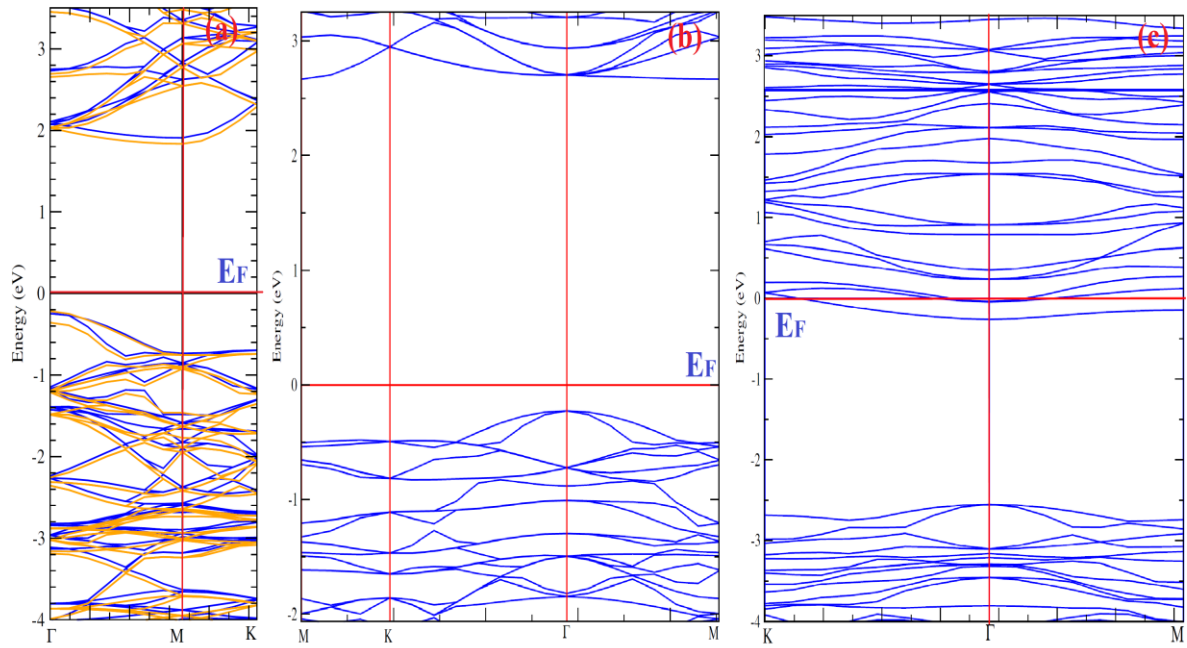


Figure 3.9 : La bande interdite calculée de **(a)** 2D- HfS_2 , **(b)** $\text{HfS}_{2-x}\text{O}_x$ et **(c)** Sv-2D- HfS_2 au niveau HSE. Notez que dans **(a)** nous donnons également en orange le tracé de la structure de bande au niveau HSE+SOC.

Tableau 3. 5 : La bande interdite calculée en (eV) de 2D-HfS₂ pur, défectueux par vacance (Sv-2D-HfS₂), oxygéné (HfS_{2-x}O_x), adsorbé sur la structure pure (2D-HfS₂@SO₂), adsorbé sur la structure oxygénée (HfS_{2-x}O_x@SO₂) et adsorbé sur la structure Sv (Sv-2D-HfS₂@SO₂) aux niveaux PBE, PBE + SOC, HSE06, et HSE06 + SOC. Les résultats sont comparés aux données théoriques disponibles.

	2D-HfS ₂	Sv-2D - HfS ₂	HfS _{2-x} O _x	2D- HfS ₂ @SO ₂	HfS _{2-x} O _x @SO ₂	Sv-2D - HfS ₂ @SO ₂
E_g(PBE)	1.30, 1.28 ⁶³	0.00	1.98	1.31	1.62	1.44
E_g(PBE+SOC)	1.22	0.00	1.91	1.22	1.54	1.37
E_g(HSE06)	2.13, 2 ⁸¹	0.00	2.89	2.12	2.51	2.29
E_g(HSE06+SOC)	2.05, (1.96, 2.13, 1.8, 1.87) ⁸²	0.00	2.82	2.03	2.44	2.22

Cette tendance a déjà été mentionnée par Singh et al [20]. Une analyse de la structure de bande présentée dans la figure (3.9) nous permet de constater que la monocouche 2D-HfS₂ a une nature semi-conductrice avec une bande interdite de nature indirecte. La valeur du gap énergétique obtenue par l'approximation HSE06+SOC est de 2.05 eV, en bon accord avec les résultats de la littérature [20, 38, 39].

De manière intéressante, nous notons que la structure à défaut Sv a une nature métallique. Toutefois, ce comportement a également été noté dans la réf. [40]. Nous avons également calculé les valeurs de bande interdite des structures avec SO₂ adsorbé, notamment, la structure (2D-HfS₂@SO₂), (HfS_{2-x}O_x@SO₂) et Sv (Sv-2D-HfS₂@SO₂), voir le tableau (3.5) et la figure (3.10).

En faisant une première analyse de la courbe mentionnée dans la figure (3.10), nous pouvons directement constater que lorsque la molécule de SO₂ est adsorbée sur la structure oxygénée, il y a une diminution de sa valeur de bande interdite. Cependant, lorsque le Sv-2D-HfS₂ adsorbe le SO₂, la bande interdite est élargie. Ici, la structure passe d'un état métallique à une nature semi conductrice. Cette tendance est à l'opposé de ce qui est montré dans le cas de la surface oxygénée. Enfin, on note qu'il n'y a pas d'effet de la molécule de SO₂ sur la valeur de la bande interdite de la surface barre, on voit également que la nature de la bande interdite devient directe dans le système HfS_{2-x}O_x@SO₂, après l'adsorption du gaz SO₂.

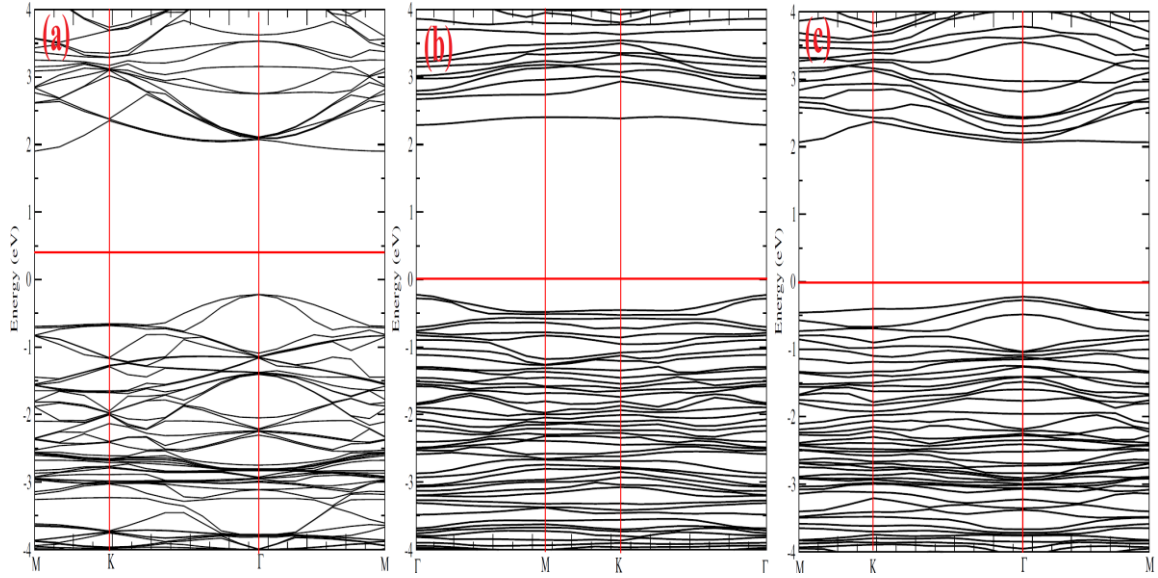


Figure 3.10 : Tracé de la structure de bande au niveau HSE06 pour (a) 2D-HfS₂@SO₂, (b) Sv-2D-HfS₂@SO₂ et (c) HfS_{2-x}O_x@SO₂

Les densités d'états projetées des structures pures et Sv avec SO₂ sont également calculées et rassemblées dans la figure (3.11).

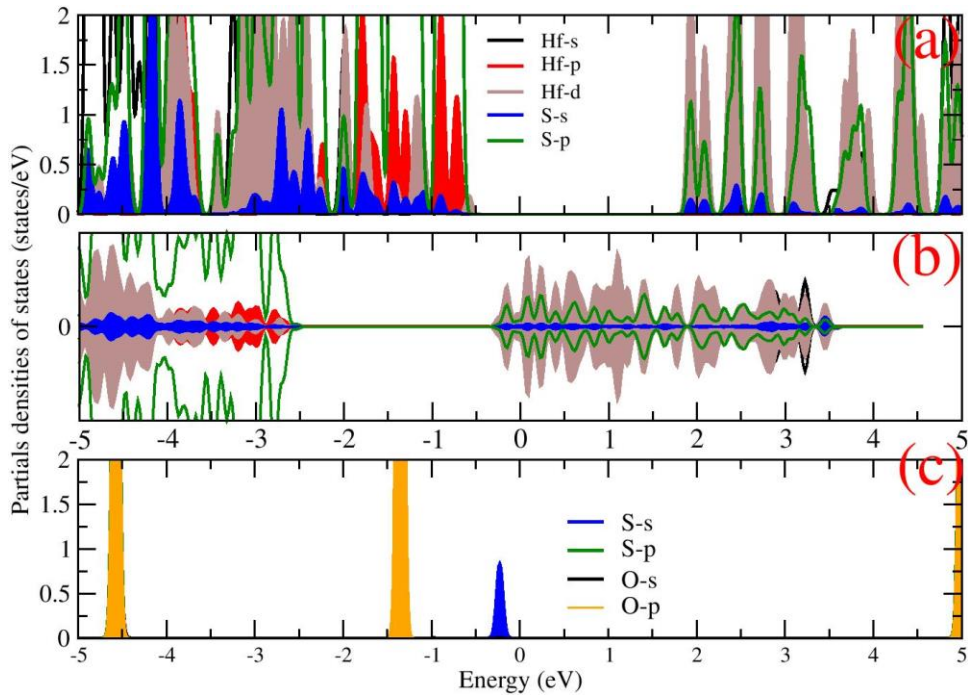


Figure 3.11 : Densités d'états partielles de (a) 1T-HfS₂, (b) Sv-2D-HfS₂ et (c) molécule de SO₂ isolée au niveau HSE.

Il convient de se rappeler que la structure avec un défaut de vacance (Sv) ne conserve pas son comportement semi-conducteur après l'élimination d'un atome de soufre de sa surface. Dans ce cas, l'orbitale Hf-d est localisée au niveau de Fermi EF, [40] donnant une tendance métallique à la structure Sv. Cependant, pour la structure barre, nous montrons clairement que les orbitales Hf-d, S-p sont les états les plus dominants près du niveau de Fermi EF. De plus, nous montrons une forte hybridation 3p-S/5d-Hf régissant cette région. La densité d'états projetée du SO₂ montre que les états S-s dominant la région proche du niveau de Fermi (voir la figure (3.11)). Cet état formera une liaison par paire solitaire, en plus d'une liaison covalente avec la structure Sv. Avant d'analyser l'effet de l'adsorption du gaz SO₂ sur les trois structures étudiées, nous devons rappeler que dans tous ces cas, la molécule de SO₂ était placée au Top de l'atome d'Hf. Ainsi, comme prévu, en raison de la forte énergie d'adsorption, nous montrons dans la figure (3.12(c)), un nouveau niveau électronique apparaissant près du niveau de Fermi pour Sv-2D-HfS₂@SO₂.

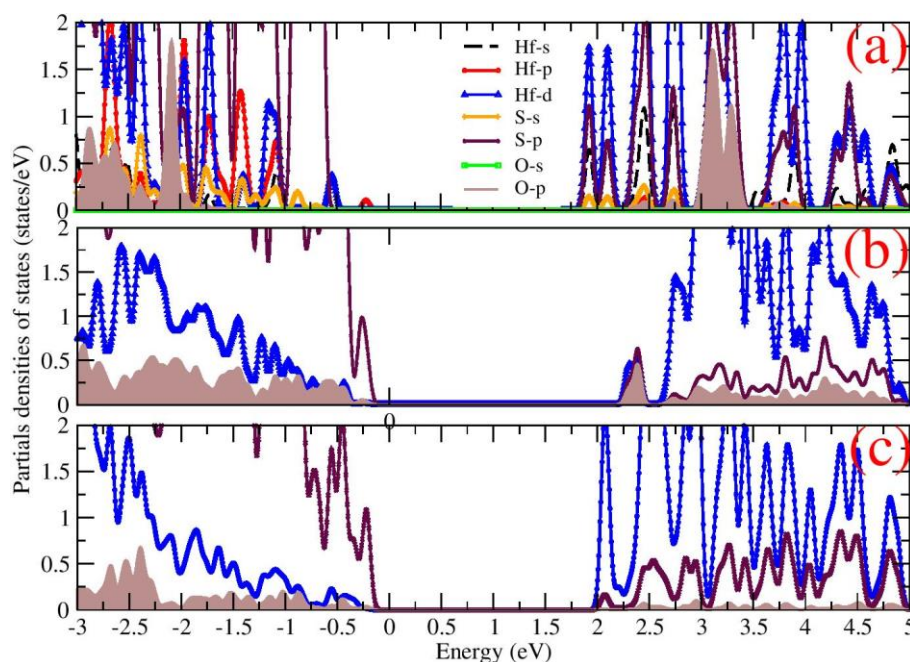


Figure 3. 12 : Densités d'états partielles des structures **(a)** 2D-HfS₂@SO₂, **(b)** HfS_{2-x}O_x@SO₂ et **(c)** Sv-2D-HfS₂@SO₂ au niveau HSE06. Seules les orbitales les plus importantes sont mises en évidence dans **(b)** et **(c)**.

Dans ce cas, le nouvel état (orbitales S/O-p) provenant du gaz SO₂ induit une hybridation avec les orbitales 5d des atomes Hf près de la lacune S, créant de nouvelle liaison Hf-O par

des processus d'adsorption. Cette nouvelle liaison élimine l'effet des états de défaut sur l'adsorption de la molécule de SO_2 . Nous pouvons traduire que ces résultats sont cohérents avec la création de liaison chimique O-Hf clairement montrée dans la figure (3.8(c)). Cependant, nous pouvons constater que l'effet de la molécule de SO_2 sur la structure pure est presque négligeable (voir figure (3.12(a))).

