

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA
BADJI MOKHTAR-ANNABA UNIVERSITY



جامعة باجي مختار- عنابة

Faculté des Sciences
Département de Physique

THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de doctorat en Sciences

**Contribution à la compréhension de phénomènes d'adsorption /
dissociation de H₂S à la surface de TiO₂ nanoparticules, par
dynamique moléculaire**

Option : Physique de la Matière Condensée

Par : NEHAOUA NADIA

Directeur de thèse Pr. TALA-IGHIL Razika Univ. M'hamed Bougara-Boumerdes

Co-Directeur de thèse Pr. CHEMAM Rafik Univ. Badji Mokhtar- Annaba

Devant le jury

Président Pr. Mokhtar GHERS U.M.B Annaba

Examineurs Pr. Hocine MERADJI U.M.B Annaba

Pr. Mohamed Said BELKAID U.M.M Tizi-Ouzou

MCA. Fayçal BENSOUICI U.A.L Khenchela

Remerciements

Je remercie en premier lieu **ALLAH** le tout puissant qui m'a offert la puissance, la volonté et la santé pour mener ce travail à terme.

Ce travail aurait été impossible à mener sans l'accord de l'université de M'Hamed Bougera Boumerdes qui m'a fait bénéficier un stage de courte durée de 3 mois. Je sais gré à cette institution.

En premier lieu, j'exprime mes remerciements les plus profonds envers ma directrice de thèse Madame **TALA-IGHIL Razika Professeur** à l'Université M'Hamed Bougara Boumerdes, pour son soutien et son aide tout au long de ce travail. Elle a fait preuve de disponibilité, d'écoute et de confiance. De façon générale, je la remercie pour ses discussions fructueuses, ses conseils qui ont été vraiment appréciés et ses qualités humaines. Je souhaite exprimer mes meilleurs vœux pour elle et toute sa famille.

En deuxième lieu ; je remercie également mon co-directeur de thèse Monsieur **CHEMAM Rafik** Professeur à l'Université de Annaba également pour ses conseils avisés, sa générosité, ses explications, sa disponibilité et son implication dans la réalisation de ce travail.

Je remercie vivement Monsieur **GHERS Mokhtar** Professeur à l'Université de Annaba d'avoir accepté de présider le jury de ma soutenance de thèse.

J'adresse mes sincères remerciements et mon profond respect à : Monsieur **BELKAID Mohamed Saïd** Professeur de l'Université de Tizi-Ouzou, Monsieur **BENSOUICI Fayçal** Maître conférences 'A' à l'Université de Khenchela et Monsieur **MERADJI Hocine** professeur à l'Université de Annaba pour avoir accepté d'évaluer ce travail et de me faire l'honneur de participer au jury.

Les calculs ont été effectués à l'université de Cardiff, UK (ARCCA), à l'aide du superordinateur RAVEN. Je remercie également Pr. **D J Willock** et Dr. L. Thomas du Département de chimie à l'Université de Cardiff, UK, pour leur aide et leurs conseils au cours des travaux. Un très grand remerciement à Dr. **C Matthai** pour son invitation à l'Université de Cardiff et aussi de m'avoir accueilli dans son laboratoire.

J'exprime ma profonde reconnaissance envers mes parents, pour leur soutien indéfectible et leur présence permanente à mes côtés. Je remercie vivement mes frères, mes sœurs et mes enfants pour leurs encouragements.

Je remercie mes collègues et mes amis et tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail et surtout Melle Krim Lamia de l'université de Tizi-Ouzou.

Résumé

Le but de ce travail porte sur l'adsorption et la dissociation de la molécule de sulfure d'hydrogène (H_2S) à la surface du dioxyde de titane. Ils ont été étudiés par la théorie de la fonction de densité (DFT). L'approche GGA + U a été utilisée pour analyser le comportement d'adsorption de la molécule H_2S sur les surfaces de TiO_2 anatase (100) et de rutile (110). Les résultats présentés incluent les énergies d'adsorption, les propriétés structurales et électroniques, le transfert de charge et le travail de sortie. Différentes configurations d'adsorption sont considérées avec coordination de H_2S à la surface (sites Ti_{5c} , $(\text{Ti}_{5c})_2$, O_{2c} et O_{3c}). Les sites d'adsorption les plus favorables conduisent à la dissociation de H_2S en HS et H, où l'atome S de HS se lie aux atomes de Ti_{5c} ou d' O_{2c} , laissant un atome de H dissocié lié à un autre site d' O_{2c} . L'analyse des charges de Bader révèle un transfert de charge important entre la molécule et les surfaces du TiO_2 anatase et du rutile. Le processus d'adsorption réduit le travail de sortie et la bande interdite du système, ce qui a amélioré les propriétés photocatalytiques du TiO_2 .

Mots clés : adsorption, dissociation, TiO_2 , H_2S , DFT, photocatalyses, Energie

Abstract

The aim of this work is to discuss the adsorption and dissociation of the hydrogen sulfide (H_2S) molecule on to the titanium dioxide surface. They were studied by density function theory (DFT). The GGA+U approach was used to analyze the H_2S molecule adsorption behavior on to the TiO_2 anatase (100) and rutile (110) surfaces. The presented results include adsorption energies, structural and electronic properties, charge transfer and work function. Different adsorption configurations are considered with coordination of H_2S at the surface (Ti_{5c} , $(\text{Ti}_{5c})_2$, O_{2c} and O_{3c} sites). The most favorable adsorption sites lead to the dissociation of H_2S into HS and H, where the S atom of HS binds to Ti_{5c} or O_{2c} atoms, leaving a dissociated H atom bonded to another O_{2c} site. Analysis of Bader's charges reveals a significant charge transfer between the molecule and the TiO_2 anatase and rutile surfaces. The adsorption process reduces the work function and the system's bandgap, which improves the TiO_2 photocatalytic properties.

Keywords: adsorption, dissociation, TiO_2 , H_2S , DFT, photocatalysis, Energy

ملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة ظاهرة الامتزاز وتفكك جزئ كبريت الهيدروجين على سطح ثنائي أكسيد التيتانيوم.

من أجل هذا قمنا باجراء حسابات بواسطة دالة الكثافة و الطريقة التقريبية لتحليل سلوك امتزاز جزئ كبريت الهيدروجين على سطوح ثنائي أكسيد التيتانيوم، أناتاز(100) وروتيل (110). وتشمل النتائج المتحصل عليها طاقات الامتزاز ، الخصائص البنيوية والإلكترونية ، انتقال الشحنات ودالة العمل

تظهر النتائج وجود نوعان من الامتزاز الجزيئي و التفككي، حيث تؤدي مواقع الأمتزاز الأكثر قابلية للأرتباط طاقويا الى تفكك جزئ كبريت الهيدروجين. كما يكشف تحليل شحنات بدر عن انتقال شحنات بين الجزيء ووسطوح ثنائي اكسيد التيتانيوم أناتاز وروتيل

تعمل عملية الامتزاز على تقليل دالة العمل وفجوة النطاق للنظام ، مما يحسن خصائص التحفيز الضوئي لثنائي أكسيد التيتانيوم.

الكلمات المفتاحية: الامتزاز، التفكك، TiO_2 ، H_2S ، DFT ، التحفيز الضوئي ، الطاقة.

Table Des Matières

Introduction générales	2
Chapitre I : Méthodologie	
I.1. Introduction	6
I.2. L'approche <i>ab-initio</i>	6
I.2.1. L'approximation de Born-Oppenheimer	7
I.2.2. L'approximation de Hartree-Fock	8
I.3. La Théorie De La Fonctionnelle De La Densité	9
I.3.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn	9
I.3.2. Théorème Kohn Sham	10
I.3.3. Les approximations les plus utilisées	11
I.3.3.1. L'approximation de la densité locale (LDA)	11
I.3.3.2. L'approximation de gradient généralisé (GGA)	12
I.3.3.3. Les fonctionnelles hybrides	12
I.4. La Méthode De (DFT+U)	13
I.4.1. Limite de la méthode DFT standard	13
I.4.2. Fondements de la méthode (DFT+U)	13
I.5. Approche Périodique et Détail Des Calculs	14
I.5.1. Théorème de Bloch et les ondes planes	14
I.5.2. Pseudo-potentiels	14
I.5.3. Choix de l'énergie de coupure	14
I.5.4. Pseudopotentiel au formalisme PAW	15
I.6. Le Code VASP	15
I.6.1. Modélisation des surfaces	16
I.6.2. Détermination de la structure électronique	17
I.7. Les Outils D'Analyses	18
I.7.1. Analyse de la densité de charge (Bader charge analysis)	18
I.7.2. La densité d'état	19
I.7.3. Détermination des barrières d'énergie par la méthode de la bande élastique (Neudged Elastic Band)	19
I.7.4. Le travail du sortie	20
I.8. La Dynamique Moléculaire	21
I.8.1. Dynamique moléculaire classique	22
I.8.2. Dynamique moléculaire <i>ab-initio</i>	22
I.9. Conclusion	23
Références	24
Chapitre II : Etude bibliographique	
II.1. Introduction	27
II.2. Le dioxyde de titane	27

II.2.1.	Généralités	27
II.2.2.	Caractéristiques et Propriétés du TiO ₂	29
II.2.2.1.	Propriétés structurelles	29
II.2.2.2.	Propriétés électroniques et optiques	30
II.2.3.	Les applications du dioxyde de titane	32
II.3.	Les surfaces du TiO ₂	34
II.3.1.	Les surfaces du TiO ₂ rutile	34
II.3.2.	Les surfaces du TiO ₂ anatase	35
II.4.	Hydrogène Sulfure H ₂ S	37
II.4.1.	Caractéristiques du H ₂ S	37
II.4.2.	Procédés d'elimination du H ₂ S	38
II.5.	Phénomène d'adsorption	39
II.5.1.	La physisorption	39
II.5.2.	La chimisorption	40
II.6.	Etat de l'art sur l'interaction du H ₂ S à la surface du TiO ₂	41
II.7.	Conclusion	43
	Références	44

