

---

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



Université Mouloud MAMMERY de Tizi-Ouzou

Faculté des Sciences

Département de Physique



LABORATOIRE DE PHYSIQUE ET CHIMIE QUANTIQUE

# MÉMOIRE DE MASTER

FILIÈRE : Physique

OPTION : Nanophysique

Présenté par :

**ABED Chanez**

---

Étude *DFT* de l'adsorption du sodium sur la surface  
(110) du rutile  $TiO_2$

---

Soutenu le 20/09/2020, devant le jury composé de :

ZIANE	Abdelhamid	Professeur	UMMTO	Président
SAAD	Farida	Maître de Conférences	UMMTO	Encadreur
MEGCHICHE	El-Houcine	Professeur	UMMTO	Examinateur

# Remerciements

---

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

*Je veux tout d'abord exprimer mes profonds sentiments de gratitude envers ma directrice de mémoire, madame Farida SAAD, qui a su orienter mon apprentissage et dissiper mes doutes, m'a aidé à m'améliorer et à continuer à avancer même dans les moments les plus difficiles. Je suis très reconnaissante pour son aide, son soutien et sa compréhension. Aussi pour toutes ces lectures méticuleuses de mon manuscrit. Beaucoup plus qu'un encadreur, elle est un modèle à suivre dans ce chemin qui, pour moi, vient à peine de commencer.*

*J'exprime tous mes remerciements aux membres de jury :*

- Monsieur Abedlhamid ZIANE, Professeur à l'UMMTO, de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de soutenance.*
- Monsieur El-Houcine MEGCHICHE, Professeur à l'UMMTO, de m'avoir fait l'honneur de juger mon travail.*

*J'exprime ma reconnaissance et ma gratitude à tous les enseignants ayant contribué à ma formation, spécialement durant mon cycle de master, j'estime avoir eu la chance d'apprendre aux côtés de grands enseignants qui n'hésitaient pas à offrir tout leur savoir.*

*Je n'oublierai pas de remercier mes professeurs du secondaire, madame Manni, madame Belouti et monsieur Boussaba qui m'ont transmis le goût et l'amour de la science. Je leur en suis très reconnaissante.*

*Je remercie également mes ami(e)s, tout particulièrement Lyliya, Amel, Terkia, Dehbia, Nouara, Lydia, Lamia, Akli et Sid-Ali pour les bons moments que nous avons partagé ensemble durant ces années d'étude.*

*Je ne voudrais pas clore ces remerciements sans mentionner mes parents et à qui je dédie ce travail, pour leur soutien moral constant ; notamment lors de la réalisation de ce travail. Enfin, mes ultimes remerciements dédiés iront à ma tante Yasmine, pour son aide, ses encouragements et sa présence au moment où j'en avais le plus besoin.*

# Table des matières

---

Remerciements	ii
Table des Matières	ii
Liste des Figures	iv
Liste des Tableaux	v
Résumé	vii
<b>Introduction générale</b>	<b>vii</b>
<b>1 Cadre théorique et méthodologie : approche ab initio</b>	<b>3</b>
1.1 Fondement théorique	3
1.1.1 Équation à plusieurs corps	3
1.1.2 Approximation de Born-Oppenheimer	4
1.1.3 Approximation du champ moyen : approche de Hartree	4
1.1.4 Échange : approche Hartree-Fock	5
1.2 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité : théorèmes fondamentaux	6
1.2.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn	6
1.2.2 Les équations de Kohn-Sham	7
1.3 Implémentation de la DFT	8
1.3.1 Approximation du potentiel d'échange-corrélation	8
1.3.2 Pseudopotentiels	9
1.4 Outils et détails numériques	9
1.4.1 Base d'orbitales : énergie de coupure	9
1.4.2 Intégration dans la zone de Brillouin : densité de points-k	10
1.4.3 DFT+U : terme d'Hubbard U	11
1.4.4 Logiciels utilisés	11
<b>2 Étude du Massif Rutile <math>TiO_2</math></b>	<b>12</b>
2.1 Cristallographie de la phase rutile $TiO_2$	12
2.2 Étude préliminaire	13
2.2.1 Optimisation du massif rutile $TiO_2$	13
2.3 Propriétés électroniques	15
2.3.1 Densité électronique	15
2.3.2 Structure de Bandes d'énergie	16
<b>3 Étude de la surface (110) du rutile <math>TiO_2</math></b>	<b>18</b>
3.1 Modélisation de la surface	18
3.1.1 Slab de la surface (110) du rutile	18
3.1.2 Technique de la super-cellule	19
3.2 Relaxation des surfaces	21
3.2.1 Détails de calcul	21
3.2.2 Modes de relaxation	21

<b>4</b>	<b>Adsorption du sodium (Na) sur la surface (110) du rutile <math>TiO_2</math></b>	<b>24</b>
4.1	Sites d'adsorption . . . . .	24
4.2	Adsorption de Na sur la face (110) du rutile pour différents taux de recouvrement	25
4.2.1	Détails de calculs . . . . .	26
4.2.2	Énergies d'adsorption et sites préférentiels . . . . .	26
4.2.3	Nature de l'interaction de Na avec la surface (110) du rutile $TiO_2$ . . . . .	28
	<b>Conclusion générale</b>	<b>30</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>33</b>

# Table des figures

---

1.1	Processus "self-consistent" permettant de résoudre les équations de Kohn-Sham.	8
1.2	Évolution de l'énergie totale du massif $TiO_2$ pour différentes énergies de coupure.	10
1.3	Évolution de l'énergie totale du massif $TiO_2$ en fonction du maillage en points- $k$ .	11
2.1	La maille élémentaire du rutile $TiO_2$ .	12
2.2	Variation de l'énergie totale en fonction du paramètre de maille $a$ (a) et du rapport $c/a$ (b) obtenues avec Paw4.	13
2.3	Variation de l'énergie totale en fonction du paramètre de maille $a$ obtenue avec un Paw10.	14
2.4	Densité d'état électronique totale du dioxyde de titane ainsi que les densités électroniques projetées par atome.	15
2.5	Structure de bande d'énergie $TiO_2$ bulk en utilisant deux types de pseudopotentiels : <b>a)</b> avec Paw4 ; <b>b)</b> avec Paw10	16
2.6	Variation de la valeur du gap en fonction du terme U.	17
3.1	Exemple de slab modélisant la surface (110) du dioxyde de titane formée par cinq plans atomiques	19
3.2	Illustration du concept de la super cellule utilisé pour modéliser la surface (110)	20
3.3	Optimisation des géométrie en surface pour : <b>(a)</b> 5 plans atomiques, <b>(b)</b> 3 plans atomiques	21
4.1	Les sites de haute symétrie de la surface $TiO_2$ (110)-(1×1) rutile	25
4.2	Comportement de Na en site top $O_{3c}$ : a) avant optimisation, b) après optimisation	29
4.3	a) différence d'énergie d'adsorption entre les sites <b>(a)</b> et <b>(b)</b> , b) distances inter-atomiques entre Na et les oxygènes de la surface.	29

## Liste des tableaux

---

2.1	Paramètres structuraux du bulk rutile $TiO_2$ . . . . .	14
2.2	Comparaison de la valeur du gap obtenue avec différentes études théoriques et expérimentale. . . . .	16
3.1	Distances inter-plans et inter-atomiques pour la surface (110) après relaxation. $\Delta z$ représente de déplacement des atomes suivant la direction $[1\ 1\ 0]$ . . . . .	22
4.1	Grille de points- $k$ pour chacune des mailles considérées. . . . .	26
4.2	Énergies d'adsorption en (eV) de l'atome du sodium sur la surface (110) du rutile pour les différentes mailles considérées. . . . .	27
4.3	Comparaison entre les distances interatomiques avant et après adsorption du sodium sur $TiO_2/(110)-(2\times 1)$ pour les sites les plus stables. . . . .	27
4.4	Comparaison entre les distances interatomiques avant et après adsorption du sodium sur $TiO_2/(110)-(3\times 1)$ pour les sites les plus stables. . . . .	28
4.5	Distances interatomiques avant et après adsorption du sodium sur $TiO_2/(110)-(4\times 1)$ et $TiO_2/(110)-(3\times 2)$ pour les sites les plus stables. . . . .	28

Ce travail, s'inscrit dans la problématique de l'amélioration des propriétés photocatalytiques du dioxyde de titane dans sa phase rutile en le modifiant en surface. Le système considéré consiste en l'adsorption d'un atome de sodium (un alcalin) sur la surface (110) du dioxyde de titane.

Les mécanismes d'interaction d'atomes à l'interface solide / solide sont souvent très complexes et donc difficiles à caractériser. L'utilisation de la simulation numérique, et plus particulièrement des méthodes de type *ab initio*, telle la théorie de la fonctionnelle de la densité, permet d'accéder à des propriétés structurales et énergétiques de ces complexes de surface. Dans un premier temps, cette approche théorique a été validée sur le système TiO<sub>2</sub> rutile bulk, bien connu expérimentalement. La confrontation systématique des résultats des calculs aux données expérimentales a permis de démontrer la capacité de cette approche à décrire correctement ce système complexe. Une fois la démarche optimisée et validée, une étude similaire a été effectuée sur le système Na/TiO<sub>2</sub>(110) en tant qu'outil prédictif, car aucune donnée expérimentale n'est encore confirmée sur ce système.

Le but de cette étude est donc de déterminer le site d'adsorption de haut symétrie le plus favorable à l'adsorption du sodium sur la surface (110) du dioxyde de titane ; et de déterminer si, dans les cas où les données expérimentales sont trop complexes à obtenir, la simulation numérique peut apporter des éléments fiables et utilisables.

**Mots Clés** : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité, *ab-initio*, adsorption, VASP, dioxyde de titane, sodium, surfaces, DFT+U.

# Introduction générale

---

*Imaginez un monde où les bâtiments resteraient toujours propres, où les routes décomposeraient les gaz à effet serre qui sortent des voitures, où l'air de votre bureau/chambre serait toujours propre, où l'hydrogène serait produit facilement,..., et cela d'une façon propre pour l'environnement et peu coûteuse.*

Ces espoirs sont en train de se réaliser grâce aux recherches menées durant les trois dernières décennies sur le développement de nouvelles techniques, capables de détruire certains types de molécules organiques hautement toxiques dites bio-récalcitrantes ; en les rendant biodégradables ou en les détruisant totalement (minéralisation). Ces méthodes produisent des espèces hautement réactives qui vont dégrader les composés organiques même les plus récalcitrants. Le principe de ces procédés repose sur la formation de radicaux hydroxyles ( $OH\cdot$ ) qui sont très réactifs car leur potentiel d'oxydation est relativement élevé.

La photocatalyse hétérogène fait partie de ces procédés. Cette méthode permet de produire des radicaux  $OH\cdot$  à partir d'un semi-conducteur plongé dans la solution à traiter, qui est soumise à un rayonnement approprié. L'oxyde de titane  $TiO_2$  est l'un des semi-conducteurs les plus utilisés dans ce but. L'énergie solaire étant gratuite et  $TiO_2$  très peu onéreux, cette technique nous semble très attractive à explorer.

Le principe de la photocatalyse repose sur l'activation du semi-conducteur par la lumière. Ce dernier est considéré comme un catalyseur. Son principe est proche de la catalyse hétérogène où la réaction d'oxydoréduction se passe à la surface du catalyseur.

C'est l'absorption d'un photon, dont l'énergie est supérieure au gap entre la bande de valence et la bande de conduction, qui va former une paire électron-trou dans le semi-conducteur. Il y a émission d'un électron au niveau de la bande de conduction et formation d'un trou sur la bande de valence. Cette paire électron-trou permet 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.

En 1929, la notion de photo-activité liée au  $TiO_2$  est observée dans la décoloration des bâtiments contenant ce pigment blanc après une longue exposition au soleil, mais ce n'est qu'en 1938 qu'un rapport fiable portant sur la décoloration des polluants a été publié [1]. Le terme *photo-catalyseur* n'a été utilisé qu'en 1956 par Mashio et *al.* [2] au sujet de l'oxydation de solvants organiques sous irradiation UV intitulé : *Autooxidation by  $TiO_2$  as a photocatalyst*. Mais depuis la découverte de ses propriétés photocatalytiques en 1972 par Fujishima [3], après une expérience de photolyse d'eau, c'est-à-dire sa décomposition en oxygène et hydrogène sous irradiation UV a marqué l'avancée des 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 a augmenté très rapidement, actuellement elles dépassent les 10.000 publications.

---

Étant données ces nombreuses propriétés et applications possibles, le dioxyde de titane est actuellement le photo-catalyseur le plus étudié, néanmoins, son activité photocatalytique est limitée par le fait que son activation n'est possible que par les rayonnements ultra-violet, qui représentent seulement 5% de l'énergie émise par le soleil car il présente un band-gap de 3 eV.

Des recherches visent donc à élargir la longueur spectrale de réponse du catalyseur, par exemple par dopage du semi-conducteur par des métaux de transition ou alcalins, ou en réduisant sa taille (nanoparticule) mais également par adsorption d'une autre espèce chimique sur une base de dioxyde de titane afin de viser une activité sous lumière visible mais aussi diminuer les recombinaisons des paires électron-trous, ainsi une amélioration de l'efficacité du processus de photocatalyse.

C'est dans ce contexte que vient s'inscrire le travail que nous présentons ici, dans le cadre de ce mémoire de fin d'étude, qui traite l'interaction (adsorption) entre le sodium (Na) et la surface (110) du dioxyde de titane  $TiO_2$  dans sa phase rutile.

Pour ce faire, nous avons fait appel aux méthodes quantiques dites *ab-initio* (first principle methods) pour modéliser les interactions adsorbat-surface à l'aide du code VASP qui utilise une méthode 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. Ainsi, le premier chapitre sera consacré au formalisme DFT.

Nous détaillerons le support théorique sur lequel est fondé cette théorie ainsi que les approximations utilisées pour décrire l'échange-corrélation. La dernière partie de ce chapitre sera dédiée à la description du code de calcul (VASP) employé et aux détails de calculs (maillage en points k et l'énergie de coupure).

Notre contribution à l'étude du système  $Na/TiO_2(110)$  est donc consacrée à la description, l'analyse et la compréhension du mécanisme d'adsorption du point de vue théorique. A cette fin, nous avons souhaité aborder le problème en plusieurs étapes : dans un premier temps, au chapitre 2, nous déterminerons les caractéristiques du dioxyde de titane en bulk. Nous entendons par là l'identification des paramètres structuraux, des propriétés électroniques en analysant les densités d'états projetées afin d'expliquer la nature de l'interaction entre l'oxygène et le titane. Le tracé des bandes d'énergie permet de vérifier si cette approche reproduit la structure électronique du rutile.