Le tracé ne montre pas de PDOS notable de la molécule adsorbée sur la surface de la monocouche. De plus, dans le cas $\text{HfS}_{2-x}\text{O}_x@ \text{SO}_2$, l'hybridation p-d montrée dans le cas Sv est également présente, mais avec un effet faible (voir figure (3.12(b))). Néanmoins, nous pouvons stipuler que l'interaction est principalement de type physisorption. L'énergie d'adsorption est plus grande dans le cas Sv est dû au fait que la molécule de SO_2 forme une interaction de type chimisorption avec la surface de la structure Sv-2D-HfS₂. Ceci qui marque cette structure comme un bon candidat pour les applications de capteur de gaz SO_2 . Il ressort de ce qui précède que la surface stable en présence d'eau ($\text{HfS}_{2-x}\text{O}_x$), ainsi que la surface (Sv), améliorent la détection du gaz SO_2 . L'explication de celle-ci est évidemment liée aux effets du changement de la nature des interactions au niveau des liaisons chimiques. Ce point sera traité profondément dans la partie qui va suivre.

3.5 Influence du SO_2 sur la liaison de la monocouche de HfS₂

La compréhension de l'interaction physisorption/chimisorption entre la molécule SO_2 et nos surfaces étudiées requiert un petit rappel sur l'outil que nous avons utilisé. Donc, nous cherchons ici à analyser les interactions responsables de l'adsorption. Pour cette tâche, nous utiliserons l'indice d'interaction non covalente (NCI) partiellement inspiré de la théorie quantique des atomes dans les molécules (QTAIM) de Bader. Il se repose à analyser les régions à faible densité de charge ρ c'est-à-dire les interactions non covalentes et à faible gradient réduit s . En outre, les interactions colorées peuvent être classées en fonction de leur position sur l'échelle ($\text{signe}(\lambda_2) \rho(r)$). ($\text{Signe}(\lambda_2)$) étant le signe de la deuxième valeur propre de la matrice Hessienne de ρ [41, 42]. Ici nous pouvons distinguer trois couleurs, chacun désignant un type d'interaction : Les domaines de couleur bleu font référence aux interactions attractives fortes ($\text{signe}(\lambda_2)\rho(r) < 0$), les régions rouges montrent les interactions répulsives ou à enveloppe fermée ($\text{signe}(\lambda_2)\rho(r) > 0$), et enfin, les domaines ou les interactions de type de van der Waals règnent sont désigner par un ($\text{signe}(\lambda_2)\rho(r) \approx 0$), dans la couleur verte.

Il est maintenant possible de classer les interactions à l'aide de code de couleurs. Les figures (3.13) et (3.14) montrent une grande région avec une isosurface de forme disque vert et

orange. Ceux-ci sont les signes des interactions de type van der Waals et des interactions répulsives régissant à la fois les monocouches Sv-2D-HfS₂@SO₂ et HfS_{2-x}O_x@SO₂.

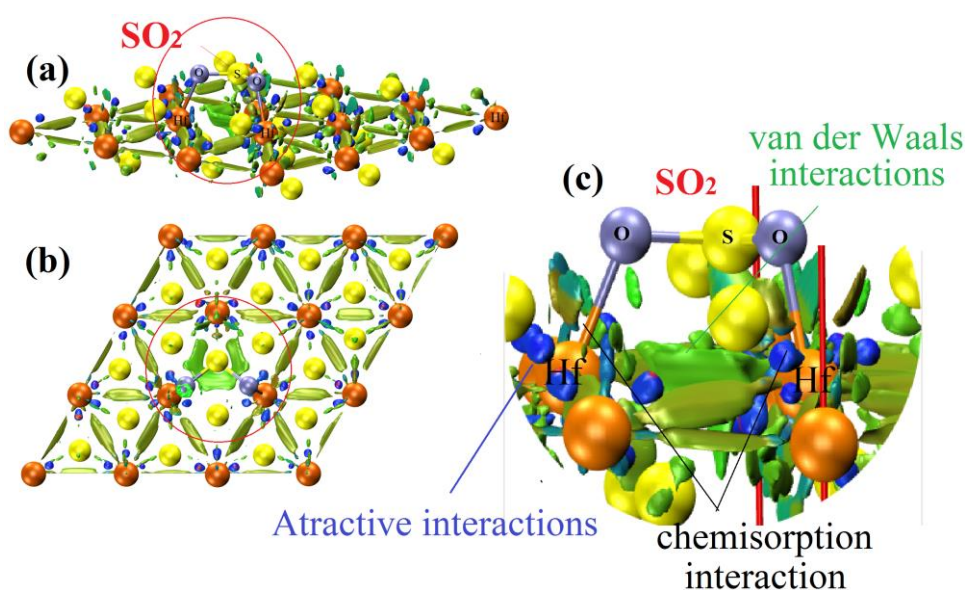


Figure 3.13 : (a) Vues latérales et (b) de dessus des isosurfaces NCI de la structure Sv-2D-HfS₂@SO₂. Les surfaces sont colorées dans la plage $[-0,04, 0,04]$ u.a. du signe $(\lambda_2)\rho(r)$ (isovaleur $s = 0,23$ u.a.). Les interactions répulsives sont représentées par des isosurfaces rouges, les interactions de van der Waals par des régions vertes fines et délocalisées, et les interactions attractives fortes par des lentilles bleues localisées. Le tracé en (c) représente une capture de la région encadrée.

Nous pouvons voir sur les graphiques une interaction ionique apparaissant sous la forme d'une liaison hydrogène entre les atomes de Hafnium et d'oxygène (du gaz SO₂) dans les deux cas Sv-2D-HfS₂@SO₂ et HfS_{2-x}O_x@SO₂. Ces interactions sont représentées par des isosurfaces (domaines électroniques) en pointe bleue. Les interactions dipôle-dipôle, représentées par une isosurface moins bleutée, sont également mises en évidence dans ces régions. En outre, un chevauchement sans liaison coloré en rouge est représenté entre le soufre de la surface HfS₂ et celui du gaz SO₂, (voir figure (3.13(a) et (b))). Malgré la ressemblance des types d'interactions trouvés dans les deux structures étudiées, certaines différences apparaissent dans la région où le SO₂ est adsorbé. Par exemple, la répulsion stérique est renforcée dans le cas de HfS_{2-x}O_x@SO₂, (voir figure (3.14(a) et (b))).

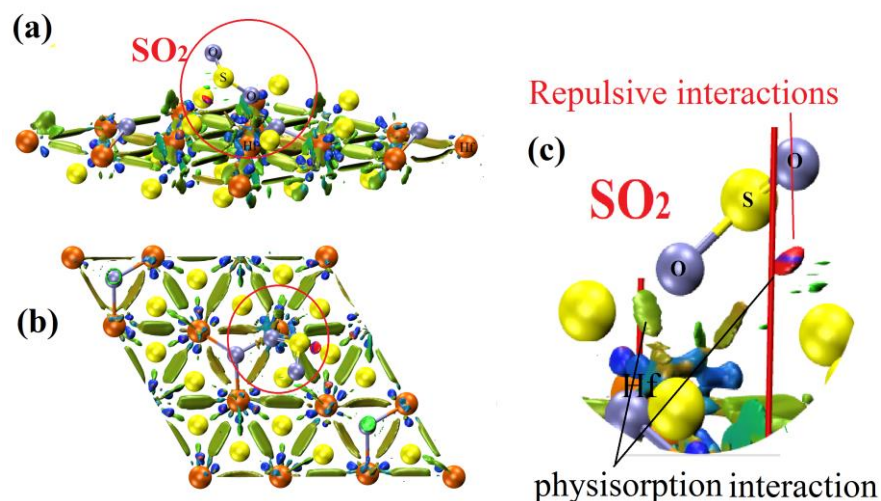


Figure 3.14 : (a) Vues latérales et (b) vues de dessus des isosurfaces NCI ($s(r) = 0,23$ u.a.) des structures $\text{HfS}_{2-x}\text{O}_x@ \text{SO}_2$. Le tracé en (c) représente une capture de la région encerclée.

Dans ce but, une véritable interaction de chimisorption se forme dans le cas de la structure Sv-2D- $\text{HfS}_2@ \text{SO}_2$, tandis qu'une interaction de physisorption se produit dans le système $\text{HfS}_{2-x}\text{O}_x@ \text{SO}_2$, avec une forte interaction de type hydrogène/dipôle-dipôle.

A la demande de l'un des référés, nous avons également représenté dans la figure (3.15(a) et (b)) le tracé NCI du cas où la molécule d'eau est adsorbée par les deux systèmes Sv-2D- $\text{HfS}_2@ \text{HO}_2$ et $\text{HfS}_{2-x}\text{O}_x@ \text{HO}_2$. Nous avons relevé que les interactions sont identifiées comme faibles par les critères de l'indice NCI en raison de la faible densité dans la région d'adsorption. Cependant, la figure (3.15(a)) montre une isosurface bleutée beaucoup plus épaisse entre les atomes Hf et H de la molécule H_2O , ce qui indique une force d'interaction accrue due à la liaison hydrogène et un certain déficit de densité électronique dans le site vacant S.

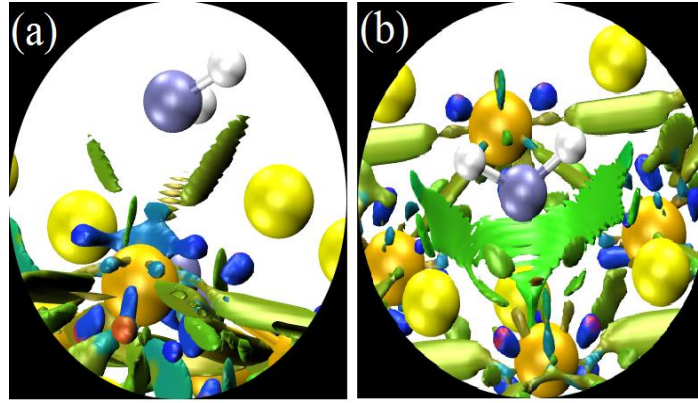


Figure 3.15 : Isosurfaces NCI ($s(r)=0,23$ a.u.) des structures **(a)** Sv-2D-HfS₂@H₂O **(b)** HfS₂-_xO_x@H₂O.

3.6 Analyse de la densité de charge

Dans le but de vérifier s'il existe un échange d'électrons entre la monocouche de HfS₂ à surface défectueuse et partiellement oxygénée avec la molécule de SO₂, nous avons calculé la différence de densité de charge ($\Delta\rho$) à l'aide de la théorie quantique des atomes dans les molécules de Bader [1, 43]. Cette quantité a été calculée selon l'équation :

$$\Delta\rho = \Delta\rho_{SO_2+ML} - \Delta\rho_{ML} - \Delta\rho_{SO_2} \quad (3.11)$$

$\Delta\rho_{SO_2+ML}$, $\Delta\rho_{ML}$ et $\Delta\rho_{SO_2}$ sont respectivement les densités de charge totales de la monocouche étudiée avec la molécule de SO₂ adsorbée, la monocouche ML étudiée et le gaz SO₂. Les tracés de différence de densité électronique sont également rassemblés sur les figures (3.16 (a) et (b)).

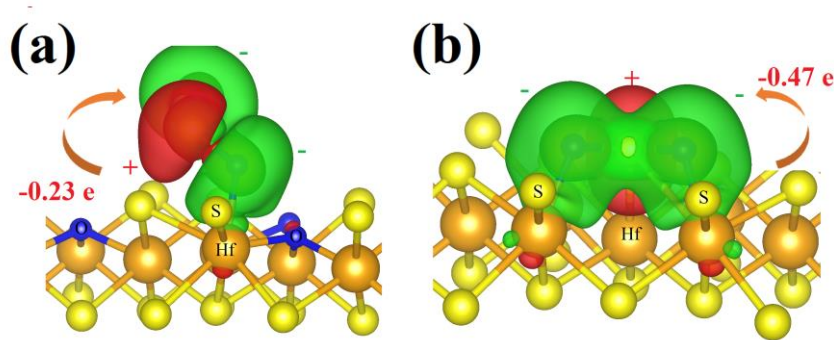


Figure 3.16 : Les tracés de différence de densité électronique des structures **(a)** HfS₂-_xO_x@SO₂ **(b)** Sv-2D-HfS₂@SO₂.

Ici, on observe que les iso-surfaces rouges et vertes indiquent respectivement le gain et la perte d'électrons. La redistribution de charge à l'interface conduit à une forte accumulation d'électrons entre le SO_2 et les systèmes $\text{Sv-2D-HfS}_2@\text{SO}_2$ et $\text{HfS}_{2-x}\text{O}_x@\text{SO}_2$. Ainsi, la tendance est renforcée autour de la liaison O-Hf formée dans le cas de Sv. Le calcul du transfert de charge après l'adsorption donne des valeurs de $Q_T = -0,47$ électron et $Q_T = -0,23$ électron pour les systèmes $\text{Sv-2D-HfS}_2@\text{SO}_2$ et $\text{HfS}_{2-x}\text{O}_x@\text{SO}_2$ respectivement. Ici, le transfert de charge (Q_T) entre les molécules de gaz et la monocouche est définie par $Q_T = Q_b - Q_a$, où Q_b et Q_a représentent la charge nette transportée des molécules de gaz avant et après adsorption. Notez que le don d'électrons se produit via les liaisons Hf-O. On voit que la quantité de transfert de charge entre le SO_2 et la surface $\text{Sv-2D-HfS}_2@\text{SO}_2$ est très comparable à un système similaire avec la monocouche HfSe_2 [36]. Cette étude donne une valeur de $Q_T = -0,554$ électrons, alors que nous avons un transfert de charge de l'atome O vers la surface du système $\text{Sv-2D-HfS}_2@\text{SO}_2$ de $Q_T = -0,47$ électrons. Cette petite différence est principalement due à la différence d'électronégativité entre les atomes Se et S.