Chapitre III : Etude des systèmes Isolés

III.1.	Introduction	48
III.2.	Détails des calculs	48
III.3.	Optimisation du modèle de TiO ₂	49
III.3.1.	Anatase	49
III.3.2.	Rutile	50
III.3.3.	Optimisation des paramètres de convergence	51
III.3.3.1.	Maillage de la première zone de Brillouin	51
III.3.3.2.	Energie de coupure	52
III.3.3.3.	Paramètre de Hubbard U	53
III.3.3.4.	Propriétés énergétiques et structurelles	55
III.4.	Optimisation de la surface du TiO ₂	58
III.4.1.	Construction des surfaces	58
III.4.2.	La surface du TiO ₂ (100) anatase	59
III.4.3.	La surface du TiO ₂ (110) rutile	59
III.4.4.	Propriétés structurelles et énergétiques	59
III.4.4.1.	Propriétés structurelles	59
III.4.4.2.	Energie de surface	62
III.4.4.3.	Travail du sortie	63
III.4.4.4.	Propriétés électroniques, densité d'état DOS/PDOS	64
III.5.	Optimisation et caractéristique de la molécule H ₂ S	66
III.6.	Conclusion	68
	Références	69

Chapitre IV : Adsorption et Dissociation de H₂S sur les surfaces de TiO₂

IV.1. Introduction	72
IV.2. Détails des calculs	72
IV.3. Modèles utilisés	73
IV.3.1. Modèle 1 : surface du TiO ₂ (100)	73
IV.3.2. Modèle 2 : surface du TiO ₂ (110)	73
IV.4. Résultats et Discussions	75
IV.4.1. Etude de l'adsorption de H ₂ S sur la surface (100) TiO ₂ anatase	75
IV.4.1.1. Energie d'adsorption et propriétés structurales	75
IV.4.1.2. Propriétés électroniques	79
IV.4.1.3. Analyse de la charge transférée (Bader charge)	85
IV.4.1.4. Travail de sortie	86
IV.4.1.5. Barrière d'énergie d'activation de S-H par rapport au TiO ₂ (NEB)	88
IV.4.2. Etude de l'adsorption de H ₂ S sur la surface (110) TiO ₂ rutile	89
IV.4.2.1. Energie d'adsorption et propriétés structurales	89
IV.4.2.2. Propriétés électroniques	93
IV.4.2.3. Analyse des charges de transfert	96
IV.4.2.4. Travail de sortie	97
IV.4.2.5. Barrière d'énergie d'activation de S-H par rapport au TiO ₂ (NEB)	98
IV.5. Conclusion	99
Références	101
Conclusion Générale	104

Listes des Figures et des Tableaux

Figures	Titres	Pages
Figure I.1	Exemple de la modélisation d'une surface avec le code VASP	16
Figure I.2	Cycle auto-cohérent	17
Figure I.3	Schéma de la méthode de la bande élastique pour la détermination des barrières d'énergie	20
Figure II.1	Evolution du nombre d'articles publiés sur le TiO ₂	28
Figure II.2	Les structures cristallines du TiO ₂ anatase (a), rutile (b) et brookite (c)	29
Figure II.3	Structure de bandes calculées du rutile et de l'anatase (gauche) et illustration des différents types de bandes interdites (droite)	31
Figure II.4	Schéma du processus photocatalytique dans une particule de TiO ₂ anatase	34
Figure II.5	Les surfaces de TiO ₂ rutile	35
Figure II. 6	(a) Wulff construction, vue du côté des surfaces (b) (101), (c) (001)	36
Figure II.7	Structure de la surface anatase TiO ₂ (100). (a) image obtenue par la technique STM. (b) représentation du modèle atomique simplifié	37
Figure II.8	Structure de H ₂ S	38
Figure III.1	Maille élémentaire de TiO ₂ anatase (Ti en bleu, O en rouge)	49
Figure III.2	Maille élémentaire du TiO ₂ rutile (Ti en bleu, O en rouge)	50
Figure III.3	Evolution de l'énergie absolue et du temps de calcul (CPU) en fonction du maillage pour TiO ₂ (a) anatase (b) rutile	51
Figure III.4	Evolution de l'énergie absolue et temps de calcul (CPU) en fonction de l'énergie de coupure pour le TiO ₂ (a) anatase (b) rutile.	52
Figure III.5	Influence de paramètres U sur l'énergie de gap pour TiO ₂ anatase et rutile	53
Figure III.6	Influence de paramètres U sur les paramètres de mailles (a,c et c/a) (a) anatase et (b) rutile.	54
Figure III.7	Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour TiO ₂ anatase et rutile	57
Figure III.8	TDOS et PDOS du cristal de TiO ₂ anatase et rutile	57
Figure III.9.	Représentation de la surface anatase (100) formée de 3x1 avec 3 couches vu de côté (à gauche) et vu du haut (à droite).	60
Figure III.10	Représentation de la surface rutile (110) formée de 3x2 avec 3 couches vu de côté (a) et vu d'en haut (b).	61
Figure III.11	TDOS et PDOS de la surface propre d'anatase TiO ₂ (100).	65
Figure III.12	TDOS et PDOS de la surface propre du TiO ₂ rutile (110).	66
Figure III.13	La molécule H ₂ S optimisée avec la charge calculée	67
Figure IV.1	Site d'adsorption possible sur la surface d'anatase (100).	74
Figure IV.2	Site d'adsorption possible sur la surface de rutile (110).	74

Figure IV.3	Vue de dessus et du côté des géométries optimisées pour les différentes configurations (MA1, MA2, DA1 et DA2) de H ₂ S adsorbé sur le (3x1) TiO ₂ (100). Les longueurs de liaison sont données en angstroms.	76
Figure IV.4	Densités d'états totales et partielles obtenus pour les configurations d'adsorption moléculaire MA1 et MA2.	81
Figure VI.5	Densités d'états totales et partielles obtenus pour les configurations d'adsorption dissociative DA1 et DA2.	82
Figure IV.6	Vue de haut du cartographe de la densité électronique de la surface de TiO ₂ (100) propre et des configurations adsorbées les plus stables autour de l'atome de S de H ₂ S dissocié.	84
Figure IV.7	Distribution de charge de TiO ₂ (100)-H ₂ S. En jaune est représenté l'atome S, en gris les hydrogènes, en rouge l'oxygènes et en bleu le Ti.	85
Figure IV.8	Travail de sortie (Φ) et charge transférée (Q) en fonction de l'énergie d'adsorption (E _{ad}) du système H ₂ S/TiO ₂ anatase (100).	87
Figure IV.9	Exemple d'images interpolées entre les points de départ et d'arrivée	88
Figure.IV.10	Les Configurations optimisées d'adsorption moléculaire et dissociative de H ₂ S sur la surface de TiO ₂ (110) rutile. Le bleu, le rouge, le jaune et le gris représentent respectivement le titane, l'oxygène, le soufre et l'hydrogène.	90
Figure IV.11	Énergie d'adsorption E _{ad} fonction de la distance entre surface-molécule d (Ti-S) calculée par DFT (+U/ +vdW)	93
Figure IV.12	TDOS et PDOS des configurations d'adsorption moléculaire MA et dissociative DA1 et DA2.	95
Figure IV.13	Distribution de charge du TiO ₂ (110) -H ₂ S. En jaune est représenté l'atome S, en gris les hydrogènes, en rouge l'oxygènes et en bleu le Ti.	96
Figure IV.14	Variation du travail de sortie (Φ), l'énergies de Fermi (E _F) et de la charge transférée (Q) en fonction de l'énergie d'adsorption (E _{ad}) du système H ₂ S/TiO ₂ rutile	98
Figure IV.15	Profils énergétiques pour la dissociation de H ₂ S sur la surface parfaite du TiO ₂ rutile (110).	99

Tableaux	Titres	Pages
Tableau I.1	Caractéristiques principales des Pseudo-potentiels utilisés dans ce travail	18
Tableau II.1	Les caractéristiques cristallographiques des différentes phases du dioxyde de titane	30
Tableau II.2	Les propriétés physiques du dioxyde de titane	31
Tableau II.3	Exemples non exhaustifs de domaines d'applications du dioxyde de titane en 2015, et schéma des domaines d'applications	33
Tableau II.4	Récapitulation des différentes propriétés de H ₂ S	38
Tableau III.1	Position atomique de Wyckoff de la phase de TiO ₂ anatase	49
Tableau III.2	Position atomique de Wyckoff de la phase de TiO ₂ rutile	50
Tableau III.3	Paramètres calculés et expérimentaux de la maille de TiO ₂ anatase et rutile	55
Tableau III.4	Paramètres calculés et expérimentaux de la maille de TiO ₂ anatase et rutile	56
Tableau III.5	Prédiction de la relaxation atomique de la surface propre du TiO ₂ rutile (110) selon axe-z en comparaison avec les résultats expérimentaux	61
Tableau III.6	La valeur de l'énergie de surface calculée et comparée au résultat théorique	62
Tableau III.7	Travail de sortie calculée et comparée au résultat théorique pour les surfaces de TiO ₂ anatase (100) et rutile (110).	63
Tableau III.8	Propriétés structurales de la molécule H ₂ S isolée	67
Tableau IV.1	Paramètres géométrique calculés et énergies d'adsorption pour les différentes configurations initiales et finales (DA1, DA2, MA1 et MA2) de l'adsorption de H ₂ S sur la surface de TiO ₂ (100). (d: longueur de la liaison, h: hauteur de l'adsorption, $\Delta d / \Delta h$: la variation de d / h)	77
Tableau IV.2	Bande interdite, transfert de charge (Q), travail de sortie (Φ), variation de la bande interdite et travail de sortie (ΔE_g , $\Delta \Phi$) lors de l'adsorption de H ₂ S sur la surface de TiO ₂ anatase	80
Tableau IV.3	Variation de la charge du TiO ₂ et H ₂ S avant et après adsorption (MA1, MA2, DA1, DA2)	86
Tableau IV.4	Énergie d'optimisation et coordonnées (S-H, Ti-S et H-O) des images interpolées	89
Tableau IV.5	Longueur de liaison calculée (distance), variation de la longueur de liaison Δ (Ti-O) (en Å) et de l'angle de liaison (en degrés) pour les différentes configurations.	91
Tableau IV.6	Energie d'adsorption et temps d'optimisation (CPU) pendant l'adsorption de H ₂ S sur le TiO ₂ Rutile (110) surface.	92
Tableau IV.7	Bande interdite, énergies de Fermi, travail de sortie (Φ) et sa variation (ΔE_g et $\Delta \Phi$) lors de l'adsorption de H ₂ S à la surface du RutileTiO ₂ (110).	94
Tableau IV.8	Variation de la charge de la surface (110) TiO ₂ et H ₂ S avant et après adsorption (MA, DA1, DA2, DA3).	97