Dans un deuxième temps, au chapitre 3, nous donnerons des paramètres nécessaires à la construction du slab modélisant la surface (110) du dioxyde de titane, et ainsi préparer (relaxation) cette dernière pour l'étude de l'adsorption.

La dernière étape, mais pas la moins importante (chapitre 4) sera consacrée à l'étude des propriétés structurales du système  $Na/TiO_2(110)$ . Pour cela, nous souhaitons en déduire la plupart des caractéristiques énergétiques et structurales du système, *ie*, déterminer la structure la plus stable pour ce système c'est à dire trouver le site privilégiant l'adsorption du sodium sur la face (110) du dioxyde de titane.

Nous essaierons dans une courte conclusion, d'englober tous les résultats obtenus et de proposer à l'un de nos résultats, un scénario possible décrivant le mécanisme adsorption sans cacher aucune des difficultés ainsi rencontrées. Enfin, si possible, nous donnerons des perspectives à notre travail.

# 1

## Cadre théorique et méthodologie : approche *ab initio*

---

Les méthodes *ab initio*<sup>1</sup> cherchent à prédire les propriétés des matériaux par la résolution des équations de la mécanique quantique, sans utiliser de variables ajustables. Parmi les méthodes *ab initio*, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)<sup>2</sup> est une méthode appropriée à la modélisation des solides, de par la simplification drastique qu'elle apporte aux équations de la mécanique quantique : elle présente une reformulation du problème quantique à N corps en un problème portant uniquement sur la densité électronique.

Les résultats présentés dans ce mémoire ont été obtenus par des calculs numériques basés sur cette théorie. Elle est l'une des méthodes les plus utilisées aujourd'hui pour les calculs quantiques de structure électronique du solide. En effet, l'évaluation de l'énergie à partir de la densité électronique, fonction à trois variables uniquement, fait tout l'avantage de cette méthode qui permet de nos jours d'effectuer des calculs sur plusieurs centaines d'atomes en un temps raisonnable. C'est donc une méthode de choix pour l'étude des propriétés physiques de l'état fondamental des solides.

Dans ce chapitre nous présenterons les bases nécessaires à la compréhension de la DFT, en résumant les différentes étapes du cheminement qui a conduit à la formulation de cette théorie.

### 1.1 Fondement théorique

#### 1.1.1 Équation à plusieurs corps

Les propriétés physiques d'un système solide, illustré par l'image d'électrons légers en mouvement autour de noyaux lourds, dépendent du comportement de sa structure électronique. La mécanique quantique fournit le cadre idéal à cette étude.

Afin de calculer les énergies et les états propres d'un système quantique, on prend comme point de départ l'équation de Schrödinger dans sa forme la plus exacte *équation à N-corps*. Pour les systèmes quantiques non relativistes, elle prend la forme suivante :

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

Tel que :

- $\mathbf{r}_i$  et  $\mathbf{R}_\alpha$  sont respectivement les positions dans l'espace des électrons et des noyaux.
- E représente l'énergie du système et  $\Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha)$  sa fonction d'onde<sup>3</sup>.

---

1. C'est les approches numériques se basant sur les équations fondamentales 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 peut être traduite comme : *depuis le début* ou *depuis les principes premiers*.

2. *Density Functional Theory*.

3. La dépendance en spin a été omise de l'expression de la fonction d'onde par souci de simplicité

- $\hat{H}_T$  est l'opérateur hamiltonien définissant la somme de toutes les contributions cinétiques et interactions coulombiennes.<sup>4</sup>

$$\hat{H}_T = \sum_i -\Delta_i + \sum_\alpha \Delta_\alpha + \sum_{i,j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|} + \sum_{\alpha,\beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|} \quad (1.2)$$

$$\hat{H}_T = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{e-n} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{n-n} \quad (1.3)$$

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.

Malheureusement, et malgré la puissance des ordinateurs qui ne cesse d'augmenter, l'équation (1.1) reste très difficile à évaluer numériquement, particulièrement pour des structures moléculaires complexes. Conséquemment, plusieurs approches ont été développées afin d'approximer efficacement cette équation et rendre les calculs accessibles.

### 1.1.2 Approximation de Born-Oppenheimer

En 1927, Max Born et Robert Oppenheimer [4] ont proposé une approximation visant à simplifier la résolution de l'équation de Schrödinger.

Cette approximation appelée également : *approximation adiabatique* consiste à découpler le problème aux valeurs propres de l'équation (1.1) en deux problèmes aux valeurs propres distincts : celui des électrons et celui des noyaux. Les états propres du cristal sont alors caractérisés par des fonctions d'onde produits d'une fonction d'onde électronique et d'une fonction d'onde nucléaire.

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}_\alpha) = \Psi_n(\mathbf{R}_\alpha) \Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}_\alpha) \quad (1.4)$$

La position des noyaux devient un paramètre et l'équation de Schrödinger est résolue pour un ensemble de positions fixées  $\mathbf{R}_\alpha$  des noyaux.

Bien que cette approximation réduit de façon considérable le degré de complexité de l'équation de Schrödinger, l'équation électronique restant à résoudre est toujours une équation à plusieurs corps qu'on ne peut découpler en raison des corrélations électroniques. Le problème électronique demeure impossible à résoudre exactement, même par voie numérique. Face à cette difficulté, de plus amples développements sont requis : la théorie de Hartree-Fock et la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).

### 1.1.3 Approximation du champ moyen : approche de Hartree

En 1928, Hartree [5] proposa l'hypothèse du champ moyen qui consiste à modéliser l'interaction électron-électron par un potentiel effectif agissant sur chaque électron et traduisant l'effet moyen de l'ensemble des autres électrons.

La méthode standard pour résoudre ce problème consiste à trouver la fonction d'onde multiélectronique, laquelle dépend des coordonnées  $\mathbf{r}_i$  des  $N$  électrons, qui minimise l'énergie du système. La fonction d'onde totale  $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$  est remplacée par le produit direct de fonctions d'onde à une particule :

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \prod_{i=1}^N \psi_i(\mathbf{r}_i) \quad (1.5)$$

4. Les unités atomiques sont utilisées, à savoir,  $e^2 = 2m_e = \hbar = 1$ . Les lettres en gras dans les équations correspondent à des grandeurs vectorielles.

## 1.1 Fondement théorique

---

Le potentiel de Hartree :

$$V_H(\mathbf{r}) = - \int_{R^3} \rho(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (1.6)$$

Partant de ces données, nous écrivons l'équation de Hartree pour un électron :

$$\left( -\nabla_i^2 + -\mathbf{Z} \sum_{\mathbf{R}} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} + V_H(\mathbf{r}) \right) \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (1.7)$$

avec

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (1.8)$$

La relation entre la densité et le potentiel de Hartree  $V_H(\mathbf{r})$  est donnée par l'équation de Poisson :

$$\nabla^2 \psi_i = 4\pi \sum_{j=1, i \neq j}^N |\psi_j(\mathbf{r})|^2 \quad (1.9)$$

Le fait important ressortant de ces expressions est que le potentiel dont on cherche les fonctions propres est défini à partir des ces fonctions d'onde . On doit donc utiliser une méthode itérative (ou auto-cohérente, self consistent).

### 1.1.4 Échange : approche Hartree-Fock

Bien que l'approche de Hartree soit facilement traitable de manière numérique via l'auto-cohérence comprise à l'intérieur de celle ci, cette approximation ne parvient pas à capturer des éléments physiques essentiels. En 1930 Fock [6] a montré que dans la fonction d'onde de Hartree, le principe d'exclusion de Pauli<sup>5</sup> n'est pas pris en compte. Afin de tenir compte de l'indiscernabilité des particules et du caractère antisymétrique de la fonction d'onde, une fonction de type déterminant de Slater est requise :

$$\Psi(\mathbf{r}_1, s_1, \dots, \mathbf{r}_N, s_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1, s_1) & \cdots & \psi_N(\mathbf{r}_1, s_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\mathbf{r}_N, s_N) & \cdots & \psi_N(\mathbf{r}_N, s_N) \end{vmatrix} \quad (1.10)$$

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

L'hypothèse d'anti-symétrie fait apparaître un terme d'échange entre l'électron situé en  $\mathbf{r}$  et celui situé en  $\mathbf{r}'$ . On obtient l'équation suivante :

$$-\nabla_i^2 \psi_i + V_N(\mathbf{r}) \psi_i + V_H(\mathbf{r}) \psi_i - \sum_j \int d\mathbf{r}' \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_j^*(\mathbf{r}') \psi_i(\mathbf{r}') \psi_j(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i \quad (1.11)$$

En la comparant à l'équation (1.7), on peut voir un dernier terme apparaître, l'intégrale d'échange qui provient de la nature antisymétrique de la fonction d'onde électronique. La complexité apportée par la prise en compte de l'échange est forte, rendant les calculs de type Hartree-Fock considérablement plus lourds en terme d'effort de calcul, cela est rendu visible de par la non linéarité en  $\psi_i$  dans ce dernier terme.

---

5. Il stipule que deux électrons ne peuvent pas être dans le même état quantique au même instant t.

## 1.2 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité : théorèmes fondamentaux

La première méthode offrant une bonne description des cas atomiques et moléculaires s'est révélée inappropriée à l'étude des solides, cette dernière est ainsi altérée par la négligence des effets de corrélations électroniques mises en évidence par la DFT. Le concept fondamental de la DFT est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité. C'est en fait une idée ancienne datant principalement des travaux de Thomas [7] et Fermi [8, 9].

Leur modèle repose sur une méthode statistique, qui traite globalement les électrons afin d'approximer leur distribution autour d'un atome. Le fondement mathématique utilisé était de subdiviser le système inhomogène en *petites boîtes*, de volumes élémentaires où les électrons ont un comportement d'un gaz homogène, *ie*, la densité électronique varie lentement dans l'espace (la matière est localement homogène). Ainsi, on peut supposer que les mouvements des électrons sont décorrélés et que l'énergie cinétique peut être décrite par une approximation locale basée sur les résultats pour les électrons libres et que toutes les contributions à l'énergie électronique soient exprimées en terme de densité électronique.

Néanmoins, bien que cette idée fonctionne intuitivement, il aura fallut attendre l'année 1964 pour que le formalisme mathématique requis pour mettre en œuvre cette théorie soit proposé par Hohenberg et Kohn [10].

### 1.2.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn

La DFT se base sur deux théorèmes énoncés par Hohenberg et Kohn et plus tard généralisés par Levy [11, 12] et Lieb [13].

**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  $\rho(\mathbf{r})$ .*

Ce premier théorème spécifie donc que seule la connaissance de la densité électronique de l'état fondamental permet de définir le système de façon unique et complète. La fonctionnelle de l'énergie de l'état fondamental s'écrit :

$$E[\rho(\mathbf{r})] = F[\rho(\mathbf{r})] + \int \rho(\mathbf{r})V_{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (1.12)$$

Le dernier terme représente l'interaction noyaux-électron,  $F[\rho(\mathbf{r})]$  est la universelle de Hohenberg-Kohn qui prend la forme suivante :

$$F[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] \quad (1.13)$$

où  $T[\rho(\mathbf{r})]$  est la fonctionnelle énergie cinétique réelle du système électronique et  $V_{ee}[\rho(\mathbf{r})]$  regroupe toutes les interactions électroniques du système.

**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.*

Ce théorème repose sur le principe variationnel, *ie*, la densité réelle du système est celle qui minimise l'énergie. 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. De ce fait, on peut en déduire que si la fonctionnelle universelle est connue, il est alors possible de remonter à la densité et à l'énergie de l'état fondamental.

Cependant, un problème de taille relatif à la formulation de la fonctionnelle  $F[\rho(\mathbf{r})]$  et spécialement l'expression de l'énergie cinétique  $T[\rho(\mathbf{r})]$  demeure d'actualité. Assurément, il est impossible d'établir une expression analytique exacte de la fonctionnelle de l'énergie cinétique pour un système de  $N$  électrons en interaction. Afin de contourner cet obstacle, Kohn et Sham [14] ont proposé une approche élégante qui ne laisse indéterminé que le terme d'échange et corrélation dont la contribution à l'énergie totale est la plus faible.

### 1.2.2 Les équations de Kohn-Sham

De manière à rendre les théorèmes précédents opérationnels en pratique, Kohn et Sham ont eu une idée de génie consistant à considérer un système d'électrons non interagissants (système de référence de Kohn et Sham), soumis à un potentiel effectif  $V_s(\mathbf{r})$  de telle sorte que la densité électronique correspondante soit la même que celle du système d'électrons en interaction.

La pertinence de cette approche réside dans le fait de modifier l'écriture de la fonctionnelle de la densité en remplaçant le terme cinétique du système en interaction par celui d'un système sans interaction. Cela se traduit par l'équation suivante :

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_0[\rho(\mathbf{r})] + \int \rho(\mathbf{r})V_{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \int \rho(\mathbf{r})V_H(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (1.14)$$

et d'après les équations (1.12) et (1.13)

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \{T[\rho(\mathbf{r})] - T_0[\rho(\mathbf{r})]\} + \{V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] - V_H[\rho(\mathbf{r})]\} \quad (1.15)$$

Cela signifie que la fonctionnelle  $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$  contient la différence entre les énergies cinétiques  $T[\rho(\mathbf{r})]$  exacte et  $T_0[\rho(\mathbf{r})]$  ainsi que la partie non classique de l'interaction électron-électron.

On peut maintenant définir un hamiltonien mono-électronique et écrire les équations de Kohn et Sham :

$$\{-\nabla^2 + V_s[\rho(\mathbf{r})]\}\Phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\Phi_i(\mathbf{r}) \quad (1.16)$$

Le potentiel effectif apparaissant dans l'équation s'exprime comme :

$$V_s[\rho(\mathbf{r})] = V_{ext}[\rho(\mathbf{r})] + V_{xc}[\rho(\mathbf{r})] + V_H[\rho(\mathbf{r})] \quad (1.17)$$

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

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (1.18)$$

L'ensemble des équations de Schrödinger mono-électroniques (équations de Kohn-Sham) ainsi obtenues doivent être résolues numériquement suivant un processus itératif self-consistent, représenté schématiquement sur la figure (1.1). Le calcul est effectué de manière itérative et auto-cohérente, c'est à dire que les données de sortie de l'itération  $n - 1$  servent de données d'entrée pour l'itération  $n$ . Le point de départ est donné par un ensemble de fonctions d'onde d'entrée de densité  $\rho_0$ . La construction et la résolution de l'hamiltonien de Kohn-Sham (équation (1.16)) permet de construire un nouveau jeu de fonctions d'ondes dont les occupations donnent une nouvelle densité  $\rho_1$ . Ces deux densités sont ensuite mélangées et la résultante  $\rho_1$  est soumise aux tests de convergence.