Bibliographie

- [1] : R. F. W. Bader. Atoms in molecules: A quantum theory, Clarendon Press, Oxford, UK, (1990), p. 438.
- [2] : A. Otero-De-La-Roza, E. R. Johnson. A benchmark for non-covalent interactions in solids. *J. Chem. Phys.* 137 (2012) 054103
- [3] : H. Z. Guedda, T. Ouahrani, A. Morales-Garcia, R. Franco, M. A. Salvado, P. Pertierra, J. M. Recio. Computer simulations of 3C-SiC under hydrostatic and nonhydrostatic stresses. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 8132-8139
- [4] : G. Kresse, J. Furthmüller. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Comput. Mater. Sci.* 6 (1996) 15-50
- [5] : G. Kresse, J. Hafner. Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 47 (1993) 558-561
- [6] : G. Kresse, D. Joubert, From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method, *Phys. Rev. B:Condens. Matter Mater. Phys.* 59 (1999) 1758-1775
- [7] : J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865-3868
- [8] : S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krie. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *J. Chem. Phys.* 132 (2010) 154104
- [9] : S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. *J. Comput. Chem.* 32 (2011) 1456-1465
- [10] : H. J. Monkhorst, J. D. Pack. Special points for Brillouinzone integrations. *Phys. Rev. B: Solid State*.13 (1976) 5188-5192
- [11] : J. Heyd, G. E. Scuseria, M. Ernzerhof. Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential. *J. Chem. Phys.* 118 (2003) 8207-8215
- [12] : A. Morales-Garcia, R. Valero, F. Illas. An empirical, yet practical way to predict the band gap in solids by using density functional band structure calculations. *J. Phys. Chem.C.* 121 (2017) 18862-18866
- [13] : X. Ma, X. Wu, H. Wang, Y. Wang. A Janus MoSSe monolayer: a potential wide solar-spectrum water splitting photocatalyst with a low carrier recombination rate. *J. Mater. Chem. A.* 6 (2018) 2295-2301
- [14] : A. Togo, I. Tanaka. First principles phonon calculations in materials science. *Scr. Mater.* 108 (2015) 1-5
- [15] : X. Gonze, C. Lee. Dynamical matrices, Born effective charges, dielectric permittivity tensors, and interatomic force constants from density-functional perturbation theory. *Phys.Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 55 (1997) 10355
- [16] : G. J. Martyna, M. L. Klein, M. Tuckerman, Nose-Hoover chains: The canonical ensemble via continuous dynamics. *J. Chem. Phys.* 97 (1992) 2635-2643
- [17] : S. Nose. A Molecular Dynamics Method for Simulations in the Canonical Ensemble. *Mol. Phys.* 52 (1984) 255-268
- [18] : S. Nose. A Unified Formulation of the Constant Temperature Molecular Dynamics Methods. *J. Chem. Phys.* 81 (1984) 511-519

- [19] : B. Wang, X. Luo, J. Chang, X. Chen, H. Yuan, H. Chen, Efficient charge separation and visible-light response in bilayer HfS₂-based van der Waals heterostructures. *RSC Adv.* 8 (2018) 18889-18895
- [20] : D. Singh, S. K. Gupta, Y. Sonvane, A. Kumar, R. Ahuja, 2D-HfS₂ as an efficient photocatalyst for water splitting. *Catal. Sci. Technol.* 6 (2016) 6605-6614
- [21] : J. Peng, S. Najmaei, M. Dubey and P. W. Chung, Dominant ZA phonons and thermal carriers in HfS₂. *J. Appl. Phys.* 126 (2019) 164302
- [22] : Q. Zhao, Y. Guo, K. Si, Z. Ren, J. Bai, X. Xu, Elastic, electronic, and dielectric properties of bulk and monolayer ZrS₂, ZrSe₂, HfS₂, HfSe₂ from van der Waals density functional theory, *Phys. Status Solidi B.* 254 (2017) 1700033,
- [23] : M. Born, H. Huang. *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Clarendon, Oxford, 1954.
- [24] : F. Mouhat, F. X. Coudert. Necessary and sufficient elastic stability conditions in various crystal systems, *Phys.Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 90 (2014) 224104
- [25] : X. Yang, D. Singh, Z. Xu, Z. Wang, R. Ahuja. An emerging Janus MoSeTe material for potential applications in optoelectronic devices. *J. Mater. Chem. C.* 7 (2019) 12312-12320
- [26] : G. Levita, P. Restuccia, M. C. Righi, Graphene and MoS₂ interacting with water: A comparison by ab initio calculations, *Carbon.* 107 (2016) 878-884
- [27] : Q. Li, L. Shi, R. Wu, C. Lin, X. Bai, Y. Ouyang, B. A. K. P. Baraiya, J. Wang. Unveiling chemical reactivity and oxidation of 1T-phased group VI disulfides. *Phys.Chem. Chem. Phys.* 21 (2019) 17010-17017
- [28] : M. Badawi, S. Cristol, J. F. Paul, E. Payen. DFT study of furan adsorption over stable molybdenum sulfide catalyst under HDO conditions. *C. R. Chim.* 12 (2009) 754-761
- [29] : M. Badawi, J. F. Paul, S. Cristol, E. Payen, Y. Romero, F. Richard, S. Brunet, D. Lambert, X. Portier, A. Popov, E. Kondratieva, J. M. Goupil, J. El Fallah, J. P. Gilson, L. Mariey, A. Travert, F. Maugee. Effect of water on the stability of Mo and CoMo hydrodeoxygenation catalysts: A combined experimental and DFT study. *J. Catal.* 282 (2011) 155-164
- [30] : J. W. Hounfodji, W. G. Kanhounon, G. Kpotin, G. S. Atohoun, J. Laine', Y. Foucaud, M. Badawi, Molecular insights on the adsorption of some pharmaceutical residues from wastewater on kaolinite surfaces. *Chem. Eng.Sci.* 407 (2021) 127176
- [31] : D. Loffreda, Theoretical insight of adsorption thermodynamics of multifunctional molecules on metal surfaces. *Surf.Sci.* 600 (2006) 2103-2112
- [32] : P. W. Atkins. *Physical Chemistry*. Oxford University Press, London, 5th edn, (1990)
- [33] : F. Jensen. *Introduction to Computational Chemistry*. John Wiley and Sons Ltd, 2nd edn. (2007) p. 433.
- [34] : D. Chen, X. Zhang, J. Tang, Y. Li, Z. Cui and Q. Zhou, Using single-layer HfS₂ as prospective sensing device toward typical partial discharge gas in SF₆-based gas-insulated switchgear, *IEEE Trans. Electron Devices.* 66 (2018) 689-695
- [35] : A. Abbasi, J. J. Sardroodi, Adsorption of O₃, SO₂ and SO₃ gas molecules on MoS₂ monolayers: a computational investigation, *Appl. Surf. Sci.*, 2019, 469, 781-791,
- [36] : G. Yang, P. Yan, C. Zhu, Y. Gu, N. Lu, J. Xue, X. Zhang, R. Sun, X. Fang, Selenium Vacancy-Enhanced Gas Adsorption of Monolayer Hafnium Diselenide (HfSe₂) from a Theoretical Perspective. *Adv. Theory Simul.* 2 (2019) 1900052
- [37] : A'. Morales-Garcia, A. Fernandez-Fernandez, F. Vines, F. Illas, CO₂ abatement using two-dimensional MXene carbides. *J. Mater. Chem. A.* 6 (2018) 3381-3385

- [38] : J. Kang, H. Sahin, F. M. Peeters, Mechanical properties of monolayer sulphides: a comparative study between MoS₂, HfS₂ and TiS₃. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 27742-27749
- [39] : H. Jiang. Structural and electronic properties of ZrX₂ and HfX₂ (X= S and Se) from first principles calculations. *J. Chem. Phys.* 134 (2011) 204705,
- [40] : D. Singh, R. Ahuja, Enhanced opto-electronic and thermoelectric properties by intrinsic structural defects in monolayer HfS₂. *ACS Appl. Energy Mater.* 2 (2019) 6891-6903
- [41] : R. A. Boto, J. P. Piquemal, J. Contreras-Garcia. Revealing strong interactions with the reduced density gradient: a benchmark for covalent, ionic and charge-shift bonds. *Theor.Chem. Acc.* 136 (2017) 139
- [42] : S. Belarouci, T. Ouahrani, N. Benabdallah, A. Morales- Garcia, I. Belabbas. Two-dimensional silicon carbide structure under uniaxial strains, electronic and bonding analysis. *Comput. Mater. Sci.* 151 (2018) 288-295
- [43] : T. Ouahrani, I. Merad-Boudia, H. Baltache, R. Khenata, Z. Bentalha. Effect of pressure on the global and local properties of cubic perovskite crystals. *Phys. Scr.* 84 (2011) 025704,

Conclusion Générale

CONCLUSION GENERALE

Nous nous sommes intéressés le long de cette étude au composé HfS_2 et ses propriétés physico-chimiques pour sa performance en tant que capteur du gaz nocif des SO_x . Pour ce faire, nous avons utilisé une méthode de type ab-initio basée sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT). Nous pouvons résumer nos principaux résultats par les points suivants :

Notre étude montre que le composé HfS_2 possède une stabilité mécanique, dynamique et thermique qui satisfait les critères de Born. Les spectres de phonons et les simulations de dynamique moléculaire ab-initio (AIMD) quant à elle stipule une stabilité dynamique et thermique du HfS_2 dans sa structure en monocouche. HfS_2 possède une grande résistance à la compression unidirectionnelle mais peut être affecté par la contrainte de cisaillement.

D'autre part, l'analyse de la stabilité thermique effectuée via la simulation de la dynamique moléculaire MD est réalisée dans ce que l'on appelle des ensembles de simulation. Pour cela, nous avons utilisé l'ensemble NVT contrôlé par la méthode Nosé-Hoover. La stabilité thermique de la monocouche HfS_2 est analysée à la température ambiante et aussi à 600 K. Les résultats montrent que les fluctuations de l'énergie totale restent constantes et pratiquement stationnaires le long de la période 6 femto seconde et cela et pour les deux températures analysées. Cela montre que la structure ne subit ni transition de phase ni brisure de liaisons chimiques, ce qui stipule une possible synthétisation expérimentale.

Après avoir déterminé la stabilité de notre structure, nous nous sommes intéressés par la suite à son évolution chimique. Le but ici a été d'analyser son comportement en présence de la molécule de l'eau, et de déterminer sa capacité d'adsorption via la molécule polluante de SO_2 . De ce fait, nos résultats montrent que le gaz SO_2 peut être adsorbé sur la monocouche de HfS_2 de deux manières différentes. La première nécessite une structure stable traitée en présence de l'eau, et la seconde consiste à retirer un atome de soufre de sa surface. Pour accomplir cette tâche, nous avons utilisé une procédure basée sur la théorie fonctionnelle de la densité. Toutefois nous avons testé différents sites d'adsorption et orientations moléculaires dans la détermination de la configuration la plus stable. Pour étudier l'effet de l'eau sur l'état

de surface de la monocouche de HfS_2 , nous avons employé une stratégie consistant à échanger un grand nombre d'atomes de soufre basal avec des atomes d'oxygène. Nous avons montré également que le traitement de l'eau dépend de la pression $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2\text{O}$.

Le calcul de l'énergie de Gibbs à température ambiante a révélé que la surface favorisée en présence d'eau doit contenir 33% d'atomes d'oxygène. De ce fait, l'énergie d'adsorption vis-à-vis de l'eau devient quatre fois plus favorable que dans le cas de la structure pure. La seconde méthode nécessite l'utilisation d'une structure de vacance de défauts. Cette dernière a considérablement amélioré l'adsorption de l'eau. Nous avons calculé les valeurs d'énergie d'adsorption de trois cas : pur, défectueux, et stable en présence d'eau. Alors que la structure pure présente une très faible interaction avec la molécule de SO_2 . Nous avons noté que l'absorption de SO_2 est plus faible. Cependant, comme la structure de vacance S offre un site actif métallique favorisé, elle rend le 2D- HfS_2 défectueux plus approprié comme capteur de gaz SO_2 .

De plus, nous avons examiné l'effet de l'adsorption de SO_2 sur les propriétés électroniques et de liaison des trois structures concernées. Comme prévu, et en raison de la faible affinité entre la molécule adsorbée et sa surface, les propriétés électroniques de la structure barre restent intactes. En outre, la valeur de la bande interdite dans une structure stable en présence d'eau devient plus grande. Cette tendance est due à l'augmentation de l'hybridation de type p-d entre la molécule adsorbée et la surface traitée. Dans le cas de la structure défectueuse, nous avons stipulé que les orbitales S/O-p provenant du gaz SO_2 induisent une hybridation avec les orbitales 5d des atomes Hf près de la vacance S, créant de nouvelles liaisons Hf-O par des processus d'adsorption. En fait, l'orbitale p du gaz adsorbé remplace celle défectueuse, ouvrant la bande interdite de la structure défectueuse isolée. Enfin, sur la base d'une analyse topologique de Bader et une analyse des interactions faible de type NCI, nous avons confirmé la physisorption et la chimisorption (avec des changements structuraux sur les espèces adsorbées) du SO_2 sur le HfS_2 en présence d'eau et de HfS_2 défectueux, respectivement.

PAPER



Cite this: *Phys. Chem. Chem. Phys.*,
2021, **23**, 23655

Low-dimensional HfS_2 as SO_2 adsorbent and gas sensor: effect of water and sulfur vacancies†

Amina Bouheddj, ^a Tarik Ouahrani, ^{*a} Wilfried G. Kanhounon, ^b
Boufatah M. Reda, ^a Sumeya Bedrane, ^c Michael Badawi ^d and
Ángel Morales-García ^{*e}

First-principles based on density functional theory (DFT) calculations were performed to investigate the interaction of two-dimensional (2D) HfS_2 with SO_2 , a harmful gas with implications for climate change. In particular, we describe the effect of water and sulfur vacancies on such interaction. The former promotes the physisorption of SO_2 , whereas the latter promotes its chemisorption with structural changes on the absorbing surface. The results show that both structures are exothermic to adsorb the SO_2 molecules, but the adsorption type is different. The reaction of the stable structure in the presence of water with the sulfur oxides is a physisorption interaction that enhances the band gap value of the isolated monolayer. However, for the defective structure, we have a chemisorption interaction type, where the adsorption of SO_2 molecules widens the band gap values. To understand this behavior, we used Bader charge calculations and the noncovalent interactions index. While the water enhances the charge transfer between the monolayer and the adsorbed gas, the results show, however, that the defective structure is a more favorable gas sensor due to the metallic edge of the active site.

Received 4th September 2021,
Accepted 14th October 2021

DOI: 10.1039/d1cp04069c

rsc.li/pccp

1 Introduction

The development generated during the Industrial Revolution has contributed notoriously to the emissions of greenhouse gases due to our dependency on fossil fuel combustion, petroleum refinement, and transport vehicles, to name a few.¹ Among such gases, sulfur oxides SO_x (SO_2 and SO_3) are air pollutants that alter the atmosphere of our planet,^{2,3} and their mitigation is a challenge.^{4–6} SO_x along with NO_x (*i.e.*, N_2O , NO and NO_2) contribute to damage to our environment by promoting acid rain, photochemical smog, and ozone layer destruction. In addition, such acid gases are also one of the major public health problems because of respiratory diseases.⁷ The removal of these harmful gases has been the subject of many studies and a great challenge for innumerable experimental and theoretician

groups.^{8–13} In this context, wet flue gas desulfurization (FGD) and selective catalytic reduction (SCR) are the most broadly used technologies for SO_x abatement in industrial effluents and for NO_x removal from automotive exhaust gases to complement the three-way-catalyst system (TWC) in particular for diesel engines.^{14–18}

Stringent environmental regulations have accelerated the development of low-cost, less energy-consuming strategies. One of them is SO_x capture and sequestration, inspired by the technology developed for CO_2 capture and sequestration (CCS).¹⁹ The process is based on a gas sensor that captures SO_x from both static sources like industries and power plants and ambient air, followed by recycling for further utilization (as H_2SO_4 for example) or permanent sequestration in order to mitigate S_x emissions. From a physico-chemical point of view, the sensing mechanism is based on SO_x adsorption over suitable supports.^{20–22} Furthermore, porous materials, activated carbon, and zeolites have been experimentally used as SO_x adsorbents.^{23–28} In addition, recent investigations into two-dimensional (2D) systems have shown promising performance due to the intrinsic exposed large surface area and the affinity for SO_x such as graphene²⁹ and AlN monolayer.³⁰

The understanding of the adsorption mechanism is of fundamental knowledge for manufacturing efficient sensors based on 2D materials. Indeed, the gas adsorption (SO_2 in our case) is the very first step before its reaction with the mechanism discussed below. 2D carbon-derived materials have

^a Laboratoire de Physique Théorique, Université de Tlemcen, 1300, Algeria.
E-mail: tarik_ouahrani@yahoo.fr

