

---

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



Université Mouloud MAMMERRI de Tizi-Ouzou

Faculté des Sciences

Département de Physique



LABORATOIRE DE PHYSIQUE ET CHIMIE QUANTIQUE

# MÉMOIRE DE MASTER

FILIÈRE : Physique

OPTION : Nanophysique

Présenté par :

**MERAKEB Saedh**

---

Étude *DFT* de l'adsorption des agrégats  $Pt_2$  et  $Pt-K$  sur  
la surface (110) du rutile  $TiO_2$

---

Soutenu le 27/09/2021, devant le jury composé de :

ZIANE	Abdelhamid	Professeur	UMMTO	Président
SAAD	Farida	Maître de Conférences	UMMTO	Encadreur
MEGCHICHE	Houcine	Professeur	UMMTO	Examineur

# Remerciements

Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin au bon déroulement de mon stage.

Je voudrais dans un premier temps remercier, mon encadreur Dr.SAAD pour sa franchise et ses judicieux conseils qui ont contribué à alimenter ma réflexion, ainsi que les membres du jury pour leur lecture attentive de ma thèse.

Ces remerciements seraient incomplets si je n'en adressais pas à l'ensemble des membres du Laboratoire de Physique et Chimie Quantique de Tizi-Ouzou présents lors du déroulement de mon stage, plus spécialement le doctorant Salim.K pour sa sympathie et son soutien logistique lors de mes débuts au laboratoire.

Je tiens aussi à remercier mon camarade et ami Mohand tahar pour son agréable compagnie et sa bonne humeur.

Enfin, je remercie mes parents pour leur soutien au cours de tout mon cursus et sans lesquels je n'en serais pas là aujourd'hui.

# Table des matières

Remerciements . . . . .	ii
Table des Matières . . . . .	ii
Liste des Figures . . . . .	iv
Liste des Tableaux . . . . .	v
<b>Introduction</b>	<b>vi</b>
<b>1 Théorie de la fonctionnelle de la densité</b>	<b>2</b>
1.1 Approche théorique . . . . .	2
1.1.1 Système quantique à plusieurs corps . . . . .	2
1.2 Approximation de Born-Oppenheimer . . . . .	3
1.3 Approximation de Hartree et de Hartree-Fock . . . . .	3
1.4 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité . . . . .	4
1.5 Les théorèmes de Hohenberg-Kohn . . . . .	4
1.6 Les équations de Kohn-Sham . . . . .	4
1.7 Implémentation de la DFT . . . . .	6
1.7.1 Approximation du potentiel d'échange-corrélation . . . . .	6
1.7.2 Pseudopotentiels . . . . .	6
1.7.3 Base d'orbitales : énergie de coupure . . . . .	7
1.7.4 Intégration dans la zone de Brillouin : densité de points-k . . . . .	7
1.7.5 Quelques détails numériques . . . . .	8
<b>2 Étude du Massif Rutile <math>TiO_2</math></b>	<b>9</b>
2.1 Cristallographie de la phase rutile $TiO_2$ . . . . .	9
2.2 Optimisation du massif rutile $TiO_2$ . . . . .	10
2.2.1 Détermination du 'Bulk-modulus' . . . . .	10
2.2.2 Détermination des paramètres structuraux . . . . .	11
2.3 Propriétés électroniques . . . . .	12
2.3.1 Densité électronique . . . . .	12
<b>3 Étude de l'absorption du dimère <math>Pt_2</math> sur la surface (110) du rutile <math>TiO_2</math></b>	<b>14</b>
3.1 Modélisation de la surface . . . . .	14
3.1.1 Technique de super-cellule . . . . .	15
3.1.2 Relaxation des plans de surface et subsurface . . . . .	16
3.2 Adsorption du dimère $Pt_2$ sur la surface (110) du rutile $TiO_2$ . . . . .	17
3.2.1 Étude du dimère $Pt_2$ . . . . .	17
3.2.2 Sites d'adsorption . . . . .	18
3.2.3 Énergies d'adsorption . . . . .	18
3.2.4 Propriétés structurales . . . . .	19
3.2.5 Structure électronique . . . . .	20
3.3 Adsorption de l'agrégat $Pt - K$ sur la surface (110) du rutile $TiO_2$ . . . . .	22
3.3.1 Sites et énergies d'adsorption . . . . .	22

3.3.2	Propriétés structurales . . . . .	24
3.3.3	Structure électronique . . . . .	24

# Table des figures

1.1	<i>Organigramme du cacule "self-consistent" permettant la résolution des équations de Kohn-Sham</i>	5
1.2	<i>Évolution de l'énergie totale du massif <math>TiO_2</math> en fonction du maillage en points-<math>k</math></i>	8
2.1	<i>La maille élémentaire du rutile <math>TiO_2</math></i>	9
2.2	<i>Variation de l'énergie totale en fonction du volume</i>	11
2.3	<i>Variation de l'énergie totale en fonction des paramètres <math>a</math> et <math>c</math></i>	12
2.4	<i>Densité d'état électronique du dioxyde de titane</i>	13
3.1	<i>Exemple de slab modélisant la surface (110) du dioxyde de titane</i>	15
3.2	<i>Illustration du concept de la super cellule utilisé pour modéliser la surface (110)</i>	16
3.3	<i>Slab avant et après relaxation</i>	17
3.4	<i>Différents sites d'adsorption du dimère <math>Pt_2</math></i>	18
3.5	<i>Différents sites d'adsorption du dimère <math>Pt_2</math></i>	20
3.6	<i>Densité d'états électroniques de la surface stoechiométrique</i>	21
3.7	<i>Densité d'états électroniques après adsorption du dimère <math>Pt_2</math></i>	22
3.8	<i>Différents sites d'adsorption de l'agrégat <math>Pt - K</math></i>	23
3.9	<i>Différents sites d'adsorption de l'agrégat <math>Pt - K</math></i>	24
3.10	<i>Différents sites d'adsorption de l'agrégat <math>Pt - K</math></i>	25

# Liste des tableaux

2.1	<i>Compraison du 'bulk-modulus' <math>B_0</math> obtenu avec différentes études théoriques et expérimentale</i> . . . . .	11
2.2	<i>Paramètres structuraux du bulk rutile <math>TiO_2</math></i> . . . . .	11
3.1	Paramètre structural et énergie de liaison calculés pour le dimère $Pt_2$ avec des résultats de plusieurs autres études théoriques. . . . .	17
3.2	Energies d'adsorption (eV) du du dimère $Pt_2$ sur sur la surface (110) du rutile $TiO_2$ calculées pour les sites de haute symétrie. . . . .	19

# Introduction

La capacité de l'homme à évoluer et s'adapter aux changements lui permet d'envisager un futur où la pollution serait considérablement freinée, et ce, grâce à l'omniprésence de la nanotechnologie et son importance cruciale dans diverses activités industrielles.

Les nanomatériaux se trouvent au centre de l'évolution technologique contemporaine, certains d'entre eux ont un impact direct sur le domaine environnemental en participant à des procédés tels que la photocatalyse. Il s'agit d'un processus catalytique qui requiert une activation extérieure, dans ce cas précis d'une source lumineuse d'énergie suffisamment élevée qui sera absorbée par les électrons de valence du photocatalyseur mis en action.

la photocatalyse est l'accélération d'une photoréaction en présence d'un catalyseur. Dans la photolyse catalysée, la lumière est absorbée par un substrat adsorbé.

L'activité photocatalytique dépend de la structure du photocatalyseur. Dans notre cas nous nous intéressons au Dioxyde de Titane ( $TiO_2$ ), ce dernier existe sous trois différentes phases : rutile, brookite et anatase, nous nous intéressant dans ce travail rutile car ce dernier représente la phase la plus stable du  $TiO_2$  [39], plus précisément nous étudierons l'adsorption sur la surface (110) du rutile.

Cependant, certaines contraintes comme l'absence d'absorption dans le domaine du visible peuvent limiter les propriétés photocatalytiques du  $TiO_2$  [40], en effet, son activité photocatalytique est limitée par le fait que son activation n'est possible que par les rayonnements ultra-violets, qui représentent seulement 5% de l'énergie émise par le soleil, c'est pourquoi nous nous intéressons au dopage de ce dernier dans le but d'étendre sa réponse spectrale dans le domaine du visible. Dans ce rapport nous nous penchons sur les cas de dopage par des nanoparticules métalliques ( $Pt_2$  et Pt-K).

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.

# Chapitre 1

## Théorie de la fonctionnelle de la densité

En général, un calcul est dit *ab initio* (ou "à partir des premiers principes") s'il repose sur des lois fondamentales et établies de la nature, sans hypothèses supplémentaires ni modèles spéciaux. En mécanique quantique, ces calculs reposent sur ces principes fondamentaux ainsi que la connaissance de la position et de la nature des atomes qui constituent le système étudié. Parmi les méthodes *ab initio*, la plus utilisée est la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT <sup>1</sup> qui comme son nom l'indique, a recours à la distribution de la densité électronique au lieu de la fonction d'onde multi-électronique.