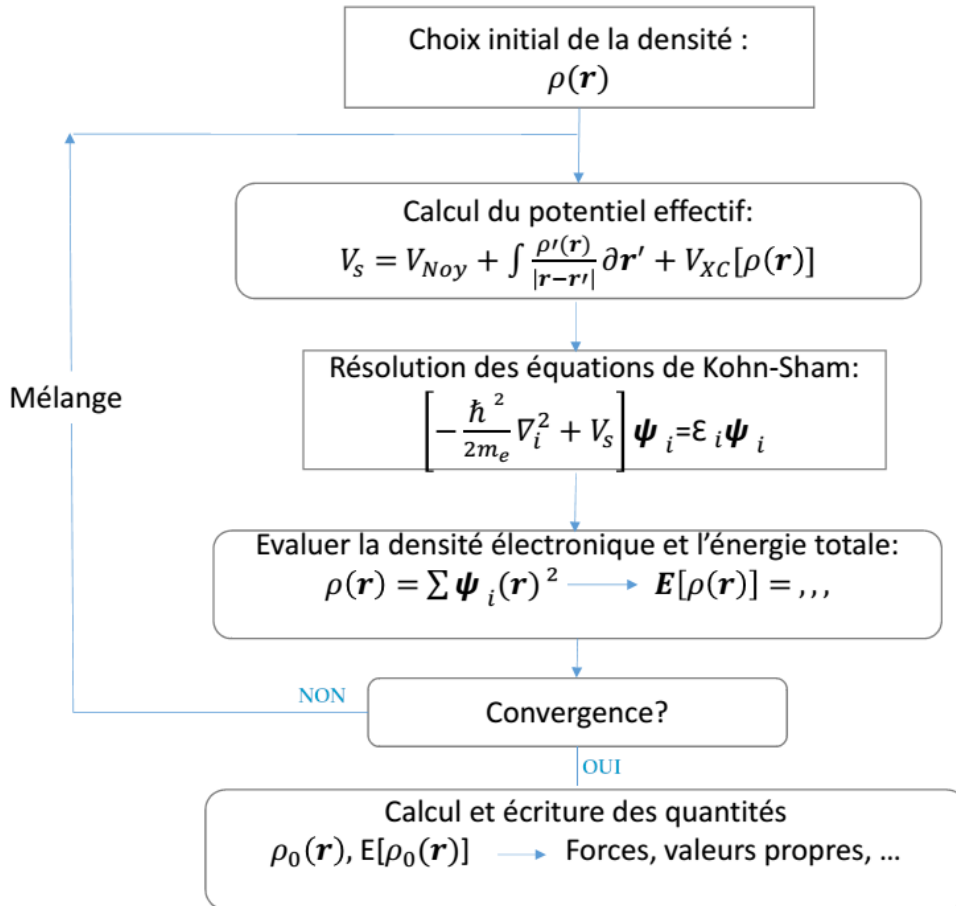


Fig 1.1 – Processus "self-consistent" permettant de résoudre les équations de Kohn-Sham.

## 1.3 Implémentation de la DFT

### 1.3.1 Approximation du potentiel d'échange-corrélation

L'approche de Kohn-Sham peut s'avérer très utile, mais il subsiste néanmoins un défi de taille : définir la fonctionnelle d'échange-corrélation. La DFT était jusqu'à ce point une théorie exacte, mais il est maintenant nécessaire d'introduire différentes approximations pour arriver à évaluer l'énergie d'échange-corrélation.

#### L'approximation de la densité locale : LDA

La LDA <sup>6</sup> constitue la première approximation du terme échange-corrélation. Cette approximation fait l'hypothèse que la densité varie assez lentement de sa valeur dans le cas homogène. Son expression est donnée par :

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) d^3\mathbf{r} \quad (1.19)$$

Elle remplace donc le potentiel d'échange et corrélation en chaque point de l'espace par celui d'un gaz uniforme d'électrons, *ie*, elle traite un système non homogène comme étant localement homogène. La LDA est une approximation efficace mais elle ne décrit pas correctement les systèmes où la densité varie brusquement.

6. Local Density Approximation

### L'approximation du gradient généralisé : GGA

La manière la plus naturelle d'améliorer la LDA est de tenir compte de l'inhomogénéité de la densité électronique en introduisant dans l'énergie d'échange et corrélation des termes dépendant du gradient de la densité. La GGA<sup>7</sup> permet d'introduire une combinaison entre les termes locaux et des termes dépendant du gradient.

$$E_{xc}^{GGA}[\rho; \nabla\rho] = \int \varepsilon_{xc}^{GGA}(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (1.20)$$

Il existe plusieurs versions de la fonctionnelle GGA. Les plus fréquemment 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 le cadre de ce mémoire.

### 1.3.2 Pseudopotentiels

Pour alléger les calculs, il est possible d'utiliser des pseudopotentiels pour remplacer les électrons de cœur par un potentiel effectif agissant sur les électrons de valence. Ceci peut être justifié par 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 liaisons chimiques. Cette approximation est appelée approximation de cœur gelé<sup>8</sup>.

Il existe plusieurs formes de pseudopotentiels, ceux standards dits à norme conservée et ultrasofts (contrainte de conservation de la norme relâchée) dits de Vanderbilt [18]. Ces derniers permettent d'avoir un meilleur compromis entre les ressources utilisées pour le calcul et les résultats obtenus. Peu après l'introduction de ces pseudopotentiels, la méthode PAW (Projector Augmented Wave) a été développée par Blöchl [19], elle construit un jeu de fonctions d'onde planes transformées pour construire la base atomique des atomes, elle adoucit les fonctions d'ondes de valence en limitant les oscillations pour faciliter les calculs. Les liens entre pseudopotentiels ultrasofts et la méthode PAW ont été exposés par Kresse et Joubert [20] en 1999. Ces deux approches sont implémentées dans le code VASP (Vienne Ab initio Simulation Package) avec lequel nous avons effectué nos calculs. Les pseudopotentiels que nous avons utilisé ont été pris dans la bibliothèque fournie avec le code VASP.

## 1.4 Outils et détails numériques

VASP [21] 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 3D-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.

### 1.4.1 Base d'orbitales : énergie de coupure

Les orbitales sont développées sur une base d'ondes planes, particulièrement bien adaptées aux calculs qui nous intéressent pour modéliser l'adsorption de Na sur la surface (110) du rutile TiO<sub>2</sub>. Pour un potentiel périodique, le théorème de Bloch permet d'écrire la fonction d'onde de l'électron comme un produit de deux parties, l'une représentant la périodicité du système et l'autre étant simplement une onde plane :

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{G}} C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{K}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \quad (1.21)$$

---

7. Generalized Gradient Approximation

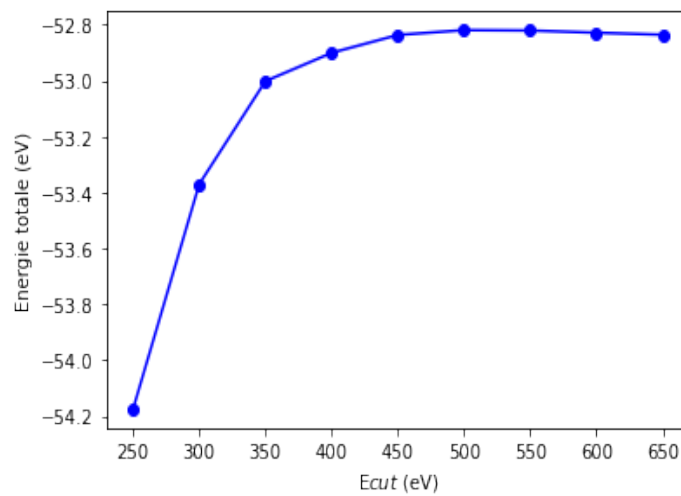
8. frozen core approximation

Le développement sur une base finie d'ondes planes permet la résolution des équations de Kohn et Sham par des techniques itératives. La taille de la base utilisée, qui en principe devrait être infinie, est déterminée par un cutoff ou énergie de coupure  $E_{cut}$  telle que :

$$|\mathbf{K} + \mathbf{G}|^2 < E_{cut} \quad (1.22)$$

Cette coupure enlève les ondes planes de grande énergie cinétique, soit celles qui varient très rapidement et qui décrivent les détails les plus fins. L'énergie de coupure dépend fortement du matériau étudié : plus les fonctions d'onde sont localisées et varient rapidement, plus l'énergie de coupure est grande.

La figure (1.2) montre l'évolution de l'énergie totale du massif  $TiO_2$  en fonction de l'énergie de coupure  $E_{cut}$ . Nous observons que l'énergie se stabilise à partir de 450 eV et qu'à partir de  $E_{cut} = 500$  eV les différences entre les énergies totales du système sont de l'ordre de  $10^{-3}$  eV. Nous avons fait nos calculs avec une énergie de coupure de 500 eV.



**Fig 1.2** – Évolution de l'énergie totale du massif  $TiO_2$  pour différentes énergies de coupure.

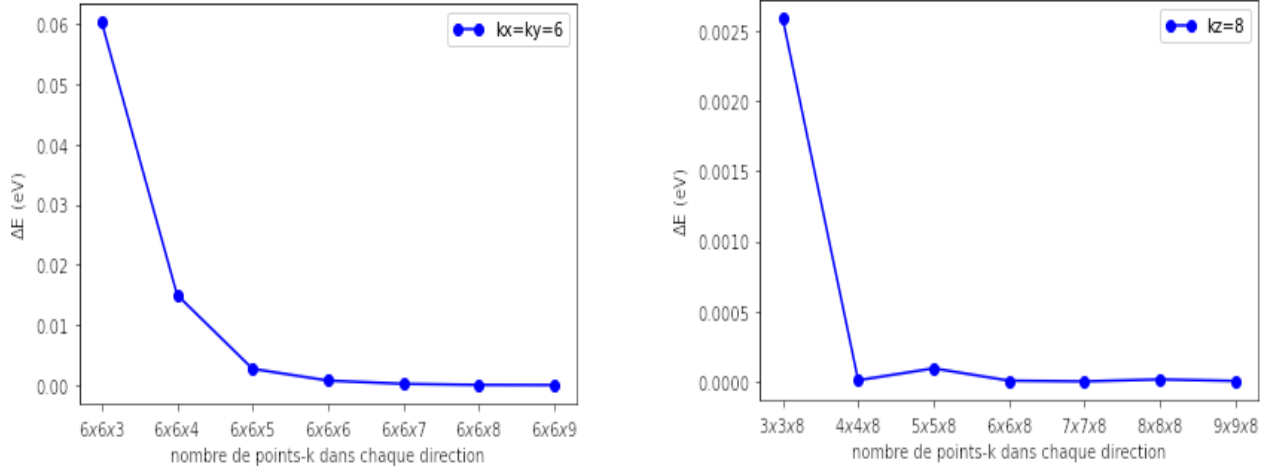
### 1.4.2 Intégration dans la zone de Brillouin : densité de points-k

Les orbitales développées dans l'espace réciproque, sont définies en principe sur un nombre infini de points- $k$  de la zone de Brillouin. 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.

Dans VASP, la méthode de Monkhorst et Pack [22] permet de générer la grille de points- $k$  dans la zone de Brillouin en tenant compte de la symétrie du système. La précision des calculs est facilement vérifiable en augmentant la densité de points sur la grille jusqu'à obtenir convergence sur l'énergie.

Vu que la structure de la phase rutile du  $TiO_2$  est tétragonale, les valeurs de  $k_x$  et  $k_y$  sont optimisées après optimisation de  $k_z$ . Les courbes représentant l'évolution de l'énergie totale d'une maille du massif  $TiO_2$  pour différents maillage en points- $k$ , est représentée sur la figure (1.3).

Les résultats d'optimisation montrent que l'augmentation du maillage en point  $k$  a pour effet de diminuer l'énergie totale du système. On voit bien que le système atteint très vite la stabilité aux alentours de 5 points pour  $k = k_x = k_y$  et de 7 pour  $k_z$ . Cependant, nous avons choisis de fixer la densité des points- $k$  à  $(6 \times 6 \times 8)$ .



**Fig 1.3** – Évolution de l'énergie totale du massif  $TiO_2$  en fonction du maillage en points- $k$ .

### 1.4.3 DFT+U : terme d'Hubbard U

La description et la compréhension des propriétés électroniques des matériaux fortement corrélés sont de grands problèmes pour les calculs ab initio. C'est le cas du comportement de certains oxydes de métaux de transition : cas du  $TiO_2$ . Les propriétés intéressantes des oxydes de métaux de transition sont dues à la nature de l'orbitale  $d$  du métal et sont liées à la capacité des atomes du métal à assumer des états d'oxydation multiples.

Afin de traiter correctement les électrons  $d$  de l'oxyde de titane, il est possible d'introduire les corrélations électroniques on-site par le terme d'Hubbard U (GGA+U) [23], où U est le potentiel de corrélation électronique. L'introduction de ce terme de corrélation conduit à des calculs assez longs qui demandent des moyens de calculs assez puissants.

Par définition le terme d'Hubbard U représente à la limite atomique, l'énergie nécessaire pour faire passer un électron d'une orbitale corrélée à une autre. Autrement dit, U est le coût en énergie pour placer deux électrons sur le même site (de l'atome).

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  $TiO_2$ .

### 1.4.4 Logiciels utilisés

Les calculs VASP ont été réalisés sur les machines du cluster **Aselkam** installé au niveau du Laboratoire de Physique et Chimie Quantique (LPCQ) de l'UMMTO.

Toutefois, pour l'analyse des résultats obtenus, nous avons eu recours aux logiciels suivants : VASPKIT, VESTA, GIMP et ANACONDA (scripts python).

*Ce chapitre met donc en place le cadre théorique dans lequel sont réalisées nos simulations, et permet d'avoir une idée globale sur les mécanismes et la nature des calculs effectués. Les détails concernant la mise en place de l'environnement de calcul sont donnés dans les chapitre suivants, ainsi que les résultats obtenus et leurs discussions.*

# 2

## Étude du Massif Rutile $TiO_2$

Dans le but d'estimer la performance des traitements DFT sur la détermination de l'interaction entre un atome de sodium et la surface (110) de la phase rutile du dioxyde de titane, *ie*, comprendre comment l'adsorption d'un atome de sodium influence sur les propriétés de cette surface, une première étape consiste à effectuer des tests de convergences afin de valider le formalisme en question pour le traitement d'adsorption. Ainsi, ce chapitre est consacré à la présentation des résultats des calculs effectués pour l'étude du  $TiO_2$  à l'état massif, passant des propriétés structurales aux propriétés électroniques (densité d'états et structure de bandes).

