
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



Université Mouloud MAMMERRI de Tizi-Ouzou
Faculté des Sciences
Département de Physique



LABORATOIRE DE PHYSIQUE ET CHIMIE QUANTIQUE

MÉMOIRE DE MASTER

FILIÈRE : Physique

OPTION : Nanophysique

Présenté par :

AMROUS Mohand-Tahar

Effet de la lacune d'oxygène sur l'adsorption de l'agrégat
Pt-Li sur la surface (110) du rutile TiO_2

Soutenu le 02/10/2021, devant le jury composé de :

BOUZAR	Hamid	Professeur	UMMTO	Président
SAAD	Farida	Maître de Conférences	UMMTO	Encadreur
MEGCHICHE	El-Houcine	Professeur	UMMTO	Examineur

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Physique et Chimie Quantique (LPCQ) de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.

Je veux en premier adresser un grand merci, un respect profond et sincère à ma promotrice madame Farida SAAD, qui à initié et supervisé se travail de recherche, durant lequel j'ai acquis un savoir et des connaissances précieuses.

Un Merci pour le département de physique et la direction du laboratoire LPCQ pour avoir mis à notre disposition les moyens et les conditions nécessaires pour la réalisation du travail.

J'exprime tous mes remerciements et mon profond respect aux membres de jury pour m'avoir fait l'honneur de présider la soutenance et de juger mon travail.

Je remercie mes camarades et ami(e)s pour les bons moments que nous avons partagé ensemble durant ces années d'étude.

Finalement, j'adresse un très grand merci à ma famille, mes parents, pour qui je dédie ce travail.

Table des matières

Remerciements	ii
Table des Matières	ii
Liste des Figures	iv
Liste des Tableaux	v
Introduction	vi
1 Approche théorique et méthodologie :	3
1.1 Fondement théorique	3
1.1.1 Équation de schrödinger	3
1.1.2 Approximation de Born-Oppenheimer	4
1.1.3 Approximations de Hartree et de Hartree-Fock	4
1.2 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité	5
1.2.1 Théoremes de Hohenberg-Kohn	5
1.2.2 Les équations de Kohn-Sham	5
1.3 Implémentation de la DFT	7
1.3.1 Énergie d'échange et corrélations	7
1.3.2 DFT+U : terme d'Hubbard U	7
1.3.3 Pseudopotentiels	7
1.4 Outils et détails numériques	8
2 Étude du Massif Rutile TiO_2	10
2.1 Étude préliminaire	10
2.1.1 Notions de cristallographie	10
2.1.2 Détermination des paramètres de maille du rutile TiO_2	11
2.2 Propriétés électroniques	12
2.2.1 Structure de Bandes d'énergie	12
3 Étude de l'adsorption de l'agrégat $Pt - Li$ sur la surface stoechiométrique (110) du rutile TiO_2	14
3.1 Slab de la surface (110) du rutile TiO_2	14
3.2 Relaxation de la surface	15
3.3 adsorption de l'agrégat Pt-Li sur la surface (110) du rutile TiO_2	16
3.3.1 Sites d'adsorption	16
3.3.2 Configurations d'adsorption de l'agrégat $Pt - Li$	17
3.4 Propriétés électroniques	19
4 Étude de l'adsorption de l'agrégat $Pt - Li$ sur la surface réduite (110) du rutile TiO_2	22
4.1 Introduction de lacune d'oxygène en surface	22
4.2 Relaxation de la surface réduite	22
4.2.1 Configurations d'adsorption de l'agrégat $Pt - Li$ sur la surface réduite	24

4.3 Propriétés électroniques	25
Conclusion	26

Table des figures

1.1	<i>Organigramme du calcul "self – consistent" permettant la résolution des équations de Kohn-Sham.</i>	6
1.2	<i>Évolution de l'énergie du massif TiO_2 en fonction du maillage en points-k</i>	9
2.1	<i>La maille élémentaire du rutile TiO_2</i>	10
2.2	<i>Variation de l'énergie totale en fonction du paramètre a et du rapport c/a.</i>	11
2.3	<i>Structure de bandes d'énergie TiO_2 à l'état massif obtenue avec le pseudopotentiel PAW4 (a) et PAW10 (b).</i>	12
3.1	<i>Slab modélisant la surface (110) du dioxyde de titane formée par quatre plans atomiques</i>	15
3.2	<i>Relaxation de la surface stoechiométrique (110) du rutile TiO_2</i>	16
3.3	<i>Les sites de haute symétrie de la surface TiO_2 (110)-(1×1) rutile</i>	17
3.4	<i>Les différentes configurations d'adsorption de l'agrégat Pt – Li sur la surface stoechiométrique (110) du rutile TiO_2, ainsi que leurs énergies d'adsorptions respectives.</i>	18
3.5	<i>vues de côté et de dessus de la surface stoechiométrique et de la subsurface après adsorption de l'agrégat Pt – Li.</i>	18
3.6	<i>Densités d'états projetées des atomes de la surface (110) du rutile TiO_2</i>	19
3.7	<i>Densités d'états après adsorption de l'agrégat Pt – Li sur la surface (110) du rutile TiO_2.</i>	20
4.1		23
4.2	<i>Vue de côté de la surface réduite et de la subsurface avant et après relaxation</i>	23
4.3	<i>Les différentes configurations d'adsorption de l'agrégat Pt – Li sur la surface réduite (110) du rutile TiO_2, ainsi que leurs énergies d'adsorptions respectives.</i>	24
4.4	<i>vues de côté et de dessus de la surface (110) réduite et de la subsurface après adsorption de l'agrégat Pt – Li.</i>	25
4.5	<i>Densités d'états projetées des atomes de la surface réduite du rutile.</i>	26
4.6	<i>Densités d'états projetées des atomes de la surface réduite du rutile après adsorption de l'agrégat Pt – Li.</i>	27

Liste des tableaux

2.1	<i>Paramètres structuraux du bulk rutile TiO_2</i>	11
2.2	<i>Compraison du gap obtenu avec différentes études théoriques et expérimentale</i> .	12
3.1	<i>Distances inter-atomiques d_s après relaxation de la surface (110) du rutile.</i> . . .	16

Introduction

Avec le développement de la société humaine et la croissance industrielle, la consommation de combustibles fossiles s'accroît rapidement. En conséquence, la pollution de l'environnement (rejet d'agents toxiques et de déchets industriels) et la pénurie de ressources pour les énergies renouvelables sont deux problèmes majeurs auxquels le monde est confronté. Ainsi l'un des défis les plus urgents auxquels sont confrontés les chercheurs aujourd'hui est de trouver une méthode saine, propre et capable de détruire certains types de molécules organiques hautement toxiques dites bio-récalcitrantes ; en les rendant biodégradables ou en les détruisant totalement, et cela pour nettoyer notre atmosphère et notre environnement.

Une des méthodes les plus prometteuses est la photocatalyse, dont le principe se repose sur l'activation du semi-conducteur par la lumière, en effet c'est l'absorption d'un photon, dont l'énergie est supérieure au gap d'énergie du semi-conducteur, qui va former une paire électron-trou, permettant ainsi la formation de radicaux libres qui vont réagir avec des composés présents dans le milieu, *ie*, la présence d'un couple d'oxydo-réduction approprié entraîne des réactions entre l'électron photo-généré et des espèces adsorbées réductibles, et entre le trou et des espèces adsorbées oxydables.

La photocatalyse qui utilise le dioxyde de titane TiO_2 a été largement étudiée par diverses méthodes de science des surfaces au cours de la dernière décennie. La notion du TiO_2 ne date pas d'aujourd'hui, en 1938 un rapport sur la décoloration des polluants a été publié [1], mais ce n'est qu'en 1956 que le terme *photo-catalyseur* a vu le jour par Mashio et al.[2] dans son article intitulé : "Autooxidation by TiO_2 as a photocatalyst. Mais ce n'est que depuis la découverte de ses propriétés photocatalytiques en 1972 par Fujishima [3] que se sont avancés les recherches fondamentales sur le TiO_2 et ainsi la croissance des applications de la photocatalyse basées sur cet élément. Depuis, le nombre d'études et de publications sur le dioxyde de titane ne cesse d'augmenter.

Malheureusement l'activité photocatalytique du TiO_2 est limitée par le fait que son activation n'est possible que par les rayonnements ultra-violet, qui représentent seulement 5% de l'énergie solaire et cela à cause de son band-gap de $3eV$. Des recherches visent donc à élargir la longueur spectrale de réponse du catalyseur. C'est dans ce contexte qu'on effectue notre étude qui traite l'adsorption de l'agrégat $Pt - Li$ sur la surface (110), stoechiométrique et réduite, du dioxyde de titane TiO_2 dans sa phase rutile. Pour ce faire nous avons utilisé ces méthodes quantiques dites *ab-initio* (first principle methods) pour modéliser les interactions adsorbant-surface à l'aide du code VASP basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), une approximation par des pseudo-potentiels PAW et des ondes planes comme base d'orbitales.

Le premier chapitre sera consacré à la DFT où nous détaillerons les théories de base et les approximations utilisées pour décrire l'échange-corrélation, nous finaliserons ce chapitre par la description du code de calcul (VASP) employé et les détails de calculs utilisés.

Dans ce qui suit, nous nous intéresserons au massif du TiO_2 afin d'acquies des notions cristallographiques essentielles pour l'étude de la surface. Nous entamerons ensuite l'étude de l'adsorption de l'agrégat $Pt - Li$ sur la surface stoechiométrique et réduite (110) du rutile, où nous allons analyser les différents changements de la structure atomique et des propriétés électroniques qui surviendront, dans l'espoir d'apporter un petit plus pour l'amélioration des propriétés catalytiques du TiO_2 .

Chapitre 1

Approche théorique et méthodologie :

De nombreuses études en physique nécessitent la compréhension des interactions interatomiques et donc des propriétés des systèmes constitués d'électrons et des noyaux en interaction, or cela forme un système à N corps très complexe, voir impossible à résoudre exactement même par voie numérique. Cependant, la méthode *ab initio*¹ la plus fiable et la plus utilisée pour résoudre ce problème est celle de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT). En effet, cette dernière permet l'évaluation de l'énergie à partir de la densité électronique sans utiliser de variables ajustables.

Dans ce chapitre nous présentons les bases nécessaires à la compréhension de la DFT, en résumant les différentes étapes qui ont conduit à sa formulation et son implémentation dans le code de calcul utilisé dans le cadre de notre travail.

1.1 Fondement théorique

1.1.1 Équation de Schrödinger

On cherche à modéliser un ensemble de noyaux et d'électrons en interaction. Afin de calculer les énergies et les états propres de ce système quantique, on utilise l'équation de Schrödinger dans sa forme générale "équation à N-corps"

$$\hat{H}_T \Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha) = E \Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha). \quad (1.1)$$

Tel que :

- \mathbf{r}_i et \mathbf{R}_α sont respectivement les positions des électrons et des noyaux.
- E représente l'énergie du système et $\Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha)$ sa fonction d'onde.
- \hat{H}_T est l'opérateur hamiltonien définissant la somme de toutes les contributions cinétiques et interactions coulombiennes. Les lettres en gras dans les équations correspondent à des grandeurs vectorielles.

$$\hat{H}_T = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{e-n} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{n-n}. \quad (1.2)$$

avec \hat{T}_n et \hat{T}_e sont, respectivement, les opérateurs énergies cinétiques des électrons et des noyaux, \hat{V}_{e-n} , \hat{V}_{e-e} et \hat{V}_{n-n} les énergies d'interaction électrostatique d'origine coulombienne entre électron-électron, électron-noyau et noyau-noyau.

1. C'est les approches numériques qui se basent sur les théorèmes fondamentaux de la physique. En mécanique quantique, elles se basent sur l'évaluation de l'équation de Schrödinger. Il s'agit d'une locution latine qui veut dire *depuis le début*.

1.1.2 Approximation de Born-Oppenheimer

En 1927, Max Born et Robert Oppenheimer[4] ont proposé une approximation dite *approximation adiabatique* pour simplifier la résolution de l'équation de Schrödinger(1.1). Elle est basé sur le faite que la masse des électrons est très faible devant celle des noyaux ($M_n = 1836M_e$), ce qui fait que la vitesse des électrons est très grandes devant celle des noyaux, cela permet de supposer que les électrons repondent instantanément au mouvement des noyaux et donc de découpler ce problème aux valeurs propres en deux problèmes distincts : celui des électrons et celui des noyaux.

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}_\alpha) = \Psi_n(\mathbf{R}_\alpha)\Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}_\alpha) \quad (1.3)$$

où $\Psi_n(\mathbf{R}_\alpha)$ est la fonction d'onde des noyaux et $\Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}_\alpha)$ la fonction d'onde électronique avec les atomes fixés dans leur positions \mathbf{R}_α .