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

La nanoscience, l'étude du comportement des matériaux à l'échelle nanométrique, est considérée comme l'une des pistes de recherche les plus prometteuses du XXI^e siècle. En tant que domaine multidisciplinaire. La science de la surface est un domaine des nanosciences qui se concentre sur l'étude des phénomènes physiques et chimiques se produisant à l'interface de deux phases. La surface est un composant important d'un matériau à l'état solide et différentes surfaces peuvent présenter des propriétés physiques et chimiques différentes. Cet effet de surface devient particulièrement important lorsque la taille du solide est réduite à l'échelle nanométrique.

Le TiO₂ nanostructuré, en tant que photocatalyseur doté d'excellentes propriétés optiques, électriques et thermiques, a été un objectif majeur de la communauté scientifique, en raison de ses applications étendues et pratiques dans divers domaines technologiques potentiels tels que la photocatalyse, les capteurs de gaz, le traitement des eaux usées, la purification de l'air et les cellules solaires [1-5]. Il est utilisé pour convertir l'énergie solaire en énergie chimique afin de produire de l'hydrogène, et pour le nettoyage de l'environnement par photo-décomposition de matériaux nocifs [6-9]. Bien que d'importants progrès aient été réalisés jusqu'à présent en matière de la photocatalyse du TiO₂, il reste nécessaire d'améliorer ses performances en matière de dégradation des polluants atmosphériques organiques et inorganiques nocifs dans les questions environnementales.

Le H₂S est un gaz dangereux, hautement toxique dans des conditions normales, avec une large toxicité et un grand spectre d'activités sur le corps humain. Le H₂S est principalement un sous-produit de l'industrie du raffinage du pétrole brut et de l'exploitation du gaz naturel acide. Aussi le H₂S est une source potentielle d'énergie d'hydrogène. Un effort majeur pour éliminer ou réduire le H₂S a suscité l'intérêt de la communauté scientifique en explorant les possibilités de la technologie de la photocatalyse à base des surfaces du TiO₂ pour la photodivision du H₂S. c'est un moyen écologique d'éliminer le H₂S ce qui permettra de produire de l'énergie propre H₂ et de récupérer le soufre.

Le but de ce travail de thèse est de fournir les meilleures informations sur la compréhension fondamentale de la nature des interactions entre les surfaces adsorbées TiO_2 et l'adsorbat H_2S pour une meilleure conception du photocatalyseur et des capteurs à base de Titania. Le calcul théorique dans ce travail est basé sur les calculs de la théorie de la densité fonctionnelle (DFT + U) pour étudier le comportement d'adsorption de la molécule H_2S sur des nanostructures de TiO_2 anatase.

Nous nous sommes surtout intéressés à l'adsorption de la molécule H_2S sur les surfaces du TiO_2 anatase (100) et rutile (110). Une attention particulière a été accordée à la surface d'anatase (100) où nous avons étudié l'effet de l'adsorption sur les grandeurs structurelles et les propriétés électroniques des densités d'états, les charges transférées et la variation du travail de sortie.

Le manuscrit est divisé en 4 chapitres, succinctement présentés ici :

Dans le *premier chapitre*, les fondements des méthodes du calcul et les outils d'analyse employés dans ce travail seront décrits. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ainsi que les équations de Kohn-Sham et les différentes approximations utilisées pour la détermination du potentiel d'échange et de corrélation. Le formalisme de la méthode des ondes planes augmentées, utilisée dans cette étude, ainsi qu'une description du code de calcul **VASP**. Un bref rappel des différentes méthodes de la dynamique moléculaire, ab-initio a été présenté.

Le *deuxième chapitre* est consacré à une brève description des matériaux utilisés lors de ce travail : le dioxyde de titane avec les deux surfaces anatase (100) et rutile (110) et le sulfure d'hydrogène. Une présentation du phénomène d'adsorption avec ses différentes modes est faite. Nous terminerons par l'état de l'art à propos de l'adsorption de H_2S sur les surfaces du TiO_2 .

Le *troisième chapitre* consiste en la présentation des paramètres de calcul optimaux et à l'étude des systèmes à l'état isolé. Nous développons dans un premier temps des calculs sur les différentes propriétés structurelles et électroniques du dioxyde de titane massif et les surfaces du TiO_2 anatase (100) et rutile (110). Dans un second temps nous détaillons les propriétés structurelles et électroniques de la molécules H_2S à l'état isolé.

Le *quatrième chapitre* résume les résultats associés à l'adsorption de la molécule H₂S sur les surfaces du TiO₂ anatase (100) et rutile (110) en utilisant la méthode DFT +U avec la contribution des interactions de type vdW. Ceci nous permet d'identifier les modes et les différentes topologies d'adsorption et aussi de quantifier les types d'interaction à l'interface molécules/TiO₂ surfaces, gouvernant ces systèmes. Nous démontrons que les molécules sont très fortement en interaction avec le substrat. Une comparaison avec la littérature est faite à base de l'énergie d'adsorption calculée, la densité d'état, la charge transférée et le travail de sortie.

À la fin du manuscrit, un récapitulatif de l'essentiel des résultats obtenus a été fait dans la conclusion générale tout en dégageant des perspectives pour la poursuite de la recherche dans ce domaine.

Références

- [1] A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Tryk, *J. Photochem. Photobiol. C.*, vol. 1, pp. 1-21, 2000.
- [2] A. L. Linsebigler, G. Q. Lu, J. T. Yates, *Chem. Rev.*, vol. 95, pp. 735- 758, 1995.
- [3] A. Fujishima, K. Honda, *Nature.*, vol. 238, 37-38, 1972.
- [4] M. Lewandowski, D. F. Ollis, 'Photocatalysis oxidation of gas phase aromatic pollutants'. In V. Ramamurthy, K. S. Schanze (Eds.), *Semiconductor photochemistry and photophysics*, Marcel Dekker., New York, 2004, pp. 249–282.
- [5] H. Ibrahim, H. Lasa, *Appl. Catal. B, Environ.*, vol. 38, pp201-213, 2002.
- [6] I. Sopyan, M. Watanabe, S. Murasawa, K. Hashimoto, A. Fujishima, *Chem. Lett.*, vol.1, pp.69-70, 1996.
- [7] A. Mills, S.Le.Hunte, *J. Photoch. Photobio. A.*, vol.108, pp. 1-35, 1997, 1-35.
- [8] A. Fujishima, X. Zhang, *C.R. Chimie.*, vol. 9, pp. 750-760, 2006.
- [9] G. Ma, H. Yan, J. Shi, X. Zong, Z. Lei, C. Li, *J. Catal.*, vol. 260, pp. 134–140, 2008.

Chapitre I : METHODOLOGIE

I.1. Introduction

Les méthodes numériques présentent à l'heure actuelle un outil incontournable dans le domaine de la recherche aussi bien fondamentale qu'appliquée. Elles aident à l'interprétation des données expérimentales et permettent d'accéder aux phénomènes difficilement observables expérimentalement. L'amélioration constante de l'outil informatique, notamment par le développement des techniques de parallélisation [1], a fortement contribué à la mise en place de techniques de calcul de plus en plus performantes. A titre d'exemple, nous pouvons citer le développement de modèles de prédiction en météorologie [2], mais aussi des méthodes de calculs *ab-initio* et de dynamique moléculaire qui permettent de décrire de manière détaillée, à l'échelle microscopique, des systèmes physiques dans des domaines variés allant de la biochimie à la physique [3].

Nous présentons dans ce chapitre un bref rappel des notions théoriques utilisées dans ce travail, et ce décrivant les fondements de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) et d'une manière générale l'ensemble des approximations qui permettent de calculer les structures électroniques des systèmes physiques. Le code de calcul VASP (Vienna Ab Initio Simulation Package) [4-6], utilisé dans ce travail, et les outils employés pour l'exploitation des résultats seront également décrits.

I.2. L'approche *ab-initio*

Les méthodes *ab-initio* sont devenues aujourd'hui un outil de base pour étudier des systèmes relativement gros, contenant jusqu'à plusieurs centaines d'électrons. Elles permettent de décrire le comportement énergétique des matériaux à partir du premier principe. Il suffit, en effet de connaître la composition des matériaux pour pouvoir les simuler à partir de la résolution de l'équation de Schrödinger proposée par Erwin Schrödinger en 1926 [7], qui s'écrit pour les états stationnaires comme suit :

$$H\psi = E\psi \quad (1)$$

Avec H l'opérateur Hamiltonien, ψ est la fonction d'onde du système et E son énergie.

La plupart des questions concernant la structure et la thermodynamique d'un système, sont reliées à la connaissance de l'énergie totale, qui peut être calculée en résolvant l'équation de Schrödinger avec toutes les interactions entre les ions et les électrons.