Ce chapitre s'intéresse aux concepts de base qui fondent la théorie de la fonctionnelle de la densité et leurs développements, ainsi que son implémentation et plus précisément ; le code VASP <sup>2</sup>.

### 1.1 Approche théorique

#### 1.1.1 Système quantique à plusieurs corps

En mécanique quantique l'étude de quelconque système se ramène à la résolution de l'équation de Schrödinger qui dans sa formulation indépendante du temps prend cette forme :

$$H\Psi = E\Psi \quad (1.1)$$

où  $H$  représente l'Hamiltonien du système,  $\Psi$  la fonction d'onde qui décrit le système et  $E$  l'énergie totale du système.

La résolution de cette équation passe par l'écriture de l'Hamiltonien qui s'écrit :

$$H = T_N + T_e + V_{e-N} + V_{e-e} + V_{N-N} \quad (1.2)$$

avec  $T_N$  et  $T_e$  sont, respectivement, les énergies cinétiques des électrons et des noyaux,  $V_{e-N}+V_{e-e}+V_{N-N}$  les énergies d'interaction électrostatique d'origine coulombienne entre électron-électron, électron-noyau et noyau-noyau.

---

1. DFT : Density functional theory.

2. VASP : Vienna Ab initio Simulation Package

L'équation incluant cet Hamiltonien ne peut être résolue analytiquement pour un système comportant plus de deux corps (i.e. l'atome d'hydrogène). Et même numériquement il est quasiment impossible de résoudre cette équation avec une précision raisonnable. Pour palier à ce problème de nombreuses approximations ont pu être réalisées pour approcher au mieux la description réelle du système étudié vu.

## 1.2 Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer [4] (dite aussi approximation adiabatique) consiste dans un premier temps à séparer les mouvements des noyaux et des électrons puis dans un second, poser l'hypothèse que les électrons répondent instantanément au mouvement des noyaux de part leurs faibles masses devant celles des noyaux ( $m_e/m_p = 1/1836$ ); ce qui permet d'écrire l'Hamiltonien électronique comme ceci :

$$H = T_N + T_e + V_{e-N} \quad (1.3)$$

Cette approximation bien que simplifiant considérablement l'équation de Schrödinger n'est toujours pas suffisante pour sa résolution, d'où la nécessité d'élaboration de modèles plus efficaces.

## 1.3 Approximation de Hartree et de Hartree-Fock

L'approximation du champ moyen a été introduite par Hartree [5] pour calculer les fonctions d'onde et les énergies approximatives des atomes et des électrons. Elle consiste à assimiler tous les (N-1)<sup>3</sup> électrons à un champ égale à la moyenne de leurs effets, ainsi il en résulte un système de N équations modélisant l'interaction de chaque particule avec un potentiel auto-cohérent dit "Potentiel de Hartree".

$$V_H(\mathbf{r}) = - \int_{R^3} \rho(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (1.4)$$

Cependant, les solutions de ce problème ne sont pas antisymétriques et de ce fait violent le principe d'exclusion de Pauli<sup>4</sup>. Une solution à l'absence d'antisymétrie dans la méthode Hartree a été proposée par Fock [6] qui a démontré

---

3. N : Nombre d'électrons dans le système

4. Principe stipulant que deux fermions ne peuvent occuper simultanément le même état quantique

qu'un déterminant de Slater satisfait trivialement la propriété antisymétrique de la solution exacte.

## 1.4 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

La DFT se propose de remplacer le système de  $N$  électrons en interaction, décrit par l'Hamiltonien de l'équation (1.3), par un système fictif, composé de  $N$  électrons indépendants, interagissant avec un potentiel extérieur.

## 1.5 Les théorèmes de Hohenberg-Kohn

La DFT est basée sur les deux théorèmes Hohenberg-Kohn [7]. Le premier démontre que la densité électronique d'un système évoluant dans un potentiel  $V_{ext}(r)$  externe détermine de manière unique l'opérateur hamiltonien et donc toutes les propriétés du système.

$$E(\rho) = \int \rho(r)V_{ext}(r)dr + F_{HK}(\rho) \quad (1.5)$$

Le deuxième théorème stipule que  $F_{HK}(\rho)$ , la fonctionnelle qui fournit l'énergie de l'état fondamental du système, fournit l'énergie la plus faible si et seulement si la densité d'entrée est la véritable densité de l'état fondamental. Ceci n'est rien d'autre que le principe variationnel :

$$E[\rho] = \min_{\rho} \langle \Psi | F_{HK}(\rho) + V_{ext}(r) | \Psi \rangle \quad (1.6)$$

## 1.6 Les équations de Kohn-Sham

La DFT a été mise en pratique par Kohn et Sham [8]. Ils ont proposé de remplacer formellement le système d'électrons en interaction, par un ensemble de particules fictives indépendantes, se déplaçant dans un potentiel effectif  $V_{eff}(\mathbf{r})$  de telle sorte que la densité d'électrons correspondante soit la même que celle du système réel d'électrons en interaction. Ils ont décrit un tel système par l'Hamiltonien :

$$H_{eff} = \sum_i^N (-\nabla_i^2) + \sum_i^N V_{eff}(\mathbf{r}_i) \quad (1.7)$$

où l'énergie totale est donnée par :

$$E[\rho] = T_{eff}[\rho] + \int V_s(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (1.8)$$

$T_{eff}[\rho]$  ne représente pas la vraie fonctionnelle énergie cinétique. Kohn et Sham ont résolu le problème de façon à faire correspondre  $T_{eff}[\rho]$  à l'énergie cinétique exacte. Ces auteurs ont défini une fonctionnelle  $E_{xc}[\rho]$ , qui correspond à l'échange-corrélations, et écrivent l'énergie totale du système sous la forme :

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \int d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \int \rho(\mathbf{r})V_{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{xc}[\rho] \quad (1.9)$$

Le processus itératif dit 'self-consistent' qui permet de retrouver les propres de l'Hamiltonien de Kohn-Sham est illustré dans la figure (1.1).

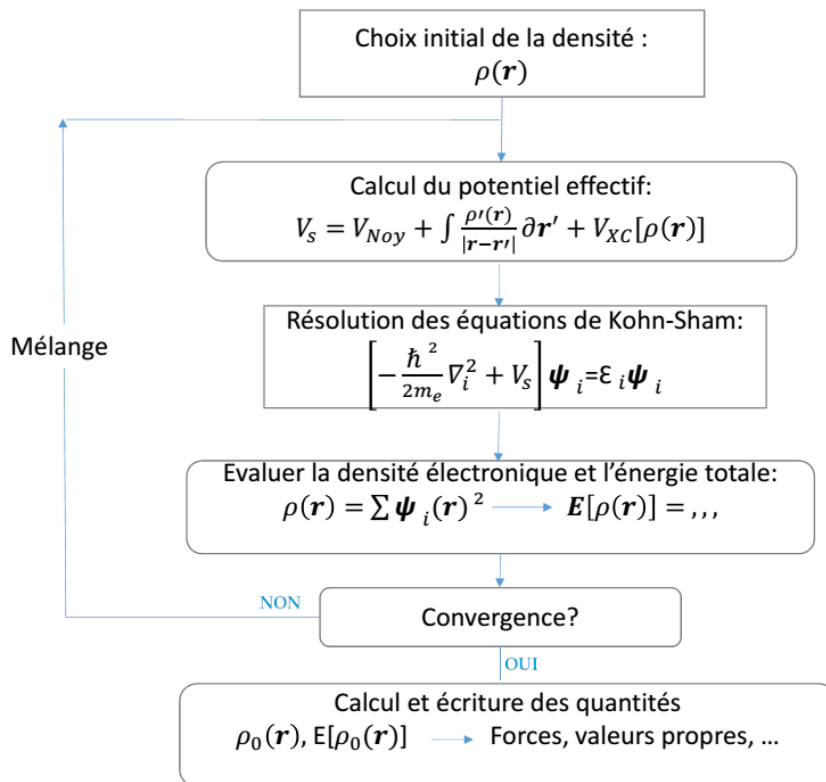


FIGURE 1.1 – Organigramme du calcul "self-consistent" permettant la résolution des équations de Kohn-Sham

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.

## 1.7 Implémentation de la DFT

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

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

L'approximation de la densité locale (Local Density Approximation LDA) repose sur l'hypothèse que les termes d'échange-corrélations ne dépendent que de la valeur locale de  $\rho(\mathbf{r})$ , c'est-à-dire qu'elle traite un système non homogène comme étant localement homogène. L'énergie d'échange-corrélations s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})\varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))d^3\mathbf{r} \quad (1.10)$$

où  $\varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$  est l'énergie d'échange-corrélation d'un gaz homogène d'électrons de densité  $\rho(\mathbf{r})$ . L'approximation de la Densité Locale permet de décrire seulement l'état fondamental des systèmes électroniques mais pas les états excités. Les largeurs de bande d'énergies interdites des semi-conducteurs (le gap) et des isolants sont sous-estimées dans cette approximation. Pour certains systèmes à forts effets de corrélations (bandes f ou d étroites), l'approximation LDA ne permet pas de décrire correctement les propriétés du système.