Cette approximation apporte des changements très significatifs à l'équation(1.2), car il est maintenant possible de négliger l'énergie cinétique des noyaux et de considérer que l'énergie d'interaction entre noyaux est constante $\hat{V}_{n-n} = C^{ste}$.

$$\hat{H}_T = \hat{T}_e + \hat{V}_{e-n} + \hat{V}_{e-e} + C^{ste} \quad (1.4)$$

Malgré cette importante simplification, la résolution de cette équation est toujours très difficile, car elle demeure un problème à plusieurs corps en raison des corrélations électroniques.

1.1.3 Approximations de Hartree et de Hartree-Fock

Dans le but de simplifier d'avantage l'équation de schrödinger, Hartree [5] proposa en 1928 l'hypothèse du champ moyen qui consiste à modéliser les interaction coulombiennes entre électrons par un potentiel effectif V_H qui agit sur chaque électron et qui décrit l'effet moyen de tous les autres électrons.

$$V_H(\mathbf{r}) = - \int_{R^3} \rho(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (1.5)$$

$\rho(\mathbf{r})$ étant la densité électronique, avec :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (1.6)$$

Dans l'approximation de Hartree la fonction d'onde total s'écrit comme un produit des fonctions d'ondes mono-électroniques

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \prod_{i=1}^N \psi_i(\mathbf{r}_i) \quad (1.7)$$

On note que le potentiel dont on cherche les fonctions propres est défini à partir de ces mêmes fonctions d'onde, on doit donc utiliser une méthode itérative².

En 1930 Fock [6] a montré que la fonction d'onde de Hartree ne prend pas compte du principe d'exclusion de Pauli³, afin d'y remédier et de tenir compte de l'antisymétrie de la fonction d'onde, il a eu l'idée de décrire la fonction d'onde électronique sous forme d'un déterminant de Slater :

$$\Psi(\mathbf{r}_1, s_1, \dots, \mathbf{r}_N, s_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1, s_1) & \cdots & \psi_N(\mathbf{r}_1, s_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\mathbf{r}_N, s_N) & \cdots & \psi_N(\mathbf{r}_N, s_N) \end{vmatrix}, \quad (1.8)$$

avec $\frac{1}{\sqrt{N!}}$: Coefficient de normalisation.

2. auto-cohérente, self consistente

3. deux électrons (fermions) ne peuvent se trouver instantanément dans le même état quantique.

1.2 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

Dans le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), l'énergie est exprimée en fonction de la densité électronique. Le modèle du gaz d'électrons non interagissant de Thomas-Fermi, nommé d'après Llewellyn Thomas[7] et Enrico Fermi[8, 9] fut considéré comme un précurseur de la DFT. La DFT a véritablement débuté avec les théorèmes fondamentaux de Hohenberg et Kohn en 1964 [10], qui établissent une relation fonctionnelle entre l'énergie de l'état fondamental et sa densité électronique. Les deux théorèmes montrent l'existence d'une fonctionnelle de la densité qui permet de calculer l'énergie de l'état fondamental d'un système.

1.2.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn

Hohenberg et Kohn ont émis ces deux théorèmes qui constituent une base pour la DFT :

Théorème 1 *pour un potentiel externe $V_{ext}(\mathbf{r})$ donné, l'énergie totale de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique de la densité des électrons en interaction $\rho(\mathbf{r})$.*

Théorème 2 *La fonctionnelle de l'énergie atteint son minimum pour la densité électronique de l'état fondamentale $\rho_0(\mathbf{r})$. Alors, l'énergie qui lui est associée correspond à l'énergie de l'état fondamental.*

Le premier théorème stipule que l'énergie d'un système électronique est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ qui peut s'écrire comme suit :

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r})V_{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[\rho(\mathbf{r})] \quad (1.9)$$

Le premier terme représente l'interaction coulombienne noyaux-électron et $F[\rho(\mathbf{r})]$ la fonctionnelle de Hohenberg-Kohn qui s'écrit comme suit :

$$F[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] \quad (1.10)$$

où $T[\rho(\mathbf{r})]$ est la fonctionnelle de l'énergie cinétique des électrons et $V_{ee}[\rho(\mathbf{r})]$ représente toutes les interactions électroniques du système.

Le deuxième théorème de Hohenberg-Kohn stipule que pour la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(\mathbf{r})$ la fonctionnelle de l'énergie du système est minimale $E[\rho_0(\mathbf{r})] = E_{Min}[\rho(\mathbf{r})]$. Ceci permet donc de résoudre le problème à partir d'une densité d'essai de façon auto-cohérente jusqu'à ce que l'énergie converge vers une valeur minimale, il est alors possible de remonter à la densité et à l'énergie de l'état fondamental.

Les travaux d'Hohenberg et de Kohn ont permis de reformuler le problème concernant la résolution de l'équation de Shrodinger et de considérablement le simplifier, néanmoins il est impossible d'établir une expression analytique exacte pour la fonctionnelle $F[\rho(\mathbf{r})]$ pour un système de N électrons en interaction.

1.2.2 Les équations de Kohn-Sham

Afin de contourner l'obstacle illustré précédemment, Kohn et Sham [14] ont eu l'idée de considérer un système fictif sans interaction baignant dans un potentiel effectif $V_s(\mathbf{r})$, tel que la densité électronique correspondante soit la même que celle du système d'électrons en interaction. Cette approche modifie l'écriture de la fonctionnelle de la densité en l'équation suivante :

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_0[\rho(\mathbf{r})] + \int \rho(\mathbf{r})V_{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \int \rho(\mathbf{r})V_H(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (1.11)$$

avec :

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \{T[\rho(\mathbf{r})] - T_0[\rho(\mathbf{r})]\} + \{V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] - V_H[\rho(\mathbf{r})]\} \quad (1.12)$$

Ainsi l'équation à N corps se transforme en N équations mono-électroniques de Shrodinger communément appelées équations de Kohn-Sham :

$$\{-\nabla^2 + V_s[\rho(\mathbf{r})]\}\Phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\Phi_i(\mathbf{r}) \quad (1.13)$$

V_s étant le potentiel effectif :

$$V_s[\rho(\mathbf{r})] = V_{ext}[\rho(\mathbf{r})] + V_{xc}[\rho(\mathbf{r})] + V_H[\rho(\mathbf{r})] \quad (1.14)$$

La résolution des équations de Kohn-Sham permet de déterminer les orbitales $\Phi_i(\mathbf{r})$ et de remonter donc à la densité électronique du système telle que

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (1.15)$$

L'ensemble des équations de Kohn-Sham ainsi obtenues doivent être résolues numériquement par un processus itératif self-consistant représenté dans la figure(1.1).

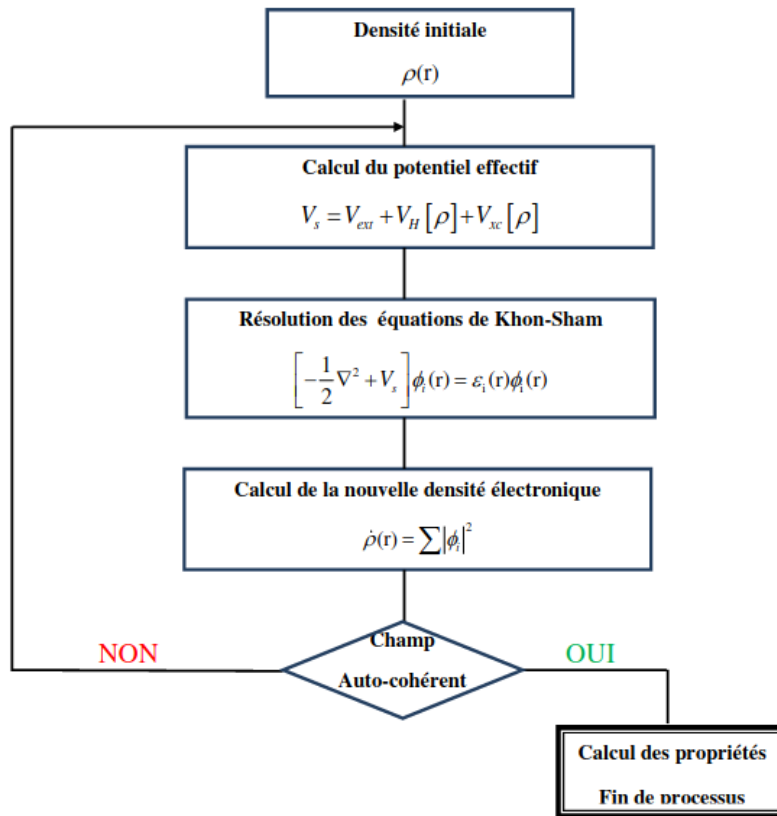


FIGURE 1.1 – Organigramme du calcul "self-consistent" permettant la résolution des équations de Kohn-Sham.

1.3 Implémentation de la DFT

1.3.1 Énergie d'échange et corrélations

Le modèle de Kohn-Sham est très performant mais ne tient malheureusement pas compte du terme d'échange et corrélations. De ce fait, diverses approximations ont été introduites évaluer l'énergie d'échange-corrélations :

Approximation de la densité locale : LDA

La LDA ⁴ est fondée sur le modèle du gaz uniforme d'électron, elle est considérée comme le premier degré d'approximation de l'énergie d'échange et corrélations. Son expression est donnée par :

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})\varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))d^3\mathbf{r} \quad (1.16)$$

Cette approximation fait l'hypothèse que la densité varie lentement de sa valeur dans le cas homogène, elle traite donc un système non homogène comme étant localement homogène. Cependant, malgré l'efficacité de cette approximation, elle ne décrit pas correctement les systèmes où la densité varie brusquement.

Approximation du gradient généralisé : GGA

La GGA ⁵ est considérée comme le deuxième degré d'approximation et tente de corriger les défauts de la LDA. En effet, elle tient compte de l'inhomogénéité de la densité électronique en introduisant dans l'énergie d'échange et corrélations des termes dépendant du gradient de la densité :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho; \nabla\rho] = \int \varepsilon_{xc}^{GGA}(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r}))d\mathbf{r} \quad (1.17)$$

Il existe plusieurs versions de la GGA, les plus utilisées sont celles introduites par Perdew et Wang (PW91) [15, 16] et Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [17]. C'est cette dernière qui est utilisée dans notre étude.

1.3.2 DFT+U : terme d'Hubbard U

Pour les systèmes à orbitales d ou f fortement localisées, la répulsion coulombienne effective intra-site entre électrons localisés, est forte devant la largeur de bande. Ces fortes interactions coulombiennes ont été introduites avec l'approche désignée sous le nom de méthode DFT+U qui combine la méthode DFT (LDA ou GGA) avec un Hamiltonien de Hubbard U (GGA+U) [18]. L'introduction de ce terme de corrélation conduit à des calculs assez longs qui demandent des moyens de calculs assez puissants. Cependant, dans le cadre de ce travail, nous nous sommes particulièrement intéressés à la valeur de U qui nous permet de s'approcher de la valeur expérimentale de l'énergie de gap du massif rutile TiO₂.

1.3.3 Pseudopotentiels

Les ondes planes, qui constituent un ensemble de base pratique et efficace pour la diagonalisation de l'hamiltonien sont très efficaces pour représenter les fonctions qui varient lentement, mais présentent un inconvénient essentiel car elle ne conviennent pas pour décrire les oscillations rapides des fonctions d'onde des électrons dans la région du noyau. Afin de surmonter ce

4. Local Density Approximation

5. Generalized Gradient Approximation

problème, des approximations pseudopotentiels sont souvent utilisés en conjonction avec l'expansion de l'onde plane. Elles exploitent le fait que les électrons de cœur sont très localisés autour du noyau, ainsi, ils peuvent être considérés comme inertes et que seuls les électrons de valence interviennent dans les interactions interatomiques. Cette approximation est appelée approximation de cœur gelé⁶. Il existe plusieurs formes de pseudopotentiels, ceux standards ou à norme conservée et ceux ultrasofts (contrainte de conservation de la norme relâchée) dits de Vanderbilt [19]. Peu après, la méthode PAW⁷ a été développée par Blöchl [20], elle permet de construire la base atomique des atomes et adoucit les fonctions d'ondes de valence en limitant les oscillations pour faciliter les calculs.

Ces deux approches sont implémentées dans le code VASP⁸ avec lequel nous avons effectué nos calculs.