Dans le cas d'un système de N électrons et A noyaux, l'Hamiltonien s'écrit comme la somme de cinq opérateurs (Eq. 2) qui sont : L'énergie cinétique des électrons (T_e), l'énergie cinétique des noyaux (T_N), l'énergie potentielle d'attraction des électrons par les noyaux

(V_{Ne}), l'énergie potentielle de répulsion des électrons (V_{ee}) et l'énergie potentielle de répulsion des noyaux (V_{NN}) :

$$H = T_e + T_N + V_{Ne} + V_{ee} + V_{NN} \quad (2)$$

$$H = - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{I=1}^A \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I<J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|}$$

L'équation (1) ne peut être résolue qu'en utilisant certaines approximations que nous exposerons dans ce qui suit. La première approximation qui peut être introduite est : L'approximation de Born-Oppenheimer [8] qui est détaillée dans le paragraphe suivant.

I.2.1. L'approximation de Born-Oppenheimer :

A cause de la différence énorme entre la masse électronique et la masse atomique des noyaux, la résolution de l'équation du système total, se réduit à traiter la dynamique des électrons dans une configuration « figée » des noyaux. On se place, ainsi, dans le cadre de l'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer. Elle consiste à négliger l'énergie cinétique des ions (noyaux) devant l'énergie cinétique des électrons. Les variables de l'équation différentielle seront donc uniquement les positions électroniques. Les positions des ions figurent en tant que paramètre seulement.

$$T_N = 0, V_{NN} = 0,$$

L'Hamiltonien se réduit alors au terme de l'énergie cinétique des électrons T_e , le potentiel dû à l'interaction électron-électron, V_{ee} et l'énergie potentielle des électrons dans le potentiel extérieur engendré par les noyaux gelés, V_{ext} . Ceci est formellement écrit comme suit :

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{ext} \quad (3)$$

Il suffit donc, de résoudre un système électronique :

$$H_e \psi_e(r, R) = E_e \psi_e(r, R) \quad (4)$$

Il est à noter que la forme de cette équation est indépendante du système étudié.

Toute l'information concernant celui-ci réside dans le potentiel V_{ext} .

Le problème est maintenant purement électronique et néglige les vibrations du réseau, Ce qui donne à cette approximation le nom adiabatique. Cependant, le problème est plus simple que l'original, mais il est toujours difficile à résoudre.

I.2.2. L'approximation de Hartree-Fock

L'approximation de Born-Oppenheimer est souvent couplée à l'approximation d'Hartree [9], où les électrons sont tout de même indépendants, car l'hamiltonien s'écrit comme une somme d'opérateurs de Fock [10], qui sont monoélectroniques. Cela dit, les électrons subissent quand même l'influence des autres électrons sous la forme d'un potentiel effectif $V_{eff}(r)$. Cette vision est très répandue dans les différentes méthodes de chimie quantique

$$H_e = \sum_{i=1}^N H_i \quad (5)$$

À chaque électron correspond une orbitale et la fonction d'onde totale s'écrit comme un produit de fonctions d'onde à une particule, lesquelles sont orthogonales entre elles :

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \varphi_1(r) \cdot \varphi_2(r) \dots \varphi_N(r) \quad (6)$$

L'énergie totale du système est définie comme une fonctionnelle de la fonction d'onde :

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i \quad (7)$$

La fonction d'onde (4) est incompatible avec le principe de Pauli. Ce problème est levé par la description de la fonction d'onde comme un déterminant de Slater [11] construit à partir des N spin-orbitales (les spin-orbitales y proviennent des $N/2$ orbitales spatiales combinées avec deux fonctions de spin α et β).

Par la méthode variationnelle, le choix des meilleurs spin-orbitales correspond au minimum de l'énergie électronique (E_e). Cette fonction d'onde électronique optimale, atteinte pour l'énergie la plus basse, sera toujours au-dessus de l'énergie exacte. La procédure de minimisation de l'énergie est une procédure auto-cohérente avec des contraintes d'orthonormalité pour les orbitales.

Le calcul variationnelle montre que chaque fonction d'onde $\Psi_i(r)$ doit, pour rendre minimale l'énergie moyenne E , être elle-même solution d'une équation différentielle du second ordre qui a la forme d'une équation de Schrödinger à une particule.

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V(r) + V_d(r) \right] \Psi_i(r) = \varepsilon_i \Psi_i(r) \quad (8)$$

V_d est le potentiel de l'interaction directe.

Dans ce modèle nous traitons le nuage électronique vu par un électron, comme une distribution régulière de charges négatives avec la densité de charge $\rho(r)$ définie par :

$$\rho(r) = \sum_i |\Psi(r)|^2 \quad (9)$$

Le terme d'échange est défini par :

$$V_{exch} = - \sum_{j \neq i} \int \frac{\Psi_i^*(r') \Psi(r')}{|r-r'|} \Psi_i(r) dr' \quad (10)$$

L'équation de Hartree-Fock obtenu est :

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V(r) + V_d(r)\right]\Psi_i(r) - \sum_{j \neq i} \int \frac{\Psi_j^*(r')\Psi_j(r')}{|r-r'|} \Psi_i(r) dr' \Psi_j(r) = \varepsilon_i \Psi_i(r) \quad (11)$$

Dans la méthode Hartree-Fock, l'énergie totale du système est définie comme une fonctionnelle de la fonction d'onde. Cette méthode prend en compte l'échange électronique, mais ignore la corrélation existante entre le mouvement d'un électron et le mouvement des autres. Les méthodes dérivées de l'approximation de Hartree-Fock ne tiennent compte que d'une partie de l'énergie de corrélation et s'adresse aux petits systèmes. Pour les molécules de taille plus importante ou pour les solides, la méthode utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT : Density Functional Theory) s'avère bien plus adaptée.

I.3. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

Une présentation complète de la (DFT) peut être obtenue dans les ouvrages de Parr, Yang et Dreizler [12-13]. Cette théorie trouve actuellement un très large domaine d'application en science des matériaux pour déterminer les propriétés de l'état fondamental des solides [14]. Le but de cette théorie est de déterminer l'énergie totale d'un système d'électrons et noyaux (ions) en interaction, elle consiste à réduire le problème à N corps à un seul corps avec un potentiel effectif tenant compte de toutes les interactions existantes. Elle fournit aussi les bases théoriques pour le calcul des structures de bande des solides cristallins. Elle apporte plus de rigueur par rapport à la théorie de Thomas-Fermi [15-16], car elle prend en considération l'échange et la corrélation entre les électrons d'un système donné. Elle est basée sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [17].

I.3.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

La (DFT) consiste à déterminer à partir de la densité électronique, les propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'un nombre donné d'électrons en interaction coulombienne avec des noyaux fixes. Elle repose sur deux théorèmes fondamentaux démontrés par Hohenberg et Kohn [17] :

- L'énergie électronique de l'état fondamental E_0 , et toutes les autres propriétés électroniques de l'état fondamental sont uniquement déterminées par la connaissance de la densité électronique $\rho(r)$:

$$E = E[\rho(r)] \quad (12)$$

- Le minimum de l'énergie totale du système est atteint lorsque la densité $\rho(r)$ correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho_0(r)$:

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (13)$$

La (DFT) est basée sur ces deux théorèmes, correspond au cas où les N électrons sont remplacés par une densité unique ρ . La fonction d'onde multiélectronique est alors remplacée par une fonctionnelle de cette densité électronique totale ρ qui est une fonction à trois variables d'espace uniquement. Cette dernière suffit à déterminer entièrement l'énergie électronique totale du système dans son état fondamental. En d'autres termes il est possible, par la connaissance de la densité électronique, de remonter à n'importe quelle propriété du système, en particulier l'énergie. Ainsi la (DFT) donne une description exacte d'un système électronique, il reste néanmoins la résolution du problème à N électrons.

I.3.2. Théorème de Kohn et Sham

Dès 1965, Kohn et Sham [18] ont proposé de simplifier en supposant qu'un système à N électrons en interactions, de densité électronique ρ , peut être représenté par un système fictif de N électrons indépendants [18]. Cette méthode consiste à utiliser des orbitales moléculaires φ_i permettant de décrire la répartition de la densité électronique.

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (14)$$

Dans la formulation de Kohn et Sham, l'énergie totale s'écrit comme la somme des différentes contributions :

$$E_{\text{tot}}(\rho) = T_s(\rho) + J(\rho) + V_{\text{ext}}(\rho) + E_{\text{xc}}(\rho) \quad (15)$$

Où $T_s(\rho)$ et $V_{\text{ext}}(\rho)$ sont respectivement l'énergie cinétique et l'énergie potentielle du système d'électrons indépendants, $J(\rho)$ représente l'énergie de répulsion coulombienne entre les électrons. Les trois premiers termes sont connus analytiquement et ils dépendent de la densité électronique sauf $T_s(\rho)$ qui ne s'exprime qu'en fonction des orbitales de Kohn et Sham. Le quatrième terme, $E_{\text{xc}}(\rho)$ est l'énergie d'échange-corrélation, regroupe tous les termes inconnus. Il inclut non seulement les effets de corrélation et de l'échange quantique, mais aussi de la différence en énergie cinétique entre un système sans interaction fictif et le système réel.

Malgré le calcul supposé exact de l'énergie, il n'existe cependant pas de forme connue de cette fonctionnelle $E_{\text{xc}}(\rho)$. Plusieurs approches ont néanmoins été développées pour parvenir à une expression approchée. Nous présentons dans le paragraphe suivant les principales approximations de l'énergie d'échange-corrélation.

I.3.3. Les approximations de la fonctionnelle d'échange-corrélation :

Pour résoudre les équations de Kohn-Sham, le potentiel d'échange corrélation doit être exprimé de façon approchée. Plusieurs fonctionnelles d'échange-corrélation ont été proposées pour obtenir des résultats comparables à des références expérimentales. Ces fonctionnelles peuvent être regroupées en trois types principaux :

I.3.3.1. L'approximation de la densité locale (LDA)

Dans cette approximation, l'énergie d'échange-corrélation d'un gaz d'électrons est égale à l'énergie d'échange-corrélation par électron d'un gaz homogène d'électrons de même densité ρ .