#### L'approximation du gradient généralisé : GGA

L'approximation du gradient généralisé GGA<sup>5</sup> apporte une amélioration par rapport à la LDA. Dans cette dernière, le potentiel d'échange et de corrélation dépend de la densité  $\rho(\mathbf{r})$  et de son gradient  $\nabla\rho(\mathbf{r})$ .

$$E_{xc}^{GGA}[\rho; \nabla\rho] = \int \varepsilon_{xc}^{GGA}(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r}))d\mathbf{r} \quad (1.11)$$

Il existe plusieurs versions de la fonctionnelle GGA. Les plus fréquemment utilisées sont celles introduites par Perdew et Wang (PW91) [9, 10] et Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE)<sup>6</sup> [11]. Dans de nombreux cas, l'approximation GGA permet d'obtenir de meilleurs résultats que la LDA mais les largeurs de bandes interdites des isolants et des semi-conducteurs, restent toujours beaucoup trop faibles. Les systèmes à fortes corrélations (bandes d ou f étroites) sont mal décrits par la DFT standard.

### 1.7.2 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

5. Generalized Gradient Approximation

6. C'est cette dernière qui est utilisée dans le cadre de ce travail.

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>7</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 [12]. 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 [13]. Les liens entre pseudopotentiels ultrasofts et la méthode PAW ont été exposés par Kresse et Joubert [14] en 1999. Ces deux approches sont implémentées dans le code VASP [15] (Vienne Ab initio Simulation Package) avec lequel nous avons effectué nos calculs. Les pseudopotentiels que nous avons utilisés ont été pris dans la bibliothèque fournie avec le code VASP.

### 1.7.3 Base d’orbitales : énergie de coupure

Les orbitales sont développées sur une base d’ondes planes. Pour un potentiel périodique, le théorème de Bloch permet d’écrire la fonction d’onde de l’électron comme un produit de deux parties, l’une représentant la périodicité du système et l’autre étant simplement une onde plane :

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{G}} C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{K}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \quad (1.12)$$

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 :

$$|\mathbf{K} + \mathbf{G}|^2 < E_{cut} \quad (1.13)$$

Cette coupure enlève les ondes planes de grande énergie cinétique, soit celles qui varient très rapidement et qui décrivent les détails les plus fins.

### 1.7.4 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.

---

7. frozen core approximation

La méthode de Monkhorst et Pack [16] 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.

### 1.7.5 Quelques détails numériques

Vu que la structure de la phase rutile du  $TiO_2$  est tétragonale, pour déterminer la densité de points- $k$ , les valeurs de  $k_x$  et  $k_y$  sont optimisées après optimisation de  $k_z$ . La figure (1.2) représente l'évolution de l'énergie totale d'une maille du massif  $TiO_2$  pour différents maillage en points- $k$ .

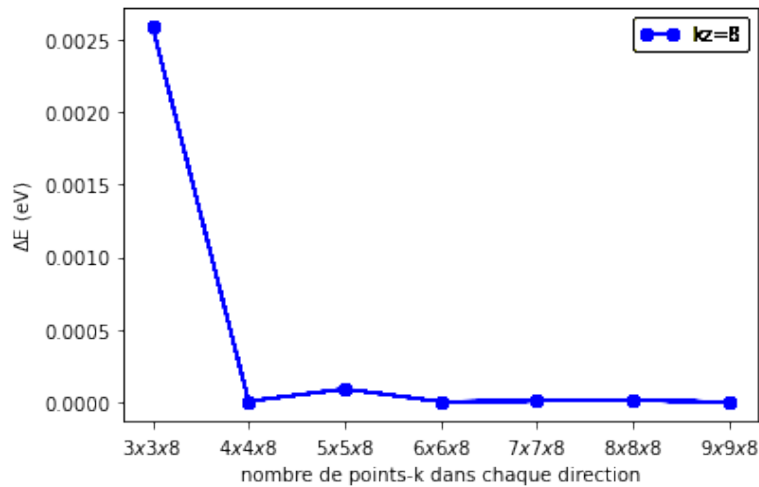


FIGURE 1.2 – Évolution de l'énergie totale du massif  $TiO_2$  en fonction du maillage en points- $k$

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  $(6 \times 6 \times 8)$ .

En étudiant l'évolution de l'énergie totale du massif  $TiO_2$  en fonction de l'énergie de coupure  $E_{cut}$ , nous avons observé 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 donc effectué nos calculs avec une énergie de coupure de 500 eV.

# Chapitre 2

## Étude du Massif Rutile $TiO_2$

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.

### 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 [17] du  $TiO_2$ . Le groupe d'espace de la phase rutile est  $P4_2/mnm$  qui est quadratique.

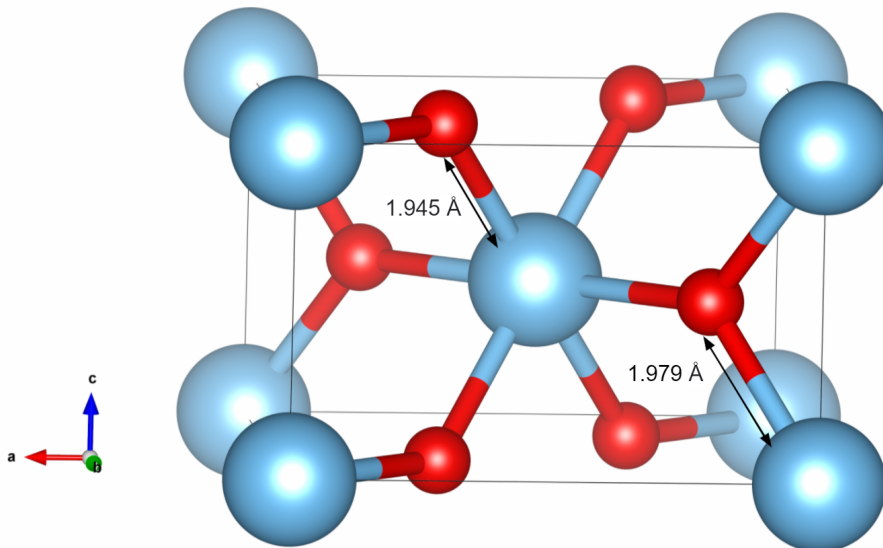


FIGURE 2.1 – La maille élémentaire du rutile  $TiO_2$

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. 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). 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 Optimisation du massif rutile $TiO_2$

La détermination des paramètres de la structure d'équilibre constitue la première étape dans notre travail, il est donc important 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<sup>1</sup> 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.

L'optimisation s'est effectuée dans le formalisme PAW(PBE) avec des pseudo-potentiels correspondant aux configurations électroniques de valence suivantes : **O** :  $2s^2 2p^4$  , **Ti** :  $3p^6 4s^2 3d^2$  (paw10) 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 eV.

### 2.2.1 Détermination du 'Bulk-modulus'

L'énergie totale a été calculée en variant le volume dans le but de d'avoir les paramètres d'équilibre du réseau et le module d'incompressibilité. La courbe  $E = f(V)$  représentée sur le figure 2.2 a été ajustée par l'équation d'état de Murnaghan [18] donnée par :

$$E(V) = E_0 + B_0 V_0 \left[ \frac{1}{B'_0 (B'_0 - 1)} \left( \frac{V}{V_0} \right)^{1-B'_0} + \frac{1}{B'_0} \frac{V}{V_0} - \frac{1}{B'_0 - 1} \right] \quad (2.1)$$

Cette équation fait intervenir deux paramètres ajustables qu'on identifie au module d'incompressibilité  $B_0$  et à sa dérivée première par rapport à la pression,  $B'_0$ .

Le tableau (2.1) montre que la valeur du coefficient de d'incompressibilité obtenu est en bonne concordance avec différentes études théoriques.