Énergie de coupure

Les orbitales sont développées sur une base d'ondes planes, Pour un potentiel périodique, le théorème de Bloch permet d'écrire la fonction d'onde électronique comme un produit d'une onde plane et d'une fonction périodique de même périodicité que le potentiel cristallin :

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{G}} C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{K}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \quad (1.18)$$

Le développement sur une base finie d'ondes planes permet la résolution itérative des équations de Kohn et Sham. La taille de la base utilisée (qui devrait principalement être infinie) est déterminée par une énergie de coupure E_{cut} telle que :

$$|\mathbf{K} + \mathbf{G}|^2 < E_{cut} \quad (1.19)$$

Cette coupure nous permet de ne considérer que les ondes planes qui ont une grande influence et qui décrivent majoritairement le système.

densité des points-k

La variable fondamentale en DFT est la densité de charge électronique $\rho(\mathbf{r})$. Afin de la calculer pour les systèmes périodiques, il est nécessaire d'effectuer une intégration sur toute la zone de Brillouin. En effet les orbitales développées dans l'espace réciproque sont définies en principe sur un nombre infini de points-k, pour accélérer la convergence, on choisit une grille finie de points k et on affecte chaque état près du niveau de Fermi d'un poids statistique qui dépend de la portion de volume dans l'espace réciproque occupée par ce niveau. Nous utilisons les grilles uniformes de points-k proposées par Monkhorst et Pack [21] qui sont implémentées dans VASP, et on joue sur la densité des points de la grille jusqu'à l'obtention de la convergence recherchée pour l'énergie en tenant bien sûr compte du coût des calculs.

1.4 Outils et détails numériques

le code VASP [22] est un logiciel de simulation des propriétés électroniques de l'état solide qui repose sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et l'utilisation de conditions périodiques. Les fonctions d'onde sont développées sur une base d'ondes planes et les électrons de cœur sont représentés par des pseudopotentiels de type PAW.

6. frozen core approximation

7. Projector Augmented Wave

8. Vienne Ab initio Simulation Package

L'étude de l'évolution de l'énergie du massif TiO_2 en fonction du nombre de points k , a montré que pour des valeurs trop faibles de ce dernier, l'énergie du système peut varier fortement. En revanche, l'augmentation de la densité de points k augmente le temps de calcul dans la recherche de l'autocohérence mais une bonne précision sur la valeur de l'énergie totale demande une densité de points k relativement importante. Un bon compromis entre vitesse/précision des calculs est d'utiliser une grille de $(6 \times 6 \times 8)$ comme on peut le voir sur la figure (1.2).

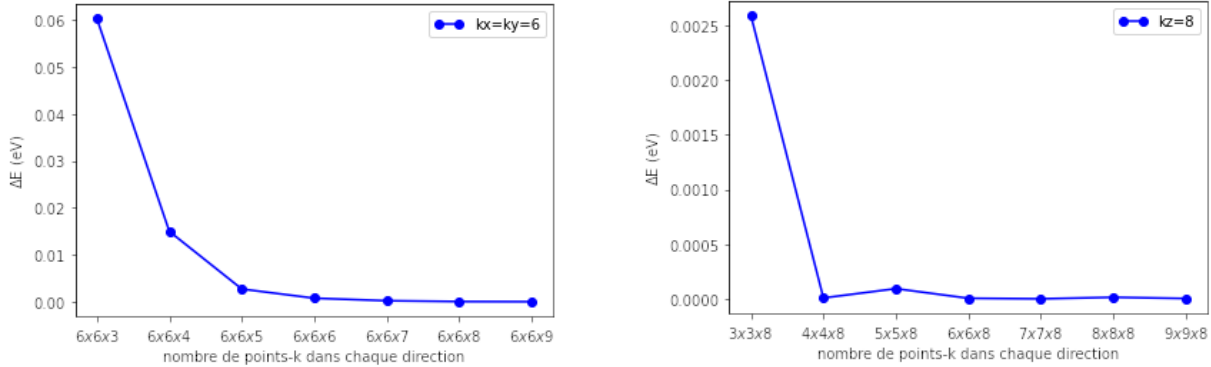


FIGURE 1.2 – Évolution de l'énergie du massif TiO_2 en fonction du maillage en points- k

En revanche, nous avons utilisé beaucoup moins de points- k pour l'étude de la surface $(3 \times 3 \times 1)$ car pour l'étude de l'adsorption de l'agrégat $Pt - Li$ sur la surface nous avons utilisé une cellule unité (4×2) , qui possède donc une grande longueur dans l'espace direct et qui correspondrait à une zone de Brillouin écrasée dans l'espace réciproque. Pour l'énergie de coupure E_{cut} , les résultats d'optimisations ainsi que les références de plusieurs autres études théoriques dont a fait l'objet le rutile TiO_2 , ont montré que $E_{cut} = 500$ eV est suffisante comme limite maximale de la taille de la base d'ondes planes.

Logiciels utilisés

Les calculs VASP ont été effectués avec le cluster "Aselkam" installé au Laboratoire de Physique et Chimie Quantique (LPCQ) de l'UMMTO.

Pour l'analyse des résultats obtenus, nous avons utilisé les logiciels suivants : VASPKIT, VESTA, GIMP, ANACONDA, XMGRACE et WXDRAGON

Ce chapitre présente les théories essentielles sur lesquels se repose le code VASP avec lequel nous avons effectué nos calculs, et nous permet donc de comprendre globalement la nature des calculs que nous allons effectuer tout au long des chapitres suivants.

Chapitre 2

Étude du Massif Rutile TiO_2

2.1 Étude préliminaire

Avant d'exposer les résultats d'adsorption de l'agrégat $Pt - Li$ sur les surfaces stoechiométrique et réduite du rutile TiO_2 , nous allons tout d'abord déterminer les paramètres de la structure d'équilibre, car toutes les propriétés électroniques sont reliées à la distribution des atomes et la répartition de la densité électronique.

2.1.1 Notions de cristallographie

Le rutile est la forme la plus stable de dioxyde de titane [23] et est produit à haute température, la brookite se formant à des températures plus basses et l'anatase formée à des températures encore plus basses. C'est un minéral quadratique qui cristallise dans le groupe d'espace $P4_2/mnm$. Les paramètres de sa maille conventionnelle sont $a = 4.593 \text{ \AA}$ et $c = 2.959 \text{ \AA}$.

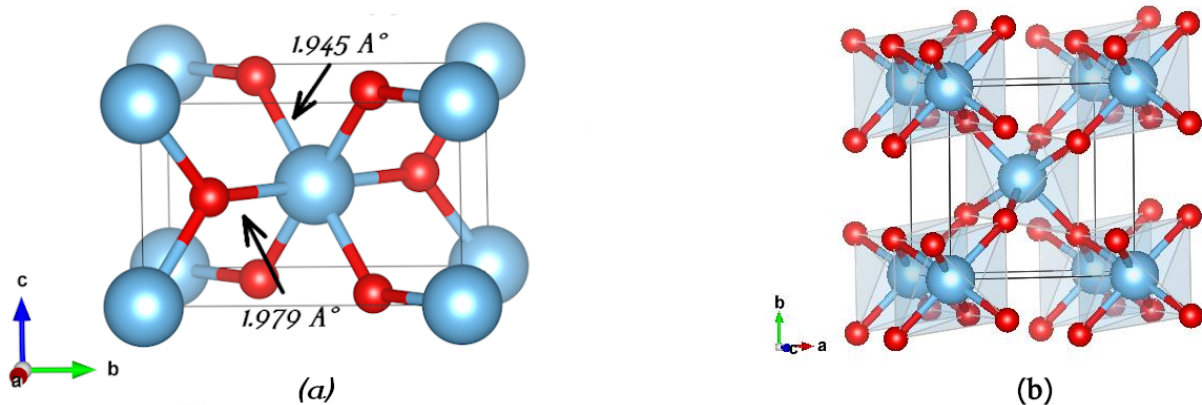


FIGURE 2.1 – La maille élémentaire du rutile TiO_2

Dans la structure du rutile, les cations Ti^{+4} sont entourés par 6 anions O^- en coordination octaédrique allongée. Les anions O^{2-} sont en coordination triangulaire de Ti^{+4} . La longueur de liaison $Ti - O$ moyenne est de $1,955 \text{ \AA}$. Les octaèdres TiO_6 sont reliés entre eux par leurs arêtes et forment des chaînes le long de la direction $[001]$; ces chaînes sont reliées entre elles par les sommets des octaèdres dans les directions $[110]$ et $[1 \bar{1} 0]$ (figure 2.1).

2.1.2 Détermination des paramètres de maille du rutile TiO_2

De sorte à optimiser la structure du rutile, nous avons calculé l'énergie totale du système en fonction du paramètre de maille primitive a , après avoir optimiser la valeur du paramètre c . Les pseudo-potentiels utilisés correspondent aux configurations électroniques de valence suivantes : **O** : $2s^22p^4$, **Ti** : $4s^23d^2$ (paw4) et $3p^64s^23d^2$ (paw10).

La figure (2.2) montre le comportement de l'énergie totale du dioxyde de titane en volume, en fonction du en fonction de paramètre cristallin a et du ratio c/a . Le paramètre a minimisant l'énergie est égale à 4.66 (Å).

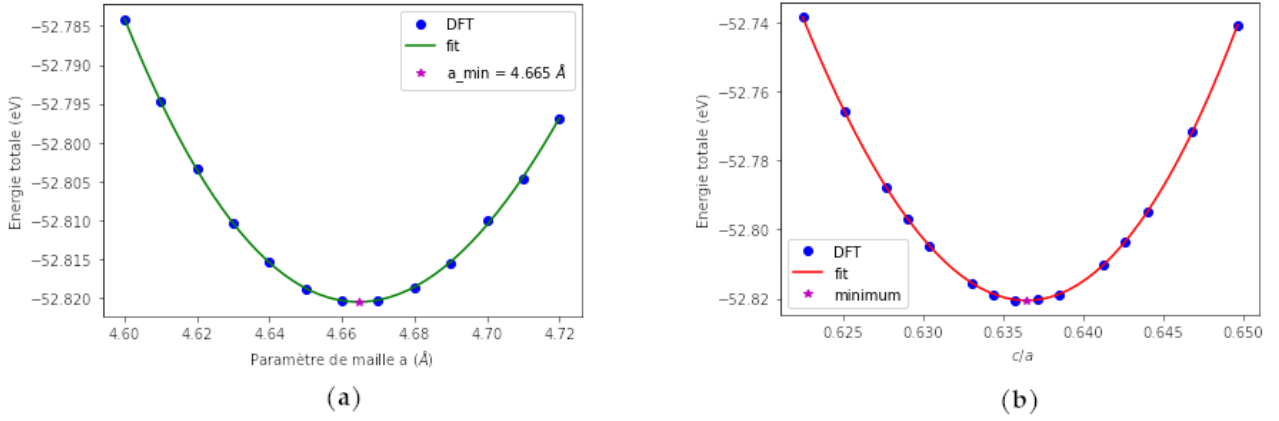


FIGURE 2.2 – Variation de l'énergie totale en fonction du paramètre de maille a et du rapport c/a .

Un simple *fit* de ces courbes a permis de retrouver les valeurs regroupées dans le tableau (2.1). Celui ci montre que les résultats obtenus sont en très bon accord avec plusieurs autres études théoriques et expérimentale.

Paramètres de maille de TiO_2	a (Å)	c (Å)	c/a
Expérimentales [24]	4.594	2.959	0.64
Optimisés paw4	4.665	2.969	0.636
paw10	4.655	2.971	0.638
GGA-PW91(paw4) [25]	4.649	2.972	0.640
GGA-PW91(paw10) [25]	4.642	2.973	0.640
GGA(paw4) [26]	4.647	2.968	0.639
GGA(paw10) [26]	4.643	2.965	0.639
PBE(paw) [27]	4.603-4.649	2.945-2.971	0.640
PBE(paw10) [28]	4.60	2.96	0.64
LDA (PZ) [29]	4.653	2.965	0.637
LDA (LCAO) [30]	4.622	2.983	0.645

TABLE 2.1 – Paramètres structuraux du bulk rutile TiO_2 .

Les résultats obtenus montrent une légère amélioration de la valeur du paramètre de maille a en utilisant le pseudopotentiel Ti_{pv} : paw10 (tableau 2.1). Ce faible écart suggère que pour l'étude des propriétés structurales, $4e^-$ de valence (paw4) sont suffisants pour décrire les 22 électrons du titane.

2.2 Propriétés électroniques

L'analyse des structures électroniques d'un composé permet de préciser son caractère isolant, conducteur ou semi-conducteur. Cette analyse permet une bonne compréhension des différentes propriétés du matériau à l'échelle macroscopique. En effet, la plupart des propriétés physiques sont directement liées aux propriétés électroniques.

2.2.1 Structure de Bandes d'énergie

Nous terminons l'étude du massif rutile TiO_2 par la présentation de sa structure de bandes. Cette dernière permet d'observer la dispersion de l'énergie électronique entre les points de haute symétrie du réseau réciproque.