^b Laboratoire de Chimie Théorique et de Spectroscopie Moléculaire (LACTHESMO),
Université d'Abomey-Calavi, Benin

^c Laboratory of Catalysis and Synthesis in Organic Chemistry,
University of Tlemcen, Tlemcen, BP 119, Algeria

^d Université de Lorraine and CNRS, LPCT, UMR 7019, 54506 Vandoeuvre-lès-Nancy,
France

^e Departament de Ciències de Materials i Química Física & Institut de Química Teòrica
i Computacional (IQTCUB) Universitat de Barcelona, c/Martí Franquès 1-11,
08028, Barcelona, Spain. E-mail: angel.morales@ub.edu

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/d1cp04069c

been proved as efficient substrates for oxygen-derived molecular compounds like SO_2 , which is oxidized to SO_3 .^{25,31,32} Furthermore, it was found that the functionalization of these carbon-derived compounds with oxygen improves the reactivity towards SO_2 .^{33–35} These studies have contributed to understanding the interaction mechanism. However, they did not include the effect of water on the simulations. Thus, further realistic results are required by considering the presence of water, as it is always present in the ambient air together with SO_x . In fact, the presence of contaminants such as water drastically changes the adsorption performance and kinetics of zeolites in the case of CO_2 capture.^{36,37}

Lizzio and DeBarr,²⁵ showed that the trapping ability of SO_2 molecules depends on the concentration of empty active sites and the grade of oxygenation on the surface. The study shows that the SO_2 adsorption capacity of activated char was found to be inversely proportional to the amount of oxygen adsorbed on its surface. Consequently, one way to adsorb SO_2 gas requires a desulfurization reaction. However, another way was developed to overcome the problem of reactivity between SO_2 and the surface, namely the use of naturally formed monatomic vacancy defects.²⁵ For instance, physical or chemical modifications like a change in the nature of the band structure of the graphene surface have been shown to boost its gas sensor performance.³⁸ Besides, S vacancy in MoS_2 ³⁹ or SnS_2 ⁴⁰ monolayers, showed stronger chemisorption and a noted change in their electronic properties, yielding better gas sensor and storage devices. Additionally, it has been demonstrated experimentally by the physical vapor method⁴¹ that the single sulfur vacancy in MoS_2 leads to a stable structure with low formation energy, and the use of reduced MoS_2 to capture gas molecules such as O_2 , NO , NH_3 , CO_2 , NO_2 , and CH_4 is enhanced.^{39,42}

Experimental studies by Mochida⁴³ and Lizzio²⁵ showed that adsorbed SO_2 at the surface of activated carbon is oxidized into adsorbed SO_3 by reaction with molecular oxygen in the vicinity of the active site or/and with an oxygen atom from the solid surface (C–O). The adsorbed SO_3 further reacts with a water molecule to form sulfuric acid H_2SO_4 while the free active site is restored. The production of H_2SO_4 proceeds indefinitely until saturation of the adsorbent, in which case, regeneration is required by water wash (liberating diluted sulfuric acid solution).

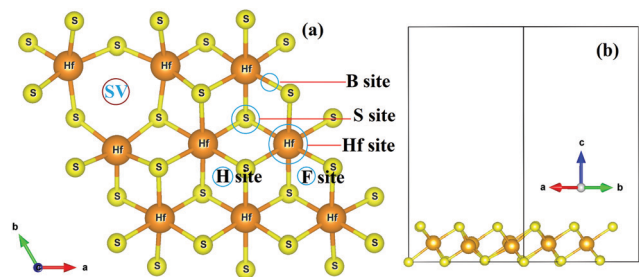


Fig. 1 (a) the top and (b) the side views of the most stable configuration of S v-2D-HfS₂ structure. The plot shows also the active sites and the S_v position on the studied monolayers. The bull in blue represent the oxygen atoms. Bridge (B), top on S atom (S), top on Hf atom (Hf), H and F positions represent the actives sites tested.

Thermal regeneration ($>400\text{ }^\circ\text{C}$) is not suitable because it decomposes adsorbed H_2SO_4 into SO_2 and water. We expect a similar mechanism at the surface of the HfS_2 monolayer as its surface includes sulfur vacancies as active sites and surface oxygen atoms upon exchange with water molecules. Based on this, we investigated by density functional theory (DFT) and thermodynamic calculations the adsorption of SO_2 onto the HfS_2 monolayer to check its efficiency as a SO_x sensor. After describing our computational methods, we will first investigate the dynamic stability of the HfS_2 monolayer before evaluating its surface chemistry evolution under the presence of water. Then the adsorption of SO_2 will be assessed for realistic surfaces, including partially oxygenated and defective ones. The adsorption will be described with several tools, such as Bader⁴⁴ and NCI^{45,46} analysis. Subsequent electronic properties will be determined. We will finally deliver the conclusions and perspective of this work.

2 Calculations settings

First-principles density-functional theory (DFT) based calculations were performed by using the Vienna *Ab initio* Simulation Package (VASP).^{47,48} The ion-electron interactions were described using the projector augmented plane wave potential (PAW).⁴⁹ For the exchange–correlation functional, we employed the generalized gradient approximation (GGA), proposed by Perdew, Burke, and Ernzerhof (PBE).⁵⁰ Grimme's DFT-D3/BJ with Becke–Jonson damping^{51, 52} dispersion correction approach was also considered to include the contribution of the London dispersion interactions. The planewave energy cutoff was set at 500 eV. The convergence criterion of the self-consistency process between successive iterations was set at 10^{-8} eV, and the Hellman–Feynman force on each relaxed atom was less than $0.03\text{ eV } \text{\AA}^{-1}$. The Brillouin zone was sampled by using a $7 \times 7 \times 1$ Γ -centered k -point grid within the Monkhorst–Pack scheme.⁵³ A large supercell $p(3 \times 3)$ of HfS_2 monolayer containing 27 atoms (9 Hf and 18 S atoms) was modeled within a $20\text{ \AA}$ vacuum along the z -axis to avoid interactions between the adjacent molecules and slabs, see Fig. 1, respectively. Further analyses were performed with larger supercell models $p(4 \times 4)$ and $p(5 \times 5)$. Analogous electronic and adsorbing properties were found on the $p(3 \times 3)$ one. Therefore, the former $p(3 \times 3)$ supercell is sufficient to avoid the lateral interactions between adsorbed molecules. Furthermore, the hybrid Heyd–Scuseria–Ernzerhof functional (HSE06)⁵⁴ was employed to simulate accurately the band gap to avoid the underestimation of the GGA density functional.⁵⁵ Due to the presence of Hafnium atoms, the effect of spin–orbit was taken into account in the calculation of electronic properties by a second variational method.⁵⁶

On the other hand, the dynamical stability of our monolayered HfS_2 was evaluated by the phonon dispersion as implemented in Phonopy.⁵⁷ Vibrational modes were calculated within the framework of finite displacement (FD) method.⁵⁸ This method allowed for the inclusion of van der Waals interactions in phonon/VASP calculations. Finally, the thermal

stability was also analyzed by performing molecular dynamics (MD) based-simulations. The MD was carried out using the NVT ensemble and controlled by the Nose–Hoover method^{59–61} with a temperature set at 300 K for a total of 6 ps. The charge transfer induced by the interaction between the HfS₂ monolayer and the adsorbed gas molecules SO₂ was estimated using Bader charge analysis.⁴⁴ The adsorption energy on the surface was defined as: $E_{\text{ads}} = E_{(\text{gas}+\text{HfS}_2)} - E_{\text{HfS}_2} - nE_{\text{gas}}$. $E_{(\text{gas}+\text{HfS}_2)}$ represents the total energy of the optimized adsorption configuration. Meanwhile, E_{HfS_2} and E_{gas} stand for the energies of the calculated monolayer and target molecule, respectively, and n is the total number of molecules. According to such a definition, the more negative the adsorption, the more exothermic and favorable the interaction.

3 Results and discussions

3.1 Stability of the pristine HfS₂ mono-layer

We first analyzed in detail the stability of the 1T-HfS₂ structure by investigating its structural properties, stability (*i.e.*, mechanical, dynamical, and thermal) based on Born criteria, phonon spectra, and *ab initio* molecular dynamics (AIMD) simulations. The optimized lattice parameter was found to be equal to 3.64 Å, consistent with previous theoretical values of 3.61 Å⁶² and 3.65 Å.⁶³ To investigate the dynamical stability of the pristine structure, the phonon dispersion curve was calculated. Fig. 2 shows the phonon dispersion plot along with the high symmetry points in the Brillouin Zone (BZ) of the trigonal system. We took care to plot two cases, one with VDW interactions including the LO/TO correction, and the second one without it. The figure shows that the inclusion of VDW correction terms leads to rising in most of the phonon frequencies due to increased atomic force constants brought by the additional energy terms. We point out that the absence of soft-phonon modes (*i.e.*, imaginary frequencies), indicates the dynamical stability of 1T-HfS₂. The irreducible

representation is composed of nine vibrational modes, $\Gamma = A_{1g}(R) + E_g(R) + 2E_u(\text{IR}) + 2A_{2u}(\text{IR})$, where IR and R notation indicate Infrared and Raman active modes, respectively, of which one A_{2u} and one E_u are acoustic modes. Note that they are incompatible due to the center inversion symmetry of the HfS₂ monolayer, see Fig. 2. Furthermore, due to the LO–TO correction, there is a split between the longitudinal (L) and transverse (T) optical phonon branches due to long-range Coulombic interactions that significantly affect the lattice dynamics at the Γ point. Such a trend ultimately depends on the symmetry of the crystal structure, which also determines the phonon transport in the crystal. We can also remark that the ZA branch in the phonon dispersion does not have a perfect parabolic form. This trend was discussed in relation to the bulk counterpart of HfS₂, see ref. 64. According to this study, the split results mainly from the polarizability of the system, and, from the hybridization between in-plane and out-of-plane atomic vibrations, which is an indication that the HfS₂ has nontrivial, and possibly anisotropic Born effective charge tensors.⁶⁴

Furthermore, the 2D optimized structure having a trigonal (1T) shape requires the calculation of two elastic constants (C_{11} , C_{12}). We found $C_{11} = 112.63 \text{ N m}^{-1}$ and $C_{12} = 25.59 \text{ N m}^{-1}$, in good agreement with the reported ones of ref. 65, where $C_{11} = 141.98 \text{ N m}^{-1}$ and $C_{12} = 25.95 \text{ N m}^{-1}$. These values satisfy the Born–Huang criteria for a 2D trigonal structure ($C_{11} > 0$ and $C_{11} - C_{12} > 0$),^{66,67} indicating that the HfS₂ monolayer is mechanically stable. In addition, we can also deduce the shear modulus $G = 43.52 \text{ (N m}^{-1}\text{)}$, Young's modulus $C_{2D} = \frac{C_{11}C_{22} - C_{12}^2}{C_{11}} = 106.81 \text{ (N m}^{-1}\text{)}$. In addition, this value suggests that the HfS₂ monolayer has great resistance to uni-directional compression compared to shear deformation. These results are comparable to the synthesized MoS₂ (122 N m^{-1}).⁶⁸ However, the studied material is less rigid than graphene, whose C_{2D} is equal to 330 N m^{-1} . The thermal stability of the HfS₂ monolayer was also analyzed at ambient temperature within the MD simulation. The total energy oscillation and temperature at ambient and 600 K are gathered in Fig. 3. We note that no bond-breaking or structural distortion was observed during the MD simulation, even after 6 ps. In short, we assume that the synthesis of HfS₂ monolayer may be achievable at room temperature and even at high temperatures according to our detailed stability analysis.

3.2 Surface state in the presence of water

Once the stability of 1T-HfS₂ has been proved, we focus on the effect of water on the surface state of 1T-HfS₂ prior to the study of the adsorption of SO₂. We consider both adsorption of water and sulfur–oxygen atom exchanges, which can greatly modify the affinity of 1T-HfS₂ with SO₂. Thus, to get a more realistic view of the stability of the studied material, we report a 2D HfS₂ structure considering the sulfur and oxygen exchange and the H₂O adsorption simultaneously.

To search for the most stable geometry for H₂O molecules adsorbed, various configurations of water connected to different active sites on the surface of HfS₂ have been investigated, placing

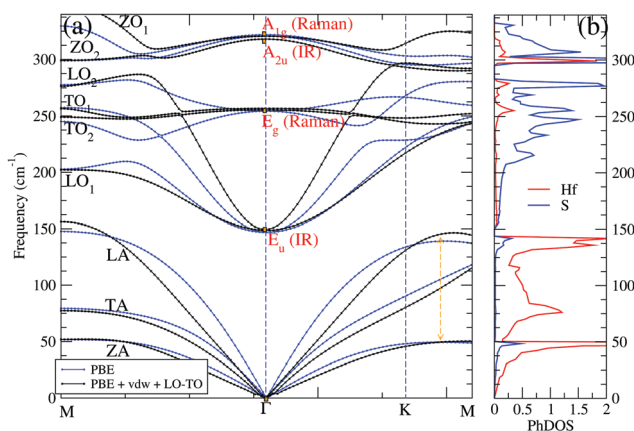


Fig. 2 Phonon dispersion curves and its corresponding phonon density of states (PhDOS) calculated using the PBE and PBE+vdw DFT models. The plot shows that nine phonon branches are defined by longitudinal acoustic (LA) and optical (LO), transverse acoustic (TA) and optical (TO), and out-of-plane acoustic (ZA) and optical (ZO) symbols. The blue curve stands for PBE calculation and the black one stands for the PBE+vdw + LO/TO correction.