1. le paramètre Isif=3 dans le code de calcul

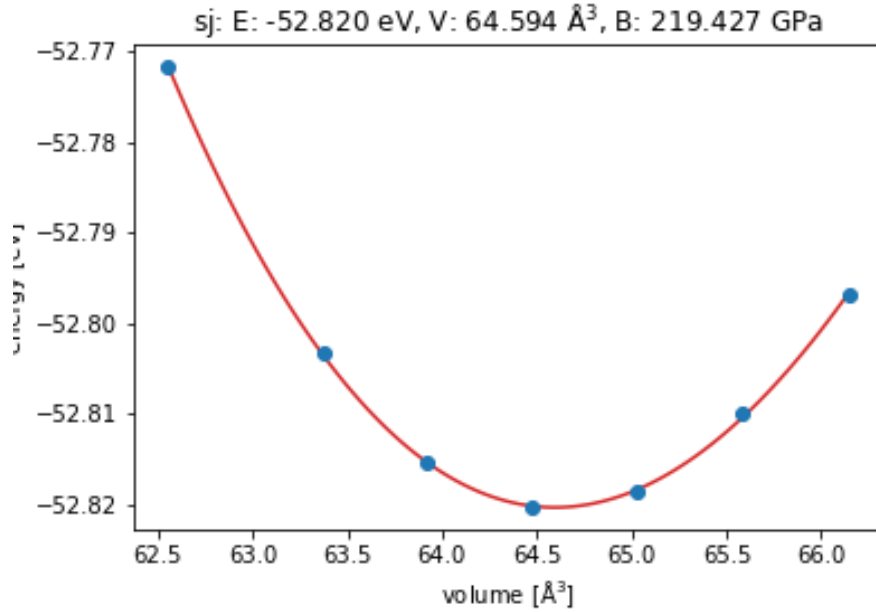


FIGURE 2.2 – Variation de l'énergie totale en fonction du volume

Référence	Notre travail	Perron et al. [19]	Kavan et al. (Exp) [20]	Mo et al. [21]
$B_0$	219.4	218	216	209

TABLE 2.1 – Comparaison du 'bulk-modulus'  $B_0$  obtenu avec différentes études théoriques et expérimentale

### 2.2.2 Détermination des paramètres structuraux

La figure (2.4) montre le comportement de l'énergie en fonction des deux paramètres structuraux  $a$  et  $c$ . Une simple ligne dans le script python utilisé pour tracer le contour  $E(a, c)$  permet de trouver les paramètres  $a$  et  $c$  qui correspondent à la valeur minimale de l'énergie.

Référence	Notre travail	Perron et al. [19]	Mo et al. [21]	Shi et al. [22]	Ammal et al. [23]
$a$ (Å)	4.66	4.64	4.62	4.64	4.65
$c$ (Å)	2.97	2.97	2.98	2.96	2.97

TABLE 2.2 – Paramètres structuraux du bulk rutile  $TiO_2$ .

Le tableau (2.2) montre que les résultats obtenus sont en très bon accord avec plusieurs autres études théoriques.



FIGURE 2.3 – *Variation de l'énergie totale en fonction des paramètres  $a$  et  $c$*

## 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.

### 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 [26] ; dans ce cas, la première zone de Brillouin a été échantillonnée avec un réseau de 21x21x25 points pour pouvoir mieux estimer le gap et avoir une densité d'état plus "lisse". Les calculs ont été réalisés dans l'approximation GGA(PBE) avec spin polarisé.

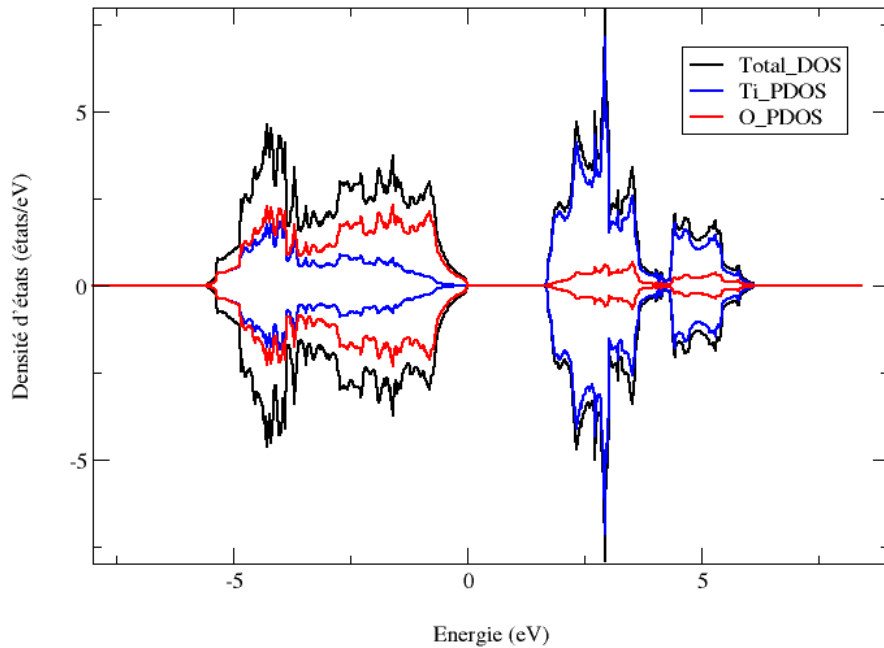


FIGURE 2.4 – Densité d'état électronique totale du dioxyde de titane ainsi que les densités électroniques projetées par atome.

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.

# Chapitre 3

## Étude de l'absorption du dimère $Pt_2$ sur la surface (110) du rutile $TiO_2$

Le dioxyde de titane est l'un des éléments photo-catalyseurs les plus utilisés de par sa dimension particulière et ses propriétés en surface, une connaissance approfondie de la surface du  $TiO_2$  est donc primordiale à l'étude des phénomènes ayant lieu sur cette dernière.

### 3.1 Modélisation de la surface

Le code VASP utilisé dans ce travail, fondé 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.

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

La figure (3.1) montre un slab est constitué d'une succession de quatre 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 [0 0 1].

L'empilement des plans dans le slab est donc le suivant :

/O<sub>4</sub>/Ti - O/O<sub>4</sub>/  
 /O<sub>5</sub>/Ti - O/O<sub>5</sub>/  
 /O<sub>4</sub>/Ti - O/O<sub>4</sub>/  
 ⋮

slab4p.png

### 3.1.1 Technique de 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 de 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 côté 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.

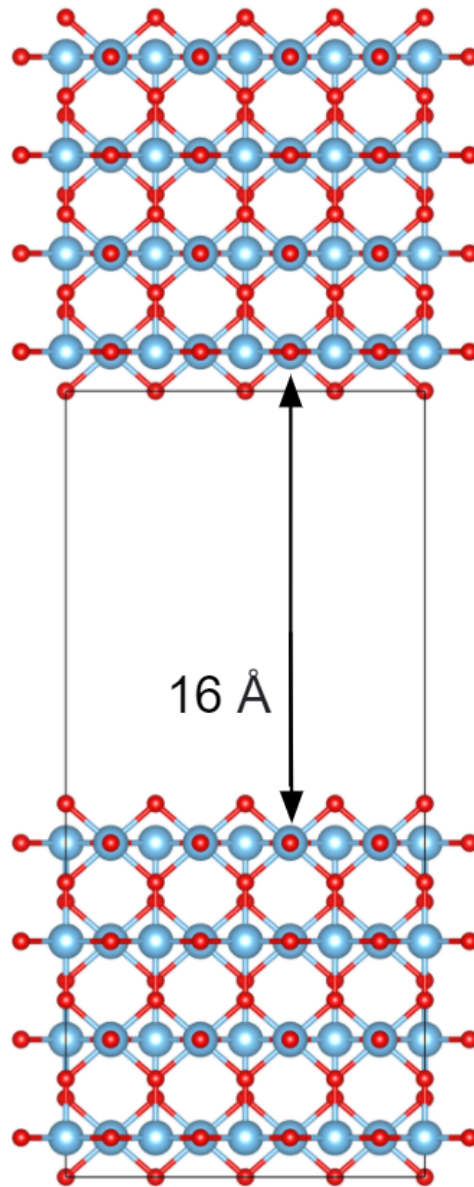


FIGURE 3.2 – Illustration du concept de la super cellule utilisé pour modéliser la surface (110)

### 3.1.2 Relaxation des plans de surface et subsurface

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 calculs des déplacements atomiques en surface ont montré 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 les plans du massif) de 0.15 Å et les atomes de  $Ti_{6c}$  se déplacent vers l'extérieur de 0.3 Å.

