



HABILITATION A DIRIGER DES RECHERCHES

Date de la soutenance : **14 juin 2018**

Nom de famille et prénom de l'auteur : **Tangui LE BAHERS**

Titre de la thèse : « *Le point de vue du chimiste théoricien sur les phénomènes photo-induits* »



Résumé

J'ai développé deux axes de recherche depuis mon arrivée au laboratoire de chimie de l'ENS Lyon en 2012. Le premier porte sur la photocatalyse et le second sur la spectroscopie. Je fais partie de l'équipe de chimie théorique et tous mes travaux impliquent la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et sa version dépendante du temps (TD-DFT).

I. Photocatalyse

Je travaille sur des catalyseurs hétérogènes pour la photodissociation de l'eau. Une grande partie de mes travaux est faite en collaboration avec Pr. Kazuhiro Takanabe (KAUST, Arabie Saoudite), collaboration soutenue par le contrat « KAUST, Water Splitting ». Les photocatalyseurs que j'étudie sont faits d'un semiconducteur, ayant pour rôle d'absorber la lumière et de générer des électrons et des trous, dont la surface est couverte de co-catalyseurs, permettant la réalisation des deux réactions redox associées à la dissociation de l'eau (notées HER et OER).

I.1. Le semiconducteur

Ma première étude sur le sujet a été la détermination du cahier des charges des propriétés indispensables à un semiconducteur pour être utilisé en photodissociation de l'eau. Ces propriétés incluent entre autres le bandgap, la constante diélectrique et les masses effectives. En collaboration avec Michel Rérat (Université de Pau), nous avons montré que la DFT permettait de calculer ces propriétés avec une excellente fiabilité ce qui ouvre la voie à une optimisation in silico des semiconducteurs. Cette méthodologie a été appliquée, avec succès, à une très grande variété de semiconducteurs : BiCuOS, C₃N₄, SrTaO₂N, CuGaS₂, PbX₃CH₃NH₃ (X=Cl, Br, I), FeTi₂O₅. Ces travaux, majoritairement couplant théorie et expérience, ont montré que la chimie quantique permettait de compléter les caractérisations expérimentales et d'interpréter certains résultats expérimentaux comme par exemple la dissociation de l'exciton dans C₃N₄. Nous avons même utilisé cette approche pour développer de manière totalement théorique de nouveaux semiconducteurs de la famille Bi_{1-x}RE_xCuOS (RE=La,Gd,Y,Lu) pour des applications en photodissociation de l'eau. Ainsi, il est apparu qu'une solution solide de BiCuOS et LaCuOS était stable thermodynamiquement et qu'à hauteur de 50% de mélange, le gap de ce matériau était adapté pour la photodissociation de l'eau.

I.2. Le co-catalyseur

En collaboration avec Pr. Takanabe, nous avons réalisé une étude d'activité électrocatalytique et photo-électrocatalytique de l'oxyde de cobalt CoO_x vis-à-vis de la réaction d'oxydation de l'eau (appelée OER). La simulation a fait intervenir l'approche dite de Nørskov. Cette approche estime le surpotentiel associé à la réaction OER par le calcul des intermédiaires réactionnels dans le cycle catalytique. Bien que facile à mettre en œuvre, l'approche de Nørskov néglige complètement les influences du potentiel électrochimique et de l'énergie des états de transitions dans la simulation du surpotentiel. Pour cette raison, nous débutons une collaboration interne au laboratoire avec Stephan Steinmann et Carine Michel, experts en électrochimie théorique et catalyse, afin de simuler le mécanisme complet d'oxydation de l'eau sur des surfaces d'oxydes en prenant en compte le potentiel électrochimique et le calcul des états de transition.

I.3. Approche multi-échelles

Depuis un an, je développe une approche multi-échelles afin de modéliser l'ensemble du processus de photodissociation de l'eau à l'échelle d'une particule de catalyseur. L'idée est de simuler le flux d'électrons et de trous dans le semiconducteur par une approche aux éléments finis qui combinerait les équations de Maxwell pour l'absorption de la lumière et les équations semi-classiques des semiconducteurs pour la diffusion des charges. Un modèle micro-cinétique permettrait ensuite de déterminer le taux de production de H_2 et O_2 à la surface du co-catalyseur. Pour pouvoir poser et résoudre les équations de ces modèles, un certain nombre de propriétés du système doit être connu (spectre d'absorption, constante diélectrique, mécanisme réactionnel). Ces propriétés seront calculées au niveau quantique par les approches que j'ai développées.

II. Spectroscopie

II.1 Photothérapie dynamique

En collaboration avec l'équipe de Chantal Andraud et plus particulièrement avec Cyrille Monnereau au sein du laboratoire, j'étudie la production d'oxygène singulet par des molécules capables de réaliser des absorptions à deux photons dans l'infra-rouge pour les utiliser ensuite comme thérapie contre le cancer. Au delà de la reproduction des spectres d'absorption et de fluorescence expérimentaux, je cherche à comprendre quels sont les paramètres structuraux de ces molécules qui permettent un croisement inter-système singulet-triplet efficace, indispensable pour la production d'oxygène singulet. J'ai ainsi montré que la flexibilité de ces molécules à l'état fondamental, à cause de la rotation presque sans barrière autour de la liaison triple, était responsable de la perte de centre d'inversion observée sur les règles de sélection d'absorption à un et deux photons.

II.2 Photochromisme des sodalites

J'ai débuté l'étude du photochromisme de minéraux naturels de la famille des sodalites de formule $\text{Na}_4\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2$. Bien que le photochromisme de ces minéraux soit connu des géologues depuis plus de 50 ans, aucune étude théorique n'avait été menée pour en comprendre le mécanisme. Dans un article publié récemment, j'ai montré que ce phénomène pouvait très bien se modéliser avec les outils du chimiste théoricien ouvrant la voie à une étude approfondie mais aussi une optimisation théorique de ces minéraux pour des applications en haute-technologie. Je mets actuellement en place une collaboration avec le groupe de Pr. Mika Lastusaari (Univ. Turku, Finlande) sur ce sujet.