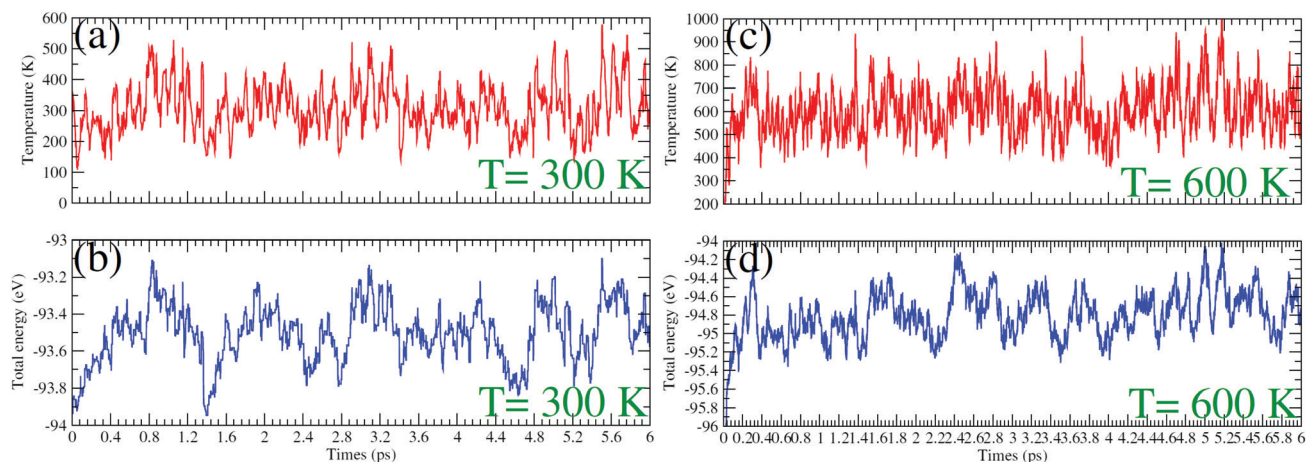
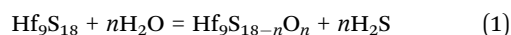


Fig. 3 MD simulation of temperature oscillations and energy fluctuations as a function of MD simulation time step at $T = 300$ and 600 K for the pure HfS_2 monolayer.

gas molecules at different adsorption sites with different orientations over the S and the top of Hf atoms. The favorable active sites are gathered in Table S1 and Fig. S1 of the ESI† and Fig. 1. No chemical bonds are formed and the only physisorption by means of weak interactions takes place on bare 1T- HfS_2 . Negative adsorption energy was found for the more active site, namely that placed on the hafnium atoms, with a value of $-23.7 \text{ kJ mol}^{-1}$. This indicates that the interaction between a water molecule and the basal plane of the sulfur surface is weak. This result is also comparable with what was found for MoS_2 monolayer where $E_{\text{ads}} = -14.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ in ref. 69 or $-13.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ in ref. 70, and even for graphene ($E_{\text{ads}} = -11.6 \text{ kJ mol}^{-1}$).⁶⁹ This result is very comprehensible due to the very small affinity between oxygen and the sulfur atoms forming the surface of the investigated monolayer. The result is also more reasonable compared to what was already reported in ref. 63, where an unrealistic adsorption energy of $-621.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ was reported.

The exchange reactions have been studied using water as the source of oxygen (see ESI†). Due to the fact we used a supercell $p(3 \times 3)$ in our calculations, the empirical formula including all atoms is Hf_9S_{18} . According to this, we can write the sulfur-oxygen (S/O) exchanges as follows:



Because of the symmetry between the sides of 2D HfS_2 , only one of the S layers was examined. Consequently, nine successive S/O exchanges were examined ($n = 1$ to 9) on the sulfur termination.

Table 1 shows the S/O exchange considering the progressive substitution of S atoms by O ones. The exchange is energetically favorable at a low concentration of O atoms. In particular, the first exchange is favorable by $-23.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ (see Fig. S2 of the ESI†), but the second one is favorable by only -7.7 kJ mol^{-1} . From an exchange S/O ratio equal to 3 and above, the exchange is clearly unfavorable. Thus, this first analysis confirms that low partial pressure of water is demanded; otherwise, the 1T- HfS_2

Table 1 The calculated electronic contribution for the S/O exchange reaction from the reference surface ΔE_n . E_1 is the energy required to perform the n th exchange (kJ mol^{-1}), E_2 is the energy per exchanged oxygen atom $\Delta E_n/n$ (kJ mol^{-1})

n	E_1 (kJ mol^{-1})	ΔE_n (kJ mol^{-1})	E_2 (kJ mol^{-1})
1	-23.16	-23.16	-23.16
2	-7.72	-30.88	-15.44
3	9.65	-21.23	-7.04
4	54.03	32.81	8.20
5	32.81	65.61	13.12
6	52.10	117.71	19.59
7	50.17	167.88	23.93
8	70.43	238.32	32.99
9	93.59	331.91	36.86

could be passivated and, thus, inhibiting its sensibility towards SO_2 . A step further consists of the inclusion of the temperature to obtain more realistic conditions at which 1T- HfS_2 could operate. The free enthalpies $\Delta_r G$ of the S/O exchange reactions were, therefore, determined according to the equation.^{71–73}

$$\Delta_r G = \mu(\text{Hf}_9\text{S}_{18-n}\text{O}_n) - \mu(\text{Hf}_9\text{S}_{18}) + n\mu(\text{H}_2\text{S}) - n\mu(\text{H}_2\text{O}) \quad (2)$$

If we assume that the difference in the chemical potential of solid phases can be approximated by the difference in their electronic energy obtained by VASP, we obtain:^{71–73}

$$\Delta_r G = \Delta E_n + \Delta\mu \quad (3)$$

ΔE_n corresponds to the electronic contributions calculated by eqn (1):

$$\Delta\mu = \Delta\mu^0(T) + R \times T \times \ln 10 \times \log \frac{P(\text{H}_2\text{S})}{P(\text{H}_2\text{O})} \quad (4)$$

is the difference between H_2S and H_2O chemical potentials.^{71,74} The chemical potential ($\mu^0(T)$) includes the effect of temperature by accounting for the vibrational contribution of the system in the following equation:^{71,72}

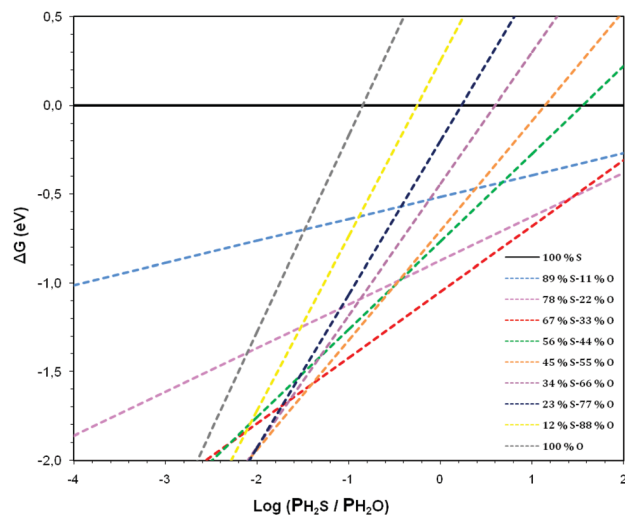


Fig. 4 Calculated diagram of variation of the Gibbs free energy ($\Delta_r G$) versus $\log \frac{P(\text{H}_2\text{S})}{P(\text{H}_2\text{O})}$ at $T = 300$ K.

$$\Delta\mu^0(T) = \Delta ZPE + \Delta H_{\text{vib}} + \Delta H_{\text{rot}} + \Delta H_{\text{tr}} - T(\Delta S_{\text{vib}} + \Delta S_{\text{rot}} + \Delta S_{\text{tr}}) \quad (5)$$

where ΔZPE , H , and S refer respectively to zero-point energy, enthalpy, and entropy for vibrational (vib), rotational (rot), and translational (tr) contributions.^{75,76}

The stability of the different surfaces of the S/O exchange reactions was examined by plotting $\Delta_r G$ as a function of $\log \left(\frac{P(\text{H}_2\text{S})}{P(\text{H}_2\text{O})} \right)$, as shown in Fig. 4. The calculations were performed at $T = 300$ K and for a partial pressure ratio of 10^{-4} bar $< \frac{\text{H}_2\text{S}}{\text{H}_2\text{O}} < 10^2$ bar. Taking that the 100% sulfurized surface as the origin of $\Delta_r G = 0$ eV highlighted by the black line in Fig. 4, we can stipulate that the most stable humid surface is obviously the one with three (O–S) exchanges, which corresponds to 33% of atoms of the surface of HfS_2 monolayer, for a partial pressure ratio in the range of $0.01 \text{ bar} < \frac{\text{H}_2\text{S}}{\text{H}_2\text{O}} < 0.10 \text{ bar}$.

We have also calculated E_{ads} for the oxygenated surface of HfS_2 monolayer ($\text{HfS}_{2-x}\text{O}_x$). We recall that the stable structure in the presence of water has 33% of its surface replaced by oxygen atoms. The presence of an oxygenated surface increases the affinity of additional water, reaching an adsorption energy of $-80.61 \text{ kJ mol}^{-1}$. This stipulates that the 33% oxygenated surface captures more water fragments than the pure surface of the HfS_2 monolayer. Also, this trend shows that the pristine HfS_2 structure interacts very weakly with water. However, the adsorption can be approved if its surface is treated in the presence of water.

Finally, the effect of a single S-atom vacancy defect (Sv) is investigated on the adsorption of the H_2O molecule, see Fig. S3 of the ESI.† Thus, one sulfur atom is removed from the surface. Due to atomic relaxation, the structure is slightly deformed. Therefore, the bond lengths and angles nearest the vacancy atoms are changed, and this is depicted in Fig. S3 of the ESI.†

Table 2 Band gap (E_g) (eV) and calculated adsorption parameters: distance between the SO_2 and the surface (D) (Å), energy of adsorption (E_{ads}) (kJ mol^{-1}), the corrected energy of adsorption ($E_{\text{ads,corr}} = E_{\text{ads}} + E_{\text{ZPE}}$) in (kJ mol^{-1}). Here E_{ZPE} corresponds to zero-point energy (ZPE) of SO_2 molecule in the harmonic approximation and the charge transfer (Q_T)(electrons)

System	E_g	D	E_{ads}	$E_{\text{ads,corr}}$	Q_T
Pure	2.12	4.43	−22.19	−3.86	−0.07
Sv-2D- HfS_2	2.29	2.06	−288.49	−270.16	−0.47
O-2D- HfS_2	2.51	2.19	−31.84	−13.51	−0.23

The results show that water may fill the vacancy site with an adsorption energy of $-120.5 \text{ kJ mol}^{-1}$. Thus, in contrast to the pristine structure, the sulfur vacancy sites have a high affinity for water molecules due to the exposed metallic hafnium atoms. This energy is in agreement with the result found for a closed system by Qiang *et al.*⁷⁰ ($-138.9 \text{ kJ mol}^{-1}$).

At this stage, let us calculate the adsorption energy of SO_2 molecules on the pristine (pure), oxygenated ($\text{HfS}_{2-x}\text{O}_x$), and Sv-defect (Sv-2D- HfS_2) structures. The values of adsorption energy E_{ads} of these three systems are listed in Table 2. Considering the pure structure, we have examined the adsorption of SO_2 on the same site used in ref. 77. We have found a value of $E_{\text{ads}} = -22.2 \text{ kJ mol}^{-1}$, which is in a similar order to the results found by Chen *et al.*⁷⁷ of $-26.1 \text{ kJ mol}^{-1}$. However, even with the weaker interactions found between SO_2 molecule and the pure HfS_2 monolayer, the physisorption is identified. Besides, we can also show in Table 2, and Fig. 5 that the adsorption of this molecule on oxygenated and Sv defect surfaces is more important than on pure ones. Obviously, the Sv-defect surface absorbs more strongly the SO_2 gas. Here, the energy of adsorption has a value of $-288.5 \text{ kJ mol}^{-1}$. Whereas, the oxygenated structure (stable structure in the presence of water) of HfS_2 adsorbs the SO_2 gas with a value of $-31.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ in the same order as the adsorption of this molecule by the pristine MoS_2 monolayer.⁷⁸ This means that this structure is more reactive and anchor stronger the SO_2 molecule. The result is similar to the one found for the HfSe_2 defect surface, which adsorbs the same molecule with a value of $E_{\text{ads}} = -274.9 \text{ kJ mol}^{-1}$.⁷⁹

The thermal correction was also calculated from the equation 2 and applied to correct the adsorption energy⁸⁰ for a temperature equal to 300 K. The result gives a value of $-270.2 \text{ kJ mol}^{-1}$, showing the strong gas sensing in the Sv-2D- HfS_2 structure.

3.3 Influence of the SO_2 on electronic and bonding properties of the HfS_2 monolayer

To further understand the adsorption behaviors of SO_2 gas on the three investigated systems, the electronic properties of the HfS_2 monolayer with molecules adsorbed were calculated. However, it is mandatory to start by exploring the properties of the pristine 1T- HfS_2 structure. The electronic band gap values were calculated at the PBE and HSE06 levels with and without spin-orbit coupling (SOC) correction and are represented in Table 3 and Fig. S4 of the ESI.† We note that the forthcoming analysis does not include this correction. This trend was already mentioned by Singh *et al.*⁶³ Additionally, as mentioned by these

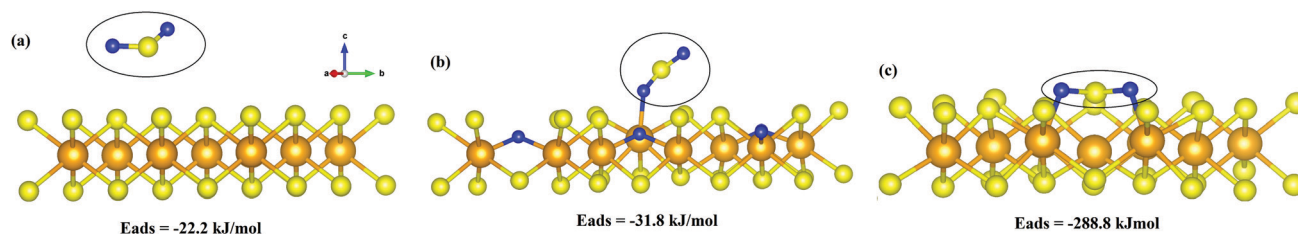


Fig. 5 Relaxed configurations of SO_2 adsorption on different surfaces: (a) pure (b) $\text{HfS}_{2-x}\text{O}_x$ and (c) Sv-2D-HfS_2 . The SO_2 molecule is depicted with yellow and blue spheres which correspond to sulfur and oxygen atoms.

authors, we found that the 2D HfS_2 monolayer has a semi-conducting nature with an indirect band gap with a value equal to 2.05 eV (see Fig. S3 of the ESI†), in fair agreement with the literature.^{63,81,82} Interestingly, we note that the Sv structure has a metallic nature. This behavior was also shown in ref. 83. We also calculated the band gap values of 2D- HfS_2 pure, oxygenated ($\text{HfS}_{2-x}\text{O}_x$), adsorbed on pure structure ($2\text{D-HfS}_2@SO_2$), adsorbed on the oxygenated structure ($\text{HfS}_{2-x}\text{O}_x@SO_2$) and adsorbed on the Sv structure ($\text{Sv-2D-HfS}_2@SO_2$), see Table 3 and Fig. S5 of the ESI†. It is seen that while the SO_2 molecule is adsorbed on the oxygenated structure, we show a decrease in its band gap value. However, when the Sv-2D-HfS_2 adsorbs the SO_2 , the band gap is widened. This trend is the opposite of what is shown in the case of the oxygenated surface. Finally, it is noted that there is no effect of the SO_2 molecule on the value of the band gap of the pure surface. It is also noted that the nature of the band gap becomes direct in the $\text{HfS}_{2-x}\text{O}_x@SO_2$ system, after the adsorption of the SO_2 gas.

The projected densities of states of pure and Sv structures together with SO_2 are also calculated and gathered in Fig. S6 of the ESI†. It is worth mentioning that the vacancy defect (Sv) structure does not keep its semiconducting behavior after the removal of one sulfur atom from its surface. In this case, the Hf-d orbital is localized on the E_F level,⁸³ yielding a metallic trend to the Sv structure. However, for the pure one, we show clearly that the Hf-d , S-p orbitals are the more dominant states near the Fermi level E_F . Additionally, we show a strong $3\text{p-S}/5\text{d-Hf}$ hybridization which governs this region. The projected density of states of the SO_2 shows that the S-s states dominate the region near the Fermi level (see Fig. S6 of the ESI†). This state will form lone pair-bonding in addition to a covalent one with the Sv structure.