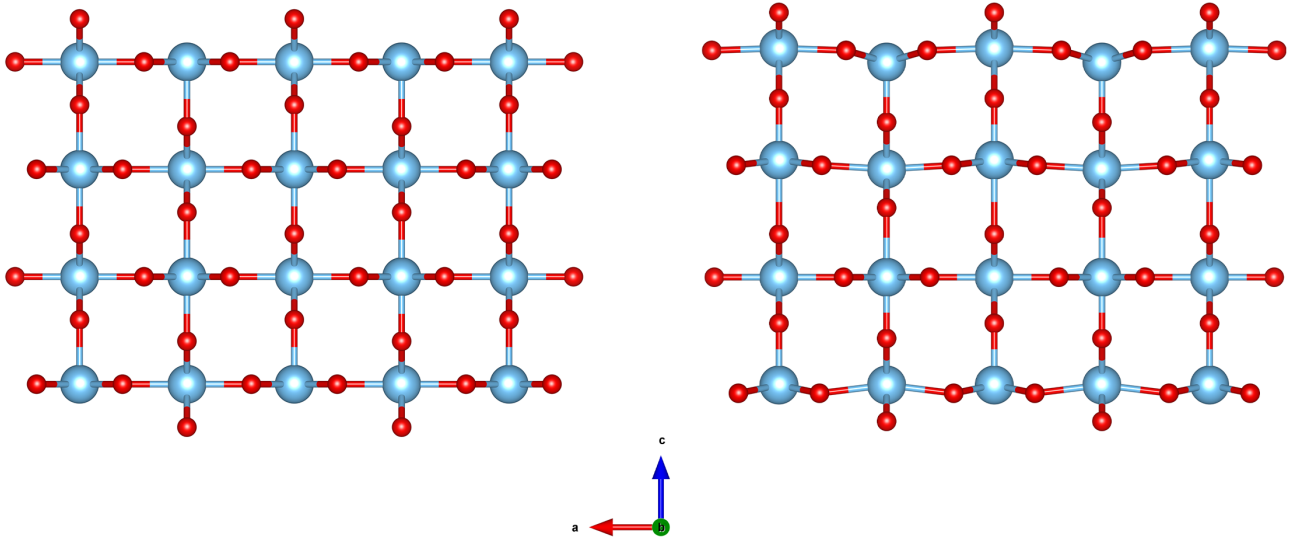


FIGURE 3.3 – Slab avant et après relaxation

## 3.2 Adsorption du dimère $Pt_2$ sur la surface (110) du rutile $TiO_2$

### 3.2.1 Étude du dimère $Pt_2$

De nombreuses études théoriques effectuées sur le dimère  $Pt_2$  ([31],[32],[33]) ont permis d'avoir une idée assez précise de sa géométrie et sa structure électronique. L'énergie de liaison (Binding Energy) par atome du dimère  $Pt_2$  peut être calculée conformément à l'équation :  $E_l = \frac{2E(Pt) - E(Pt_2)}{n}$

où  $E(Pt_2)$  et  $E(Pt)$  sont les énergies des molécules isolées  $Pt$  et  $Pt_2$ , respectivement.

	Notre travail	Kumar et al. [31]	Huda et al. [32]	Fortunelli et al. [33]	Exp [34]
$E_l$ (eV)	3.79	3.66	3.70	3.70	3.14
$d_{Pt-Pt}$ (Å)	2.33	2.33	2.33	2.37	2.33

 TABLE 3.1 – Paramètre structural et énergie de liaison calculés pour le dimère  $Pt_2$  avec des résultats de plusieurs autres études théoriques.

Le tableau 3.1 montre que les résultats obtenus pour le paramètre structural ( $d_{Pt-Pt} = 2.33$  Å) et l'énergie de liaison ( $E_l = 3.79$  eV) du dimère  $Pt_2$  sont en bon accord avec plusieurs autres études théoriques et expérimentale.

### 3.2.2 Sites d'adsorption

Quand on examine la géométrie de la surface (110)-(4×2) du rutile  $TiO_2$ , celle-ci révèle plusieurs sites d'adsorption de haute symétrie candidats à l'adsorption du dimère  $Pt_2$ , en prenant compte les dimensions et la longueur de leurs liaisons, nous obtenons les 4 configurations montrées sur la figure (3.4).

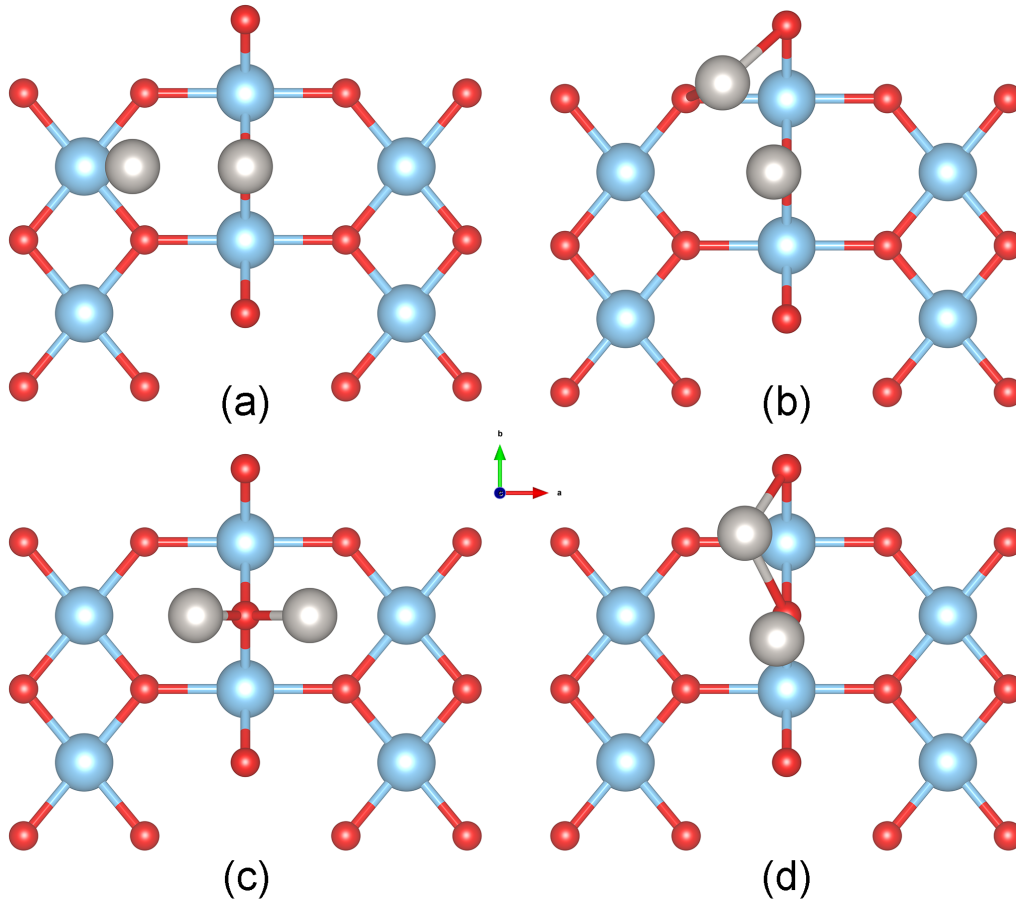


FIGURE 3.4 – Différents sites d'adsorption du dimère  $Pt_2$

### 3.2.3 Énergies d'adsorption

Afin de déterminer la configuration optimale, nous avons calculé l'énergie d'adsorption de chaque configuration, énergie qui correspond à l'interaction entre l'adsorbant et le substrat.

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'adsorbant et la surface, donnée par l'équation suivante [35] :

$$E_{ads} = E_{at/slab} - E_{at} - E_{slab} \quad (3.1)$$

$E_{at/slab}$  : Énergie totale du système.  
 $E_{at}$  : Énergie de l'atome isolé.  
 $E_{slab}$  : Énergie du slab sans adsorbat.

Les résultats obtenus sont portés sur le tableau 3.2.

Site	a	b	c	d
$E_{ads}$	-1.85	-1.85	-1.85	-1.85

TABLE 3.2 – Energies d'adsorption (eV) du dimère  $Pt_2$  sur la surface (110) du rutile  $TiO_2$  calculées pour les sites de haute symétrie.

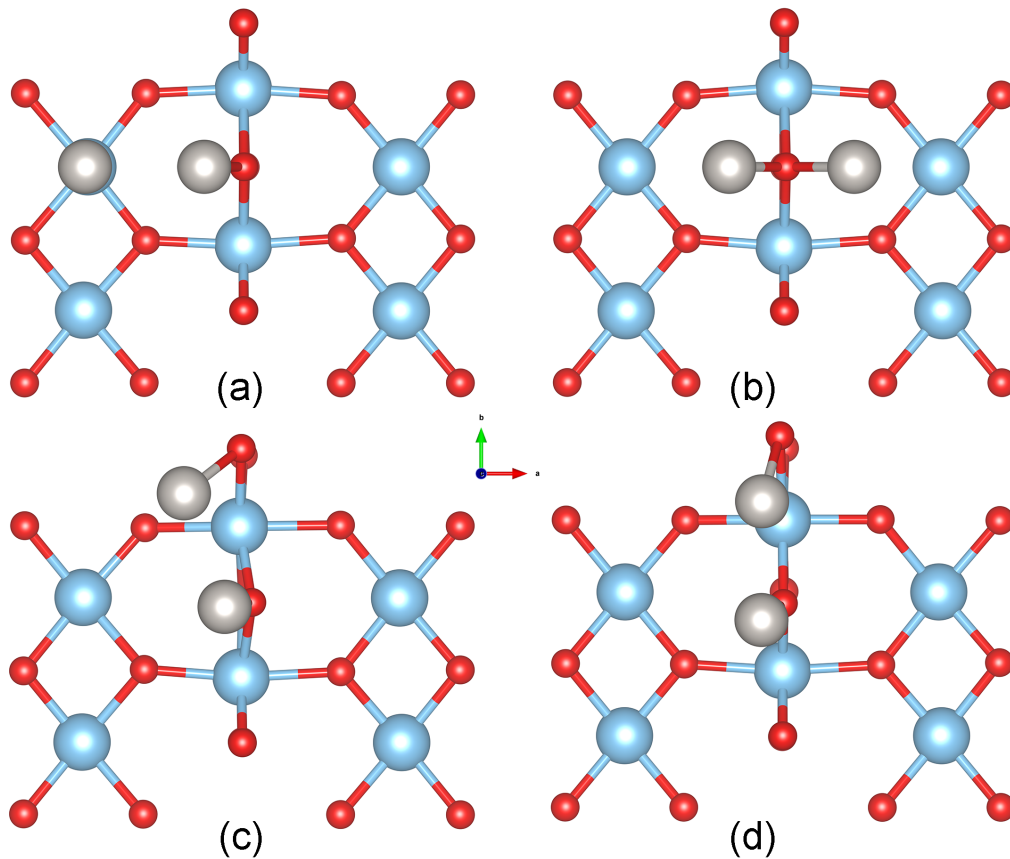
On note que la configuration (a) est de loin la plus stable avec une énergie d'adsorption de  $-1.85eV$ , ce qui indique que le dimère a formé des liaisons assez fortes avec la surface .