### 2.1 Cristallographie de la phase rutile $TiO_2$

Le dioxyde de titane existe sous différentes formes cristallographiques : anatase, rutile et brookite. Nous nous sommes intéressés à la phase rutile, qui est la forme cristallographique la plus stable [24] du  $TiO_2$ . Le groupe d'espace de la phase rutile est  $P4_2/mnm$  qui est quadratique, avec le titane sur le site 2a et l'oxygène sur le site 4f (notation des tables cristallographiques [25]).

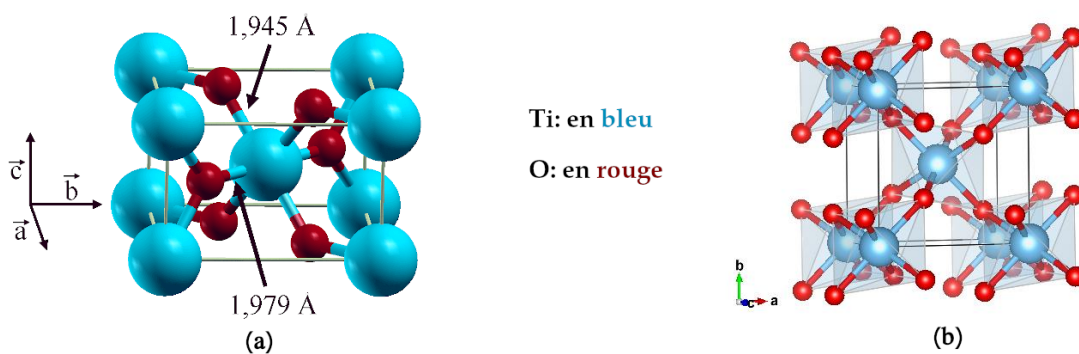


Fig 2.1 – La maille élémentaire du rutile  $TiO_2$ .

La cellule unitaire contient 6 atomes s'arrangeant de la manière suivante : chaque atome de titane est au centre d'un octaèdre légèrement distordu d'atomes d'oxygène avec quatre liaisons Ti-O courtes (1.945 Å) et deux liaisons plus longues (1.979 Å), *ie*, un cation  $Ti^{+4}$  est coordonné (entouré) à six anions d'oxygène (figure 2.1 (a)). Les atomes d'oxygène sont, quant à eux, tous liés à trois atomes de titane. L'enchaînement de ces octaèdres se fait soit par des arrêtes soit par des sommets (figure 2.1 (b)). La phase rutile est donc déterminée par deux paramètres de maille  $a$  et  $c$ , et un paramètre interne  $u$ . Les positions des atomes Ti et O sont :

$$\begin{aligned}
 Ti_1 &= (0, 0, 0) , Ti_2 = (1/2, 1/2, 1/2) \\
 O_1 &= (u, u, 0) , O_2 = (-u, -u, 0) \\
 O_3 &= (1/2 + u, 1/2 - u, 1/2) , O_4 = (1/2 - u, 1/2 + u, 1/2)
 \end{aligned}$$

## 2.2 Étude préliminaire

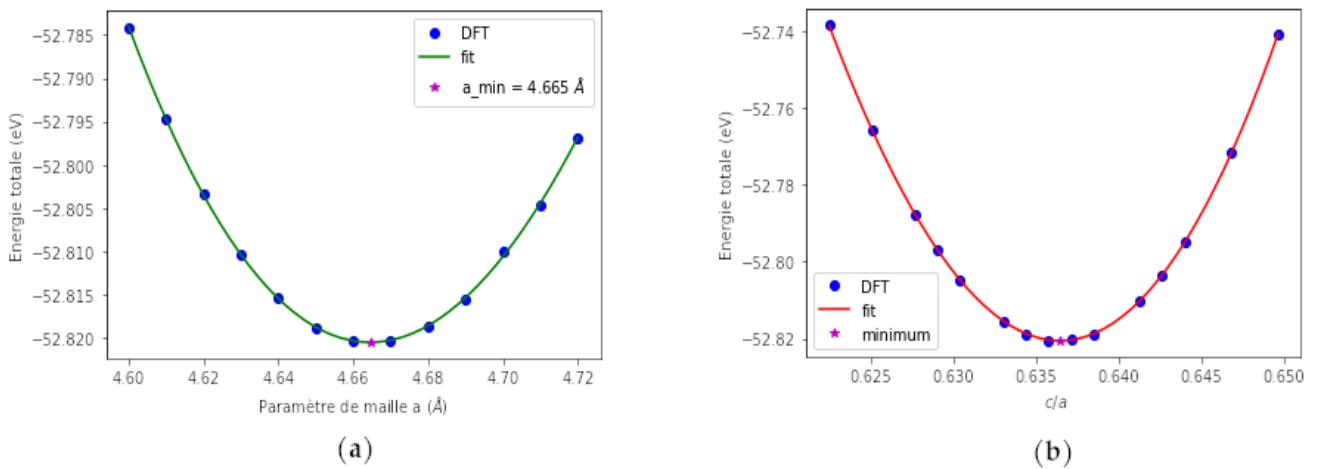
Les calculs sont réalisés en utilisant les pseudo-potentiels PAW (Projector Augmented-Wave) implémentés dans le code VASP pour représenter les électrons de cœur, tandis que les fonctions d'onde des électrons de valence ont été développées sur une base d'onde plane. Les valeurs propres et les fonctions propres des équations de Kohn-Sham sont déterminées d'une façon auto-cohérente. L'approximation GGA (Generalized Gradient Approximation) selon la paramétrisation Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) a été utilisée pour traiter les interactions d'échange-corrélation.

Les pseudo-potentiels utilisés correspondent aux configurations électroniques de valence suivantes : **O** :  $2s^2 2p^4$  , **Ti** :  $4s^2 3d^2$  (paw4) et  $3p^6 4s^2 3d^2$  (paw10).

### 2.2.1 Optimisation du massif rutile $TiO_2$

La détermination des paramètres de la structure d'équilibre constitue la première étape dans notre travail, car toutes les propriétés électroniques sont reliées à la distribution des atomes et la répartition de la densité électronique. Il est donc crucial d'assurer une bonne relaxation du système simulé, ainsi toutes les optimisations du cristal ont été effectuées en deux étapes : la première à volume non contraint afin d'optimiser les paramètres de maille ; la seconde, à volume fixe afin d'optimiser et affiner les positions atomiques dans la maille. Cette procédure consiste à minimiser les forces entre les atomes et d'avoir le volume et les positions atomiques pour lesquels l'énergie est minimale.

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 résultats discutés ci-dessus ont été obtenus en utilisant le formalisme PAW(PBE) pour décrire les atomes du titane et d'oxygène, une grille de  $(6 \times 6 \times 8)$  en points- $k$  ainsi que énergie de coupure de  $500 \text{ eV}$  ont été fixés.

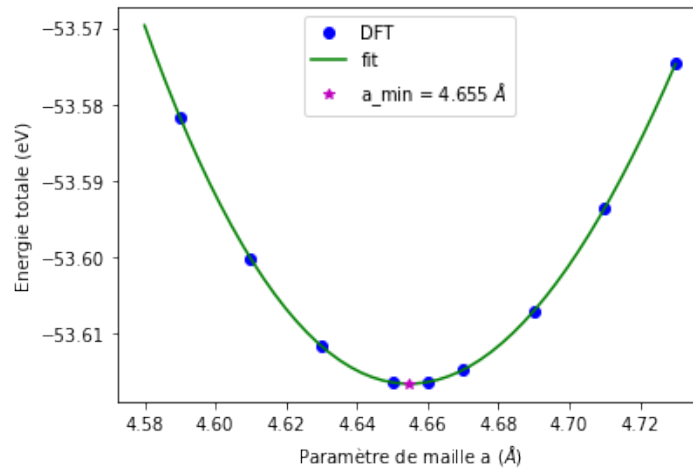


**Fig 2.2** – Variation de l'énergie totale en fonction du paramètre de maille  $a$ (a) et du rapport  $c/a$  (b) obtenues avec Paw4.

## 2.2 Étude préliminaire

Le but ici n'est pas de retrouver exactement les paramètres mesurés expérimentalement mais plutôt "ceux de la méthode" afin de ne pas contraindre artificiellement le système en l'éloignant trop de sa position d'équilibre. Bien entendus les paramètres calculés doivent tout de même être très proche des valeurs expérimentales, confirmant ainsi une bonne description du système et assurant la fiabilité des résultats ab-initio.

La figure (2.2) montre le comportement de l'énergie totale du dioxyde de titane en volume, en fonction de paramètre cristallin  $a$  et du rapport  $c/a$ . Une légère amélioration de la valeur du paramètre de maille  $a$  a été constatée en utilisant le pseudopotentiel  $Ti_{pv}$  : paw10 (figure (2.3)). Ce faible écart suggère que  $4e^-$  de valence (calcul avec pseudopotentiel standard  $Ti_{std}$  : paw4) sont suffisants pour décrire les 22 électrons du titane, du moins pour ce qui est des propriétés structurales du rutile.



**Fig 2.3** – Variation de l'énergie totale en fonction du paramètre de maille  $a$  obtenue avec un Paw10.

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)	$u$ (Å)	$c/a$
<i>Expérimentales</i> [26]	4.594	2.959	0.305	0.64
<i>Optimisés paw4</i>	4.665	2.969	0.305	0.636
paw10	4.655	2.971	0.305	0.638
GGA-PW91(paw4) [27]	4.649	2.972	0.304	0.640
GGA-PW91(paw10) [27]	4.642	2.973	0.305	0.640
GGA(paw4) [28]	4.647	2.968		0.639
GGA(paw10) [28]	4.643	2.965		0.639
PBE(paw) [29]	4.603-4.649	2.945-2.971		0.640
PBE(paw10) [30]	4.60	2.96		0.64
LDA (PZ) [31]	4.653	2.965	0.305	0.637
LDA (LCAO) [32]	4.622	2.983	0.304	0.645

**Tableau 2.1** – Paramètres structuraux du bulk rutile  $TiO_2$ .

La comparaison des résultats de nos calculs et ceux des autres études théoriques montre que les paramètres de maille  $a$  et  $c$  prennent des valeurs très proches bien que ces méthodes diffèrent toutes les unes des autres d'au moins un paramètre de simulation. À titre d'exemples, Perron *et al.* [27] utilisent une autre paramétrisation (PW91) pour la fonctionnelle d'échange et corrélations et une énergie de coupure de 350 eV. Ammal *et al.* [29] utilisent deux pseudopotentiels pour l'oxygène :  $O_s$  (soft) et  $O_h$  (hard), les valeurs correspondantes sont respectivement, citées dans le tableau (2.1).

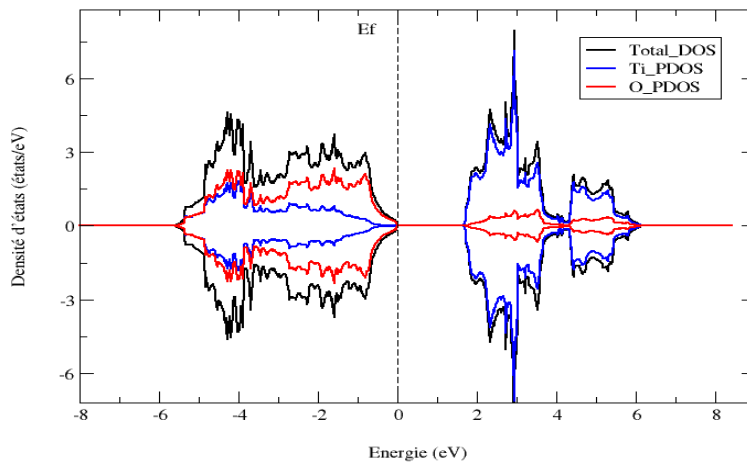
## 2.3 Propriétés électroniques

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. Pour caractériser la structure électronique d'un solide, nous disposons d'outils forts qui sont : la densité d'états électroniques (DOS) et la structure de bandes.

### 2.3.1 Densité électronique

Les densités d'états totale (TDOS) et projetées (PDOS) montrant le caractère semi-conducteur du dioxyde de titane, sont illustrées sur la figure (2.4). Le niveau de fermi séparant la bande de valence BV et la bande de conduction BC est pris comme origine des énergies ( $E_f = 0$ ).

Pour cette partie, les calculs SFC permettant la détermination des propriétés électroniques requiert l'utilisation d'une grille en points-k plus dense [33]; dans ce cas, la première zone de Brillouin a été échantillonnée avec un réseau de 21x21x25 points pour pouvoir mieux estimer la gap et avoir une densité d'état plus "lisse". Les calculs ont été réalisés dans l'approximation GGA(PBE) avec spin polarisé.



**Fig 2.4** – Densité d'état électronique totale du dioxyde de titane ainsi que les densités électroniques projetées par atome.

## 2.3 Propriétés électroniques

La densité d'état totale présente deux régions : une région comprise entre 2 eV et 7 eV dominée par les états  $3d$  des cations de titane correspondant à la bande de conduction. Inversement, l'intervalle énergétique de la bande de valence  $[-5, 0]$  eV est constitué principalement des états  $2p$  des anions d'oxygène, hybridés avec les états  $3d$  de titane. L'hybridation entre ces deux orbitales confirme la présence de covalence au sein des liaisons Ti-O. On observe également une répartition égale entre états de spin up et ceux de spin down (les densités d'états sont symétriques), confirmant ainsi le caractère non magnétique du dioxyde de titane.