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(n)] = \int \varepsilon_{XC}^{hom}(\rho(r))\rho(r)dr \quad (16)$$

Avec

E_{XC}^{LDA} : est l'énergie d'échange-corrélation.

ε_{XC}^{hom} : est l'énergie d'échange-corrélation par électron d'un gaz d'électron homogène de densité ρ .

Pour certains systèmes (magnétiques par exemple) il est nécessaire d'introduire l'effet du spin dans la densité :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(n), \sigma] = \int \varepsilon_{XC}^{hom}(\rho(r), \sigma)\rho(r)dr \quad (17)$$

Avec la densité moyenne qui est donnée par : $\rho(r) = \rho^\uparrow + \rho^\downarrow$, et la polarisation du spin qui est donné par : $\sigma = \rho^\uparrow - \rho^\downarrow$. Ainsi, la fonctionnelle d'échange-corrélation est séparée en deux fonctionnelles distinctes.

LDA doit son succès dans les années 80 à la précision de la paramétrisation de ε_{XC}^{hom} calculée par Vosko et al. [19] puis par Perdew et al. [20], utilisant les valeurs de l'énergie d'échange-corrélation d'un gaz d'électrons homogènes obtenues par Ceperley et Alder avec les calculs de Monte Carlo [21].

D'un point de vue pratique, cette approximation s'applique pour des systèmes dont la densité est homogène tels que les systèmes métalliques. Cependant, ce type d'approximation ne marche pas bien pour les systèmes dont la densité électronique varie brusquement comme pour les structures ioniques ou moléculaires. Ainsi pour les matériaux de transition, Cette approximation ne prédit pas correctement les états fondamentaux. Il est donc nécessaire d'introduire d'autres approximations pour rendre plus précise la description de l'énergie d'échange-corrélation.

I.3.3.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA) :

La GGA (Generalized Gradient Approximation) consiste à introduire un gradient de la densité afin de tenir compte de la non homogénéité de la densité électronique :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(r)] = \int f_{XC}(\rho \uparrow, \rho \downarrow, \nabla \rho \uparrow, \nabla \rho \downarrow) \rho(r) dr \quad (18)$$

Les exemples de la fonctionnelle GGA les plus connus sont ceux de Becke-Lee-Yang-Parrou BLYP, où B signifie fonctionnelle d'échange de Becke [22], LYP fonctionnelle de corrélation de Lee-Yang-Parr [23], les fonctionnelles de Perdew-Wang (à la fois échange et corrélation) [22] et GGA-PBE de Perdew, Burke et Ernzerhof [24]. La différence entre celles-ci, réside dans le choix des dérivées de l'énergie E_{XC}^{GGA} par rapport aux gradients de densité d'ordre supérieur à un, ainsi qu'aux détails de la paramétrisation. Ces fonctionnelles apportent une amélioration de la précision pour le calcul des propriétés structurales (paramètre de maille, module de rigidité et l'énergie de cohésion) et électroniques. Cependant, la valeur du gap d'énergie pour les semi-conducteurs reste considérablement sous-estimée par les méthodes GGA classiques. L'introduction de nouvelles fonctionnelles, en l'occurrence celle Engel-Vosko (EV-GGA) [25-26] ont permis d'améliorer ces calculs.

Cependant, les fonctionnelles (GGA) restent des fonctionnelles locales, qui échouent notamment à décrire correctement les systèmes caractérisés par des interactions de Van der Waals, liées à des corrélations de longue portée, ainsi que l'auto-interaction. Afin de résoudre ces problèmes, il est préférable d'utiliser des fonctionnelles de type méta-GGA, considérant des dérivées d'ordre supérieur de la densité, ou hybrides, pour lesquelles une part de l'échange Hartree-Fock est pris en compte. Les corrections de Van der Waals sont quant à elles prises en compte grâce à des potentiels de dispersion semi-empiriques, par exemple dans la méthode de Grimme [27], Langreth et Lundqvist [28].

I.3.3.3. Les Fonctionnelles hybrides :

Les fonctionnelles hybrides prennent en compte la partie exacte de l'échange, l'une des premières est celle de A.D.Becke [22; 29]:

$$E_{XC}^{hyb} = \alpha(E_X - E_X^{GGA}) + E_{XC}^{GGA} \quad (19)$$

Avec α le paramètre ajustable qui donne le rapport entre Hartree-Fock et la DFT.

E_X est l'énergie exacte de l'échange.

Une large famille de fonctionnelles non locales a été proposée par la suite, afin d'améliorer la précision sur l'estimation de l'énergie d'échange-corrélation des fonctionnelles

les plus populaires et sont généralement plus précises, souvent beaucoup plus coûteuses en calcul.

I.4. La Méthode de DFT+U

I.4.1. Limite de la méthode DFT standard

L'ensemble des approximations, depuis les travaux de Born et Oppenheimer jusqu'à ceux de Blöchl, a permis à la DFT de décrire en grand nombre des systèmes électroniques et par conséquent a contribué au succès qu'on lui connaît. Cependant, dans le cas des systèmes tels que les oxydes de métaux de transition dont les couches d ou f sont incomplètes, il est nécessaire d'apporter des corrections à la méthode DFT standard pour obtenir des résultats en accord avec les données expérimentales (propriétés structurales, électroniques et magnétiques).

I.4.2. Fondements de la méthode DFT+U

La méthode DFT+U correspond à une méthode particulière pour le traitement des systèmes à électrons fortement corrélés, essentiellement des couches d et f des oxydes des métaux de transition et des terre-rares [30]. Issue des travaux d'Anisimov et al. [30-31], elle consiste à modifier l'hamiltonien du système par l'ajout d'un terme de type Hubbard [32] pour un meilleur traitement de l'échange et corrélation. L'énergie du système, exprimée dans une notation simple [33], s'écrit alors :

$$E_{DFT+U} = E_{DFT} + \frac{U-I}{2} \sum_{m,\sigma} (n_{m,\sigma} - n_{m,\sigma}^2) \quad (20)$$

Avec

U : Est le paramètre d'Hubbard, caractérise l'intensité de l'interaction coulombienne,

J : est l'intensité de l'interaction d'échange.

$n_{m,\sigma}$: correspond à un opérateur représentant le nombre d'électrons occupant une orbitale de moment quantique m et de spin σ .

D'un point de vue pratique, cette méthode corrige la forte corrélation des électrons en séparant les bandes d'énergies occupées et inoccupées. Les valeurs de U et J ne sont pas connues et peuvent être déduites à partir des calculs Hartree-Fock ou choisies de manière empirique de façon à obtenir la meilleure précision possible pour le calcul des différentes propriétés (paramètre de maille, gap, moment magnétique).

I.5. Approche périodique et détail du calcul

I.5.1. Théorème de Bloch et les ondes planes

Un cristal parfait est généralement caractérisé par la symétrie de translation des ions qui sont positionnés de manière régulière pour former un système périodique d'une manière infinie dans l'espace. Ainsi, grâce à la notion de la périodicité, un système de taille infinie peut être décrit comme un système fini, dont les potentiels effectifs de tous les électrons sont périodiques le long de la longueur l de la maille unitaire. Le potentiel d'un électron est exprimé comme suit :

$$V(\mathbf{r} + \vec{L}) = V(\mathbf{r}) \quad (21)$$

\vec{L} est le vecteur du réseau cristallin. Par conséquent, dans un solide périodique, le théorème de Bloch [34] peut être utilisé pour exprimer la fonction d'onde d'un électron comme étant le produit d'une onde plane qui tient en compte la périodicité du réseau :

$$\Psi_i(\mathbf{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}}f(\mathbf{r}) \quad (22)$$

I.5.2. Pseudo-potentiels

L'approche du pseudo-potentiel est basée sur le fait qu'une grande majorité des propriétés physiques et chimiques des matériaux ne dépend que du comportement des électrons de valence. En effet, dans un atome, seuls les électrons périphériques (minoritaires) contribuent à la formation des liaisons chimiques alors que les électrons du cœur (majoritaires) sont ceux fortement liés au noyau atomique et donc peu sensibles à l'environnement proche des électrons de valence. Nous considérons que les électrons du cœur sont gelés d'où l'expression en anglais « frozen-core approximation ». Ce qui se traduit par la résolution d'un ensemble d'équations plus réduites puisque seuls les électrons de valence sont pris en compte. Par ailleurs, une base d'ondes planes nécessite un très grand nombre d'ondes pour décrire au mieux le système. Un moyen de réduire la base est de supprimer les ondes dont l'énergie cinétique est supérieure en valeur absolue à une certaine énergie nommée énergie de coupure « Ecut-off ».

I.5.3. Choix de l'énergie de coupure

Dans la pratique, l'ensemble des ondes planes est limité à une sphère dans l'espace réciproque. Il n'est donc pas nécessaire de prendre en compte toutes les ondes du système,

mais uniquement celles dont l'énergie cinétique est inférieure à une certaine énergie limite, appelée « énergie cut-off » ou énergie de coupure, définie comme :

$$\frac{\hbar^2 |k+K|^2}{2m} \leq E_{\text{cut-off}} \quad (23)$$

L'énergie exacte du cut-off permet d'avoir à la fois une bonne convergence énergétique et une rapidité du calcul. Des tests de convergence sont alors nécessaires pour déterminer le paramètre *Ecut-off* le mieux adapté.

I.5.4. Pseudopotentiel au formalisme PAW

La méthode PAW (Projected Augmented Wave) [35] permet de réduire le nombre élevé de fonctions de base pour créer une fonction d'onde spécifique dans un solide. Cette méthode permet de décrire, de manière plus correcte les pseudo-potentiels « classiques », les zones proches des atomes où les fonctions d'ondes varient fortement. La taille de la base d'ondes planes est minimale mais avec plus d'accès à la « vraie » densité électronique du système. La méthode PAW est donc a priori aussi précise qu'une méthode « tous électrons ».

I.6. Le code VASP

VASP (Vienna Ab Initio Simulation Package) [4-6] est un code de calcul basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour l'étude des structures électroniques des systèmes périodiques, ainsi que la dynamique moléculaire de type Born-Oppenheimer. Il décrit l'interaction électrons-ions par les pseudo-potentiels de type ultradoux de Vanderbilt ou de type PAW.