### 3.2.4 Propriétés structurales

Après adsorption on obtiens les structures illustré dans la fig (ref), on note que pour les configuration (b),(c) et (d) un léger changement dans la géométrie et dans la position des platine, cette observation ainsi que la relativement faible énergie d'adsorption de ces systèmes indique une interaction minimale entre le dimère et la surface.

Dans le cas de la configuration (a) on observe le déplacement d'un des platine vers un  $Ti_{5c}$  suggérant une forte interaction entre les deux atomes, ces derniers étant distants de  $2.34\text{\AA}$ .

Le second platine lui aussi se déplace dans la même direction de  $0.059\text{\AA}$  gardant sa liaison avec l' $O_{2c}$ . Après adsorption les deux atomes formants le dimère se sont rapprocher, leurs liaisons passant de  $2.78\text{\AA}$  à  $2.47\text{\AA}$ , on note aussi l'affaissement de la surface et de la sub-surface.

FIGURE 3.5 – Différents sites d'adsorption du dimère  $Pt_2$ 

### 3.2.5 Structure électronique

L'essentiel du travail présent repose sur l'étude de la structure hyperfine du système et ses propriétés, l'analyse de ces dernières nous renseigne le comportement électronique de la surface et in fine son interaction avec les photons.

Afin de modéliser la structure électronique de la surface, le code VASP offre a notre disposition la possibilité de calculer la densité d'états électronique (DOS<sup>1</sup>), ie la quantité d'états susceptibles d'être occupés a une énergie donnée.

La détermination de la densité d'états électronique requiert le calcul de la valeur de la surface de l'énergie potentielle (SPE<sup>2</sup>), calcul aussi appelé "calcul autocohérent" (SC<sup>3</sup>). Pour se faire on simule le système relaxé précédemment en figeant les ions et en calculant les densités de charge, quantité requise à la détermination des densités d'états.

La densité est ensuite calculée en usant de la méthode tétraèdre pour lissage

---

1. DOS : Density of state  
 2. SPE : Single point energy  
 3. SC :Self-consistent calculation

des orbitales  $f_{nk}$  partiellement occupées.

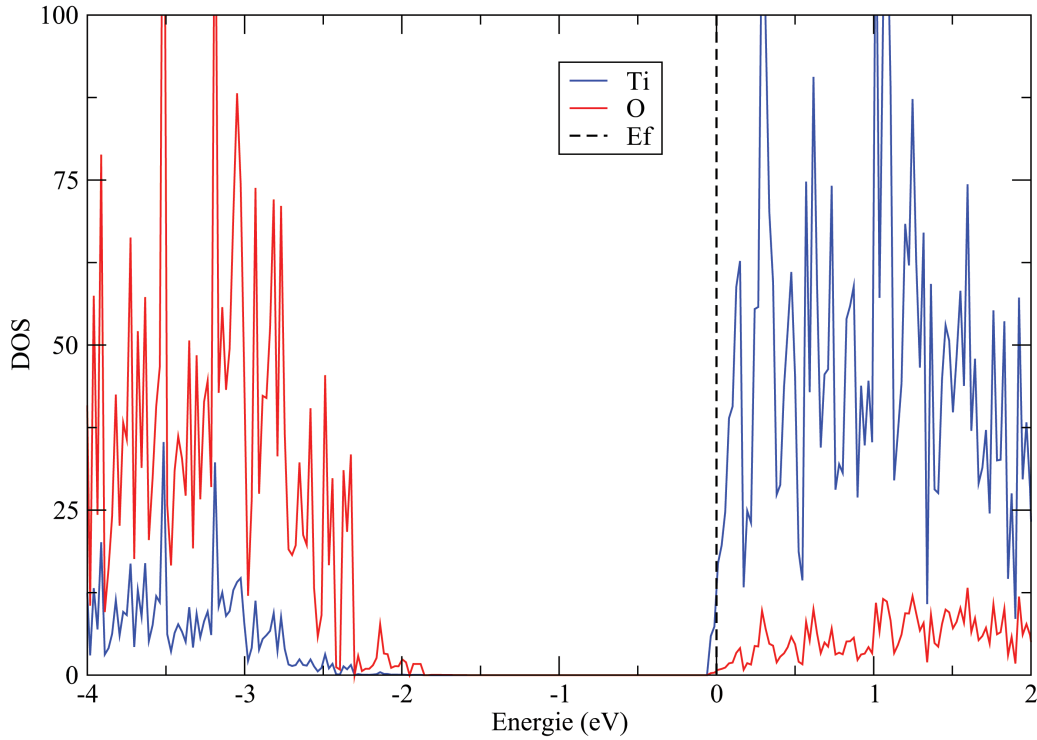


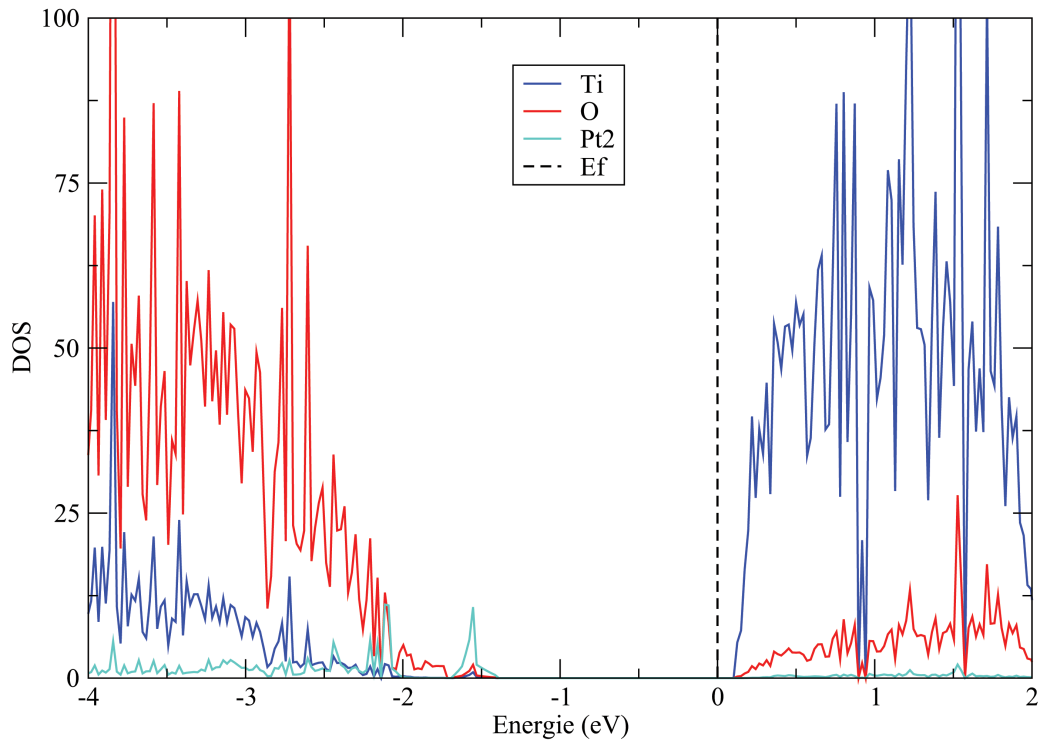
FIGURE 3.6 – Densité d'états électroniques de la surface stoechiométrique

Les résultats pour les calculs effectués sur la surface stoechiométrique et ainsi que ceux de la surface ayant absorbée  $Pt_2$  sont respectivement illustrés dans les figures (3.7) (3.6), ces résultats sont plus précisément la contribution aux densités d'états des espèces situées en surface et en sub-surface, les couches plus profondes n'ayant pas été illustrées car présentant des effets des contributions indésirables.

