

# Calculs Théoriques pour l'Évaluation des TMDC comme Photosensibilisateurs

Étudiante : NEDIYA ONU Lyse Lorraine

Encadrant : Dr ETINDELE Anne Justine

Cadre : Projet de recherche de Master en physique du solide

Objectifs du Projet

Évaluation théorique des propriétés photosensibilisatrices des dichalcogénures de métaux de transition (TMDC) par approches computationnelles avancées.

Ce travail de recherche de Master en physique du solide présente une approche computationnelle complète pour évaluer le potentiel des dichalcogénures de métaux de transition (TMDC) notamment le MoSe<sub>2</sub> et le WSe<sub>2</sub> comme photosensibilisateurs. L'étude combine des méthodes théoriques avancées utilisant Gaussian 09 et Quantum ESPRESSO pour caractériser précisément les propriétés électroniques et optiques de ces matériaux bidimensionnels prometteurs.

## Méthodologie Computationnelle

### Structure Électronique Fondamentale

Détermination précise de la structure électronique des TMDC dans leur état fondamental par calculs DFT. Optimisation géométrique complète des paramètres de maille et positions atomiques.

- Calculs self-consistants SCF
- Critères de convergence énergétique  $\leq 10^{-6}$  eV
- Grilles k-points adaptées aux systèmes 2D

### Extraction des Bandes Électroniques

Analyse détaillée des structures de bandes pour caractériser les propriétés semiconductrices des TMDC. Calculs le long des directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin.

- Diagrammes de bandes  $\Gamma$ -M-K- $\Gamma$
- Densité d'états électroniques (DOS)
- Caractère orbital des bandes

### Fonctionnelles Hybrides HSE06

Utilisation de la fonctionnelle hybride HSE06 pour une description précise du gap électronique et des propriétés optiques. Correction des limitations de la DFT standard.

- 25% d'échange exact à courte portée
- Paramètre de criblage  $\omega = 0.11$  bohr<sup>-1</sup>
- Correction du gap semiconducteur

## Correction Spin-Orbite

L'inclusion des effets de couplage spin-orbite est cruciale pour les TMDC contenant des métaux de transition lourds (Mo, W). Cette correction permet de capturer le dédoublement des bandes de valence et modifie significativement la structure électronique près du point K, affectant directement les propriétés optiques et la nature des excitons dans ces matériaux bidimensionnels.



### Calculs DFT Standard

Structure électronique de base sans correction relativiste



### Ajout HSE06

Correction du gap électronique par fonctionnelle hybride



### Correction SOC

Inclusion des effets spin-orbite pour métaux lourds

# Calculs TD-DFT des États Excités

La théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT) permet d'accéder aux propriétés optiques des TMDC en calculant les états excités électroniques. Cette approche est essentielle pour évaluer leur potentiel comme photosensibilisateurs, car elle fournit les énergies d'excitation, forces d'oscillateur, et caractère des transitions optiques.

Les calculs TD-DFT incluront l'analyse des excitons liés, particulièrement importants dans les systèmes bidimensionnels où les interactions coulombiennes sont renforcées par le confinement quantique. La détermination des énergies de liaison excitoniques permettra d'évaluer l'efficacité de séparation des paires électron-trou sous illumination.

## Outils Computationnels

### Gaussian 09

Suite logicielle de référence pour les calculs de chimie quantique. Optimisée pour les calculs TD-DFT sur systèmes moléculaires et clusters de TMDC. Interface utilisateur avancée pour l'analyse des orbitales moléculaires et propriétés optiques.

### Quantum ESPRESSO

Package open-source spécialisé dans les calculs DFT sur systèmes périodiques. Particulièrement adapté pour les calculs de structures de bandes des TMDC 2D avec correction spin-orbite. Excellent pour les calculs de phonons et propriétés de transport.

**Note méthodologique :** La combinaison de Gaussian 09 pour les propriétés moléculaires locales et Quantum ESPRESSO pour les propriétés cristallines périodiques offre une approche complémentaire optimale pour caractériser complètement les TMDC comme photosensibilisateurs.



## Références Bibliographiques

1. Xiao, D., et al. (2014). "Coupled spin and valley physics in monolayers of MoS<sub>2</sub> and other Group-VI dichalcogenides." *Nature*, 513, 495–498. doi:10.1038/nature13732.
2. Mak, K. F., et al. (2010). "Atomically thin MoS<sub>2</sub>: A new direct-gap semiconductor." *Physical Review Letters*, 105(13), 136805. doi:10.1103/PhysRevLett.105.136805.
3. Sobhani, H., et al. (2014). "Optical properties of monolayer and bilayer MoS<sub>2</sub>." *Journal of Applied Physics*, 116(23), 233701. doi:10.1063/1.4902711.
4. Bruna, M., et al. (2012). "Tunable optical transitions in