La structure de bande a été calculée dans la zone de Brillouin en suivant le chemin des points de haute symétrie Γ -X-M- Γ -Z-R-A-Z|X-R|M-A [31]. La structure de bandes (figure 2.3) montre que les bandes de conduction et de valence possèdent respectivement, un minimum et un maximum au niveau du point de haute symétrie Γ , ce qui se traduit sur le diagramme de bandes électronique par la présence d'un gap énergétique direct situé au point Γ du réseau réciproque. Le tableau (2.2) montre que la valeur du gap obtenu est en très bonne concordance avec différentes études théoriques.

Référence	Notre travail paw4	Notre travail paw10	Perron et al. paw4[25]	Perron et al. paw10[25]	Mo et al. [30]	Exp
gap (eV)	1.66	1.87	1.65	1.80	1.87	3.00

TABLE 2.2 – Comparaison du gap obtenu avec différentes études théoriques et expérimentale

On constate une nette amélioration de la valeur du gap lorsque le pseudopotentiel Ti_{pv} (PAW10) est utilisé (figure 2.3). Notons tout de même que la valeur du gap calculé ici est sous-estimée par rapport aux références expérimentales (3.0 eV)[32]. Ce désaccord, fortement cité dans la littérature disponible sur le TiO_2 , est dû au mauvais traitement des électrons 3d du titane par le formalisme DFT.

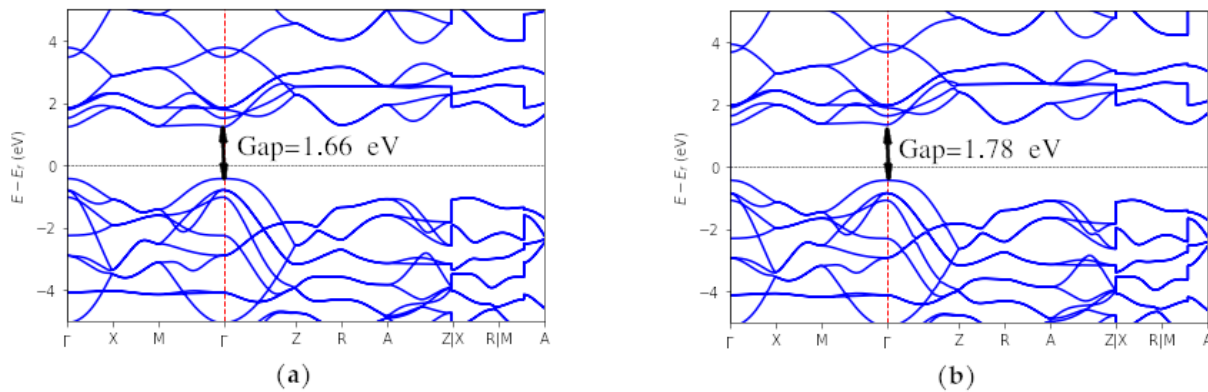


FIGURE 2.3 – Structure de bandes d'énergie TiO_2 à l'état massif obtenue avec le pseudopotentiel PAW4 (a) et PAW10 (b).

Afin d'améliorer la valeur du gap nous avons donc eu recours à la méthode DFT+U. Nous avons ainsi effectué plusieurs tests, et nous avons trouvé que le gap expérimental de 3 eV est atteint pour une valeur de $U=9.5$ eV.

Dans ce chapitre nous avons étudié le massif du TiO_2 et ce, afin d'acquérir les connaissances nécessaires pour l'étude de la surface et de vérifier la validité de la méthode pour pouvoir modéliser l'adsorption de $\text{Pt} - \text{Li}$ sur les surfaces stoechiométrique et réduite du rutil TiO_2 .

Chapitre 3

Étude de l'adsorption de l'agrégat $Pt - Li$ sur la surface stoechiométrique (110) du rutile TiO_2

L'adsorption est un phénomène de surface universel. En effet, toute surface est constituée d'atomes, ces derniers n'ayant généralement pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites ont donc tendance à combler ce manque en captant les atomes et molécules à proximité. Au cours de l'adsorption, l'adsorbat s'enfonce dans un puits de potentiel jusqu'à atteindre une position stable : on parle alors de chimisorption car des liaisons fortes se créent entre la surface et l'adsorbat.

Ce phénomène peut être également provoqué volontairement avec diverses méthodes expérimentales dans un but précis. Notre travail dans ce chapitre est l'étude de l'adsorption de l'agrégat $Pt - Li$ sur la surface stoechiométrique (110) du rutile TiO_2 afin de déterminer les modifications structurales et surtout les propriétés électroniques qui en émergent. Le rutile TiO_2 étant un photocatalyseur, le but de cette adsorption est d'essayer de modifier la structure électronique de cette surface (110) pour améliorer ces propriétés photocatalytiques.

3.1 Slab de la surface (110) du rutile TiO_2

La surface stoechiométrique (110) du rutile TiO_2 correspond au clivage du massif TiO_2 dans la direction $[1\ 1\ 0]$. Les vecteurs de base de la maille élémentaire valent $a\sqrt{2}=6.60\text{ \AA}$, et $c=2.97\text{ \AA}$, dans les directions $[0\ 0\ 1]$ et $[1\ \bar{1}\ 0]$, respectivement. La distance entre deux plans réticulaires est égale à $d_0 = a\sqrt{2}/2$ soit $d_0=3.30\text{ \AA}$. Les coordonnées des atomes en surface diffèrent de ceux en volume (figure (3.1)).

En effet il y a deux types d'atomes de titane : un titane hexacoordiné noté Ti_{6c} qui garde la structure du cristal en volume et qui se trouve sous des rangées d'oxygènes ; un titane pentacoordiné qui se situe dans le plan, noté Ti_{5c} , dont une de ces liaisons a été coupée lors de la création de la surface. On observe également deux types d'atomes d'oxygènes : un oxygène de surface, noté O_{3c} qui garde la structure tricoordinée du massif et se situe dans le plan de la surface en rangées parallèles et alternées avec celles des atomes Ti_{5c} et un oxygène pontant, noté O_{2c} bicoordiné et qui se situe au-dessus des atomes de titane Ti_{6c} .

Technique de super-cellule

Pour modéliser la surface il faut créer une brisure de symétrie, or cela constitue un problème car la périodicité est un principe fondamental pour l'application du théorème de Bloch, qui est

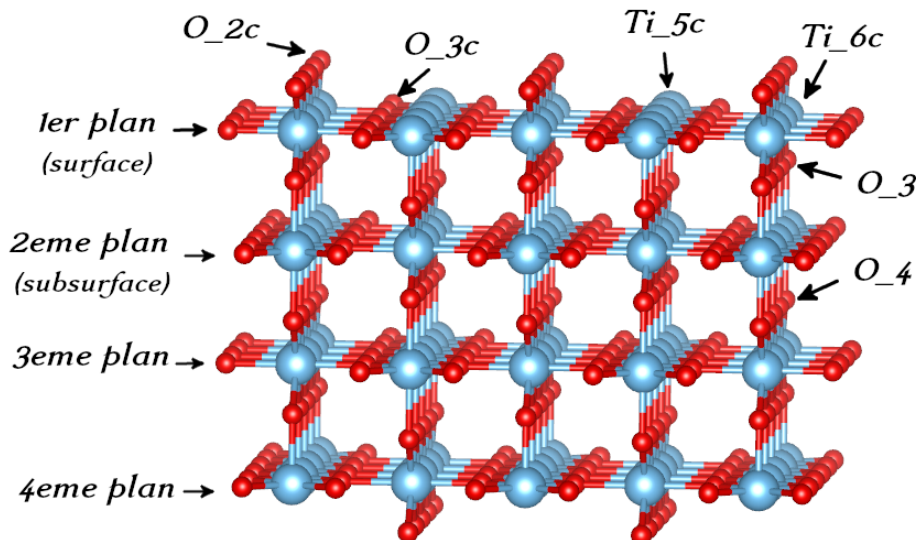


FIGURE 3.1 – Slab modélisant la surface (110) du dioxyde de titane formée par quatre plans atomiques

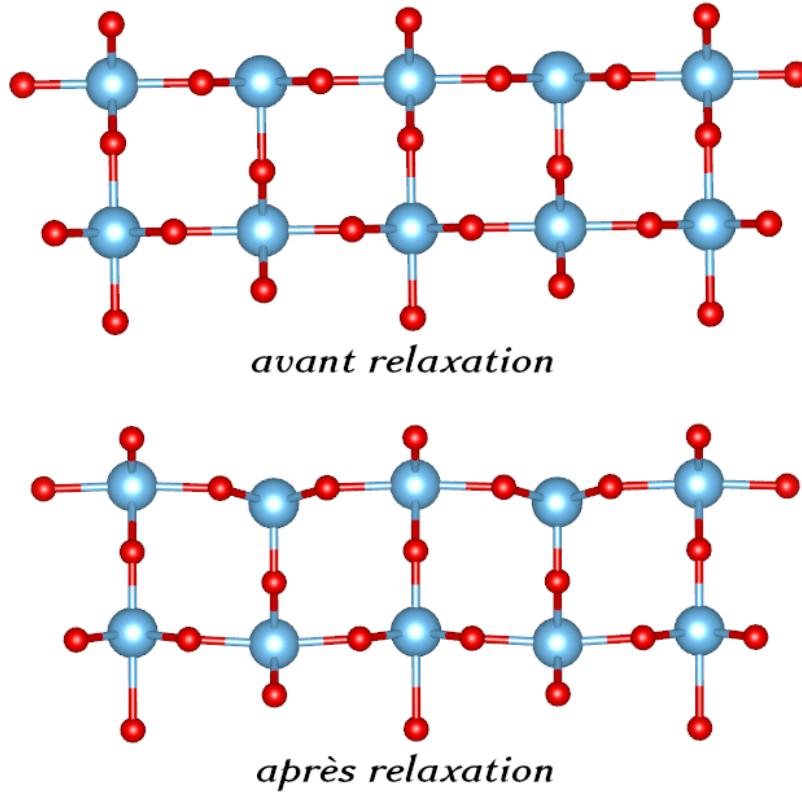
nécessaire pour le fonctionnement du code VASP. Pour contourner ce problème, le cristal semi-infini est donc représenté par un empilement de slabs contenant un nombre de plans suffisamment grand pour reproduire le comportement du système massif au centre du slab et pour éviter les éventuelles interactions entre les états de surface, placés de telle sorte qu'ils soient perpendiculaires à l'axe où la brisure de symétrie s'est produite. Afin de reproduire la périodicité, les slabs atomiques sont répétés indéfiniment, en les séparant par une distance inter-slabs (vide) suffisante pour éviter les interactions inter-slabs ou états de surfaces voisins. Pour modéliser notre surface nous avons choisi un slab de surface (4×2) et une distance inter-slab de 16 Å, et cela dans le but d'éviter les interactions entre les images des adsorbats et de ménager un espace où il sera possible de placer un adsorbat lors de notre étude sur l'adsorption.

3.2 Relaxation de la surface

Afin d'optimiser la surface (110) du rutile TiO_2 nous avons considéré un mode de relaxation où nous avons laissé les atomes de surface et subsurface libres de se mouvoir suivant les trois directions x , y et z , alors que les atomes des deux plans inférieurs sont fixés et donc gardés en position *bulk*. La figure (3.2) illustre l'état de la surface vue de côté, avant et après relaxation.

Le tableau (2.2) compare les distances inter-atomiques $Ti - O$ après relaxation de la surface avec d'autres études à 4 couches théoriques et montre qu'elles sont en très bon accord.

Lorsque les liaisons covalentes du dioxyde de titane correspondent aux liaisons pendantes de O_{2c} et Ti_{5c} se brisent, les atomes des plans atomiques supérieurs (surface et sub-surface) se réarrangent pour compenser leur absence très coûteuse en énergie.

FIGURE 3.2 – Relaxation de la surface stoechiométrique (110) du rutile TiO_2

$Distances$ (Å)	notre travail (4 layers)	PAW-GGA[33] (4 layers)	PP-LDA[34] (5 layers)	PP-GGA[35] (7 layers)	Exp[36]
$d_s(Ti_{6c} - O_{2c})$	1.83	1.82	1.80	1.80	1.71
$d_s(Ti_{6c} - O_{3c})$	2.03	2.03	2.02	2.04	2.15
$d_s(Ti_{6c} - O_3)$	2.12	2.09	2.06	2.09	1.99
$d_s(Ti_{5c} - O_{3c})$	1.95	1.94	1.92	1.94	1.84
$d_s(Ti_{5c} - O_4)$	1.81	1.80	1.80	1.85	1.84

TABLE 3.1 – Distances inter-atomiques d_s après relaxation de la surface (110) du rutile.