Nos calculs ont été effectués au moyen du code VASP, développé à partir de 1993 par le groupe J. Furthmüller, G. Kresse et Hafner à l'institut de physique théorique de Vienne [4-6]. VASP a une stabilité relativement bonne, et conduit à une très bonne précision et efficacité pour les simulations numériques. Le principal intérêt du code VASP, est la présence d'une base de pseudo-potentiels complètes pour les principales fonctionnelles GGA et LDA. Ce code est en outre correctement parallélisé sur 32 et 64 processeurs. Pour ces raisons, le code VASP est devenu largement utilisé dans la communauté scientifique.

Les fonctions d'onde utilisées sont développées sur une base d'ondes planes par l'emploi des pseudo-potentiels de type PAW (ou US) [36]. Pour échantillonner la zone de Brillouin, nous avons utilisé la méthode de Monkhorst et Pack [37]. Un remplissage des niveaux électroniques de type Methfessel-Paxton (smearing=0.2 eV) a été choisi. Pour relaxer

la position des atomes, le volume et la forme de la super-cellule, nous avons utilisé l'algorithme de gradient conjugué.

La procédure de calcul au sein du code comprend la résolution itérative des équations de Kohn-Sham, basée sur la minimisation de l'énergie, et le mélange des densités de charges optimisées [14]. Après l'obtention d'une réponse sur l'état fondamental, les forces sont traitées par le théorème de Helman-Feynman. À partir de ces forces, l'optimisation géométrique se réalise par une méthode de minimisation classique en utilisant les algorithmes quasi-Newton-Raphson et gradients conjugués. En utilisant l'approche périodique, les fonctions d'ondes développées dans l'espace réciproque sont définies pour un nombre infini de points K dans la zone de Brillouin, où chaque point K contribue au potentiel électronique. Afin de pouvoir calculer numériquement les intégrales portant sur les points occupés par chacun, le calcul est effectué avec une grille de points K de taille finie. Des tests de convergence sont effectués pour déterminer le nombre de points K le mieux adapté.

I.6.1. Modélisation des surfaces

Le code VASP permet de modéliser des systèmes périodiques en répétant une cellule unitaire dans les trois directions de l'espace. En particulier, une surface est obtenue en appliquant un vecteur de répétition relativement grand dans la direction perpendiculaire à la face étudiée. Ainsi, une surface est représentée alternativement par une série d'épaisseurs de matière séparées par un vide choisi pour ne pas avoir d'interactions (Figure I.1). Compte tenu de la taille de la supercellule dans la direction perpendiculaire à la surface, la zone de Brillouin est réduite à un point k dans cette direction.

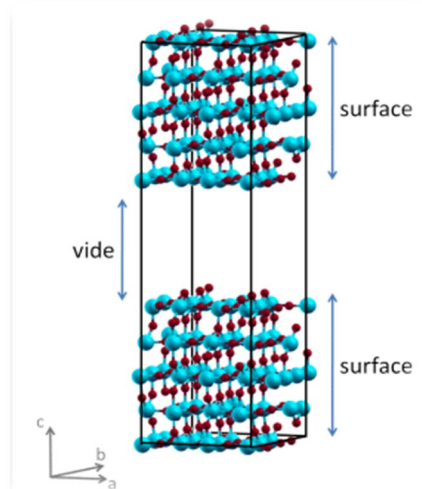


Figure I.1 : Exemple de la modélisation d'une surface avec le code VASP.

I.6.2. Détermination de la structure électronique

Le code VASP définit la structure électronique d'un système en déterminant son état fondamental de manière itérative et auto-cohérente (Figure I.2). La boucle itérative est amorcée par la densité électronique ρ_{in} et les fonctions d'ondes Ψ sont générées à partir des paramètres d'entrée du calcul. Au cours de chaque cycle auto-cohérent, une nouvelle densité ρ_{out} est établie puis mélangée à la densité ρ_{in} pour donner la densité ρ_{mix} . Cette densité permet d'obtenir une énergie qui subit un test de convergence. Si ce dernier vérifie le critère de convergence choisi par l'utilisateur, l'énergie déterminée correspond à l'état fondamental, sinon la densité ρ_{mix} est de nouveau injectée dans la boucle itérative jusqu'à la convergence. L'intérêt de mélanger les densités est d'accélérer la convergence.

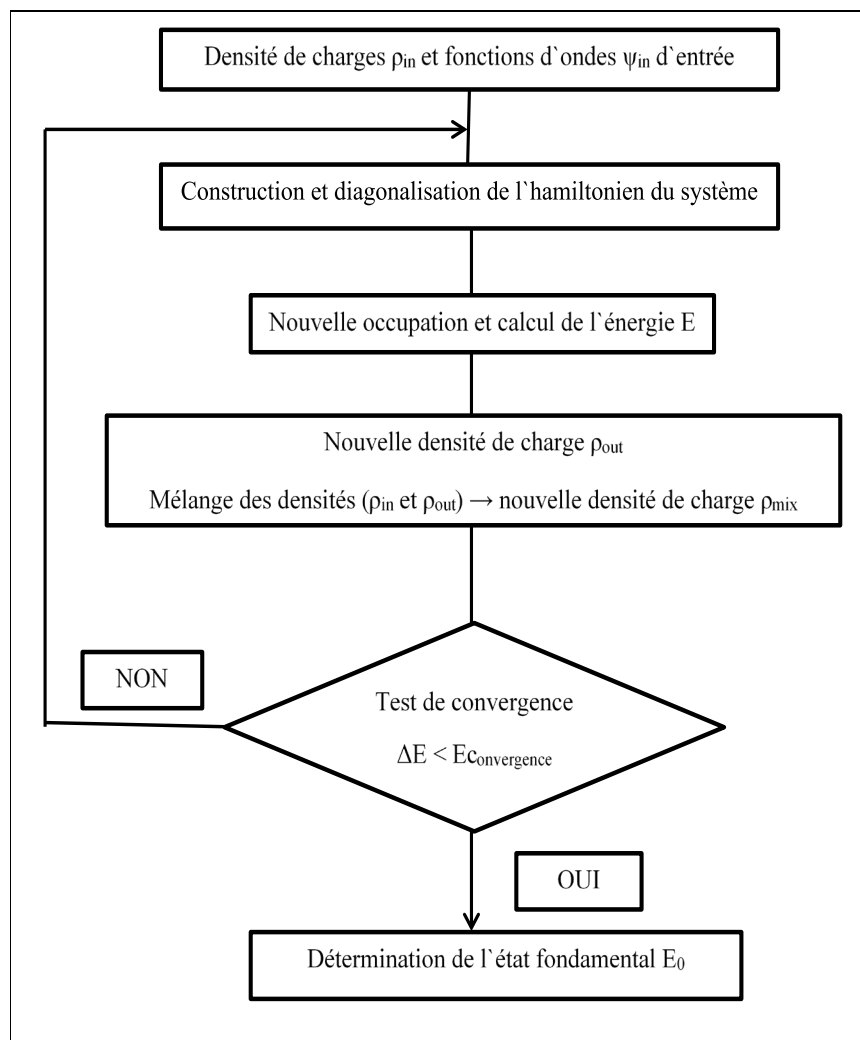


Figure I.2 : Cycle auto-cohérent.

Dans le tableau I.1 nous regroupons les principales caractéristiques des pseudopotentiels utilisés dans ce travail, avec le nombre d'électrons de valence et l'énergie de coupure E_{cut} (eV) associés à chaque espèce. Les pseudo-potentiels sont paramétrés selon la fonctionnelle GGA-PBE.

Tableau I.1 : Caractéristiques principale des Pseudo-potentiels utilisés dans ce travail.

Espèce atomique	Ele. de valence	Méthode	Notation	E_{cut} (eV)
Ti	12 [3p4s3d]	PAW	Ti_sv	1588.08
O	6 [s2p4]	PAW	O	432.38
H	1[s]	PAW	H	12.49
S	6 [s2p4]	PAW	S	20.34

I.7. Les Outils d'analyse

I.7.1. Analyse de la densité de charge (Bader charge Analysis)

La méthode de Bader [38-39] est une technique basée sur le premier principe de la mécanique quantique. Les charges atomiques ne sont pas des observables et, par conséquent, ne sont pas définies dans la théorie de la mécanique quantique. La densité électronique, qui est une observable est la quantité physique pertinente dans la description de systèmes constitués d'atomes en interaction. La répartition spatiale et la forme de la densité électronique témoignent de la nature des interactions atomiques existant dans le système. En analysant cette densité Nous pouvons ainsi parvenir à caractériser les liaisons chimiques entre éléments et aussi la répartition des charges sur chaque atome. Cette densité électronique est définie par :

$$\rho(r) = 2 \sum_{i=1}^{N/2} |\psi_i(r)|^2 \quad (24)$$

Avec $\psi_i(\mathbf{r})$ est la fonction d'onde électronique qui correspond à la probabilité de trouver un électron dans une région donnée.

Pour un atome isolé, la totalité de la densité électronique est liée à cet atome, sa charge est donc nulle. La situation se complique considérablement dans le cas de molécules ou de solides. Dans ce cas, il n'est pas évident de délimiter de façon univoque la part de la densité électronique appartenant à chaque atome, d'où de nombreuses définitions de la charge atomique. Ceci ne serait a priori guère gênant mais malheureusement, les diverses approches fournissent des résultats assez différents.

La méthode de Bader consiste à déterminer la frontière entre deux atomes voisins grâce à la surface définie par les minimas ou plus précisément par les 8 points critiques de la densité électronique. Sanville et al. [39] ont développé un algorithme qui parcourt les points de la grille et les associe à un volume suivant l'aboutissement du chemin de plus grande pente issue de chacun des points. Ces volumes sont ensuite attribués à l'atome le plus proche du maximum du volume. Nous avons utilisé le code développé par Sanville et al. sur la base de cette approche. Les volumes de Bader couvrent la maille entière, ce qui va résoudre le problème des résidus de charges non attribués à un atome. Cette définition de la charge est parfois considérée comme étant la plus rigoureuse, mais elle a souvent tendance à accorder un excès de la densité électronique aux atomes les plus lourds du système.