Before analyzing the effect of adsorption of SO_2 gas on the three investigated structures, we should recall that in all these

cases, the SO_2 molecule was set at the top of the Hf atom. So, as expected, due to the strong adsorption energy, we show in Fig. 6(c), a new electronic level occurring near the Fermi level for $\text{Sv-2D-HfS}_2@SO_2$. In this case, the new state (S/O-p orbitals) originated from the SO_2 gas induces a hybridization with the 5d orbitals of Hf atoms near the S vacancy, creating a new Hf-O bonds through adsorption processes. This new bond eliminates the effect of defect states upon the adsorption of the SO_2 molecule. These findings are consistent with the creation of chemical O-Hf bonds clearly shown in Fig. 5(c). However, the effect of the SO_2 molecule on the pure structure is almost nil (see Fig. 6(a)). The plot does not exhibit notable PDOS of the adsorbed molecule on the surface of the monolayer. Also, in the $\text{HfS}_{2-x}\text{O}_x@SO_2$ case, the p-d hybridization shown in the Sv case is also present, but with a weak effect (see Fig. 6(b)). Nevertheless, the interaction is mainly a physisorption type. The case where the adsorption energy is larger in the Sv case is due to the fact that the SO_2 molecule forms a chemisorption interaction with the surface of the Sv-2D-HfS_2 structure, which makes this structure a candidate for SO_2 gas sensor applications.

From above, it is demonstrated that the stable surface in the presence of water ($\text{HfS}_{2-x}\text{O}_x$), as well as the vacancy (Sv) ones, improves the sensing of SO_2 gas. Thus, it will be important to analyze the physisorption/chemisorption interaction between the SO_2 molecule and these surfaces. For this task, we will use the non-covalent interaction index (NCI). NCI can be investigated by identifying the low density of charge ρ and low reduced gradient s regions. Further, colored interactions can be classed conforming to their position on the $(\text{sign}(\lambda_2)\rho(r))$ scale. $(\text{sign}(\lambda_2))$ being the sign of the second eigenvalue of the Hessian matrix of ρ .^{84,85} The domains of blue color is referenced to strong attractive interactions ($\text{sign}(\lambda_2)\rho(r) < 0$), red regions for repulsive or closed-shell ones ($\text{sign}(\lambda_2)\rho(r) > 0$), and finally, the van der Waals ($\text{sign}(\lambda_2)\rho(r) \simeq 0$) domains in the green color.

Table 3 The calculated band gap in (eV) of 2D- HfS_2 pure, vacancy defective (Sv-2D-HfS_2), oxygenated ($\text{HfS}_{2-x}\text{O}_x$), adsorbed on pure structure ($2\text{D-HfS}_2@SO_2$), adsorbed on oxygenated structure ($\text{HfS}_{2-x}\text{O}_x@SO_2$) and adsorbed on Sv structure ($\text{Sv-2D-HfS}_2@SO_2$) at PBE, PBE + SOC, HSE06, and HSE06 + SOC levels. The results are compared to available theoretical data

	2D- HfS_2	Sv-2D-HfS_2	$\text{HfS}_{2-x}\text{O}_x$	$2\text{D-HfS}_2@SO_2$	$\text{HfS}_{2-x}\text{O}_x@SO_2$	$\text{Sv-2D-HfS}_2@SO_2$
$E_g(\text{PBE})$	1.30, 1.28 ^a	0.00	1.98	1.31	1.62	1.44
$E_g(\text{PBE} + \text{SOC})$	1.22	0.00	1.91	1.22	1.54	1.37
$E_g(\text{HSE06})$	2.13, ~ 2 ^b	0.00	2.89	2.12	2.51	2.29
$E_g(\text{HSE06} + \text{SOC})$	2.05, (1.96, 2.13, 1.8, 1.87) ^c	0.00	2.82	2.03	2.44	2.22

^a Ref. 63. ^b Ref. 81. ^c Experimental data quoted from ref. 82.

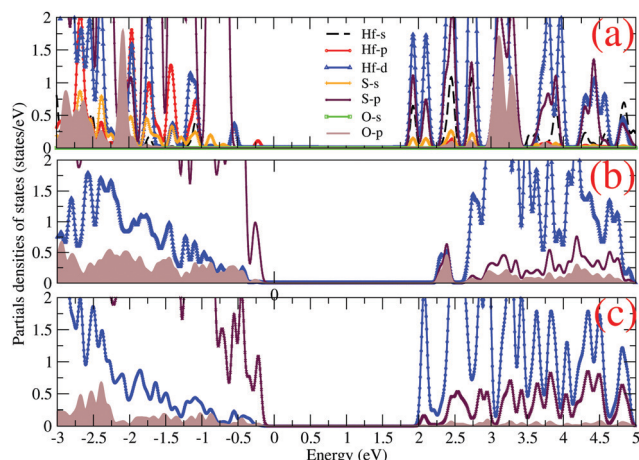


Fig. 6 Partial densities of states of (a) 2D-HfS₂@SO₂, (b) HfS_{2-x}O_x@SO₂ and (c) Sv-2D-HfS₂@SO₂ structures at the HSE06 level. Only the more important orbitals are highlighted in (b) and (c).

Fig. 7 and 8 show a large region with a green and orange disks isosurface. These ones are signs of the van der Waals interactions and repulsive ones governing both the Sv-2D-HfS₂@SO₂ and HfS_{2-x}O_x@SO₂ monolayers. The plots show an ionic interaction appearing in the form of hydrogen bonding between the hafnium and oxygen atoms (from SO₂ gas) in both Sv-2D-HfS₂@SO₂ and HfS_{2-x}O_x@SO₂ cases. These interactions are represented by blue spike isosurfaces. Dipole-dipole interactions, represented by a less blue isosurface, are also highlighted in these regions. Besides, no-bonded overlap colored in red is depicted between the sulfur of the HfS₂ surface and that of the SO₂ gas, see Fig. 7(a) and (b). Despite the resemblance of interaction types

found in both investigated structures, some differences appear in the region where SO₂ is adsorbed. For example, the Steric repulsion is enhanced in the HfS_{2-x}O_x@SO₂ case, see Fig. 8(a) and (b). For this aim, a real chemisorption interaction is formed in the case Sv-2D-HfS₂@SO₂ structure, while a physisorption interaction takes place in the HfS_{2-x}O_x@SO₂ system, with a strong hydrogen/dipole-dipole interaction bonding type. We also represented in Fig. S7(a) and (b) of the ESI[†] the NCI plot of the case where the water molecule is adsorbed by both Sv-2D-HfS₂@HO₂ and HfS_{2-x}O_x@HO₂ systems, the interactions are identified as weak by the NCI index criteria due to the low density in the region of adsorption. However, Fig. S7(a) of the ESI[†] shows a much thicker bluish isosurface between Hf and H atoms of the H₂O molecule, indicating increased interaction strength due to the hydrogen bond and some deficit of electron density in the S vacancy site.

The charge density difference ($\Delta\rho$) between the SO₂ molecule and the investigated surfaces was also quantified using the quantum theory of atoms in molecules.^{44,86} This quantity was calculated according to equation

$$\Delta\rho = \Delta\rho_{\text{SO}_2+\text{ML}} - \Delta\rho_{\text{ML}} - \Delta\rho_{\text{SO}_2}.$$

$\rho_{\text{SO}_2+\text{ML}}$, ρ_{ML} and ρ_{SO_2} are respectively, the total charge densities of the investigated monolayer with the adsorbed SO₂ molecule, the studied ML monolayer, and the SO₂ gas. The electron density difference plots are also gathered in Fig. 9(a) and (b). Herein, it is observed that the red and green isosurfaces indicate the gain and loss of electrons, respectively. The charge redistribution at the interface leads to strong electron accumulation between the SO₂ and the Sv-2D-HfS₂@SO₂ and HfS_{2-x}O_x@SO₂ systems.

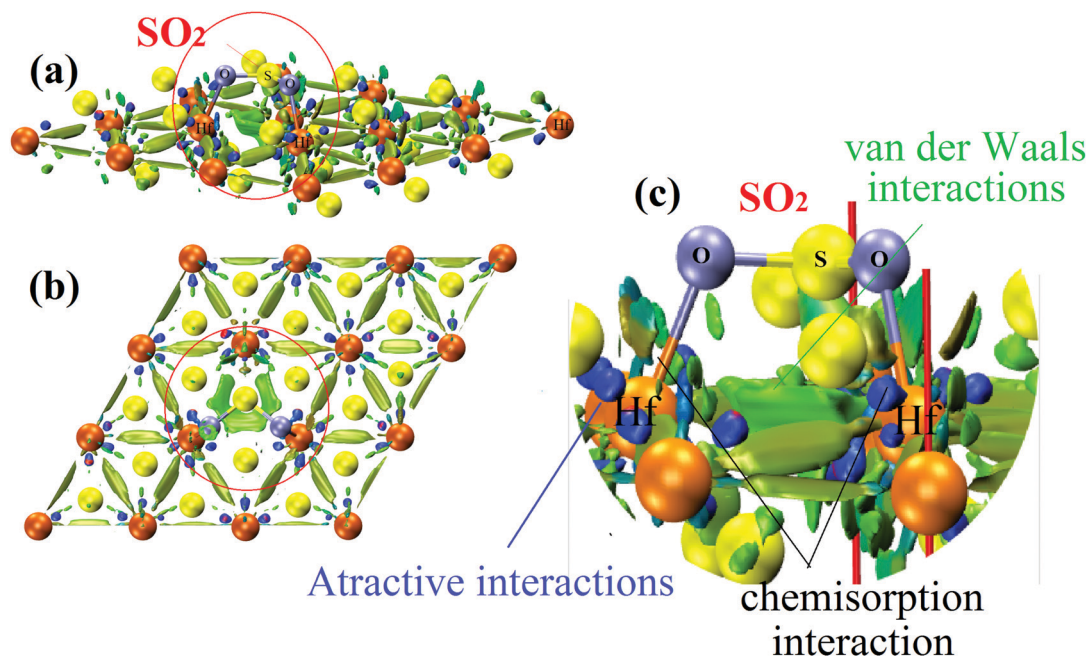


Fig. 7 (a) Side and (b) top views of NCI isosurfaces of the Sv-2D-HfS₂@SO₂ structure. Surfaces are colored in the $[-0.04, 0.04]$ a.u. range of $\text{sign}(\lambda_2)\rho(r)$ (isovalue $s = 0.23$ a.u.). Repulsive interactions are shown as red isosurfaces, van der Waals interactions as thin, delocalized green regions, and strong attractive interactions as localized blue lentils. The plot in (c) represents a capture of the circled region.

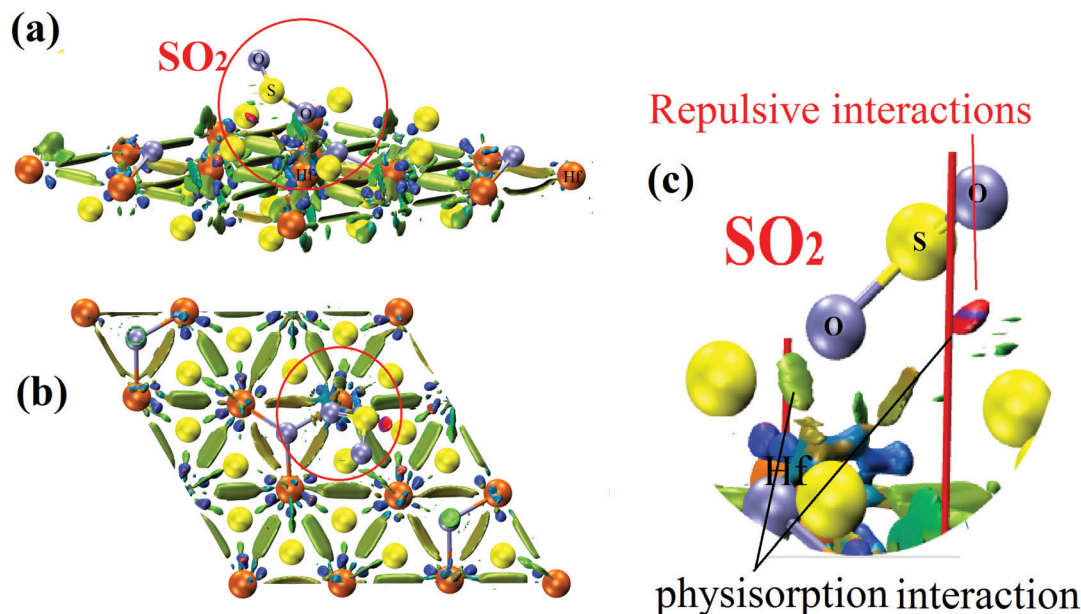


Fig. 8 (a) Side and (b) top views of NCI isosurfaces ($s(r) = 0.23$ a.u.) of the $\text{HfS}_{2-x}\text{O}_x@SO_2$ structures. The plot in (c) represents a capture of the circled region.

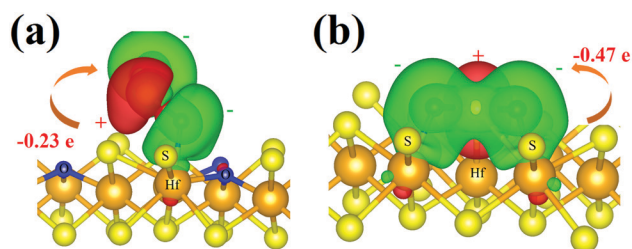


Fig. 9 The electron density difference plots of (a) $\text{HfS}_{2-x}\text{O}_x@SO_2$ (b) $S_v-2D-HfS_2@SO_2$ structures.

Thus, the trend is enhanced around the O–Hf bond formed in the S_v case. The calculation of charge transfer after the adsorption gives values of $Q_T = -0.47$ electrons and $Q_T = -0.23$ electrons for the $S_v-2D-HfS_2@SO_2$ and $\text{HfS}_{2-x}\text{O}_x@SO_2$ systems respectively. Here, the charge transfer (Q_T) between the gas molecules and the monolayer is defined by $Q_T = Q_b - Q_a$, where Q_b and Q_a represent the net carried charge of gas molecules before and after adsorption. Notice that electron donation occurs through the bonds Hf–O. It is seen that the amount of charge transfer between SO_2 and the $S_v-2D-HfS_2@SO_2$ surface is very comparable to a similar system with the HfSe_2 monolayer.⁷⁹ This study gives a value of $Q_T = -0.554$ electrons, whereas we have a charge transfer of the O atom to the surface of the $S_v-2D-HfS_2@SO_2$ system of $Q_T = -0.47$ electrons. The small difference is mainly due to the difference in electron negativity between the Se and S atoms.