3.3 adsorption de l'agrégat Pt-Li sur la surface (110) du rutile TiO_2

3.3.1 Sites d'adsorption

Avant d'entamer notre étude sur l'adsorption de l'agrégat $Pt - Li$ sur la surface, il est d'abord utile de chercher les éventuels sites qui peuvent loger un adsorbant. Quand on examine la géométrie de la surface (110) du rutile TiO_2 , celle-ci révèle plusieurs sites d'adsorption de haute symétrie. La figure (3.3) représente l'ensemble des positions possibles d'un atome de platine (Pt) dans la maille (1×1) de la surface étudiée. L'adsorption du platine a été donc simulée à partir de plusieurs géométries initiales, les calculs d'énergie totale obtenus nous permettent donc d'accéder à l'énergie d'adsorption de l'atome définie comme l'énergie qu'il faut fournir

pour former une liaison entre l'adsorbat et la surface, donnée par l'équation suivante [37] :

$$E_{ads} = E_{at/slab} - E_{at} - E_{slab}$$

où $E_{at/slab}$ désigne l'énergie totale du système (atome+ slab), E_{at} l'énergie de l'atome isolé et E_{slab} l'énergie totale du slab .

Le système obtenu après adsorption est d'autant plus stable que l'énergie d'adsorption est négative, seuls cinq sites ont été retenues en raison de leurs stabilités :

- **site (a)** : correspond au site top d' O_{3c} avec une énergie d'adsorption de $-1.97eV$.
- **site (b)** : correspond au site top Ti_{6c} ayant une énergie d'adsorption de $-1.74eV$
- **site (c)** : caractérisé par un seul site où l'atome de titane forme une liaison avec un oxygène O_{2c} , son énergie de d'adsorption est de $-1.89eV$
- **site (d)** : coïncide avec les bridges des atomes de surface, *ie*, bridge $O_{3c} - O_{3c}$ ou bridge $Ti_{5c} - Ti_{5c}$, il présente une énergie d'adsorption de $-2.09eV$
- **site (e)** : site top de de l'atome Ti_{5c} , avec une énergie d'adsorption de $-2.00eV$

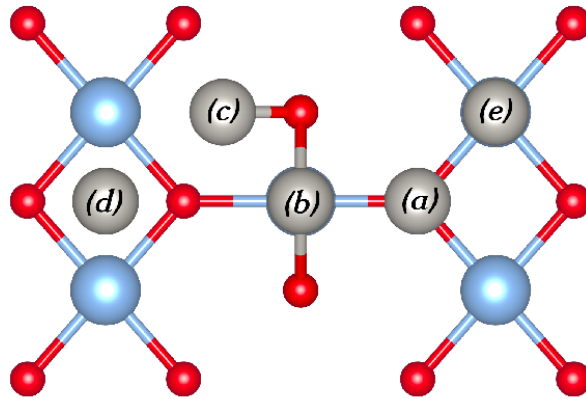


FIGURE 3.3 – Les sites de haute symétrie de la surface TiO_2 (110)-(1×1) rutile .

La fourchette des énergies d'adsorption montre la forte interaction de l'atome de platine isolé et la surface (110) du rutile.

3.3.2 Configurations d'adsorption de l'agrégat $Pt - Li$

Nous considérons la surface (110) du rutile TiO_2 propre, déjà relaxée¹ sur laquelle vient s'adsorber un agrégat de $Pt - Li$, en tenant compte des différents sites d'adsorption de haute symétrie présentés précédemment , nous avons simulé plusieurs configurations dans le but de déterminer la plus stable, la figure (3.4) présente les six configurations possibles avec leur énergies d'adsorption.

La configuration la plus stable parmi les six est la configuration (5) avec une énergie d'adsorption de $-2.42 eV$. La figure (3.5) présente une vue de dessus et deux vue de coté de la surface et de la subsurface avec l'agrégat adsorbé (configuration (5)).

1. étude effectuée dans la section précédente

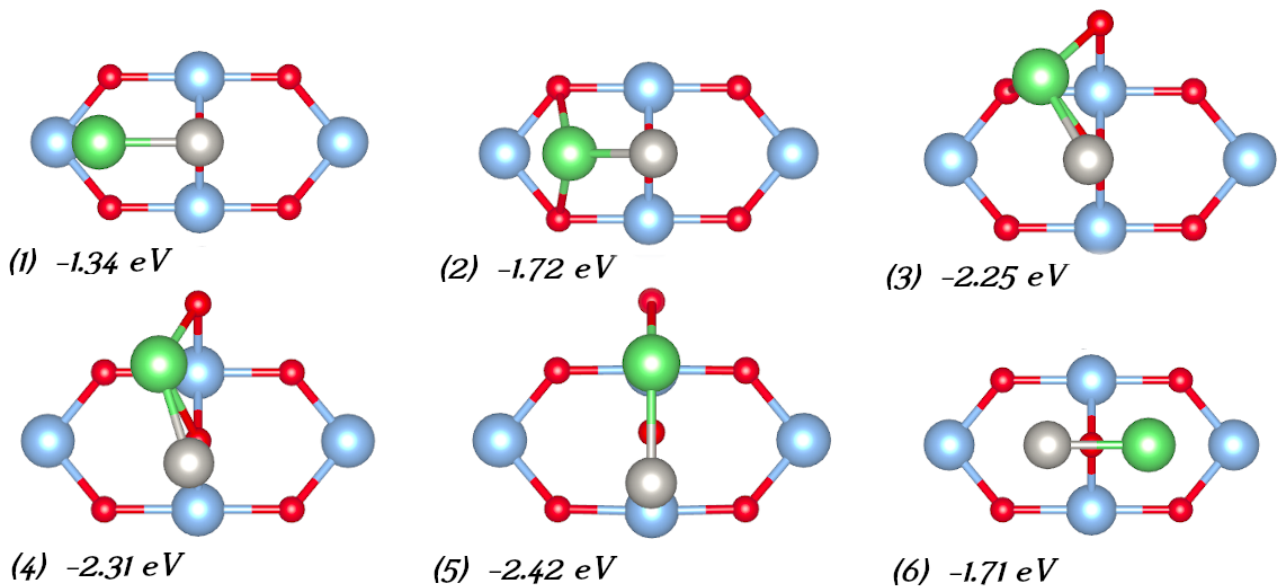


FIGURE 3.4 – Les différentes configurations d'adsorption de l'agrégat $Pt - Li$ sur la surface stoechiométrique (110) du rutile TiO_2 , ainsi que leurs énergies d'adsorptions respectives.

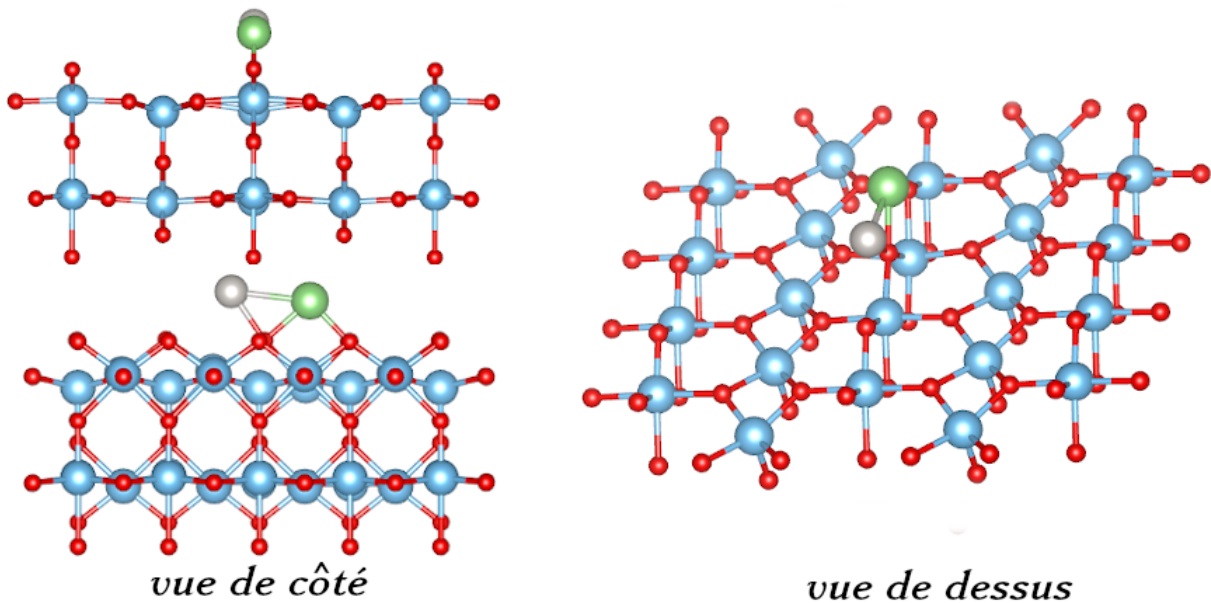


FIGURE 3.5 – vues de côté et de dessus de la surface stoechiométrique et de la subsurface après adsorption de l'agrégat $Pt - Li$.

Les atomes de l'agrégat se sont donc adsorbés à des distances de 2.78 \AA et 2.48 \AA de la surface, pour le Pt et le Li respectivement, en gardant une distance interatomique entre eux qui est égale à 2.58 \AA . Notons que cette dernière a augmenté de 0.31 \AA par rapport à la longueur de liaison $d(Pt - Li)$ (2.27 \AA) de l'agrégat isolé. On observe que l'atome de platine s'est lié avec un oxygène O_{2c} à distance de 1.93 \AA , alors que le lithium lui, forme deux liaisons avec les atomes d'oxygène O_{2c} à des distances respectives de 1.96 \AA et 1.84 \AA .

On remarque que la présence de l'agrégat modifie considérablement la structure de la surface (110) déjà relaxée. En effet la position de l'atome Ti_{6c} au dessus duquel se dépose l'atome Li

c'est enfoncé vers le massif de 0.35 \AA , contrairement à l'atome Ti_6c au dessus du quel se dépose l'atome Pt qui c'est soulevé légèrement vers l'extérieur du massif de 0.11 \AA .

3.4 Propriétés électroniques

La plupart des propriétés physiques sont directement liées aux propriétés électroniques, l'analyse des structures électroniques d'un composé permet de préciser son caractère isolant, conducteur ou semi-conducteur et de ce fait une bonne compréhension des différentes propriétés du matériau à l'échelle macroscopique. Beaucoup de ces propriétés sont reliées à la densité d'états électroniques, qui est définie comme le nombre d'états par unité d'énergie (en anglais "density of states" (DOS)).

Pour pouvoir déterminer les propriétés électronique de la surface relaxé, nous devons effectuer un calcul self-consistent, ce dernier requiert l'utilisation d'une grille en *points - k* plus dense [38] pour avoir une densité d'état plus "lisse", et pouvoir mieux estimer la gap, la première zone de Brillouin à donc été échantillonnée avec un maillage de $4 \times 4 \times 1$ *points - k*. La figure(3.6) représente les densités d'états des deux plans de surface et subsurface laissés libres pendant la relaxation.