I.7.2. La Densité d'état

La densité d'états (DOS) comptabilise le nombre d'états électroniques ayant une énergie donnée. Cette densité a été obtenue en intégrant la Zone de Brillouin (ZB) avec la méthode des tétraèdres [40]. La densité d'états totale permet, par exemple, d'avoir accès aux propriétés de conduction électronique d'un matériau. De plus, pour chaque atome, on définit une sphère de rayon donné à l'intérieur de laquelle on projette la densité électronique sur des harmoniques sphériques de type s , p , d ou f . on obtient ainsi les densités d'états partielles qui permettent de déterminer la structure des liaisons chimiques entre les atomes d'un cristal ou d'une molécule. Les projections de la densité d'états totale dépendent des rayons des sphères sur lesquelles sont projetées les densités d'états partielles et ne donnent donc accès qu'à une information qualitative. Pour tous les calculs de DOS effectués avec VASP, le rayon choisi pour un atome sera le rayon de Wigner-Seitz tel qu'il est défini dans le pseudopotentiel.

I.7.3. Détermination des barrières d'énergie par la méthode de la bande élastique

La méthode de la bande élastique, nommée *Nudged Elastic Band*, correspond à la méthode de choix pour la détermination du chemin réactionnel d'énergie minimale d'une transition quand l'état initial E_{initial} et final E_{final} est connu [41].

Cette transition est représentée par une chaîne (ou bande) de configurations images R_i , équidistantes et reliées une à une par une raideur k constante, entre les états E_{initial} et E_{final} pris dans leur état fondamental. Le chemin d'énergie minimale est alors obtenu en relaxant ces configurations simultanément dans l'hyperplan perpendiculaire à la bande élastique comme l'illustre la Figure I.3.

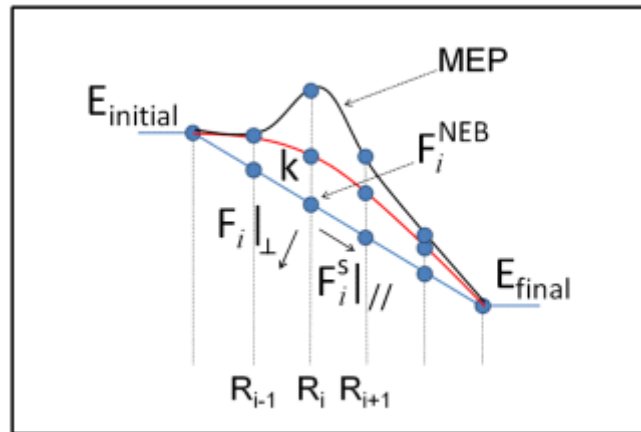


Figure I.3: Schéma de la méthode de la bande élastique pour la détermination des barrières d'énergie.

La force F_i^{NEB} agissant sur chaque image, R_i est la somme de deux termes (equ. 25).

$$F_i^{NEB} = F_{i\perp} + F_i^S \parallel \quad (25)$$

La force $F_{i\perp}$ correspond à la composante perpendiculaire de la bande de la force agissante sur la configuration R_i , alors que la force $F_i^S \parallel$ est la composante parallèle à la bande de la force de rappel.

Cette méthode a été employée dans ce travail pour la détermination des barrières d'énergie des mécanismes de dissociation des molécules de H_2S à l'interface H_2S/TiO_2 .

I.7.4. Le Travail de Sortie

Une autre variable directement accessible dans les expériences de surface est le changement du travail de sortie (workfunction) note ϕ (WF) induite par l'adsorption des molécules sur une surface métallique. Le travail de sortie calculée est donc une autre information pouvant être comparée à des données expérimentales et utilisée pour tester la validité d'un calcul DFT.

Théoriquement, le travail de sortie est l'énergie minimum, mesurée en électron-volts, nécessaire pour arracher un électron depuis le niveau de Fermi d'un métal jusqu'au point situé à l'infini en dehors du métal (niveau du vide). Il est défini comme la différence entre le potentiel du vide infiniment éloigné de la surface et le niveau de Fermi [42],

$$\phi = V(z \rightarrow \infty) - \varepsilon_F \quad (26)$$

La valeur de potentiel en $z \rightarrow \infty$ est principalement déterminée par les réarrangements des charges d'électrons et d'ions près de la surface, c'est-à-dire par la formation d'une "double couche". Les changements dans le travail de sortie permettent donc indirectement de raisonner sur toute polarisation présente dans l'interaction molécule-substrat.

Dans un calcul DFT utilisant l'approche de la supercellule, le calcul du travail de sortie (workfunction) doit être effectué avec soin : la zone du vide doit être choisie suffisamment grande pour permettre au potentiel électrostatique de se relaxer à son niveau du vide réel, ce qui donne un potentiel réellement net. En outre, le niveau de Fermi doit être déterminé avec une grande précision. Si les molécules ne sont adsorbées que d'un côté du slab ou si le slab est relaxé de manière asymétrique, la difficulté est encore plus grande, dans le côté de slab recouvert d'adsorbat, un moment dipolaire se produisant affectant le niveau du vide. Mais compte tenu de la périodicité imposée par l'approche supercellule, ce moment dipolaire sera compensé de l'autre côté du slab, ce qui entraînera un champ électrostatique macroscopique implicite à travers la région sous vide.

Dans une configuration de supercellule asymétrique, il n'est donc pas possible de déterminer directement les niveaux du vide physique et donc le travail de sortie correspondant. Pour éviter le coût du calcul d'une configuration symétrique, impliquant un slab plus épais, on applique une astuce et on "corrige" artificiellement la périodicité de l'approche de la super cellule [43]. En fonction de l'adsorbat, la différence induite entre les niveaux du vide et la couche dipolaire de correction peut être très importante. Les énergies de liaison des adsorbats, par exemple, ne sont toutefois que faiblement affectées. L'erreur dans l'énergie de liaison en raison de l'accumulation d'un moment dipolaire dans une situation asymétrique, elle n'est généralement que de quelques meV.

1.8. La Dynamique Moléculaire

La dynamique moléculaire consiste à étudier la trajectoire d'une molécule en appliquant les lois de la mécanique classique newtonienne c'est à dire à simuler les mouvements atomiques au cours du temps. Ces mouvements correspondent à des vibrations autour d'un minimum d'énergie, ainsi la dynamique moléculaire permet de s'extraire d'un minimum local. Nous pouvons utiliser la dynamique moléculaire pour étudier le comportement dynamique d'une molécule ou bien faire de la recherche conformationnelle.

La dynamique moléculaire se présente enfin sous deux approches qui se différencient dans la manière de calculer les forces :

➤ **Approche classique** : Les forces sont déterminées à partir de différents potentiels d'interaction, un champ de force, exprimés par des fonctions mathématiques préalablement paramétrées au moyen de données expérimentales ou issues des calculs de la chimie quantique. On peut citer par exemple le champ de force dit universel UFF (Universal Force Field) [44] et CHARMM (Chemistry at HARvard Macromolecular Mechanics) [45].

➤ **Approche *ab-initio*** : Les forces sont obtenues directement à partir des calculs des structures électroniques, basés en règle générale sur la théorie de la fonctionnelle de la densité.

I.8.1. Dynamique moléculaire classique

Les simulations de dynamique moléculaire classique consistent à résoudre les équations du mouvement de Newton d'un ensemble d'atomes. Chaque atome de la molécule est considéré comme une masse ponctuelle dont le mouvement est déterminé par l'ensemble des forces exercées sur lui par les autres atomes en fonction du temps. La force f_i qui agit sur une particule i est donnée par l'équation :

$$f_i = -\frac{\partial}{\partial r_i} V(r_1, r_2, \dots, r_N) \quad (27)$$

Au temps t , chaque atome i , de coordonnée r_i et de masse m_i subira une accélération sous l'action d'une force f_i telle que :

$$f_i(t) = m_i \frac{dv_i(t)}{dt} \quad \text{Et} \quad v_i(t) = \frac{dr_i(t)}{dt}$$

Avec v_i , les vitesses atomiques.

Dans l'Hamiltonien du système moléculaire, l'énergie cinétique est entièrement décrite par l'équation suivante et l'énergie potentielle par des paramètres du champ de force utilisé.

$$H(p, r, m, s) = T(p, m) + V(r), \quad (28)$$

Avec

$$T(p, m) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i v_i^2 \quad (29)$$

I.8.2. Dynamique moléculaire *ab-initio*

Toutes les dynamiques discutées jusqu'à présent ont été basées sur les équations du mouvement de Newton. Celles-ci peuvent être utiles pour présenter des systèmes à l'échelle microscopique. Or pour étudier des petites interactions locales entre atomes, un modèle plus complexe est nécessaire. C'est ici qu'*ab-initio* MD (AIMD) entre en vigueur, il utilise les mêmes équations pour calculer le mouvement des atomes que la MD classique (pas de temps

et algorithmes d'intégration), et c'est l'interaction entre les atomes qui est calculée à l'aide des méthodes de la mécanique quantique. Le premier type d'AIMD est la dynamique moléculaire de Born-Oppenheimer (BOMD), qui calcule les forces sur les atomes via une minimisation électronique à l'aide de la DFT, comme indiqué précédemment. Il utilise ensuite ces forces dans les équations de dynamiques classiques pour déplacer les atomes dans le temps.

$$L_{BO} = E_{kin} - E = \frac{1}{2} \sum_i m_i r_i^2 - E[\rho(r), r_i] \quad (30)$$

Le lagrangien décrivant le système dérive de l'énergie cinétique (terme de gauche) de la mécanique classique, et de l'énergie électronique calculée à partir de la DFT (terme de droite).