Nous notons dans la figure (3.6) 3 zones distinctes ; la bande de valence dominée par la contribution en densité d'états de par l'oxygène, une bande interdite (ou gap) où il n'y a aucun état électronique, et une bande de conduction formée par la forte contribution du titane en état électronique.

Le gap ayant pour valeur  $1.92eV$  est assez étroit pour être franchis par photo-excitation, la surface exhibe bel et bien le comportement d'un semi-conducteur.

Après l'adsorption du dimère  $Pt_2$  on note le rétrécissement du gap passant de  $1.92eV$  dans le cas de la surface propre à  $1.82eV$  dans le cas de la surface avec absorbât, correspondant à un rayonnement d'une longueur d'onde de  $681nm$ , cela est causé par la présence d'un pic centré autour de  $-1.55eV$  et large de  $0.3eV$ , ce dernier représentant l'apport du dimère  $Pt_2$  en densité d'états. Un décalage des densités d'états vers la bande de conduction de  $0.1eV$  est aussi à souligner.

FIGURE 3.7 – Densité d'états électroniques après adsorption du dimère  $Pt_2$ 

### 3.3 Adsorption de l'agrégat $Pt - K$ sur la surface (110) du rutile $TiO_2$

#### 3.3.1 Sites et énergies d'adsorption

Dans ce cas ci, nous étudions 3 différentes configurations pour en déterminer la plus stable tel qu'illustré dans la figure (3.8).

Après relaxation de ces systèmes, on compile dans le tableau (??) les énergies d'adsorption obtenues

Site	a	b	c
$E_{ads}[eV]$	-2.62	-2.15	-1.73

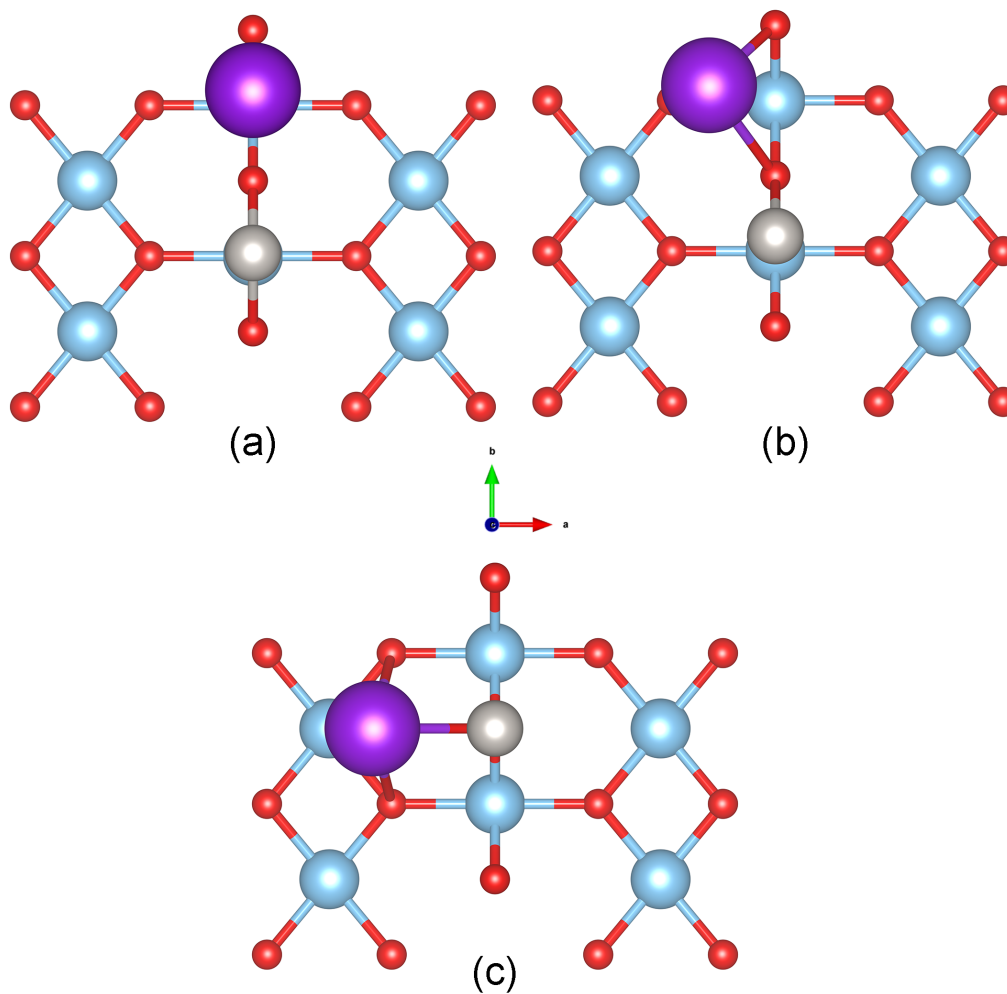


FIGURE 3.8 – Différents sites d'adsorption de l'agrégat  $Pt - K$

On note tout de suite la configuration (a) qui se distingue comme étant la plus stable avec une énergie d'adsorption de  $-2.62eV$

### 3.3.2 Propriétés structurales

Dans la figure (3.9) est illustré l'agrégat  $Pt - K$  adsorbé sur la surface (110), l'atome de potassium a formé deux liaisons avec deux  $O_{2c}$  longue de 2.57Å et de 2.58Å et est séparé de la surface de 2.05Å, de même que pour le potassium, la platine s'est lié de deux  $O_{2c}$  à distance de 1.95Å et 1.94Å. La distance interatomique ( $Pt - K$ ) est de 3.66Å, soit un éloignement de 0.75Å.

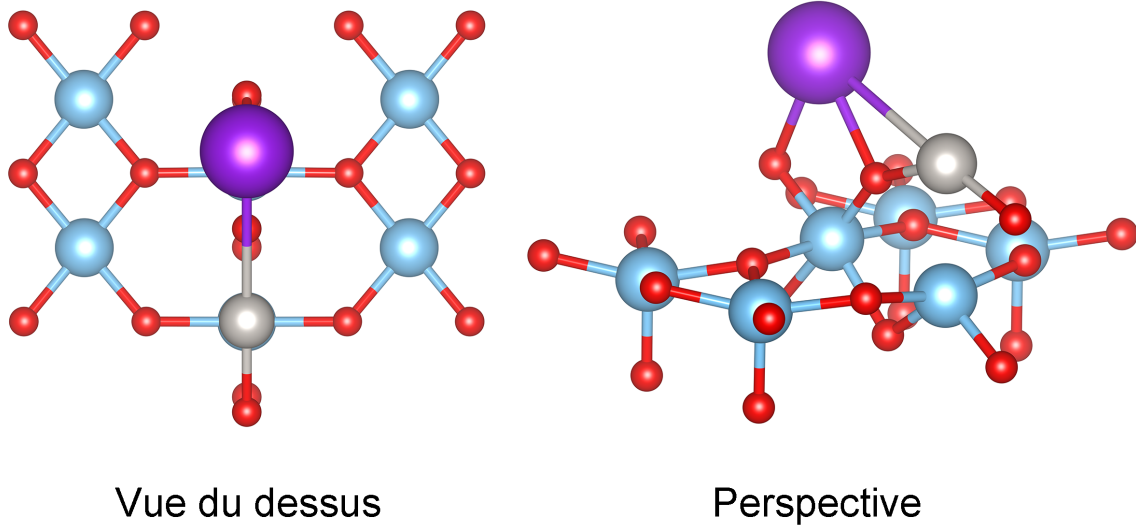


FIGURE 3.9 – Différents sites d'adsorption de l'agrégat  $Pt - K$

### 3.3.3 Structure électronique

De la même manière que pour l'adsorption du  $Pt_2$ , on calcule les densités de charge puis les densités d'états tracées dans la figure (3.10). Dans la figure (3.10) est représenté les densités d'états des atomes de la surface et de la sub-surface ainsi que ceux de l'absorbât, on remarque tout de suite un décalage des densités d'états vers la bande de conduction, ainsi qu'un relativement fort rétrécissement du gap passant de 1.92eV à