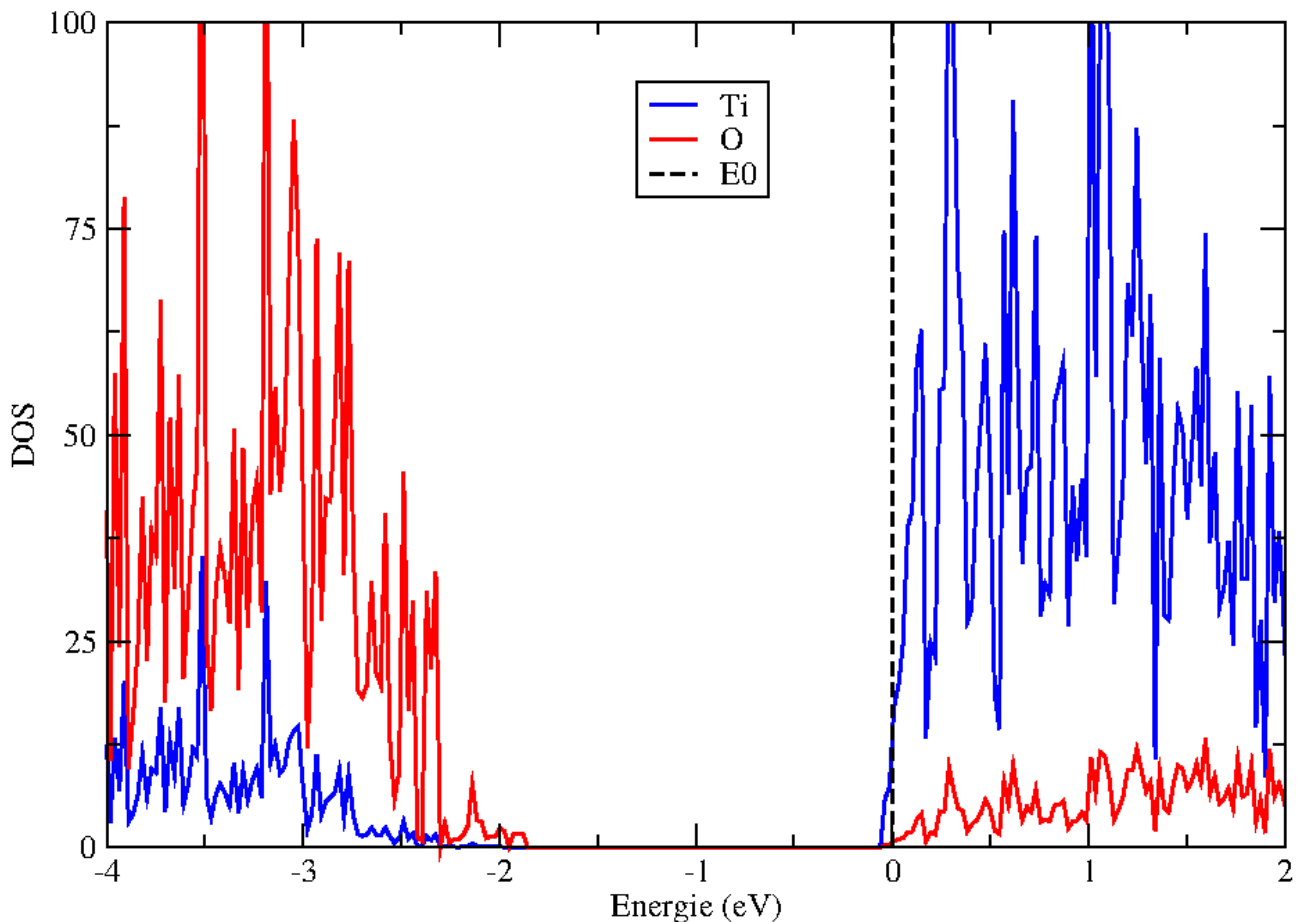


FIGURE 3.6 – Densités d'états projetées des atomes de la surface (110) du rutile TiO_2

La surface présente bien un caractère Semiconducteur avec une densité d'états élevée pour les atomes d'oxygènes (en rouge) dans la bande de valence et faible dans la bande de conduction, contrairement au atomes de titanes (en bleu) qui présentent une densité d'états faible dans la bande de valence et élevée dans la bande de conduction.

On constate que le gap de la surface qui est égale à 1.92eV est plus élevé que celui du massif (calculé dans le deuxième chapitre; 1.78eV). En effet la structure électronique au voisinage de la surface se démarque des propriétés volumiques, car l'environnement d'un atome en surface n'est pas le même que dans le volume, ne serait-ce que parce que les atomes à la lisière du solide n'ont pas le même nombre de premiers voisins que dans le volume, ce qui les contraints à ce réarranger pour combler ce vide, et c'est ce qui influence la structure électronique.

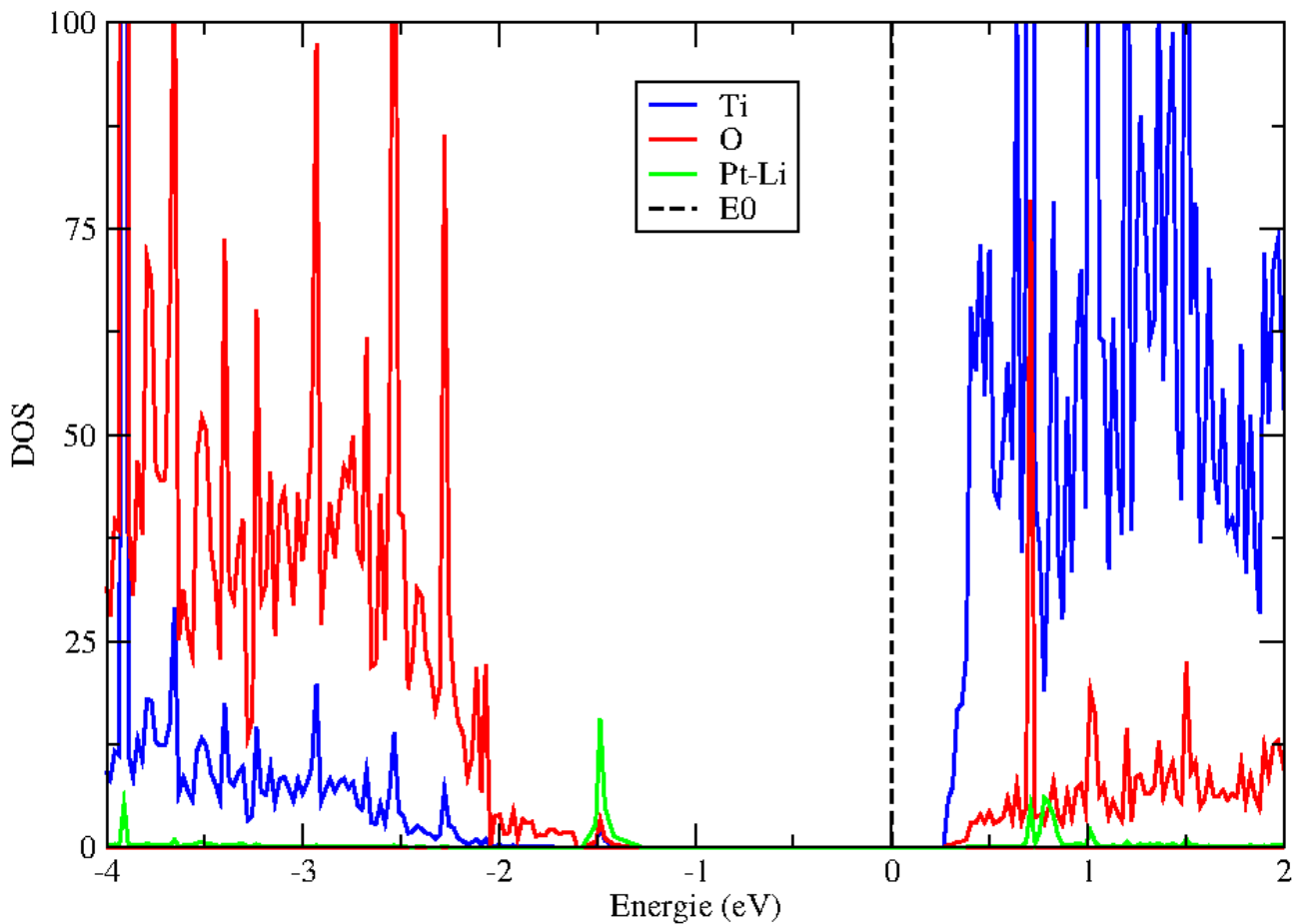


FIGURE 3.7 – Densités d'états après adsorption de l'agrégat $Pt - Li$ sur la surface (110) du rutile TiO_2 .

La figure (3.7) représente les densités d'états de la surface après adsorption de l'agrégat $Pt - Li$. Notons que nous avons utilisé la même procédure et les mêmes paramètres que dans l'étude de la surface propre. On remarque que le gap s'est déplacé de 0.33 eV par rapport à l'origine E_0 , en rétrécissant considérablement à 1.54 eV grâce à l'apparition d'un pic centré autour de -1.48 eV qui est due éventuellement à une reconfiguration des atomes de titane et d'oxygène dans la surface, et essentiellement à la présence de l'agrégat $Pt - Li$ dont la densité d'état est représenté en vert.

L'analyse de cette dernière LDOS montre la forte hybridation entre les orbitales $2S$ du lithium et les orbitales $2p$ des atomes d'oxygène de surface, traduisant ainsi la forte interaction entre l'agrégat $Pt - Li$ et la surface stoechiométrique (110) du rutile TiO_2 .

Dans ce chapitre, nous avons présenté la surface propre étudiée et ses propriétés élémentaires, ensuite nous avons entamé l'étude de l'adsorption de l'agrégat $Pt-Li$, ou la structure la plus stable a été déterminé. l'analyse des densités d'états a montré l'apparition de nouveaux pics et la forte hybridation entre les orbitales de l'adsorbat $Pt - Li$ et le substrat rutile TiO_2 .

Chapitre 4

Étude de l'adsorption de l'agrégat $Pt - Li$ sur la surface réduite (110) du rutile TiO_2

Dans le but d'améliorer d'avantage les propriétés photocatalytique du rutile TiO_2 , on étudiera dans ce chapitre l'effet d'une vacance d'oxygène sur la surface (110) du rutile sur propriétés structurales et électroniques. Nous allons donc étudier le changement que la lacune provoque pour la surface et surtout pour l'adsorption de l'agrégat $Pt - Li$.

Les lacunes d'oxygène ont tendance à facilement piéger des adatoms métalliques, induisant ainsi une adsorption plus stable et plus profonde pour l'adsorbant, ces changements des Propriétés structurales vont considérablement influencer sur la structure électronique.

4.1 Introduction de lacune d'oxygène en surface

La figure(4.1) présente des vues de côté et de dessus et de la surface partiellement réduite. La réduction de la surface a été obtenue par l'élimination d'un atome d'oxygène ponté à double coordination (O_{2c}) de la structure relaxée de la surface sans défauts étudié au chapitre précédent, et la structure émergente a été relaxée à nouveau. L'énergie nécessaire pour enlever un atome d'oxygène pontant de la surface stœchiométrique 4×2 du rutile (110), pour former la surface partiellement réduite est appelée énergie de formation de la lacune¹ (vacancy formation energy) E_{vf} , et peut être calculée comme suit :

$$E_{vf} = E_{[TiO_2(reduit)]} + \frac{1}{2}E_{[O_2]} - E_{[TiO_2(stoech)]}$$

où $E_{[TiO_2(reduit)]}$, $E_{[TiO_2(stoech)]}$ et $E_{[O_2]}$ sont les énergies totales de la surface réduite, nucléation stœchiométrique et l'énergie de la molécule O_2 , respectivement.

L'énergie de formation de la lacune sur notre surface a été donc calculée et trouvée égale à $3.20 eV$. Cette valeur est en très bon accord avec celle calculée par Çakır et al. [39] qui trouvent $3.21 eV$.

4.2 Relaxation de la surface réduite

L'optimisation des géométries nous montre que l'introduction de la lacune d'oxygène a induit d'importantes modifications des propriétés structurales de la surface (figure 4.2). En effet, les atomes de titanes Ti^{+4} se sont enfoncés vers l'intérieur de 0.4 \AA et les deux atomes d'oxygènes O_{2c} voisins de la lacune et qui forment chacun une liaison avec un des deux Ti^{+4} se sont légèrement enfoncés de 0.01 \AA .