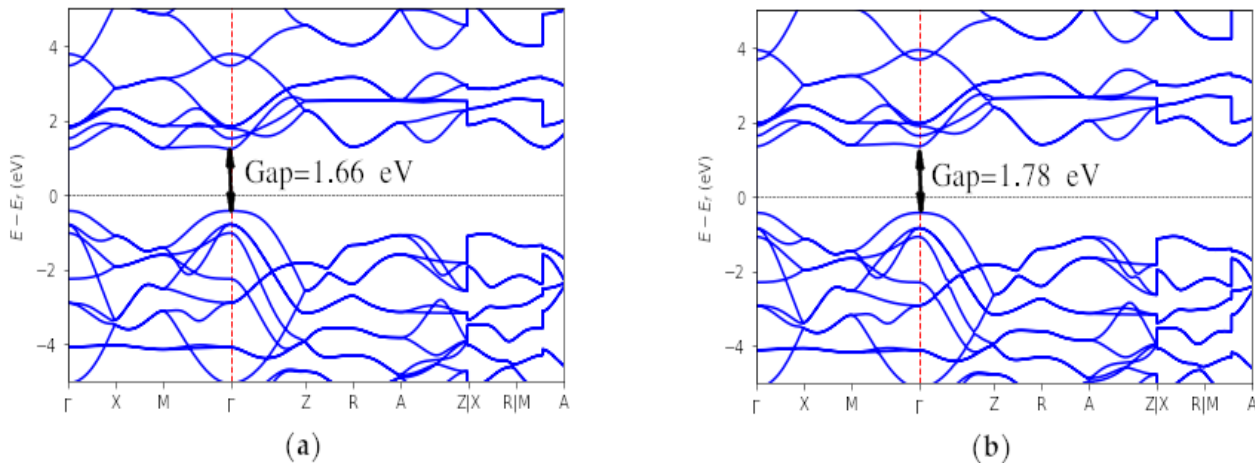
### 2.3.2 Structure de Bandes d'énergie

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  $\Gamma$ -X-M- $\Gamma$ -Z-R-A-Z|X-R|M-A [34]. La structure de bandes (figure 2.5) montre que les bandes de conduction et de valence possèdent respectivement, un minimum et un maximum au niveau du point de haute symétrie  $\Gamma$ , ce qui se traduit sur le diagramme de bandes électronique par la présence d'un gap énergétique direct situé au point  $\Gamma$  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 <i>al.</i> paw4 [27]	Perron et <i>al.</i> paw10 [27]	Mo et <i>al.</i> [32]	Exp [35]
gap (eV)	1.66	1.78	1.65	1.80	1.87	3.00

**Tableau 2.2** – Comparaison de la valeur du gap obtenue avec différentes études théoriques et expérimentale.



**Fig 2.5** – Structure de bande d'énergie  $TiO_2$  bulk en utilisant deux types de pseudopotentiels : **a)** avec Paw4; **b)** avec Paw10 .

On constate une nette amélioration de la valeur du gap lorsque le pseudopotentiel  $Ti_{pv}$  est utilisé (figure 2.5-b). Notons tout de même que la valeur du gap calculé ici est sous-estimée

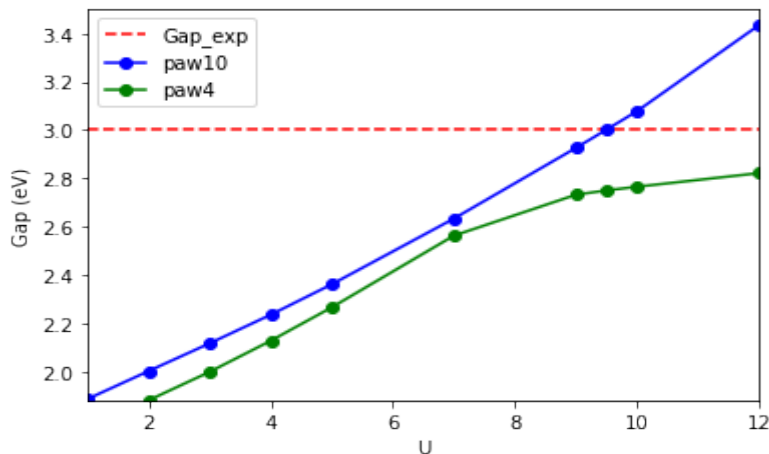
## 2.3 Propriétés électroniques

par rapport aux références expérimentales (3.0 eV) [35]. Ce désaccord, fortement cité dans la littérature colossale disponible sur le  $TiO_2$ , est dû au mauvais traitement des électrons 3d du titane par le formalisme DFT. En effet, l'emploi de la méthode PAW-PBE peut mener à une description erronée des propriétés électroniques lorsque le système contient des électrons  $d$  fortement corrélés [36].

Afin d'améliorer la valeur du gap nous avons donc eu recours à la méthode DFT+U. Dans cette approximation, la manière de traiter les électrons  $d$  de la bande de conduction très corrélés serait de les considérer comme soumis à une interaction supplémentaire quasi-atomique, *ie*, ajouter au sein de l'Hamiltonien des atomes concernés (atomes de titane), un terme qui va compenser l'énergie d'auto-corrélation des électrons. On utilise alors un terme énergétique supplémentaire (U) pour prendre en compte l'interaction de corrélation coulombienne entre les électrons de la couche  $d$ .

Il est donc judicieux de chercher à déterminer la valeur adéquate du terme d'Hubbard (U) qui décrit au mieux les corrélations électroniques significatives des électrons de la couche  $d$ .

Nous avons ainsi effectué plusieurs tests, et la figure (2.6) montre que malgré l'augmentation du terme U, la valeur du gap expérimentale ne peut être atteinte en utilisant le pseudopotentiel standard  $Ti_{std}$  (paw4). En revanche, en utilisant le pseudopotentiel  $Ti_{pv}$  (paw10), le gap de 3 eV est atteint pour  $U=9.5$  eV.



**Fig 2.6** – Variation de la valeur du gap en fonction du terme U.

En utilisant une méthode similaire à la nôtre (PAW10-PBE) et en considérant le terme effectif  $U_{eff}=U-J$  (avec  $J$ (énergie d'échange)=1), Deskins et *al.* [36] trouvent un gap de 3.0 eV pour une valeur de  $U_{eff}$  proche de 10. La même allure de la courbe du gap en fonction de U dans l'intervalle [0, 6] eV à été retrouvée par Hu et *al.* [37] en utilisant la même méthode que la nôtre (PAW10-PBE,  $E_{cut}=500$  eV).

*Ces premières simulations portant sur le massif du rutile  $TiO_2$ , ont permis de vérifier la validité de la méthode que nous avons choisi pour modéliser l'adsorption d'un alcalin sur la surface du rutile. Les deux chapitres qui vont suivre seront, respectivement, dédiés à l'étude de la surface (110) du rutile  $TiO_2$  et à l'adsorption d'un atome de sodium sur cette dernière.*

# 3

## Étude de la surface (110) du rutile $TiO_2$

---

Le dioxyde de titane est largement utilisé pour des applications dans le domaine de la photocatalyse où les propriétés de surface tiennent un rôle très important. Une connaissance approfondie de la surface de  $TiO_2$  est donc primordiale pour comprendre les phénomènes mis en jeu lors des réactions se produisant à la surface. Parmi toutes les faces des différentes formes cristallines de  $TiO_2$ , la face (110) du rutile que nous avons modélisé dans ce mémoire, est la phase la plus stable d'un point de vue thermodynamique [38].

### 3.1 Modélisation de la surface

Le code VASP utilisé dans ce travail, basé sur le théorème de Bloch, est conçu pour modéliser des systèmes périodiques représentant la répétition d'une cellule unitaire dans les trois directions de l'espace, *ie*, des systèmes possédant une symétrie de translation. Le traitement théorique des surfaces pose donc un problème du fait que la symétrie cristalline du matériau est brisée dans la direction perpendiculaire à celle ci. Il est donc nécessaire de changer de boites de simulations afin de prendre en compte cette modification .

#### 3.1.1 Slab de la surface (110) du rutile

La terminaison stœchiométrique de la surface (110) du rutile  $TiO_2$  correspond au clivage du massif  $TiO_2$  dans la direction  $[1\ 1\ 0]$ . La norme des vecteurs de base de la maille élémentaire valent  $a \times \sqrt{2}$  Å, et  $c$ , dans les directions  $[1\ \bar{1}\ 0]$  et  $[0\ 0\ 1]$ , respectivement. La distance entre deux plans d'atomes parallèles adjacents (plans réticulaires) est égale à  $d_0 = \frac{a\sqrt{2}}{2}$ . Notons que les paramètres de maille utilisés pour définir le slab du rutile sont ceux optimisés pour le *bulk*.

Nous observons que les atomes en surface présentent des coordinences différentes par rapport au massif.<sup>1</sup> La maille élémentaire de cette surface compte deux atomes de titane et quatre atomes d'oxygène avec deux coordinations différentes pour chaque type d'atomes.

En effet, il y a deux sortes d'oxygènes : un oxygène de surface, noté  $O_{3c}$  figure (3.1) qui garde la structure tricoordinée du cristal et se situe dans le plan de la surface et un oxygène pontant, noté  $O_{2c}$  bicoordiné et qui se situe à environ 1.3 Å au dessus du plan de la surface. On observe également sur cette surface deux types d'atomes de titane : un titane hexacoordiné, noté  $Ti_{6c}$  qui garde la structure du cristal en volume et non directement accessible puisqu'il se trouve sous les rangées d'oxygènes pontants ; un titane pentacoordiné, noté  $Ti_{5c}$ , dont une des liaisons a été supprimée (coupée) lors de la création de la surface et qui se situe dans le plan

---

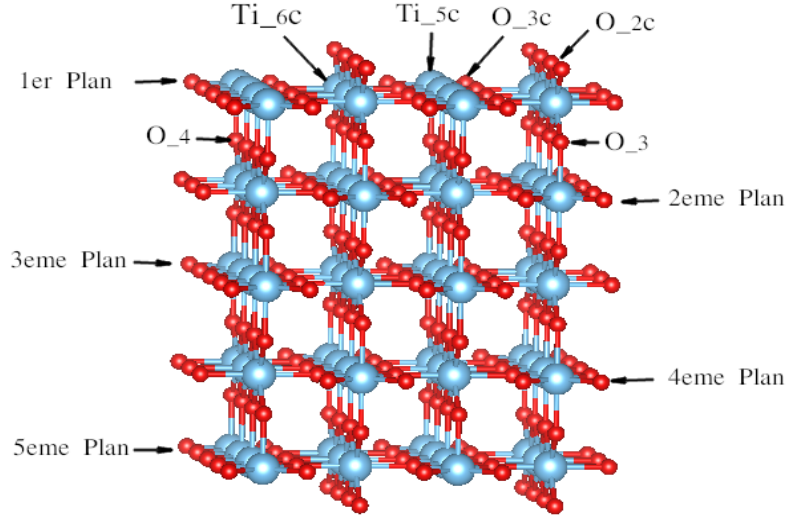
1. Le passage du volume en surface se traduit par un abaissement de symétrie, car le nombre de coordination d'un atome en surface est inférieur de celui en volume.

### 3.1 Modélisation de la surface

de la surface en rangées parallèles et alternées avec celles des  $O_{3c}$ .

La figure ci-contre montre un slab est constitué d'une succession de cinq plans atomiques ou chaque plan est représenté par un plan mixte Ti-O, entouré de part et d'autres par des plans d'oxygènes purs à des distances respectives de 1.26 Å, et 1.96 Å, suivant la direction  $[0\ 0\ 1]$ . L'empilement des plans dans le slab est donc le suivant :

$/O_3/Ti - O/O_3/$   
 $/O_4/Ti - O/O_4/$   
 $/O_3/Ti - O/O_3/$   
 $\vdots$



**Fig 3.1** – Exemple de slab modélisant la surface (110) du dioxyde de titane formée par cinq plans atomiques

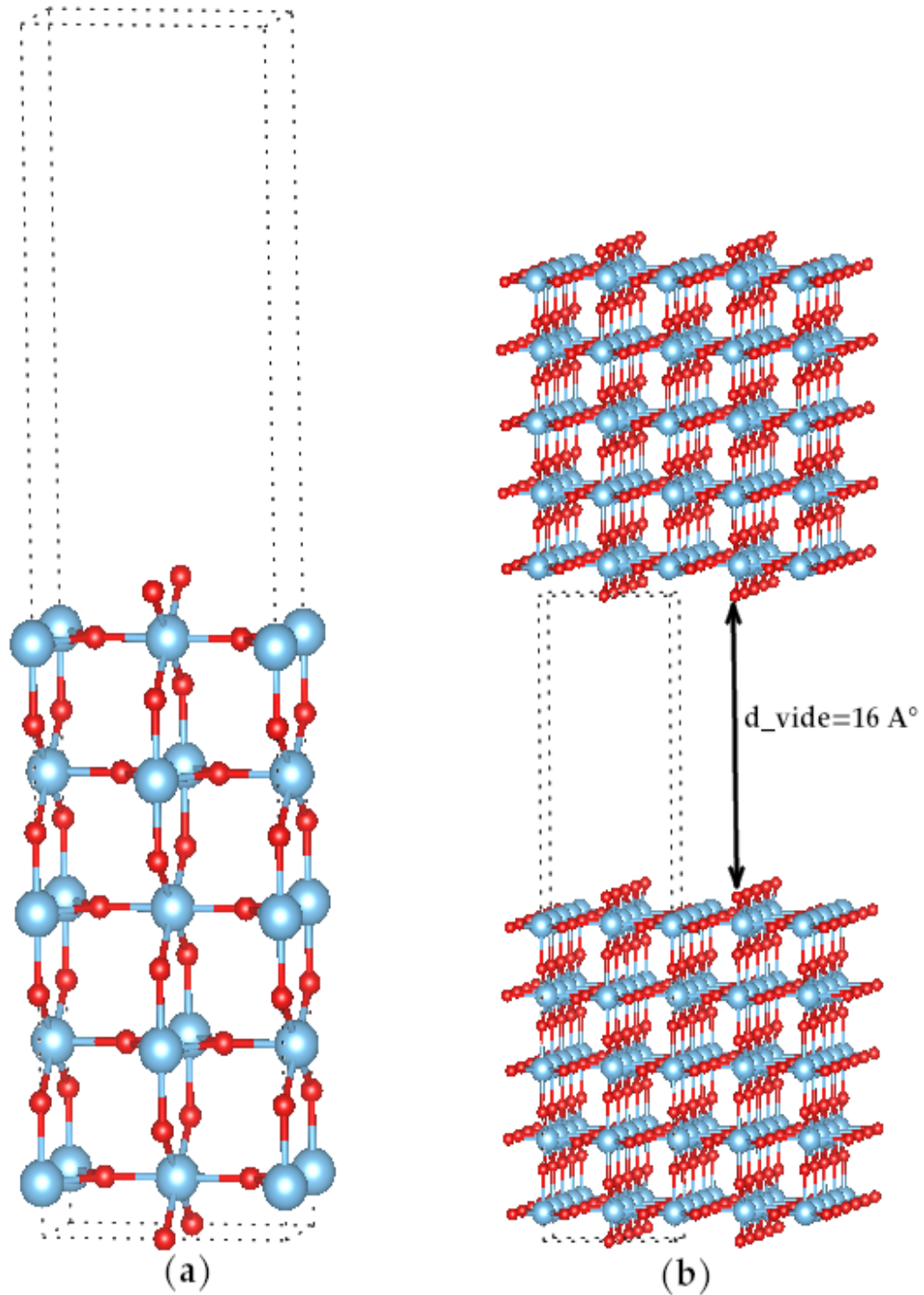
#### 3.1.2 Technique de la super-cellule

Pour contourner le problème de brisure de symétrie dans l'étude des surfaces, le cristal semi-infini est donc représenté par un empilement slabs, placés de telle sorte qu'ils soient perpendiculaires à l'axe où la brisure de symétrie c'est produite (z par exemple). Afin de reproduire la périodicité suivant z, les slabs atomiques sont répétés indéfiniment, en les séparant par une distance du vide (distance inter-slabs) afin que les liaisons inter-slabs soient coupées. Le système à étudier est alors représenté par la répétition d'une super-cellule qui contient un nombre fini de plans atomiques (slabs) et un espace vide de chaque coté du slab. L'illustration de ce concept est donnée sur la figure (3.2).