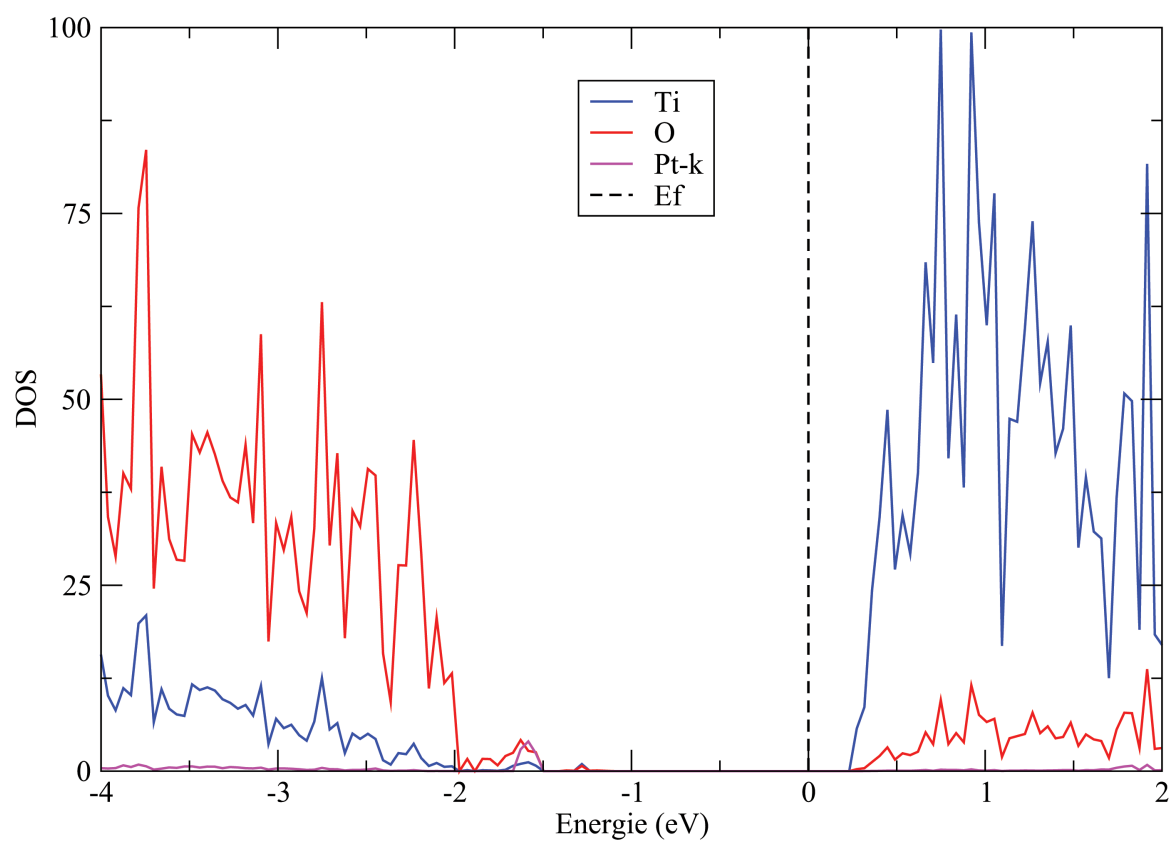


FIGURE 3.10 – *Différents sites d'adsorption de l'agrégat  $Pt - K$*

# Conclusion

Nous avons présenté dans ce rapport l'étude de l'adsorption du dimère  $Pt_2$  et de l'agrégat  $Pt - k$  sur la surface (110) du rutile  $TiO_2$  contrastant les densités d'états électroniques de la surface propre à celle de la surface avec adsorbât, nous permettant ainsi de jauger la contribution de chacune des adsorption aux propriétés photo-catalytiques de la surface.

Pour cela une pré-étude sur le  $TiO_2$  en volume a été effectuée afin d'optimiser la structure de nos calculs et d'avoir un point de comparaison. Un slab de la surface (110) du rutile a été édifié, optimisé puis étudié pour enfin comparer nos résultats à ceux du matériaux en volume.

Divers configurations ont été ensuite étudiées afin d'en extraire la plus stable et donc la plus susceptible de produire les résultats escomptés, pour cela les structures ont été relaxées puis nous avons calculé leurs énergies d'adsorption ainsi que comparer leurs propriétés structurelles.

Dans le cas de l'adsorption du  $Pt_2$ , l'un des platines se lie fortement à un titane ( $Ti_5$ ) et l'autre à un oxygène ( $O_{2c}$ ), l'adsorption du dimère à aussi provoqué un changement dans la géométrie de la surface, provoquant un léger affaissement de la surface ainsi que de la sub-surface.

S'agissant des propriétés électroniques, l'adsorption du  $Pt_2$  a en effet améliorer les propriétés photo catalytiques de la surface en réduisant le gap à  $1.82eV$  grace à la formation d'un pic de densité d'états, permettant le franchissement de la bande interdite par une plus large plage du spectre électromagnétique émit par le soleil.

Pour l'adsorption de l'agrégat  $Pt - K$  l'hybridation entre l'oxygène dû aux deux liaisons formées et le potassium créer des pics de densité d'états induisant une réduction dans le gap d'énergie de  $0.19eV$  le portant à  $1.73eV$  ce qui correspond à rayonnement de longueur d'onde de  $717nm$ , étendant considérablement sa réponse spectrale dans le domaine du visible.

# 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  $\text{TiO}_2$  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, Naherungsmethode zur Losung des quantenmechanischen Mehrkorperproblems. *Z. Phys.* **61**, 126 (1930)
- [7] P. Hohenberg et W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [8] W. Kohn et L.J Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.* **140**, A1113 (1965).
- [9] J.P. Perdew, Generalized gradient approximations for exchange and correlation : A look backward and forward. *Physica B* **172**, 1 (1991).
- [10] J. P. Perdew et Y. Wang, Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).
- [11] J.P. Perdew, K. Burke et M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [12] D.Vanderbilt, Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys. Rev. B* **41**, 7892 (1990).
- [13] P. E. Blöch, Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994).
- [14] G. Kresse, D. Joubert, From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999).
- [15] 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).

- [16] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
- [17] 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).
- [18] F.D., Murnaghan, "The Compressibility of Media under Extreme Pressures", *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **30** (9) (1944)
- [19] 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)
- [20] , L. Kavan, M. Graetzel, S.E. Gilbert, C. Klemenz, H.J. Scheel, Electrochemical and Photoelectrochemical Investigation of Single-Crystal Anatase. *J. Am. Chem. Soc* **119**, 118, 6716 (1996)
- [21] 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)
- [22] 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)
- [23] 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)
- [24] 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)
- [25] K. M. Glassford, J. R. Chelikowsky, Structural and electronic properties of titanium dioxide. *Phys. Rev. B* **46** 1284 (1992)
- [26] [https://www.vasp.at/wiki/index.php/The\\_VASP\\_Manual](https://www.vasp.at/wiki/index.php/The_VASP_Manual)
- [27] W. Setyawan, S. Curtarolo, High-throughput electronic band structure calculations : Challenges and tools. *Com. Mat. Sci.* **49** 299 (2010)
- [28] 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)
- [29] 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)

- [30] Z. Hu, H. Metiu, Choice of U for DFT+U Calculations for Titanium Oxides. *J. Phys. Chem. C* **115**, 5841 (2011)
- [31] V. Kumar, Y. Kawazoe, Evolution of atomic and electronic structure of Pt clusters : Planar, layered, pyramidal, cage, cubic, and octahedral growth. *Phys. Rev. B* **77**, 205418-1 (2008).
- [32] M.N. Huda, M.K. Niranjana, B.R. Sahu, L. Kleinman, Effect of spin-orbit coupling on small platinum nanoclusters. *Phys. Rev. A* **73**, 053201 (2006).
- [33] A. Fortunelli, Density functional calculations on small platinum clusters :  $Pt_n(n=1-4, q=0, \pm 1)$  *J. Mol. Struct. (Theochem)*. **493**, 233 (1999).
- [34] M.B. Airola, M.D. Morse, Rotationally resolved spectroscopy of Pt<sub>2</sub>, *J. Chem. Phys.* **116**, 1313 (2002).
- [35] W. Zeng, T. Liu, Z. Wang, S. Tsukimoto, Oxygen Adsorption on Anatase *TiO<sub>2</sub>* (101) and (001) Surfaces from First Principles. *Mat. Trans* **51**, 171 (2010)
- [36] T. Albaret, F. Finocchi and C. Noguera, First-principles study of the *TiO<sub>2</sub>* (110) surface reduction upon Na adsorption. *Phys. Rev. B* **65**, 035402 (2001)
- [37] J. Nerlov, S. V. Christensen, S. Weichel, E. H. Pedersen, P. J. Moiler, A photoemission study of the coadsorption of CO<sub>2</sub> and Na on TiO<sub>2</sub>(110)-(1×1) and (2×1) surfaces : adsorption geometry and reactivity. *Surf. Sci.* **371** 321 (1997)
- [38] 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)
- [39] M. Mikami, S. Nakamura, O. Kitao, H. Arakawa, X. Gonze, First-Principles Study of Titanium Dioxide : Rutile and Anatase. *J. Appl. Phys.* **39**, L847 (2000)
- [40] D. Schaming, C. Colbeau-Justin, H. Remita, Photocatalyse : des matériaux nanostructurés aux réacteurs photocatalytiques, *Technique de l'ingénieur*. NM3600 V1.