1. représenté par une boule jaune dans la figure 4.1

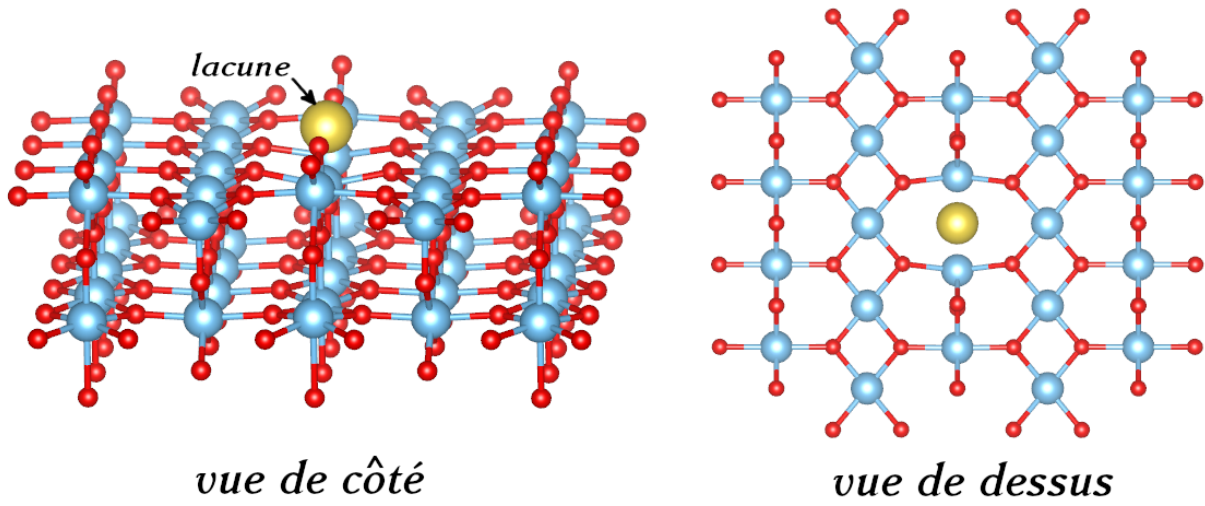


FIGURE 4.1 –

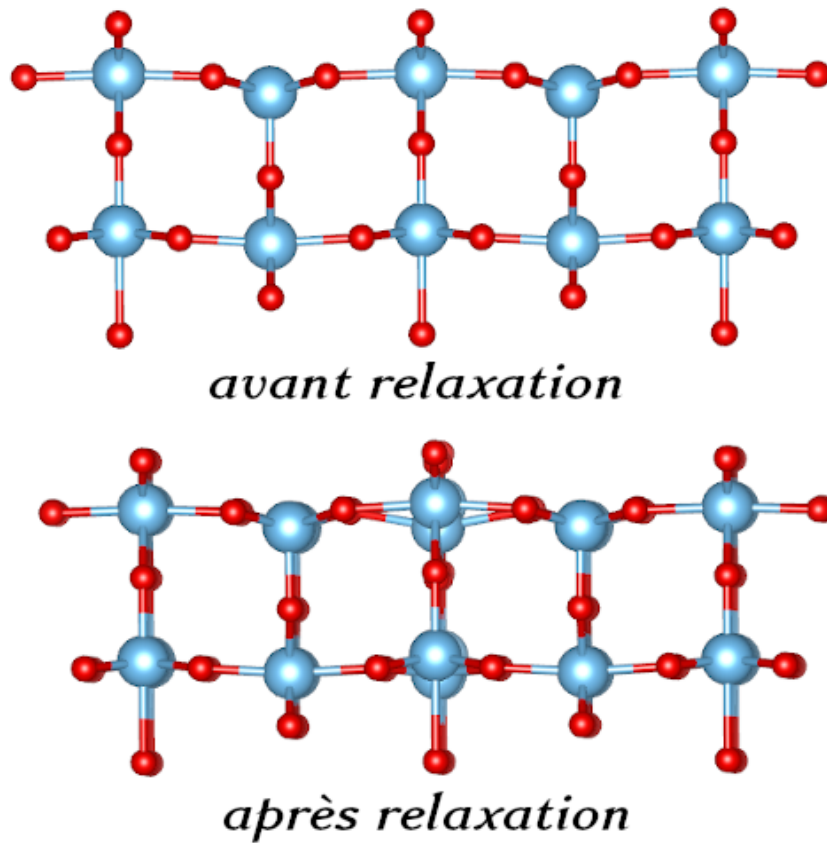


FIGURE 4.2 – *Vue de côté de la surface réduite et de la subsurface avant et après relaxation*

Des atomes de la subsurface ont également subi des réarrangements, notamment ceux de titane qui se trouvent sous les atomes de Ti^{+4} et qui se sont aussi enfoncés vers le massif de 0.24 Å.

4.2.1 Configurations d'adsorption de l'agrégat $Pt - Li$ sur la surface réduite

Plusieurs configurations ont été considérées pour l'adsorption de l'agrégat $Pt - Li$ sur la surface réduite, mais seuls les six plus stables ont été représentées dans la figure (4.3), ainsi que leurs énergies d'adsorption respectives. Il est intéressant de relever que celles-ci sont bien plus importantes (en valeurs absolues) que celle de l'adsorption sur la surface stoechiométrique, ce qui indique une meilleure stabilité.

La configuration la plus stable avec une énergie de $-3.65 eV$ est illustrée dans la figure(4.4). La distance entre le platine et le lithium a augmenté par rapport à celle calculée avant adsorption, elle vaut 2.51 \AA . On note aussi que les atomes Pt et Li s'adsorbent sur la surface réduite à des distances respectives de 1.78 \AA et 2 \AA , de ce fait, l'agrégat s'est adsorbé bien plus profondément sur la surface réduite que sur la surface stoechiométrique.

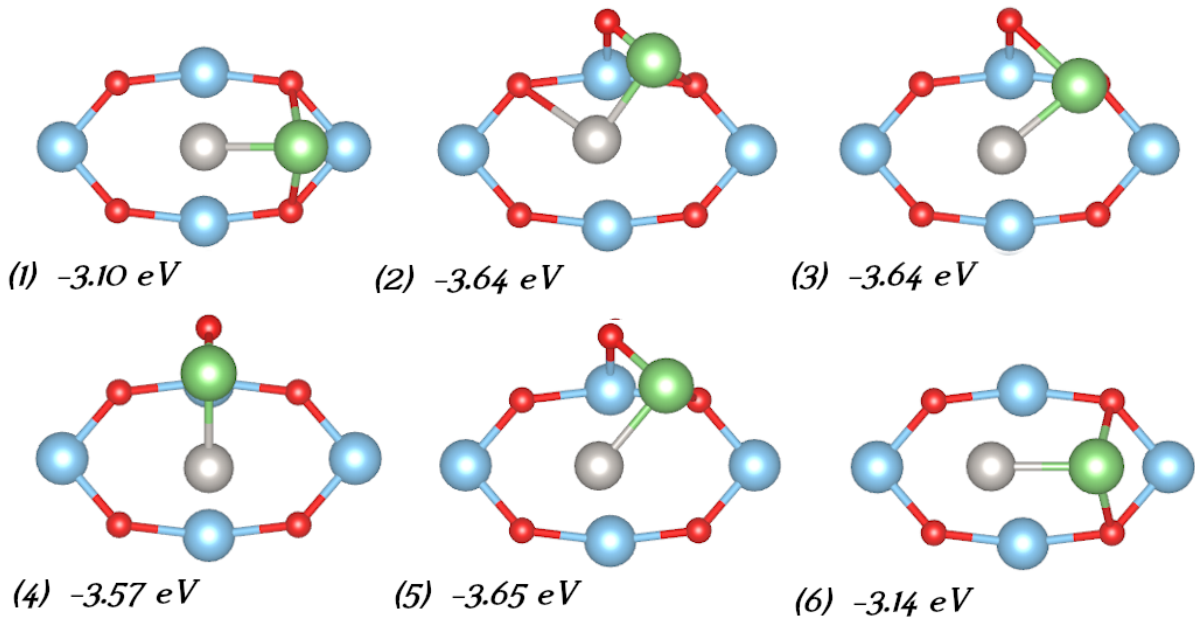


FIGURE 4.3 – Les différentes configurations d'adsorption de l'agrégat $Pt - Li$ sur la surface réduite (110) du rutile TiO_2 , ainsi que leurs énergies d'adsorption respectives.

On constate que l'atome Li se lie avec deux atomes d'oxygènes O_{2c} et O_{3c} à des distances respectives de 1.78 \AA et 2.01 \AA , tandis que le Pt se place entre les atomes de titane Ti^{+4} à des distances de 2.41 \AA et 2.50 \AA .

La structure de la surface réduite (110) s'est également réarrangée, notamment les deux titanes Ti^{+4} qui se sont soulevés vers l'extérieur du massif de 0.15 \AA pour celui au dessus de l'atome Li et de 0.32 \AA pour l'autre. Les Atomes d'oxygènes O_{3c} et O_{2c} qui se sont liés avec le Li se sont aussi soulevés de 0.15 \AA et 0.07 \AA , respectivement.

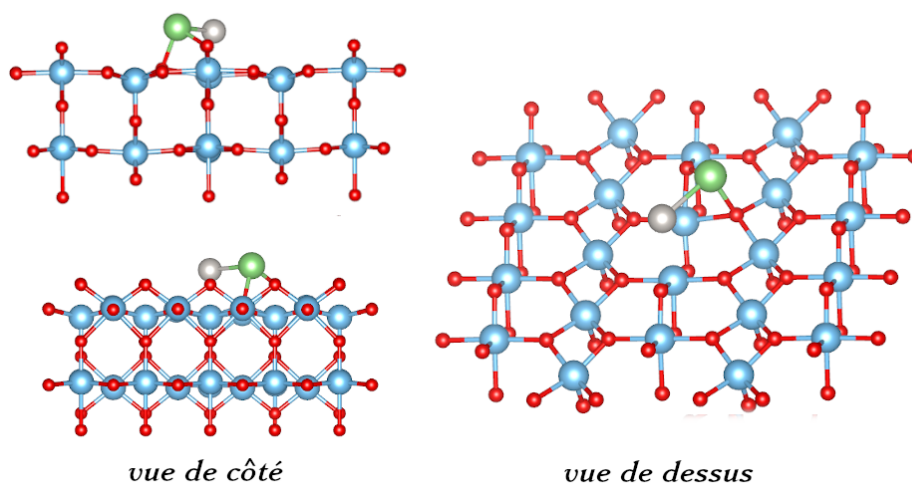


FIGURE 4.4 – vues de côté et de dessus de la surface (110) réduite et de la subsurface après adsorption de l'agrégat $Pt - Li$.

4.3 Propriétés électroniques

Les propriétés électroniques de la surface (110) réduite du rutile ont été obtenues en suivant exactement la même démarche que pour l'étude de celles de la surface stoechiométrique. La figure(4.5) représente les densités d'états des atomes de titanes et d'oxygènes de la surface et subsurface ; le caractère Semiconducteur est naturellement observé, cependant le gap d'énergie de la structure s'est légèrement réduit de $0.01 eV$ passant à $1.91 eV$, cela est principalement due à la présence de la lacune d'oxygène et aux réarrangement induit par celle-ci. Pour la structure atomique, notamment pour les atomes de titane Ti^{4+} , on a obsrvé également un léger décalage de la bande de conduction à l'origine des énergies.

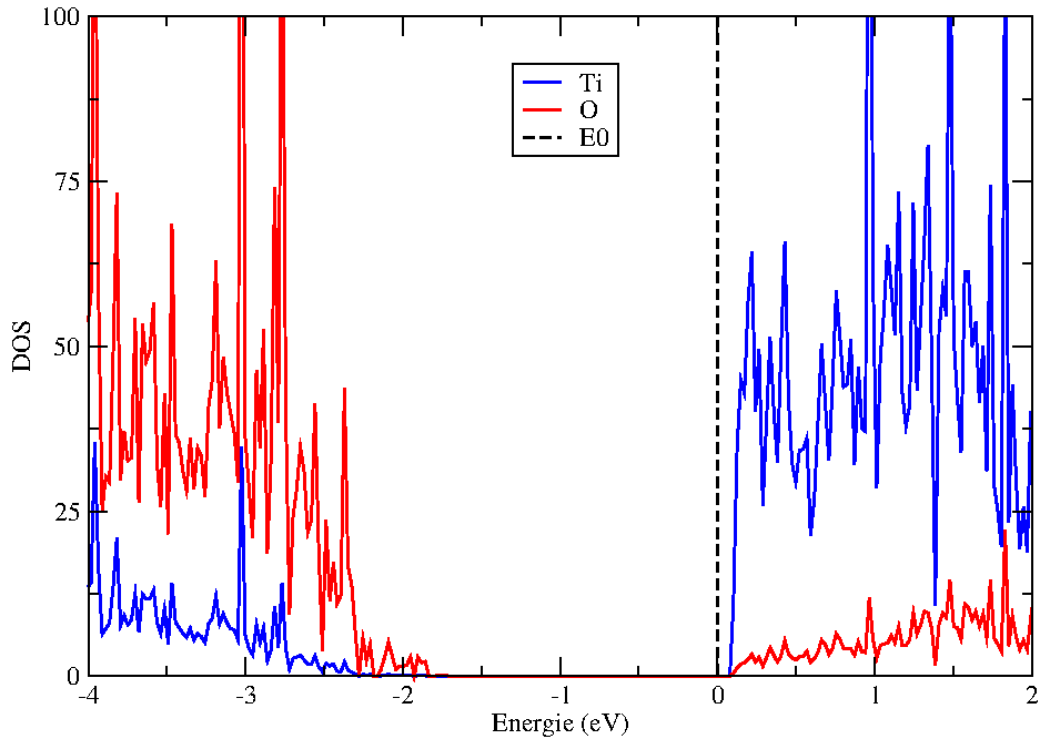


FIGURE 4.5 – Densités d'états projetées des atomes de la surface réduite du rutile.

La figure(4.6) représente les densités d'états des atomes de la surface (110) réduite et ceux de la subsurface après adsorption de l'agrégat $Pt - Li$, la présence de ce dernier a influencé considérablement sur les propriétés électroniques. En effet, on remarque que la bande de conduction s'est décalée par rapport à l'origine E_0 , plus important encore, on observe une importante diminution du gap à $1.53 eV$ et apparition d'un pic à l'intérieur du gap situé autour de $-0.9 eV$ essentiellement due à l'agrégat $Pt - Li$.