Pour assurer une bonne description de la surface, il faut respecter au moins ces deux conditions :

1. Le nombre de plans atomiques doit être suffisamment grand pour reproduire le comportement du système massif au centre du slab et pour éviter les interactions éventuelles entre les états de surface.
2. L'épaisseur de la région du vide entre les slabs doit être suffisante pour éviter les interactions éventuelles entre les états de surfaces voisines.

Des contraintes sont imposées dans la construction des slabs : les limitations de calcul nous imposent d'avoir un slab d'épaisseur aussi restreinte que possible. Cependant, nous avons effectué des essais d'optimisation pour des nombres de plans 3 et 5. Nous avons finalement conservé des slabs de 5 plans de type  $/O/Ti-O/O/$  à 4 atomes 2(Ti) et 2(O) par couche  $/Ti-O/$  et à un atome d'oxygène par plan adjacent  $/O/$ . Les calculs effectués par Hameev *et al.* [39] montrent qu'une épaisseur de cinq couches atomiques permet de retrouver les propriétés électroniques du dioxyde de titane en volume et correspond à un bon compromis entre un modèle de surface performant et des temps de calcul raisonnables.



**Fig 3.2** – Illustration du concept de la super cellule utilisé pour modéliser la surface (110)

Pour pouvoir déterminer la distance du vide inter-slabs, il faut vérifier que l'énergie du système ne dépend plus de la distance imposée. Les résultats obtenus montrent qu'à partir de  $12 \text{ \AA}$ , l'énergie du système ne varie plus lorsque la distance augmente. Au final, nous avons choisis une valeur égale à cinq fois la distance inter-plans  $d_0$ , ce qui correspond à une distance du vide de  $16 \text{ \AA}$ . Nous avons donc considéré une certaine marge de sécurité en considérant quelques Angströms de plus, afin de garder ces mêmes paramètres pour l'étude de l'adsorption car il est nécessaire de ménager un espace où il sera possible de placer un adsorbat.

## 3.2 Relaxation des surfaces

### 3.2.1 Détails de calcul

La rupture de la symétrie à la surface crée un environnement différent de celui du volume d'où la nécessité de redéfinir et préciser certains détails techniques. Pour l'étude des surfaces pures, nous utilisons les paramètres optimisés pour le volume : les paramètres de la maille optimisés et un cut-off en énergie des ondes planes de 500 eV.

L'autre paramètre important à ajuster est l'échantillonnage de la zone de Brillouin. La cellule unité représentée sur la figure (3.2)-a) a une grande longueur dans l'espace direct suivant  $z$  ; ce qui correspondrait à une zone de Brillouin écrasée dans l'espace réciproque. On pourra donc utiliser beaucoup moins de points- $k$  dans cette direction. Suivant le plan  $(x,y)$  la surface du rutile (110) peut être décrite par une maille élémentaire  $(1 \times 1)$  rectangulaire de taille  $a\sqrt{2}c$ . Cependant, nous avons choisis de fixer la densité des points- $k$  à  $(5 \times 6 \times 1)$ .

### 3.2.2 Modes de relaxation

A fin d'optimiser un modèle de surface (110) pour étudier l'adsorption du sodium, nous avons considéré deux modes de relaxations :

**Le mode (1)** : seuls les atomes du premier et du dernier plans sont relaxés tandis que les atomes des plans atomiques du centre sont figés au positions du bulk. Ce mode va nous permettre de valider nos paramètres de calcul vu la disponibilité de référence de comparaison [40].

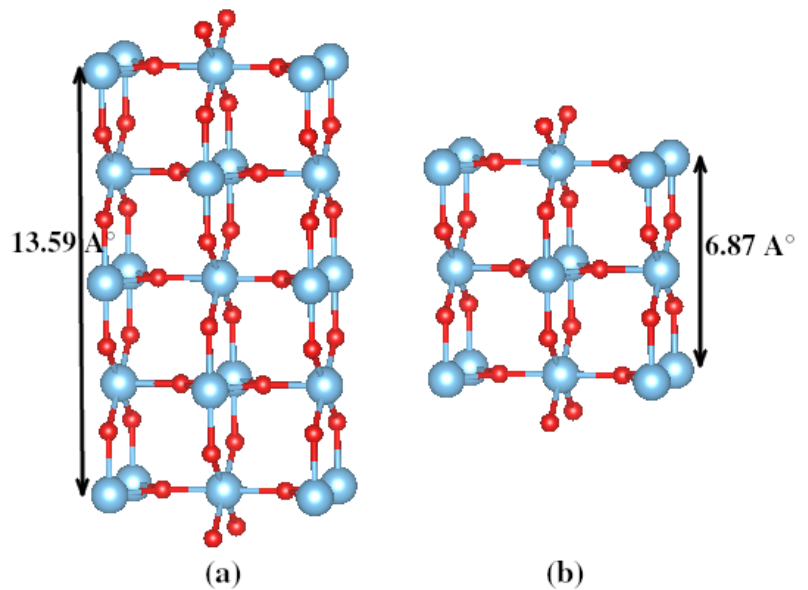
**Le mode(2)** : les atomes de surface et subsurface sont libres de se mouvoir alors que les atomes des plans inférieur sont fixés. Pour les deux modes nous avons laissé relaxer les atomes suivant les trois directions  $x$ ,  $y$  et  $z$ .

### Relaxation des plans Up/Down

Les résultats préliminaires obtenus révèlent que la relaxation des atomes de plan de surface est similaire pour les deux slabs utilisés. Pour mettre ce résultat en évidence nous avons comparé les distances interatomiques à savoir, les longueurs des liaisons suivantes :  $Ti_{6c} - O_{3c}$ ,  $Ti_{5c} - O_{3c}$  et  $Ti_{6c} - O_{2c}$ .

Le passage de trois couches atomiques à cinq couches atomiques allonge ces longueurs de 2.075 Å, 1.945 Å et 1.854 Å à 2.071 Å, 1.947 Å et 1.851 Å respectivement (dans le bulk, ces distances sont égales à : 1.98 Å, 1.95 Å et 1.95 Å, respectivement).

Nos résultats concordent bien avec les résultats théoriques de Ban-



**Fig 3.3** – Optimisation des géométries en surface pour : (a) 5 plans atomiques, (b) 3 plans atomiques

### 3.2 Relaxation des surfaces

dura et *al.* [40] qui trouvent des distances de 2.05 Å, 1.93 Å, et 1.83 Å pour un slab (3L) et les valeurs de 2.04 Å, 1.94 Å, 1.82 Å pour le slab (5L). Ces derniers donnent une distance inter-slabs up et down de 13.5 Å et 6.8 Å pour les slabs 5L et 3L, respectivement. Ces distances sont en très bon accord avec les valeurs que nous avons trouvé (figure 3.3).

Les calculs effectués montrent que les déplacements de  $Ti_{5c}$  sont différents : on mesure un déplacement de -0.27 Å pour un slab (3L) tandis que pour un slab de 5L un déplacement de -0.38 Å est observé. Ces valeurs sont en bon accord avec les valeurs trouvées par Bandura et *al.* [40]. Cela montre que le l'épaisseur du slab influence sur la précision des calculs car la surface n'est pas une couches minces, *ie*, qu'il ne faut pas négliger la contribution des plans profonds représentant le cristal massif. Ainsi, pour la suite des calculs seul le slab contenant cinq couches atomiques sera considéré.

### Relaxation des plans de surface et subsurface

Dans cette partie, nous avons calculé les déplacements des atomes de titane et d'oxygène selon les directions  $[1\ 1\ 0]$  (déplacements suivant  $z$ ) et  $[1\ \bar{1}\ 0]$  et  $[0\ 0\ 1]$  (déplacements dans les directions  $x$  et  $y$ , respectivement) en surface et en subsurface ainsi que les distances inter-atomiques pour les même plans. Les résultats sont regroupés dans le tableau (3.1).

Les atomes en subsurface sont notés  $Ti_{1sub}$ ,  $Ti_{2sub}$ ,  $O_{1sub}$  et  $O_{2sub}$  occupants les positions suivantes dans le plan S-1 :

$[0, c/2, 3a\sqrt{2}/2]$ ,  $[a\sqrt{2}/2, 0, 3a\sqrt{2}/2]$ ,  $[(a\sqrt{2}/2) - u, c/2, 3a\sqrt{2}/2]$  et  $[(a\sqrt{2}/2) + u, c/2, 3a\sqrt{2}/2]$  respectivement.

paramètres	Présent travail	PAW-GGA [41]	PP-LDA [40]	PP-GGA [42]	Exp [43]
<b>Distance (Å)</b>					
$d_s(Ti_{6c} - O_{2c})$	1.84	1.82	1.80	1.80	1.71
$d_s(Ti_{6c} - O_{3c})$	2.06	2.03	2.02	2.04	2.15
$d_s(Ti_{6c} - O_4)$	2.09	2.09	2.06	2.09	1.99
$d_s(Ti_{5c} - O_{3c})$	1.95	1.94	1.92	1.94	1.84
$d_s(Ti_{5c} - O_5)$	1.84	1.80	1.80	1.85	1.84
$\Delta z$ (en Å)					
<b>Plan S</b>					
$(Ti_{6c})$	0.30	0.20	0.13	0.23	0.12
$(Ti_{5c})$	-0.15	-0.17	-0.17	-0.11	-0.16
$(O_{2c})$	-0.001	-0.005	-0.063	-0.02	-0.25
$(O_{c3})$	0.05	0.16	0.13	0.18	0.05
<b>Plan S-1</b>					
$(Ti_{1sub})$	-0.037	-0.077	-0.079	-0.06	-0.09
$(Ti_{2sub})$	0.09	0.12	0.063	0.12	0.07
$(O_{1sub})$	0.08	0.013	0.015	0.03	0.08
$(O_{2sub})$	- 0.01	-0.01	-0.074	0.03	0.05

**Tableau 3.1** – Distances inter-plans et inter-atomiques pour la surface (110) après relaxation.  $\Delta z$  représente de déplacement des atomes suivant la direction  $[1\ 1\ 0]$ .

Lorsque les liaisons covalentes sont brisées, qui dans le cas du dioxyde de titane corres-

pondent aux liaisons pendantes de  $O_{2c}$  et  $Ti_{5c}$ , les atomes des plans atomiques supérieurs (surface et sub-surface) ont tendance à se réarranger pour compenser l'absence de ces liaisons très coûteuses en énergie.

Ainsi, du fait des valences insatisfaites des  $Ti_{5c}$  et des  $O_{2c}$ , la surface (110) du dioxyde de titane relaxe pour minimiser son énergie et retrouver sa stabilité. Les déplacements atomiques en surface ont pu être déterminés par des mesures expérimentales [43]. D'après les résultats de calculs résumés dans le tableau (3.1) on remarque que la relaxation est majoritairement due au deux types d'atomes de Ti qui se déplacent dans deux directions opposées tel que les atomes de  $Ti_{5c}$  se déplacent vers l'intérieur (*ie*, vers le plan du massif) de 0.15 Å. A contrario, les atomes de  $Ti_{6c}$  se déplacent vers l'extérieur de 0.3 Å. Les déplacements les plus importants sont observés également pour les  $O_{2c}$  qui s'enfoncent dans la surface et dont les liaisons avec les  $Ti_{6c}$  sous-jacents se raccourcissent.

Les repositionnements des autres atomes sont d'amplitudes plus faibles et se font quasi exclusivement selon la direction normale à la surface, *ie*, la relaxation est le seul phénomène observé. Le plan de subsurface quand à lui relaxe de la même manière (*ie*, dans les mêmes directions) mais les relaxations sont nettement moindres.

*Dans ce chapitre, nous avons présenté la surface étudiée ainsi que les propriétés élémentaires de celle-ci. Là encore, la comparaison avec les données de la littérature (résultats fournis par l'expérience et d'autre travaux théoriques) a permis de valider nos paramètres de modélisation. Dans la suite nous utiliserons ces critères ainsi que ce slab pour l'étude de l'adsorption du sodium sur la surface (110) du rutile.*

# 4

## Adsorption du sodium (Na) sur la surface (110) du rutile $TiO_2$

---

Il est très rare qu'une surface soit absolument propre. Le plus souvent elle est contaminée par l'atmosphère ambiante (oxydation et hydratation) ou bien elle est mise volontairement en contact avec des atomes étrangers isolés ou en couche. En physique des surfaces, on désigne par adsorption l'accumulation à l'interface solide vide d'atomes ou de molécules provenant de la phase vapeur.

Le matériau formant la surface et la substance qui s'y adsorbe sont qualifiés de substrat (adsorbant) et d'adsorbat respectivement. Au cours de l'adsorption atomique, l'atome est attiré par le potentiel de la surface et est adsorbé sur cette dernière en s'enfonçant dans un puits de potentiel jusqu'à atteindre une position stable : on parle alors de chimisorption car une liaison forte se crée entre la surface et l'atome.

Caractériser théoriquement les phénomènes d'adsorption est un problème toujours très complexe, car sa résolution nécessite une modélisation de l'énergie totale du système. Dans ce présent travail, nous limitons l'étude de l'adsorption à un seul atome de sodium, ce qui nous permettrait d'atteindre des taux de recouvrement assez faibles afin que les adatoms soient suffisamment éloignés pour que leurs interactions mutuelles soient négligeables sur le substrat.