4 Conclusions

We show in this study that SO_2 gas can be adsorbed onto the HfS_2 monolayer in two different ways. The first one requires a stable structure in the presence of water, and the second is by

removing one sulfur atom from its surface. To accomplish this task, we have employed a density functional theory procedure. Various adsorption sites and molecular orientations are involved in determining the most stable configuration. To investigate the effect of water on the surface state of the HfS_2 monolayer, we employed the strategy of exchanging a large number of basal sulfur atoms with oxygen atoms. We also show that the water treatment depends on the H_2S/H_2O pressure. The calculation of Gibbs energy at ambient temperature showed that the favored surface in the presence of water should contain 33% of oxygen atoms. By this, the adsorption energy with regard to water becomes four times more favorable than in the case of pure structure. The second way necessitates the use of a defect vacancy structure. This latter has significantly enhanced the adsorption of water. We calculated the values of adsorption energy of three cases: pure, defective, and stable in the presence of water. While the pure structure showed a very weak interaction with the SO_2 molecule, we noted that SO_2 uptake is lower. However, as the S vacancy structure offers a favored metallic active site, it makes the defective $2D-HfS_2$ as SO_2 gas sensor more suitable.

Furthermore, we have analyzed the effect of SO_2 adsorption on both the electronic and bonding properties of the three involved structures. As expected, the electronic properties of the pristine structure due to the weak affinity between the adsorbed molecule and its surface remain untouched. The band gap value in a stable structure in the presence of water becomes larger. This trend is due to the enhancement of p–d hybridization between the adsorbed molecule and the processed surface. In the case of the defective structure, we note that S/O–p orbitals originated from the SO_2 gas induces a hybridization with the 5d orbitals of Hf atoms near the S vacancy, creating new Hf–O bonds through adsorption processes. In fact, the p orbital from the

adsorbed gas replaces the defective one, opening the band gap of the isolated defective structure. Based on topological Bader and NCI bonding analysis, we confirm the physisorption and chemisorption (with structural changes on the absorbed species) of SO₂ on HfS₂ in presence of water and defected HfS₂, respectively.

Data availability

All relevant data is available from the corresponding author upon reasonable request.

Author contributions

A. Bouheddj, R. M. Boufatah and W. G. Kanhounon: investigation, original draft. T. Ouahrani: supervision, project administration, conceptualization, formal analysis, writing – review & editing. Validation S. Bedrane: conceptualization, writing – review & editing M. Badawi writing – review & editing, resources. validation Á. Morales-García: writing – review & editing, conceptualization, formal analysis, validation.

Conflicts of interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

The work is part of the PRFU project number B00L02-UN130120190004 registered at the University of Tlemcen. The work was also carried out at the University of Barcelona and has been supported by MCIN through grants RTI2018-09460-B-I00 and Juan de la Cierva (IJCI-2017-31979), and partly supported by the project PID2020-115293-RJ-I00 supported by MCIN/AEI/10.13039/501100011033. We would like to thank the PMMS (Pôle Messin de Modélisation et de Simulation) for providing us with the computational resources. T. O. is grateful to Prof. Alfonso Muñoz from Universidad de La Laguna for his help in the phonon dispersion calculations.

References

- 1 J. Clemens and C. Cuhls, Greenhouse gas emissions from mechanical and biological waste treatment of municipal waste, *Environ. Technol.*, 2003, **24**, 745–754, DOI: 10.1080/09593330309385611.
- 2 M. Nur, S. Sumariyah and A. Suseno, Removal of emission gas CO_x, NO_x and SO_x from automobile using non-thermal plasma, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, 2019, **509**, 012085, DOI: 10.1088/1757-899X/509/1/012085.
- 3 R.-J. Huang, Y. Zhang, C. Bozzetti, K.-F. Ho, J.-J. Cao, Y. Han, K. R. Daellenbach, J. G. Slowik, S. M. Platt and F. Canonaco, High secondary aerosol contribution to particulate pollution during haze events in China, *Nature*, 2014, **514**, 218–222, DOI: 10.1038/nature13774.
- 4 G. Sugiyanto and S. Malkhamah, Model Pemilihan Moda Antara Mobil Pribadi dan Bis TransJogja Akibat Penerapan Biaya Kemacetan, *J. Transplant.*, 2009, **9**, 97–106, DOI: 10.26593/jtrans.v9i2.349.
- 5 H. Chu, T. W. Chien and S. Y. Li, Simultaneous absorption of SO₂ and NO from flue gas with KMnO₄/NaOH solutions, *Sci. Total Environ.*, 2001, **275**, 127–135, DOI: 10.1016/S0048-9697(00)00860-3.
- 6 V. Ramanathan and Y. Feng, Air pollution, greenhouse gases and climate change: Global and regional perspectives, *Atmos. Environ.*, 2009, **43**, 37–50, DOI: 10.1016/j.atmosenv.2008.09.063.
- 7 A. Rabl and J. V. Spadaro, Public health impact of air pollution and implications for the energy system, *Annu. Rev. Energy*, 2000, **25**, 601–627, DOI: 10.1146/annurev.energy.25.1.601.
- 8 Z.-H. Xu, X. Xiao, Y. Jia, P. Fang, J.-H. Huang, H.-W. Wu, Z.-J. Tang and D.-Y. Chen, Simultaneous Removal of SO₂ and NO by O₃ Oxidation Combined with Wet Absorption, *ACS Omega*, 2020, **5**, 5844–5853, DOI: 10.1021/acsomega.9b04031.
- 9 E. P. Hessou, W. G. Kanhounon, D. Rocca, H. Monnier, C. Vallières, S. Lebègue and M. Badawi, Adsorption of NO, NO₂, CO, H₂O and CO₂ over isolated monovalent cations in faujasite zeolite: a periodic DFT investigation, *Theor. Chem. Acc.*, 2018, **137**, 1–12, DOI: 10.1007/s00214-018-2373-2.
- 10 A. A. Abdulrasheed, A. A. Jalil, S. Triwahyono, M. A. A. Zaini, Y. Gambo and M. Ibrahim, Surface modification of activated carbon for adsorption of SO₂ and NO_x: a review of existing and emerging technologies, *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 2018, **94**, 1067–1085, DOI: 10.1016/j.rser.2018.07.011.
- 11 H. T. Zhao, T. Wu, J. He, S. Kingman, K. Q. Shi, D. Shen and Y. Y. Zhang, Simultaneous removal of SO_x and NO_x in flue gas at power stations over a Cu/Na-13X zeolite catalyst, *Adv. Mater. Res.*, 2013, **650**, 125–129, DOI: 10.4028/www.scientific.net/amr.650.125.
- 12 A. Nasonova and K.-S. Kim, Effects of TiO₂ coating on zeolite particles for NO and SO₂ removal by dielectric barrier discharge process, *Catal. Today*, 2013, **211**, 90–95, DOI: 10.1016/j.cattod.2013.03.006.
- 13 J.-H. Park, J.-W. Ahn, K.-H. Kim and Y.-S. Son, Historic and futuristic review of electron beam technology for the treatment of SO₂ and NO_x in flue gas., *Chem. Eng. J.*, 2019, **355**, 351–366, DOI: 10.1016/j.cej.2018.08.103.
- 14 F. Rezaei, A. A. Rownaghi, S. Monjezi, R. P. Lively and C. W. Jones, SO_x/NO_x Removal from Flue Gas Streams by Solid Adsorbents: A Review of Current Challenges and Future Directions, *Energy Fuels*, 2015, **29**, 5467–5486, DOI: 10.1021/acs.energyfuels.5b01286.
- 15 C. D. D. Giulio, J. A. Pihl, J. E. Parks, M. D. Amiridis and T. J. Toops, Passive-ammonia selective catalytic reduction (SCR): Understanding NH₃ formation over close-coupled three way catalysts (TWC), *Catal. Today*, 2014, **231**, 33, DOI: 10.1016/j.cattod.2014.01.027.
- 16 C. Tang, H. Zhang and L. Dong, Ceria-based catalysts for low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃, *Catal. Sci. Technol.*, 2016, **6**, 1248–1264, DOI: 10.1039/C5CY01487E.

- 17 S. Bedrane, C. Descorme and D. Duprez, Investigation of the oxygen storage process on ceria-and ceria-zirconia-supported catalysts, *Catal. Today*, 2002, **75**, 401–405, DOI: 10.1016/S0920-5861(02)00089-5.
- 18 S. Bedrane, C. Descorme and D. Duprez, Oxygen storage and oxygen mobility on ceria and ceria-zirconia supported noble metals, *Surf. Sci. Catal.*, 2001, **138**, 125–134, DOI: 10.1016/S0167-2991(01)80022-7.
- 19 A. Umar and Y.-B. Hahn, *Metal oxides nanostructures and their applications*, American Scientific Publishers, 2010, vol. 3.
- 20 C. Wang, L. Yin, L. Zhang, D. Xiang and R. Gao, Metal Oxide Gas Sensors: Sensitivity and Influencing Factors, *Sensors*, 2010, **10**(3), 2088–2106, DOI: 10.3390/s100302088.
- 21 S. Laribi, L. Dubois, G. De Weireld and D. Thomas, Simultaneous Absorption of SO₂ and CO₂ from Conventional and Partial Oxy-fuel Cement Plant Flue Gases, *Chem. Eng. Trans.*, 2018, **69**, 121–126, DOI: 10.3303/CET1869021.
- 22 I. Liemans, B. Alban, J. P. Tranier and D. Thomas, SO_x and NO_x absorption based removal into acidic conditions for the flue gas treatment in oxy-fuel combustion, *Energy Procedia*, 2011, **4**, 2847–2854, DOI: 10.1016/j.egypro.2011.02.190.
- 23 D. Lopez, R. Buitrago, A. Sepulveda-Escribano, F. Rodriguez-Reinoso and F. Mondragon, Low temperature catalytic adsorption of SO₂ on activated carbon, *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 15335–15340, DOI: 10.1021/jp802809c.
- 24 A. A. Lizzio and J. A. DeBarr, Effect of surface area and chemisorbed oxygen on the SO₂ adsorption capacity of activated char, *Fuel*, 1996, **75**, 1515–1522, DOI: 10.1016/0016-2361(96)00127-5.
- 25 A. A. Lizzio and J. A. DeBarr, Mechanism of SO₂ removal by carbon, *Energy Fuels*, 1997, **11**, 284–291, DOI: 10.1016/0016-2361(96)00127-5.
- 26 A. Srinivasan and M. W. Grutzeck, The adsorption of SO₂ by zeolites synthesized from fly ash, *Environ. Sci. Technol.*, 1999, **33**, 1464–1469, DOI: 10.1021/es9802091.
- 27 A. M. Shor and A. I. Rubaylo, IR spectroscopic study of SO₂ adsorption on modified Y zeolites, *J. Mol. Struct.*, 1997, **410–411**, 133, DOI: 10.1016/S0022-2860(96)09746-3.
- 28 I. C. Marcu and I. Sclulescu, Study of sulfur dioxide adsorption on Y zeolite, *J. Serb. Chem.*, 2004, **69**, 563–569, DOI: 10.2298/JSC0407563M.
- 29 H. Zhang, W. Cen, J. Liu, J. Guo, H. Yin and P. Ning, Adsorption and oxidation of SO₂ by graphene oxides: A van der Waals density functional theory study, *Appl. Surf. Sci.*, 2015, **324**, 61–67, DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.10.087.
- 30 T. Ouyang, Z. Qian, X. Hao, R. Ahuja and X. Liu, Effect of defects on adsorption characteristics of AlN monolayer towards SO₂ and NO₂: *Ab initio* exposure, *Appl. Surf. Sci.*, 2018, **462**, 615–622, DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.08.073.
- 31 A. B. Regina, J. Paulo, T. Zaragoza and P. G. David, Biomimetic Reactivity of Oxygen-Derived Manganese and Iron Porphyrinoid Complexes, *Chem. Rev.*, 2017, **117**(21), 13320–13352, DOI: 10.1021/acs.chemrev.7b00180.
- 32 R. Larciprete, S. Ulstrup, P. Lacovig, M. Dalmiglio, M. Bianchi, F. Mazzola, L. Hornekaer, F. Orlando, A. Baraldi, P. Hofmann and S. Lizzit, Oxygen Switching of the Epitaxial Graphene-Metal Interaction, *ACS Nano*, 2012, **6**, 9551–9558, DOI: 10.1021/nn302729j.
- 33 P. E. Fanning and M. A. Vannice, A DRIFTS study of the formation of surface groups on carbon by oxidation, *Carbon*, 1993, **31**, 721–730, DOI: 10.1016/0008-6223(93)90009-Y.
- 34 P. E. Fanning and M. A. Vannice, A DRIFTS study of Cu-ZSM-5 prior to and during its use for N₂O decomposition, *J. Catal.*, 2002, **207**, 166–182, DOI: 10.1006/jcat.2002.3518.
- 35 Y. Xiao, Q. Liu, Z. Liu, Z. Huang, Y. Guo and J. Yang, Roles of lattice oxygen in V₂O₅ and activated coke in SO₂ removal over coke-supported V₂O₅ catalysts, *Appl. Catal., B*, 2008, **82**, 114–119, DOI: 10.1016/j.apcatb.2008.01.004.
- 36 G. Li, P. Xiao, P. Webley, J. Zhang, R. Singh and M. Marshall, Capture of CO₂ from high humidity flue gas by vacuum swing adsorption with zeolite 13X, *Adsorption*, 2008, **14**, 415–422, DOI: 10.1007/s10450-007-9100-y.
- 37 Q. Al-Naddaf, S. Lawson, A. A. Rownaghi and F. Rezaei, Analysis of dynamic CO₂ capture over 13X zeolite monoliths in the presence of SO_x, NO_x and humidity, *AIChE J.*, 2020, **66**, e16297, DOI: 10.22541/au.158515657.77986013.
- 38 J. T. Robinson, F. K. Perkins, E. S. Snow, Z. Wei and P. E. Sheehan, Reduced graphene oxide molecular sensors, *Nano Lett.*, 2008, **8**, 3137–3140, DOI: 10.1021/nl8013007.
- 39 H. Li, M. Huang and G. Cao, Markedly different adsorption behaviors of gas molecules on defective monolayer MoS₂: A first-principles study, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, **18**, 15110–15117, DOI: 10.1039/C6CP01362G.
- 40 R. Zhao, T. Wang, M. Zhao, C. Xia, X. Zhao, Y. An and X. Dai, A theoretical simulation of small-molecules sensing on an S-vacancy SnS₂ monolayer, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, **19**, 10470–10480, DOI: 10.1039/C7CP00336F.
- 41 J. Hong, Z. Hu, M. Probert, K. Li, D. Lv, X. Yang, G. Lion, N. Mao, Q. Feng, L. Xie, J. Zhang, D. Wu, Z. Zhang, C. Jin, W. Ji, X. Zhang, J. Yuan and Z. Zhang, Exploring atomic defects in molybdenum disulphide monolayers, *Nat. Commun.*, 2015, **6**, 1–8, DOI: 10.1038/ncomms7293.
- 42 N. Yu, L. Wang, M. Li, X. Sun, T. Hou and Y. Li, Molybdenum disulfide as a highly efficient adsorbent for non-polar gases, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 11700–11704, DOI: 10.1039/C5CP00161G.
- 43 I. Mochida, Y. Korai, M. Shirahama, S. Kawano, T. Hada, Y. Seo, M. Yoshikawa and A. Yasutake, Removal of SO_x and NO_x over activated carbon fibers, *Carbon*, 2000, **38**, 227–239, DOI: 10.1016/S0008-6223(99)00179-7.
- 44 R. F. W. Bader, *Atoms in molecules: A quantum theory*, Clarendon Press, Oxford, UK, 1990, p. 438.
- 45 A. Otero-De-La-Roza and E. R. Johnson, A benchmark for non-covalent interactions in solids, *J. Chem. Phys.*, 2012, **137**, 054103, DOI: 10.1063/1.4738961.
- 46 H. Z. Guedda, T. Ouahrani, A. Morales-García, R. Franco, M. A. Salvadó, P. Perterra and J. M. Recio, Computer simulations of 3C-SiC under hydrostatic and non-hydrostatic stresses, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, **18**, 8132–8139, DOI: 10.1039/C6CP00081A.
- 47 G. Kresse and J. Furthmüller, Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a