Notons que l'intensité des pics observés après adsorption de l'agrégat $Pt - Li$ est plus prononcée dans le cas de la surface réduite, montrant ainsi l'impact de la présence de la lacune d'oxygène en surface sur les propriétés électroniques, et donc photocatalytiques du rutile TiO_2 .

Dans cette dernière partie du manuscrit, nous avons introduit une vacance en oxygène sur la surface (110) du rutile TiO_2 , nous nous sommes intéressés aux différentes configurations d'adsorption de l'agrégat $Pt - Li$ au voisinage de la lacune qui a tendance à améliorer l'adsorption, vu que les énergies d'adsorption sont nettement meilleures que celle calculées pour l'adsorption sur la surface stoechiométrique.

L'analyse des structures électroniques (PDOS) de la surface (110) réduite du rutile TiO_2 a confirmé nos hypothèses et présente des résultats prometteurs pour le photocatalyseur rutile TiO_2 .

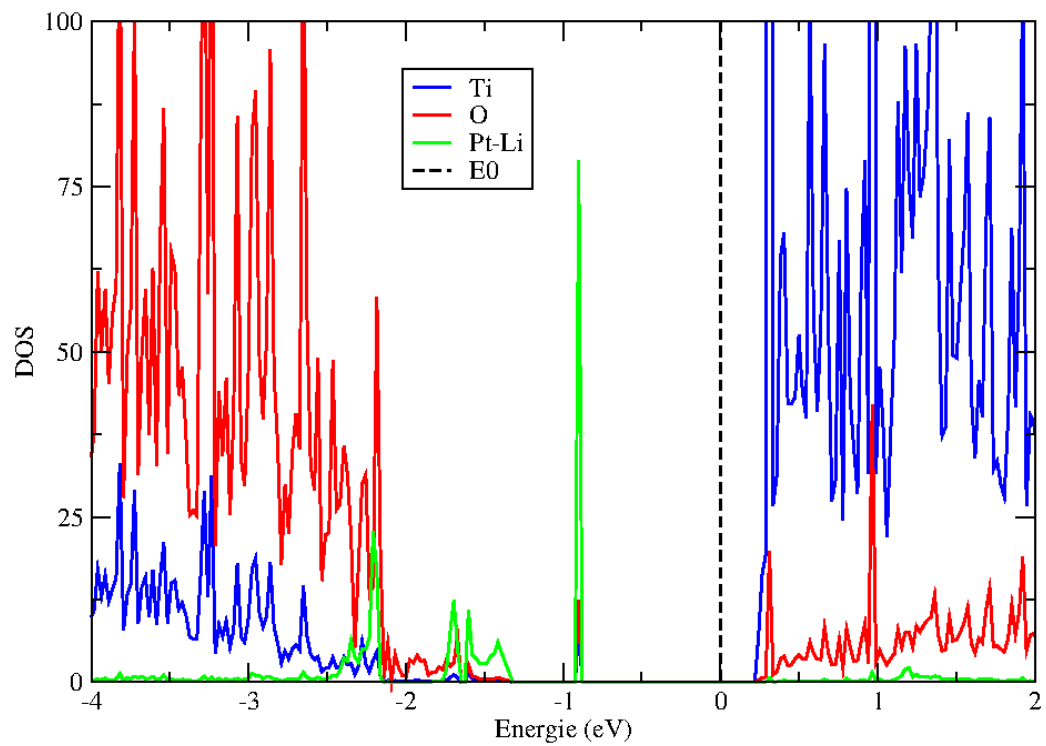


FIGURE 4.6 – Densités d'états projetées des atomes de la surface réduite du rutile après adsorption de l'agrégat Pt – Li.

Conclusion

Dans le premier chapitre de ce mémoire, nous avons présenté les théories essentielles sur lesquels se repose le code VASP avec lequel nous avons effectué nos calculs toute au long de notre étude. Nous avons utilisé la méthode de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité, qui a par ailleurs déjà largement démontré ses capacités, est tout à fait justifiée pour traiter ces systèmes. En effet les calculs théoriques sont en mesure d'apporter un appui à l'expérience en confirmant des hypothèses ou en apportant une interprétation fondamentale à un phénomène concret. Nous avons décrit brièvement le code utilisé, à savoir le VASP qui est basé sur la méthode des pseudo-potentiels de type PAW et où les fonctions d'ondes sont développées sur une base d'ondes planes.

Dans le deuxième chapitre, nous avons étudié le massif du TiO_2 , où nous avons acquis les connaissances nécessaires pour l'étude de la surface et de vérifié la validité de la méthode pour une modélisation de l'adsorption de $Pt - Li$ sur les surfaces stoechiométrique et réduite du rutile TiO_2 .

Dans le troisième chapitre, nous avons présenté la surface propre étudiée et ces propriétés structurales, ensuite nous avons entamé l'étude de l'adsorption de l'agrégat Pt-Li, pour ce fait on a d'abord commencé par les différents sites de haute symétrie, ces derniers nous ont guidé pour les éventuelles configurations de l'agrégat. Nous avons entamé après notre étude sur la structure la plus stable qui présente une énergie d'adsorption de -2.48 eV.

Nous avons introduit dans le quatrième chapitre une vacance d'un oxygène O_{2c} dans la surface (110) du rutile TiO_2 , nous avons donc souligné son énergie de formation ($E_{vf} = 2.30eV$), qui est en très bon accord avec la littérature[39], et discuté les changements de la structure atomique qu'engendre la lacune.

Ensuite nous nous sommes intéressés aux différentes configurations d'adsorption de l'agrégat Pt-Li, autour de la lacune vu qu'elle a tendance à améliorer l'adsorption, et cela est effectivement observé car les énergies d'adsorption sont nettement meilleures que celles calculées pour l'adsorption sur la surface stoechiométrique.

On a poursuivi notre étude en présentant pour la configuration la plus stable (où le $Pt - Li$ est adsorbé avec une énergie de -3.65 eV) les différents réarrangements des atomes de la surface réduite et de l'agrégat.

On a terminé ce chapitre et finalisé ce mémoire avec les propriétés électroniques de la surface (110) réduite du rutile TiO_2 , celle-ci confirme nos hypothèses et présente des résultats prometteurs pour la photocatalyse, en effet l'adsorption du $Pt - Li$ sur une surface (110) réduite du rutile nous a permis non seulement de réduire le gap à 1.53 eV, mais également de générer un pic de surface due essentiellement à l'agrégat à l'intérieur du gap.

Bibliographie

- [1] Y. Lan, Y. Lu, Z. Ren, Mini review on photocatalysis of titanium dioxide
- [2] F. Mashio, S. Kato, Autooxidation by TiO₂ as a photocatalyst. Abstr Book Annu Meet Chemical Society of Japan, 223 (1956).
- [3] A. Fujishima and K. Honda, Electrochemical Photolysis of water at a Semiconductor Electrode. *Nature* **238**, 37 (1972).
- [4] M. Born, J.R. Oppenheimer, On the Quantum Theory of the Molecules. *Ann. Physik.* **84**, 457 (1927).
- [5] D.R. Hartree, The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods *Proc. Camb. Phil. Soc.* **24**, 89 (1928).
- [6] V. Fock, Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. *Z. Phys.* **61**, 126 (1930).
- [7] L.H. Thomas, The calculation of atomic fields. *Proc. Camb. Phil. Soc.* **23**, 542 (1927).
- [8] E. Fermi, THOMAS-FERMI THEORY, *Rend. Accad. Naz. Lincei* **6**, 602 (1927).
- [9] E. Fermi, Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente. *Z. Phys.* **48**, 73 (1928).
- [10] P. Hohenberg et W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [11] M. Levy, Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the v -representability problem, *Proc. Natl. Acad. Sci. (USA)* **76**6062 (1979).
- [12] M. Levy, J. P. Perdew, The Constrained Search Formulation of Density Functional Theory. *Density Functional Methods In Physics*, 11 (1985).
- [13] E. H. Lieb, Density functionals for coulomb systems, *Int. J. Quantum Chem.* **24** 243 (1983).
- [14] W. Kohn et L.J Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.* **140**, A1113 (1965).
- [15] J.P. Perdew, Generalized gradient approximations for exchange and correlation : A look backward and forward. *Physica B* **172**, 1 (1991).
- [16] J. P. Perdew et Y. Wang, Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).
- [17] J.P. Perdew, K. Burke et M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [18] M. Cococcioni, S. de Gironcoli, Linear response approach to the calculation of the effective interaction parameters in the LDA+U method. *Phys. Rev. B* **71**, 035105 (2005).
- [19] D. Vanderbilt, Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys. Rev. B* **41**, 7892 (1990).
- [20] P. E. Blöchl, Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994).
- [21] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
- [22] G. Kresse, J. Furthmüller, Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).

- [23] M. Mikami, S. Nakamura, O. Kitao, H. Arakawa, and X. Gonze, First-Principles Study of Titanium Dioxide : Rutile and Anatase. *Jpn. J. Appl. Phys* **39**, L847 (2000).
- [24] S. C. Abrahams, J. L. Bernstein, Rutile : Normal Probability Plot Analysis and Accurate Measurement of Crystal Structure. *J. Chem. Phys.* **55**, 3206 (1971).
- [25] H. Perron, C. Domain, J. Roques, R. Drot, E. Simoni, H. Catalette, Optimisation of accurate rutile TiO_2 (110), (100), (101) and (001). surface models from periodic DFT calculations. *Theor Chem Acc* **117**, 565 (2007).
- [26] Hongqing Shi, Masanori Kohyama, Shingo Tanaka, Seiji Takeda, Structure and stability of Au rods on TiO_2 (110) surfaces by first-principles calculations. *Phys. Rev. B* **80**, 155413 (2009).
- [27] S. C. Ammal, A. Heyden, Nature of Pt_n/TiO_2 (110) interface under water-gas shift reaction conditions : A constrained ab initio thermodynamics study. *J. Phys. Chem. C* **115**, 19246 (2011).
- [28] N. Umezawa, H. H. Kristoffersen, B. Vilhelmsen, B. Hammer, Reduction of CO_2 with Water on Pt Loaded Rutile TiO_2 (110) Modeled with Density-functional Theory. *J. Phys. Chem. C*, 1-17(2016).
- [29] K. M. Glassford, J. R. Chelikowsky, Structural and electronic properties of titanium dioxide. *Phys. Rev. B* **46** 1284 (1992).
- [30] S.-D. Mo, W. Y. Ching, Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide : Rutile, anatase, and brookite. *Phys. Rev. B* **51**, 13023 (1995).
- [31] W. Setyawan, S. Curtarolo, High-throughput electronic band structure calculations : Challenges and tools. *Com. Mat. Sci.* **49** 299 (2010).
- [32] P. P. González-Borrero, H. S. Bernabé, N. G. C. Astrath, A. C. Bento, M. L. Baesso, M. V. Castro Meira, J. S. de Almeida, A. Ferreira da Silva, Energy-level and optical properties of nitrogen doped TiO_2 : An experimental and theoretical study. *Appl. Phys. Lett* **99**, 221909 (2011).
- [33] H. Sano, G. Mizutani, Ab initio calculation of optical second harmonic generation at the rutile TiO_2 (110) surface. *Phys. Rev. B* **70**, 125411 (2004).
- [34] A. V. Bandura, D. G. Sykes, V. Shapovdo, Adsorption of water on TiO_2 rutile surface. *J. Phys. Chem. B***108**, 7844(2004).
- [35] S. P. Bates, G. Kresse, M. J. Gillan, A systematic study of the surface energetics and structure of TiO_2 (110) by first-principles calculations. *Surf. Sci* **385**, 386 (1997).
- [36] G. Charlton, P. B. Howes, C. L. Nicklin, P. Steadman, J. S. G. Taylor, C. A. Muryn, S. P. Harte, J. Mercer, R. McGrath, D. Norman, T. S. Turner, G. Thornton, Relaxation of TiO_2 (110)-(1 \times 1) Using Surface X-Ray Diffraction. *Phys. Rev. L* **78**, 495 (1997).
- [37] W. Zeng, T. Liu, Z. Wang, S. Tsukimoto, Oxygen Adsorption on Anatase TiO_2 (101) and (001) Surfaces from First Principles. *Mat. Trans* **51**, 171 (2010).
- [38] https://www.vasp.at/wiki/index.php/The_VASP_Manual.
- [39] D. Çakır, O. Gülseren, Adsorption of Pt and Bimetallic PtAu Clusters on the Partially Reduced Rutile (110) TiO_2 Surface : A First-Principles Study. *J. Phys. Chem. C* **116**, 5735 (2012).