Cependant, quand on parle d'adsorption, plusieurs types de questions reliées les unes aux autres se posent : quelle est la géométrie de l'adsorption ? c'est à dire sur quel site l'adatom vient-il s'adsorber ? en quelle coordinence ? quelle est la longueur des liaisons chimiques avec les atomes de surface, de quelle nature ? y a-t-il physisorption ou chimisorption et quelles sont les énergies mises en jeu ? Les réponses à ces questions seront données dans ce chapitre.

### 4.1 Sites d'adsorption

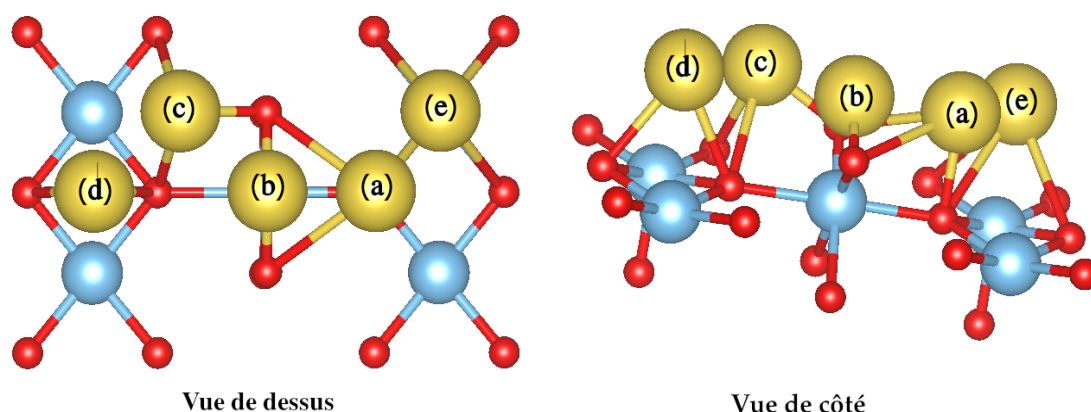
Quand on examine la géométrie de la surface (110) du rutile  $TiO_2$ , celle-ci révèle plusieurs sites d'adsorption de haute symétrie pouvant loger un atome de sodium. La figure (4.1) représente une vue de dessus et de côté de l'ensemble des positions possibles de Na dans la maille (1x1) de la surface étudiée.

L'adsorption du sodium a été donc simulée à partir de plusieurs géométries initiales et après minimisation, seuls cinq types de géométries finales ont été retenues : Deux sites "top" où l'adsorbat se retrouve au dessus d'un atome d'oxygène de plan  $O_{3c}$  ou d'un atome de titane  $Ti_{5c}$ , un site "hollow" au-dessus d'un creux où l'atome de sodium est lié à trois atomes d'oxygène. Deux sites en pont "bridge" où l'atome de Na peut se mettre soit entre deux atomes d'oxygène de plan  $O_{3c}$  (qui correspondrait également à un site ponté entre deux atomes de titane  $Ti_{5c}$ ), soit aussi entre deux atomes d'oxygène pontants  $O_{2c}$  (qui correspondrait aussi à un site top au dessus de l'atome de titane inaccessible  $Ti_{6c}$ ).

## 4.2 Adsorption de Na sur la face (110) du rutile pour différents taux de recouvrement

Nous pouvons définir ces sites de la manière suivante<sup>1</sup>.

- **site (a)** : correspond au site top d' $O_{3c}$
- **site (b)** : site bridge  $O_{2c} - O_{2c}$  qui correspond aussi au top  $Ti_{6c}$ .
- **site (c)** : caractérisé par un seul site où l'atome de sodium forme trois liaisons : deux avec les oxygène de plan  $O_{3c}$  et une liaison avec l'oxygène  $O_{2c}$ .
- **site (d)** : coïncide avec les bridges des atomes de surface, *ie*, bridge  $O_{3c} - O_{3c}$  ou bridge  $Ti_{5c} - Ti_{5c}$ .
- **site (e)** : le sodium se place en top de de l'atome  $Ti_{5c}$ .



**Fig 4.1** – Les sites de haute symétrie de la surface  $TiO_2$  (110)-(1×1) rutile .

Ces cinq sites inéquivalents ont des coordinences très différentes et la comparaison de leurs caractéristiques d'adsorption, nous permettra d'analyser l'influence du nombre de liaisons Na-O sur le processus d'adsorption.

## 4.2 Adsorption de Na sur la surface (110) du rutile pour différents taux de recouvrement

Nous considérons la surface (110) du rutile  $TiO_2(110)$  propre, déjà relaxée<sup>2</sup> sur laquelle vient s'adsorber un atome Na dans les différents sites d'adsorption de haute symétrie présentés dans la section précédente. Notre but est de déterminer le site le plus stable pour l'atome de sodium en comparant les énergies d'adsorptions . Les calculs ont été effectués pour plusieurs taux de recouvrement en sodium.

Élargir la taille de la cellule unitaire le long de la direction  $[0\ 0\ 1]$  donne des cellules de type  $(n \times 1)$  qui correspondent à une couverture de  $1/n$  pour un atome de sodium . Multiplier la taille de la maille dans la direction  $[1\ \bar{1}\ 0]$  donne une cellule de  $(1 \times m)$  ce qui est équivalent à un taux de recouvrement en sodium de  $1/m$ . Si la maille est élargit dans les deux directions, le taux de recouvrement correspondant serait  $1/(n \times m)$ . Notons que nous avons adopté la notation de Sanz et *al.* [44] pour la définition du taux de recouvrement. Les cellules de surfaces considérées dans le présent travail, sont les suivantes :  $(2 \times 1)$  ,  $(3 \times 1)$  ,  $(4 \times 1)$  et  $(3 \times 2)$ , contenant : 60 atomes , 90 atomes , 120 atomes et enfin 180 atomes, respectivement, avant adsorption.

1. Sur toutes les figures, les atomes en bleu : Ti, en rouge : O et en jaune : Na

2. étude effectué au chapitre précédent

## 4.2 Adsorption de Na sur la face (110) du rutile pour différents taux de recouvrement

### 4.2.1 Détails de calculs

Les calculs DFT ont été effectués en utilisant les mêmes paramètres que précédemment : un cutoff en énergie de 500 eV et le pseudopotiel standard  $Ti_{std}$  pour le traitement des électrons de titane. Pour l'atome de sodium le pseudopotiel utilisé correspond à la configuration de valence suivante : **Na** :  $3s^1 3p^0$ .

En revanche, différents maillage en points- $k$  de la ZB ont été considérés, afin de prendre en compte la nature étendue des mailles représentant la surface du dioxyde de titane pour les différents taux de recouvrement en Na. Le tableau (4.1) montre la grille de points- $k$  utilisée pour modéliser chacune des mailles considérées.

<i>maille</i>	(2×1)	(3×1)	(4×1)	(3×2)
<i>points-k</i>	5×5×1	5×3×1	5×2×1	3×2×1

**Tableau 4.1** – Grille de points- $k$  pour chacune des mailles considérées.

### 4.2.2 Énergies d'adsorption et sites préférentiels

Les calculs d'énergie totale permettent 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 [45] :

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

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 .

Il faut donc calculer toutes les énergies totales  $E_{at/slab}$  ,  $E_{at}$  ,  $E_{slab}$  avec les mêmes paramètres de simulation (même énergie de coupure et même maillage en points- $k$ ). Pour chaque site, nous avons déterminé l'énergie totale correspondant aux interactions entre l'atome de sodium et ce point précis de la surface.

Le calcul se fait d'une manière itérative en déplaçant à chaque fois l'atome de Na afin de résoudre l'équation de Schrödinger. Dès que l'éloignement de l'atome est suffisant, l'énergie du système tend vers celle du slab de dioxyde de titane seul et celle de l'atome seul. En revanche, lorsque la distance diminue, de fortes interactions apparaissent et diffèrent selon le site considéré. Les énergies d'adsorption calculées pour les différents sites pour les quatre maille du dioxyde de titane, sont représentées dans le tableau (4.2).

D'après les résultats trouvés, nous remarquons que les énergies d'adsorption obtenues indiquent une très forte interaction entre l'atome de sodium et la surface (110) du rutile  $TiO_2$ . Les énergies d'adsorption calculées sont comprises entre -0.44 eV et -2.053 eV. Les sites top  $O_{3c}$  et bridge  $O_{2c} - O_{2c}$  sont les plus stables que les autres et cela pour l'ensemble des mailles considérées.

Dans le cas de la maille (3×2) on constate la dégénérescence énergétique des deux sites top  $O_{3c}$  et bridge  $O_{2c} - O_{2c}$ .

## 4.2 Adsorption de Na sur la face (110) du rutile pour différents taux de recouvrement

<i>Site d'adsorption</i>	(2×1)	(3×1)	(4×1)	(3×2)
(a)	<b>-1.56</b>	<b>-1.80</b>	<b>-1.889</b>	<b>-2.046</b>
(b)	-1.44	-1.74	-1.848	<b>-2.053</b>
(c)	-1.27	-1.50	-1.592	-1.735
(d)	-0.64	-0.91	-0.995	-1.143
(e)	-0.44	-0.70	-0.804	-0.950

**Tableau 4.2** – Énergies d'adsorption en (eV) de l'atome du sodium sur la surface (110) du rutile pour les différentes mailles considérées.

### Maille(2×1)

D'après les résultats, nous remarquons que les énergies d'adsorption sont très importantes sur les deux sites bridge  $O_{2c} - O_{2c}$  et top  $O_{3c}$  (tableau 4.2); elles sont de l'ordre de -1.44 eV et -1.56 eV, respectivement.

La structure géométrique de la surface est fortement modifiée par la présence de l'atome Na. Selon les résultats trouvés, les longueurs de liaisons des atomes de Ti et O aux quelles est lié l'adsorbat ont nettement changé (tableau 4.3). Nous constatons que les distances  $Ti - O$  augmentent par rapport aux valeurs avant adsorption et cette augmentation est plus prononcée pour le site le plus stable top  $O_{3c}$ .

Sites	Distances	$Ti_{6c} - O_{3c}$	$Ti_{6c} - O_{2c}$
Top (a)	$d$ (Å)	2.234	2.000
Bridge (b)	$d$ (Å)	2.0745	2.028
	$d_0$ (Å)	2.065	1.848

**Tableau 4.3** – Comparaison entre les distances interatomiques avant et après adsorption du sodium sur  $TiO_2/(110)-(2\times 1)$  pour les sites les plus stables.

### Maille(3×1)

Pour cette configuration, l'ordre de stabilité des sites d'adsorption est le même que celui pour la maille (2×1). On constate que les valeurs des énergies d'adsorption ont augmenté par rapport à cette dernière.

Les longueurs de liaison  $Ti - O$  ont augmenté par rapport aux valeurs initiales presque de la même manière que le cas précédent.

## 4.2 Adsorption de Na sur la face (110) du rutile pour différents taux de recouvrement

Sites	distances	$Ti_{6c} - O_{3c}$	$Ti_{6c} - O_{2c}$
Top <b>(a)</b>	$d$ (Å)	2.244	1.964
Bridge <b>(b)</b>	$d$ (Å)	2.073	1.974
	$d_0$ (Å)	2.065	1.848

**Tableau 4.4** – Comparaison entre les distances interatomiques avant et après adsorption du sodium sur  $TiO_2/(110)-(3\times 1)$  pour les sites les plus stables.

### Mailles (4×1) et (3×2)

Les résultats montrés sur le tableau 4.2 indiquent que les énergies d’adsorption augmentent avec l’élargissement de la maille. Le tableaux (4.5) montre que les distances  $Ti - O$  se dilatent d’une manière quasi-similaires pour les deux mailles (4×1) et (3×2).

Sites	distances	maille (4×1)		maille (3×2)	
		$Ti_{6c} - O_{3c}$	$Ti_{6c} - O_{2c}$	$Ti_{6c} - O_{3c}$	$Ti_{6c} - O_{2c}$
Top <b>(a)</b>	$d$ (Å)	2.241	1.948	2.224	1.949
Bridge <b>(b)</b>	$d$ (Å)	2.076	1.958	2.068	1.960
	$d_0$ (Å)	2.065	1.848	2.065	1.848

**Tableau 4.5** – Distances interatomiques avant et après adsorption du sodium sur  $TiO_2/(110)-(4\times 1)$  et  $TiO_2/(110)-(3\times 2)$  pour les sites les plus stables.

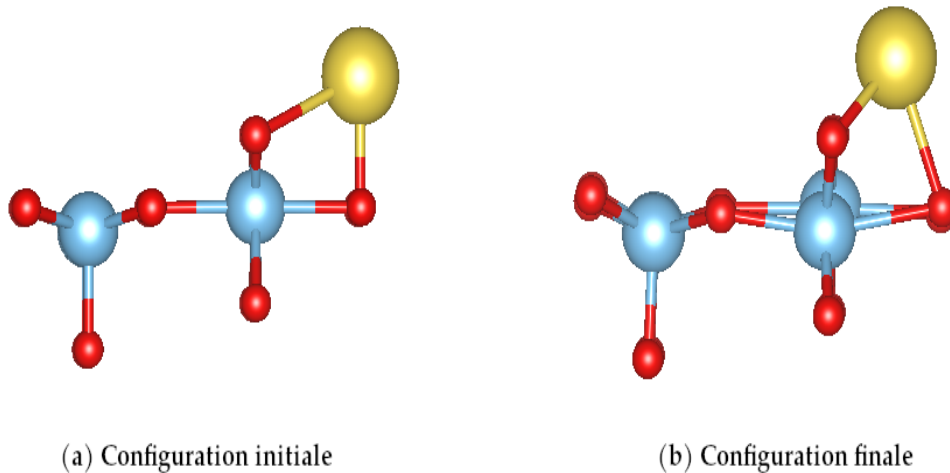
### 4.2.3 Nature de l’interaction de Na avec la surface (110) du rutile $TiO_2$

L’analyse des énergies d’adsorption de Na sur la surface (110) du rutile  $TiO_2$  a montré qu’il y a eu chimisorption de Na sur la surface étudiée. On remarque que celles ci augmentent au fur et à mesure que le taux de recouvrement diminue. En effet, quand on passe de la maille (2×1) à (3×1) à (4×1) et enfin (3×2) (correspondants aux taux de recouvrement respectifs de 0.50, 0.33, 0.25 et 0.17), l’énergie d’adsorption pour le site top  $O_{3c}$  passe de -1.56 eV à -1.80 eV à -1.889 eV pour atteindre la valeur de -2.046 eV. Cette augmentation de l’énergie d’adsorption est justifiée par la diminution de la répulsion entre adsorbats avec la diminution du taux de recouvrement [46].