- plane-wave basis set, *Comput. Mater. Sci.*, 1996, **6**, 15–50, DOI: 10.1016/0927-0256(96)00008-0.
- 48 G. Kresse and J. Hafner, Ab initio molecular dynamics for liquid metals, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1993, **47**, 558–561, DOI: 10.1103/PhysRevB.47.558.
 - 49 G. Kresse and D. Joubert, From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1999, **59**, 1758–1775, DOI: 10.1103/PhysRevB.59.1758.
 - 50 J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77**, 3865–3868, DOI: 10.1103/physrevlett.77.3865.
 - 51 S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich and H. Krieg, A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu, *J. Chem. Phys.*, 2010, **132**, 154104, DOI: 10.1063/1.3382344.
 - 52 S. Grimme, S. Ehrlich and L. Goerigk, Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory, *J. Comput. Chem.*, 2011, **32**, 1456–1465, DOI: 10.1002/jcc.21759.
 - 53 H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations, *Phys. Rev. B: Solid State*, 1976, **13**, 5188–5192, DOI: 10.1103/PhysRevB.13.5188.
 - 54 J. Heyd, G. E. Scuseria and M. Ernzerhof, Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential, *J. Chem. Phys.*, 2003, **118**, 8207–8215, DOI: 10.1063/1.1564060.
 - 55 Á. Morales-García, R. Valero and F. Illas, An empirical, yet practical way to predict the band gap in solids by using density functional band structure calculations, *J. Phys. Chem. C*, 2017, **121**, 18862–18866, DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b07421.
 - 56 X. Ma, X. Wu, H. Wang and Y. Wang, A Janus MoSSe monolayer: a potential wide solar-spectrum water-splitting photocatalyst with a low carrier recombination rate, *J. Mater. Chem. A*, 2018, **6**, 2295–2301, DOI: 10.1039/C7TA10015A.
 - 57 A. Togo and I. Tanaka, First principles phonon calculations in materials science, *Scr. Mater.*, 2015, **108**, 1–5, DOI: 10.1016/j.scriptamat.2015.07.021.
 - 58 X. Gonze and C. Lee, Dynamical matrices, Born effective charges, dielectric permittivity tensors, and interatomic force constants from density-functional perturbation theory, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1997, **55**, 10355, DOI: 10.1103/PhysRevB.55.10355.
 - 59 G. J. Martyna, M. L. Klein and M. Tuckerman, Nose-Hoover chains: The canonical ensemble via continuous dynamics, *J. Chem. Phys.*, 1992, **97**, 2635–2643, DOI: 10.1063/1.463940.
 - 60 S. Nose, A Molecular Dynamics Method for Simulations in the Canonical, Ensemble, *Mol. Phys.*, 1984, **52**, 255–268, DOI: 10.1080/00268978400101201.
 - 61 S. Nose, A Unified Formulation of the Constant Temperature Molecular Dynamics Methods, *J. Chem. Phys.*, 1984, **81**, 511–519, DOI: 10.1063/1.447334.
 - 62 B. Wang, X. Luo, J. Chang, X. Chen, H. Yuan and H. Chen, Efficient charge separation and visible-light response in bilayer HfS₂-based van der Waals heterostructures, *RSC Adv.*, 2018, **8**, 18889–18895, DOI: 10.1039/c8ra03047b.
 - 63 D. Singh, S. K. Gupta, Y. Sonvane, A. Kumar and R. Ahuja, 2D-HfS₂ as an efficient photocatalyst for water splitting, *Catal. Sci. Technol.*, 2016, **6**, 6605–6614, DOI: 10.1039/c6cy01172a.
 - 64 J. Peng, S. Najmaei, M. Dubey and P. W. Chung, Dominant ZA phonons and thermal carriers in HfS₂, *J. Appl. Phys.*, 2019, **126**, 164302, DOI: 10.1063/1.5110515.
 - 65 Q. Zhao, Y. Guo, K. Si, Z. Ren, J. Bai and X. Xu, Elastic, electronic, and dielectric properties of bulk and monolayer ZrS₂, ZrSe₂, HfS₂, HfSe₂ from van der Waals density-functional theory, *Phys. Status Solidi B*, 2017, **254**, 1700033, DOI: 10.1002/pssb.201700033.
 - 66 M. Born and H. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Clarendon, Oxford, 1954.
 - 67 F. Mouhat and F. X. Coudert, Necessary and sufficient elastic stability conditions in various crystal systems, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2014, **90**, 224104, DOI: 10.1103/PhysRevB.90.224104.
 - 68 X. Yang, D. Singh, Z. Xu, Z. Wang and R. Ahuja, An emerging Janus MoSeTe material for potential applications in optoelectronic devices, *J. Mater. Chem. C*, 2019, **7**, 12312–12320, DOI: 10.1039/c9tc03936h.
 - 69 G. Levita, P. Restuccia and M. C. Righi, Graphene and MoS₂ interacting with water: A comparison by ab initio calculations, *Carbon*, 2016, **107**, 878–884, DOI: 10.1016/j.carbon.2016.06.072.
 - 70 Q. Li, L. Shi, R. Wu, C. Lin, X. Bai, Y. Ouyang, B. A. K. P. Baraiya and J. Wang, Unveiling chemical reactivity and oxidation of 1T-phased group VI disulfides, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2019, **21**, 17010–17017, DOI: 10.1039/C9CP02985K.
 - 71 M. Badawi, S. Cristol, J. F. Paul and E. Payen, DFT study of furan adsorption over stable molybdenum sulfide catalyst under HDO conditions, *C. R. Chim.*, 2009, **12**, 754–761, DOI: 10.1016/j.crci.2008.10.023.
 - 72 M. Badawi, J. F. Paul, S. Cristol, E. Payen, Y. Romero, F. Richard, S. Brunet, D. Lambert, X. Portier, A. Popov, E. Kondratieva, J. M. Goupil, J. El Fallah, J. P. Gilson, L. Mariey, A. Travert and F. Maugée, Effect of water on the stability of Mo and CoMo hydrodeoxygenation catalysts: A combined experimental and DFT study, *J. Catal.*, 2011, **282**, 155–164, DOI: 10.1016/j.jcat.2011.06.006.
 - 73 J. W. Hounfodji, W. G. Kanhounon, G. Kpotin, G. S. Atohou, J. Lainé, Y. Foucaud and M. Badawi, Molecular insights on the adsorption of some pharmaceutical residues from wastewater on kaolinite surfaces, *Chem. Eng. Sci.*, 2021, **407**, 127176, DOI: 10.1016/j.ces.2020.127176.
 - 74 D. Loffreda, Theoretical insight of adsorption thermodynamics of multifunctional molecules on metal surfaces, *Surf. Sci.*, 2006, **600**, 2103–2112, DOI: 10.1016/j.susc.2006.02.045.
 - 75 P. W. Atkins, *Physical Chemistry*, Oxford University Press, London, 5th edn, 1990.
 - 76 F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, John Wiley and Sons Ltd, 2nd edn, 2007, p. 433.
 - 77 D. Chen, X. Zhang, J. Tang, Y. Li, Z. Cui and Q. Zhou, Using single-layer HfS₂ as prospective sensing device toward

- typical partial discharge gas in SF₆-based gas-insulated switchgear, *IEEE Trans. Electron Devices*, 2018, **66**, 689–695, DOI: 10.1109/TED.2018.2882236.
- 78 A. Abbasi and J. J. Sardroodi, Adsorption of O₃, SO₂ and SO₃ gas molecules on MoS₂ monolayers: a computational investigation, *Appl. Surf. Sci.*, 2019, **469**, 781–791, DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.11.039.
- 79 G. Yang, P. Yan, C. Zhu, Y. Gu, N. Lu, J. Xue, X. Zhang, R. Sun and X. Fang, Selenium Vacancy-Enhanced Gas Adsorption of Monolayer Hafnium Diselenide (HfSe₂) from a Theoretical Perspective, *Adv. Theory Simul.*, 2019, **2**, 1900052, DOI: 10.1002/adts.201900052.
- 80 Á. Morales-García, A. Fernández-Fernández, F. Vines and F. Illas, CO₂ abatement using two-dimensional MXene carbides, *J. Mater. Chem. A*, 2018, **6**, 3381–3385, DOI: 10.1039/C7TA11379J.
- 81 J. Kang, H. Sahin and F. M. Peeters, Mechanical properties of monolayer sulphides: a comparative study between MoS₂, HfS₂ and TiS₃, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 27742–27749, DOI: 10.1039/C5CP04576B.
- 82 H. Jiang, Structural and electronic properties of ZrX₂ and HfX₂ (X= S and Se) from first principles calculations, *J. Chem. Phys.*, 2011, **134**, 204705, DOI: 10.1063/1.3594205.
- 83 D. Singh and R. Ahuja, Enhanced opto-electronic and thermoelectric properties by intrinsic structural defects in monolayer HfS₂, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2019, **2**, 6891–6903, DOI: 10.1021/acsaem.9b01402.
- 84 R. A. Boto, J. P. Piquemal and J. Contreras-García, Revealing strong interactions with the reduced density gradient: a benchmark for covalent, ionic and charge-shift bonds, *Theor. Chem. Acc.*, 2017, **136**, 139, DOI: 10.1007/s00214-017-2169-9.
- 85 S. Belarouci, T. Ouahrani, N. Benabdallah, A. Morales-García and I. Belabbas, Two-dimensional silicon carbide structure under uniaxial strains, electronic and bonding analysis, *Comput. Mater. Sci.*, 2018, **151**, 288–295, DOI: 10.1016/j.commatsci.2018.05.020.
- 86 T. Ouahrani, I. Merad-Boudia, H. Baltache, R. Khenata and Z. Bentalha, Effect of pressure on the global and local properties of cubic perovskite crystals, *Phys. Scr.*, 2011, **84**, 025704, DOI: 10.1088/0031-8949/84/02/025704.

Résumé

Le sujet de cette thèse porte sur l'étude et l'analyse de l'interaction du gaz nocif SO_2 avec la surface du composé bidimensionnel du HfS_2 . Pour ce faire, nous avons effectué une étude ab-initio basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

En particulier, nous décrivons l'effet des lacunes et de l'eau sur une telle interaction. Les résultats montrent que le premier scénario favorise la physisorption du SO_2 , tandis que le second favorise sa chimisorption avec des changements structuraux sur la surface absorbante. Toutefois, les deux surfaces traitées sont exothermiques à l'adsorber les molécules de SO_2 , cependant, le type d'adsorption est différent. La réaction de la structure stable en présence d'eau avec les oxydes de soufre est une interaction de physisorption qui améliore la valeur de la bande interdite de la monocouche isolée. Cependant, pour la structure défectueuse, nous avons un type d'interaction de chimisorption, où l'adsorption des molécules de SO_2 élargit les valeurs de la bande interdite. Pour comprendre ce comportement et visualiser les propriétés de la liaison chimique, nous avons utilisé les calculs de charge de Bader et l'indice des interactions non covalentes (NCI). Bien que l'eau améliore le transfert de charge entre la monocouche et le gaz adsorbé, les résultats montrent cependant que la structure défectueuse est un capteur de gaz plus favorable en raison du bord métallique du site actif.

Mots-clés : Composé bidimensionnel HfS_2 , adsorption, physisorption, chimisorption, SO_2 , ab-initio.

Abstract

The subject of this thesis concerns the study and analysis of the interaction of the harmful gas SO_2 with the surface of the two-dimensional compound HfS_2 . To do this, we performed an ab-initio study based on density functional theory (DFT).

In particular, we described the effect of vacancies and water on such interactions. The results show that the first scenario favors the physisorption of SO_2 , while the second favors its chemisorption with structural changes on the absorbing surface. However, both treated surfaces are exothermic in adsorbing SO_2 molecules; the type of adsorption is different. The reaction of the stable structure in the presence of water with the sulfur oxides is a physisorption interaction that improves the value of the band gap of the isolated monolayer. However, for the defective structure, we have a chemisorption type of interaction, where the adsorption of SO_2 molecules widens the bandgap values. To understand this behavior and visualize the properties of the chemical bond, we used Bader's charge calculations and the Non-Covalent Interaction Index (NCI). Although water enhances the charge transfer between the monolayer and the adsorbed gas, the results show that the defective structure is a more favorable gas sensor due to the metallic edge of the active site.

Keywords : Two-dimensional compound HfS_2 , adsorption, physisorption, chemisorption, SO_2 , ab-initio.

الملخص

ينص موضوع هذه الأطروحة على دراسة تفاعل ثنائي الأبعاد 2D- HfS_2 مع ثاني أكسيد الكبريت، الذي يعتبر غاز ضار، له آثار على تغير المناخ. للقيام بذلك، أجرينا دراسة ab-initio بناءً على نظرية الكثافة الوظيفية (DFT). على وجه الخصوص، قمنا بوصف تأثير شواغر الماء والكبريت على مثل هذا التفاعل. أظهرت النتائج أن السيناريو الأول يشجع على الامتصاص الفيزيائي لثاني أكسيد الكبريت، في حين أن الأخير يعزز امتصاصه الكيميائي مع تغييرات هيكلية على سطح الامتصاص ومع ذلك، فإن كلا السطحين المعالجين طاردان للحرارة في امتصاص جزيئات SO_2 ، لكن نوع الامتزاز مختلف. تفاعل الهيكل المستقر في وجود الماء مع أكسيد الكبريت هو تفاعل الامتصاص الفيزيائي مما يحسن قيمة فجوة النطاق للطبقة الأحادية المعزولة، أما بالنسبة للهيكل المعيب، لدينا نوع تفاعل الامتصاص الكيميائي، حيث يؤدي امتصاص جزيئات ثاني أكسيد الكبريت إلى توسيع فجوة النطاق. لفهم هذا السلوك وتصور خصائص الرابطة الكيميائية، استخدمنا حسابات شحنة Bader ومؤشر التفاعل غير التساهمي (NCI). على الرغم من أن الماء يعزز نقل الشحنة بين الطبقة الأحادية والغاز الممتص، إلا أن النتائج تظهر أن الهيكل المعيب هو مستشعر غاز أكثر ملاءمة بسبب الحافة المعدنية للموقع النشط.

الكلمات المفتاحية : مركب ثنائي الأبعاد HfS_2 ، الامتزاز، امتصاص فيزيائي، امتصاص كيميائي، ثاني أكسيد الكبريت SO_2 ، ab-initio.