Les résultats de calculs, obtenus après optimisation de l’adsorption de Na sur les différents sites de hautes symétrie, montrent que Na initialement en site top  $O_{3c}$  **(a)** se penche (se déplace) toujours vers le site bridge  $O_{2c} - O_{2c}$  **(b)**, et perd ainsi sa symétrie initiale. Un exemple est donné sur la figure (4.2)) montre le comportement de Na en site top  $O_{3c}$  **(a)** avant et après adsorption de l’atome de sodium.

Pour mieux comprendre le rapprochement entre les deux sites d’adsorption top  $O_{3c}$  **(a)** et  $O_{2c} - O_{2c}$  **(b)**, nous avons tracé sur la figure (4.3(a)), l’évolution de la différence d’énergie d’adsorption entre ces deux sites Pour les différentes configurations considérées. Nous remarquons que  $dE_{ads}$  diminue avec la diminution du taux de recouvrement jusqu’à l’annulation pour la

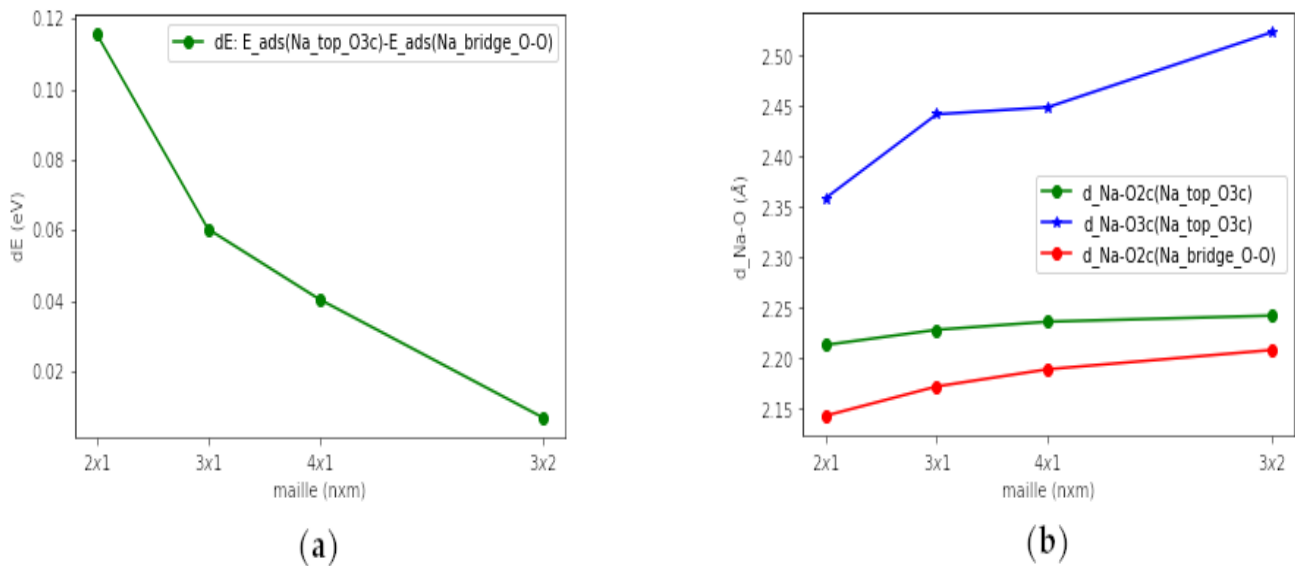
## 4.2 Adsorption de Na sur la face (110) du rutile pour différents taux de recouvrement



**Fig 4.2** – Comportement de Na en site top  $O_{3c}$  : a) avant optimisation, b) après optimisation

maille ( $3 \times 2$ ) ou la dégénérescence des deux énergies d'adsorption a été constatée.

Nous avons aussi fait l'analyse des longueurs de liaisons atomique  $Na-O_{2c}$  et  $Na-O_{3c}$  pour ces deux sites. Pour la maille ( $3 \times 2$ ), les distances calculées en site top  $O_{3c}$  sont respectivement 2.24 Å et 2.52 Å, ces dernières sont assez comptables à celle données par Albaret et *al.* [46] qui pour une maille ( $4 \times 2$ ), trouvent 2.25 Å et 2,40 Å respectivement.



**Fig 4.3** – a) différence d'énergie d'adsorption entre les sites (a) et (b), b) distances interatomiques entre Na et les oxygènes de la surface.

Ces auteurs ont trouvé que les deux géométries les plus stables après optimisation sont celles où Na est tri-coordonné avec les atomes d'oxygènes de surface ; ces géométries correspondent aux sites top  $O_{3c}$  et hollow que nous avons considéré. Ils trouvent que le site top  $O_{3c}$  est plus stable de 0.24 eV que le site hollow. Cette différence d'énergie d'adsorption est à comparer avec 0.30 eV que nous avons calculé pour tous les taux de recouvrement considérés.

## 4.2 Adsorption de Na sur la face (110) du rutile pour différents taux de recouvrement

---

La figure (4.3(b)) montre que les longueurs de liaison augmentent avec la diminution du taux de recouvrement, mais le plus remarquable est que les distances  $Na - O_{3c}$  sont nettement supérieures à celles de  $Na - O_{2c}$ , et ce pour les deux sites. Ce dernier constat indique clairement que l'atome Na préfère se lier plus à l'atome d'oxygène ponté  $O_{2c}$  qu'à-pic de l'oxygène sur le plan de surface  $O_{3c}$ . Ceci est également justifié par le penchement de Na en site top vers le site ponté et par l'avantage énergétique du site top  $O_{3c}$  (où Na se lie avec un seul  $O_{3c}$  et deux  $O_{2c}$ ) sur le site hollow (où, inversement, Na se lie avec deux  $O_{3c}$  et un seul  $O_{2c}$ ).

En effectuant une étude expérimentale (par photoémission) de la coadsorption de  $CO_2$  et Na sur la surface (110) du  $TiO_2$ , Nerlov et al. [47] ont montré que le site le plus favorable pour l'adsorption de Na est le bridge  $O_{2c} - O_{2c}$  pour la surface stœchiométrique (110)-(1×1); tandis que pour la maille(2×1) c'est le top  $O_{3c}$  *penché* (appelé aussi Na adjacent aux oxygènes pontés).

Nos résultats concordent également avec l'étude effectuée par San Miguel et al. [48] par dynamique moléculaire. Ces auteurs rapportent que pour des faibles taux de couverture, Na s'adsorbe en site top  $O_{3c}$  *penché* et pour des taux de couverture plus grands, le même site est favorisé mais à des distances  $Na - O_{3c}$  plus petites et c'est ce que nous avons constaté (courbe en bleu de figure (4.3(b))).

On peut donc conclure que Na se stabilise sur la surface du  $TiO_2$  de manière à être adjacent à la rangée d'oxygènes pontants  $O_{2c}$  en formant trois liaisons : deux avec deux oxygènes pontants  $O_{2c}$  et une troisième avec un oxygène du plan de surface  $O_{3c}$ .

*Une étude systématique de l'adsorption du sodium sur les sites de hautes symétrie de la surface (110) du rutile  $TiO_2$ , a été effectuée dans la dernière partie de ce mémoire. Différents taux de recouvrement ont été considérés, et la fourchette des énergies d'adsorption obtenue suggère qu'il a y eu chimisorption de Na sur la surface du rutile. Il a été constaté également que ces énergies d'adsorption augmentent avec la diminution du taux de recouvrement. Les résultats ont montré aussi que Na préfère s'adsorber sur la surface (110) en se liant à trois atomes d'oxygènes (un oxygène du plan et deux oxygènes pontés), sauf que ce dernier a tendance à s'approcher plus des oxygènes pontants.*

## Conclusion générale

---

L'objectif de cette étude était de déterminer dans quelle mesure les simulations de type *ab initio* pouvaient venir compléter voir même se substituer aux données expérimentales.

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. Dans les cas les plus délicats, nous pourrions même présumer que la théorie puisse fournir des réponses fiables qui aideraient à la compréhension et à l'interprétation de phénomènes physico-chimiques difficiles à caractériser expérimentalement.

L'utilisation d'une méthode plus fine comme la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité, qui a par ailleurs déjà largement démontré ses capacités, est donc tout à fait justifiée pour traiter ces systèmes complexes.

Dans le premier chapitre nous avons donc rappelé le fondement théorique de cette théorie, sur laquelle sont fondées nos calculs numériques. Aussi nous avons décrit brièvement le code utilisé pour l'étude des systèmes considérés, à savoir le VASP qui est basé sur la méthode des pseudo-potentiels et où les fonctions d'ondes sont développées sur une base d'ondes planes. Néanmoins, plusieurs paramètres importants sont à prendre en compte dans ce type de simulations. D'où, la nécessité d'optimiser des différents paramètres et critères de convergence (énergie de coupure, maillage de la première zone de Brillouin).

Il a donc fallu, à chaque étape, comparer, juger, vérifier la cohérence des résultats obtenus pour s'assurer de la validité des réponses apportées par le calcul. Une démarche par étape, avec une complexification croissante des systèmes, a été employée.

L'étude du cristal  $TiO_2$  rutile a constitué le premier échelon de cette approche avec la détermination des paramètres cristallins permettant d'avoir une description la plus réaliste possible du système. A partir de ces paramètres optimisés, une surface (110) a été construite, des nettes modifications ont été constatées, à cause du changement de l'environnement habituel de l'atome du massif. Pour ce qui est des propriétés électroniques, à savoir la structure de bande électronique, est mieux reproduite en utilisant la méthode DFT+U qui permet de prendre en compte les corrélations électroniques des électrons d du titane.

Une étude systématique de l'adsorption du sodium sur la surface (110) du rutile  $TiO_2$  dans le dernier chapitre en considérant plusieurs configurations géométriques d'adsorption du sodium sur les sites de haute symétrie de cette face. Les résultats ont montré que les énergies d'adsorption sont très importantes, notamment pour le site top  $O_{3c}$  de chaque maille.

L'intervalle des énergies suggère qu'il y eu chimisorption de Na sur la surface du rutile. Cette stabilité relative peut être expliquée aussi par le nombre de liaisons de Na. Les résultats montrent aussi que Na se positionne préférentiellement sur la surface (110) en se liant à trois atomes d'oxygènes (un oxygène du plan et deux oxygènes pontés), sauf que ce dernier a tendance à s'approcher plus des oxygènes pontants.

---

Nous pouvons ainsi prédire à la fin de cette étude que ce site semble être le plus favorable pour l'adsorption du sodium sur la surface (110) du rutile  $TiO_2$ .

La physique de l'adsorption du sodium sur la surface du dioxyde de titane s'est révélée extrêmement riche, l'étude théorique que nous avons pu mener nous a conduit sur des chemins insoupçonnés. Ainsi, des résultats précis, dans le cadre des approximations utilisés, ont été obtenus dans chaque cas et leur analyse nous a permis d'en tirer des conclusions significatives et de donner des perspectives à ce travail tel que l'étude l'exploration de l'effet de l'adsorption de Na sur les propriétés électroniques du rutile  $TiO_2$  en effectuant une étude plus poussée (la méthode DFT+U et le pseudopotiel PAW10 ).

## Bibliographie

---

- [1] Y. Lan, Y. Lu, Z. Ren, Mini review on photocatalysis of titanium dioxide nanoparticles and their solar applications. *Nan. Ener* **2**, 1031 (2013).
- [2] F. Mashio, S. Kato, Autooxidation by TiO<sub>2</sub> as a photocatalyst. *Abtr 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] D. Vanderbilt, Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys. Rev. B* **41**, 7892 (1990).
- [19] P. E. Blöchl, Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994).
- [20] G. Kresse, D. Joubert, From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999).

- [21] 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).
- [22] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
- [23] 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).
- [24] 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).
- [25] T. Hahn, ed., International Tables for Crystallography, Vol **A** (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/Boston/London, 1996).
- [26] S. C. Abrahams, J. L. Bernstein, Rutile : Normal Probability Plot Analysis and Accurate Measurement of Crystal Structure. *J. Chem. Phys.* **55**, 3206 (1971).
- [27] 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).
- [28] 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).
- [29] 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).
- [30] 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).
- [31] K. M. Glassford, J. R. Chelikowsky, Structural and electronic properties of titanium dioxide. *Phys. Rev. B* **46** 1284 (1992).
- [32] 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).
- [33] [https://www.vasp.at/wiki/index.php/The\\_VASP\\_Manual](https://www.vasp.at/wiki/index.php/The_VASP_Manual).
- [34] W. Setyawan, S. Curtarolo, High-throughput electronic band structure calculations : Challenges and tools. *Com. Mat. Sci.* **49** 299 (2010).
- [35] 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).
- [36] N. A. Deskins, M. Dupuis, Electron transport via polaron hopping in bulk  $TiO_2$  : A density functional theory characterization. *Phys. Rev. B* **75**, 195212 (2007).
- [37] Z. Hu, H. Metiu, Choice of U for DFT+U Calculations for Titanium Oxides. *J. Phys. Chem. C* **115**, 5841 (2011).
- [38] M. Ramamoorthy, D. Vanderbilt, First-principles calculations of the energetics of stoichiometric  $TiO_2$  surfaces. *Phys. Rev. B* **49**, 16 721 (1994).
- [39] K. J. Hameew, G. Canter, The rutile (110) surface obtaining converged structural properties from first-principles calculations. *J. Chem. Phys* **124**, 024708 (2006).
- [40] A. V. Bandura, D. G. Sykes, V. Shapovdo, Adsorption of water on  $TiO_2$  rutile surface. *J. Phys. Chem. B* **108**, 7844(2004).

- [41] 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).
- [42] 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).
- [43] 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).
- [44] J. F. Sanz, A. Márquez. Adsorption of Pd Atoms and Dimers on the  $TiO_2(110)$  Surface : A First Principles Study . *J. Phys. Chem* **111**, (2007).
- [45] 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).
- [46] T. Albaret, F. Finocchi and C. Noguera, First-principles study of the  $TiO_2(110)$  surface reduction upon Na adsorption. *Phys. Rev. B* **65**, 035402 (2001).
- [47] J. Nerlov, S. V. Christensen, S. Weichel, E. H. Pedersen, P. J. Moiler, A photoemission study of the coadsorption of  $CO_2$  and Na on  $TiO_2(110)-(1\times 1)$  and  $(2\times 1)$  surfaces : adsorption geometry and reactivity. *Surf. Sci.* **371** 321 (1997).
- [48] M. A. San Miguel, C. J. Calzado, J. F. Sanz, Molecular dynamics simulations of Na deposition on the  $TiO(110)$  surface. *Surf. Sci* **409**, 92 (1998).