Il s'agit d'une approche très précise pour calculer la dynamique d'un système puisque le "potentiel" utilisé pour décrire le système est le calcul exact DFT, mais l'inconvénient est qu'il est extrêmement coûteux en calcul et il est réservé aux très petits systèmes avec un temps de simulation très petit. BOMD est disponible dans le package VASP. La seconde approche, développée par Car et Parriello (CPMD) [46], permet aussi d'utiliser la dynamique moléculaire, qui est considérée comme plus efficace, mais cette approche n'est pas disponible dans le code VASP.

I.9. Conclusion

Nous avons détaillé dans ce chapitre, les principes clés de la méthodologie qui va être utilisée dans notre travail. La méthode de calcul de la structure électronique basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Cette dernière a été soigneusement décrite, nous avons montré sa force mais aussi ses faiblesses.

Nous avons présenté les différentes fonctionnelles d'échange-corrélation utilisées actuellement (LDA, GGA, GGA hybrides...), l'approche des pseudo-potentiels (PAW). Certains paramètres (comme l'énergie de coupure et grille des points K) nécessitent une étude préliminaire afin d'avoir une précision la plus réaliste possible des systèmes calculés. Par la suite, nous avons présenté rapidement le principe de fonctionnement du code de calcul VASP utilisé tout au long de cette thèse.

A la fin, nous avons présenté les outils d'analyse (DOS, Bader charge, NEB, travail de sortie) une brève description de la dynamique moléculaire (classique, ab-initio) afin de mieux connaître les méthodes de la simulation moléculaire.

Références

- [1] J. Hutter, A. Curioni, *Chem. Phys. Chem.*, vol. 6, pp. 1788-1793, 2005.
- [2] F. Driouech, M. Déqué, A. Mokssit, *Clim. Dyn.*, vol.32, pp. 1055, 2009.
- [3] P. Entel, W. A. Adeagbo, M. Sugihara, G. Rollmann, A. T. Zayak, M. Kreth, K. Kadau, *Lect. Notes Phys.*, vol.642, pp.177, 2004.
- [4] G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B.*, vol. 47, pp.558, 1993.
- [5] G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B.*, vol. 49, pp.14251,1994.
- [6] G. Kresse, J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.*, vol. 6, pp.15-50, 1996;
- [7] E. Schrödinger, *Annalen der Physik.*, vol. 79, pp. 361-376, 1926.
- [8] M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys.*, vol. 87, pp. 457, 1927.
- [9] D. R. Hartree, *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.*, vol. 24, pp. 89-110, 1928.
- [10] V. Fock, *Z. Phys.*, vol. 61, pp. 126-148, 1930.
- [11] J. C. Slater, *Phys. Rev.*, vol. 35, pp. 210, 1930.
- [12] R. G. Parr, W. Yang, *Oxford University Press*, New York, Oxford, 1989.
- [13] R. M. Dreizler, E. K. U. Gross, ‘‘Density Functional Theory: an approach to the quantum many-body problem’’, Berlin, Springer-Verlag, 1990.
- [14] V. M. Goldschmidt, *Naturwissenschaften*, vol. 14, pp. 477-485, 1926.
- [15] L.H. Thomas, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, vol. 23, pp. 542-548, 1927.
- [16] E. Fermi, *Rend. Accad. Naz. Lincei.*, vol. 6, pp. 602, 1927.
- [17] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B.*, vol. 136, pp. 864, 1964.
- [18] W. Kohn, L. Sham, *Phys. Rev. B.*, vol.140, pp. 1133. 1965.
- [19] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.*, vol. 58, pp. 1200, 1980.
- [20] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B.*, vol. 45, pp. 13244, 1992.
- [21] D. M. Ceperley, B. J. Aldr, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 45, pp. 566, 1980.
- [22] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, vol. 98, pp. 5648, 1993.
- [23] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B.*, vol.37, pp. 785, 1988.
- [24] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, pp.3865, 1996.
- [25] E.Engel and S. H. Vosco, *Phys. Rev. B.*, vol. 42, pp. 4940, 1990.
- [26] E.Engel and S. H. Vosco, *Phys. Rev. B.*, vol. 47, pp. 13164, 1993.
- [27] S. Grimme, *Journal of computational chemistry*, vol. 25, pp.1463–1473, 2004.
- [28] K. Lee, E. D. Murray, L. Kong, B. I. Lundqvist, and D. C. Langreth, *Phys. Rev. B.*, vol. 82, pp.081101, 2010.
- [29] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, vol. 109, pp. 8188, 1998.

- [30] V. I. Anisimov, J. Zaanen, O. K. Andersen, *Phys. Rev. B.*, vol. 44, pp.943, 1991.
- [31] V. I. Anisimov, I. V. Solovyev, M. A. Korotin, M. T. Czyżyk, G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. B.*, vol. 48, pp. 16929, 1993.
- [32] J. Hubbard, *Proc. R. Soc. Lond. A.*, vol. 277, pp. 237, 1964.
- [33] S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. J. Humphreys, A. P. Sutton, *Phys. Rev. B.*, vol. 57, pp. 1505, 1998.
- [34] F. Bloch, *Z. Phys.*, vol. 2, pp.555, 1928.
- [35] P.E. Blochl, *J. Phys. Rev. B.*, vol.50, pp. 17953, 1994.
- [36] G. Kresse, D Joubert. *Phy. Rev. B.*, vol. 59 (3), pp.1758, 1999.
- [37] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, *Phys. Rev. B.*, vol. 13, pp.5188, 1976.
- [38] R. F. W. Bader, P. J. MacDougall, C. D. H. Lau, *J. Am. Chem. Soci.*, vol.106, pp. 1594, 1984.
- [39] W. Tang, E. Sanville, G. Henkelman, *J. Phys. Condens. Matt.*, vol. 21, pp. 084204, 2009.
- [40] P. E. Blöchl, O. Jepsen, O. K. Anderson, *Phys. Rev. B.*, vol. 49, pp.16223-16233, 1994.
- [41] G. Mills, H. Jónsson, G. K. Schenter, *Surf. Sci.*, vol. 324, pp.305, 1995.
- [42] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin. "Solid State Physics". Saunders College, 1976.
- [43] J. Neugebauer, M. Scheffler. *Phys. Rev. B.*, vol. 46, pp.16067–16080, 1992.
- [44] A. K. Rappe, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. Goddard, W. M. Skiff, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 114, pp.10024, 1992.
- [45] B. R. Brooks, R. E. Bruccoleri, B. D. Olafson, D. J. States, S. Swaminathan, M. Karplus, *J. Comp. Chem.*, vol. 4, pp.187, 1983.
- [46] R. Car, M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 55, pp. 24714, 1985.

Chapitre II : Etude Bibliographique

II.1. Introduction

Ce chapitre est consacré à une brève présentation du matériau de base qui est le dioxyde de titane TiO_2 . Ses propriétés structurales, optiques et énergétiques sont décrites. Les surfaces du TiO_2 ont été discutées aussi. Les propriétés structurales et énergétiques de la molécule H_2S sont présentées. Le phénomène d'adsorption avec ses différents types est développé. Nous terminons le chapitre par un état de l'art succinct sur le mécanisme d'adsorption/dissociation de H_2S sur les différentes surfaces du TiO_2 à base de différentes méthodes et codes.

II.2. Le Dioxyde de Titane

II.2.1. Généralité

Le dioxyde de titane a été découvert en 1791 par un prêtre britannique nommé William Gregor [1] dans le sable noir, désigné ultérieurement par l'appellation '*minéral ilménité*'. Il a été séparé du sable de rivière à l'aide d'un aimant. Après l'élimination du fer par un traitement avec l'acide chlorhydrique, un oxyde qui n'est soluble que dans de l'acide sulfurique concentré est obtenu. En 1795, indépendamment de Gregor, la présence du dioxyde de titane a été confirmée dans le rutil par M. H. Klaproth. Plus, de cent ans après, A. J. Rossi, un chimiste français, établissait les propriétés pigmentaires du dioxyde de titane [2].

Le dioxyde de titane (TiO_2) est sans doute l'un des matériaux les plus étudiés, tant du point de vue expérimental que théorique. Dès le début des années 90, le TiO_2 rencontre un engouement majeur, caractérisé par une croissance quasi-exponentielle des publications scientifiques qui lui sont dédiées (Figure II.1). Son utilisation touche un grand nombre d'applications et connaît aujourd'hui un développement à l'échelle industrielle. Le TiO_2 possède cet intérêt de plus en plus croissant du fait qu'il soit bon marché, non toxique et biodégradable.

Dans la nature on rencontre le TiO_2 essentiellement sous forme de minerai de rutil. Comme les propriétés du dioxyde de titane dépendent de sa structure cristallographique, de sa microstructure, de sa stœchiométrie et ainsi que pour d'autres raisons, il paraît évident que l'importance du TiO_2 ne peut provenir que de l'état synthétisé. En effet, 95% de la production mondiale de TiO_2 est de synthèse.

Pour sa faible conductivité, il est utilisé comme isolant électrique à la température ambiante. La résistance électrique du dioxyde de titane est sensible à l'environnement gazeux, si bien qu'il peut être utilisé comme détecteur d'oxygène.

A l'instar des autres métaux de transition, les ions de dioxyde de titane peuvent se présenter sous différents états d'oxydation. En effet, le transfert d'un électron de l'état de valence à l'état de conduction donne au matériau des propriétés semi-conductrices. Le dioxyde de titane est donc un bon semi-conducteur et ce comportement est de plus en plus utilisé dans les différentes applications [3-6].

Enfin, les nanoparticules du TiO_2 présentent des propriétés physiques et mécaniques intéressantes à savoir, une grande dureté (la rutile occupe la position 6.5 dans l'échelle du Mohs pour la dureté), et une grande surface spécifique [7]. En plus, les nanoparticules de TiO_2 possèdent des caractéristiques biologiques particulières : bactéricide et inhibiteur d'odeur [8].

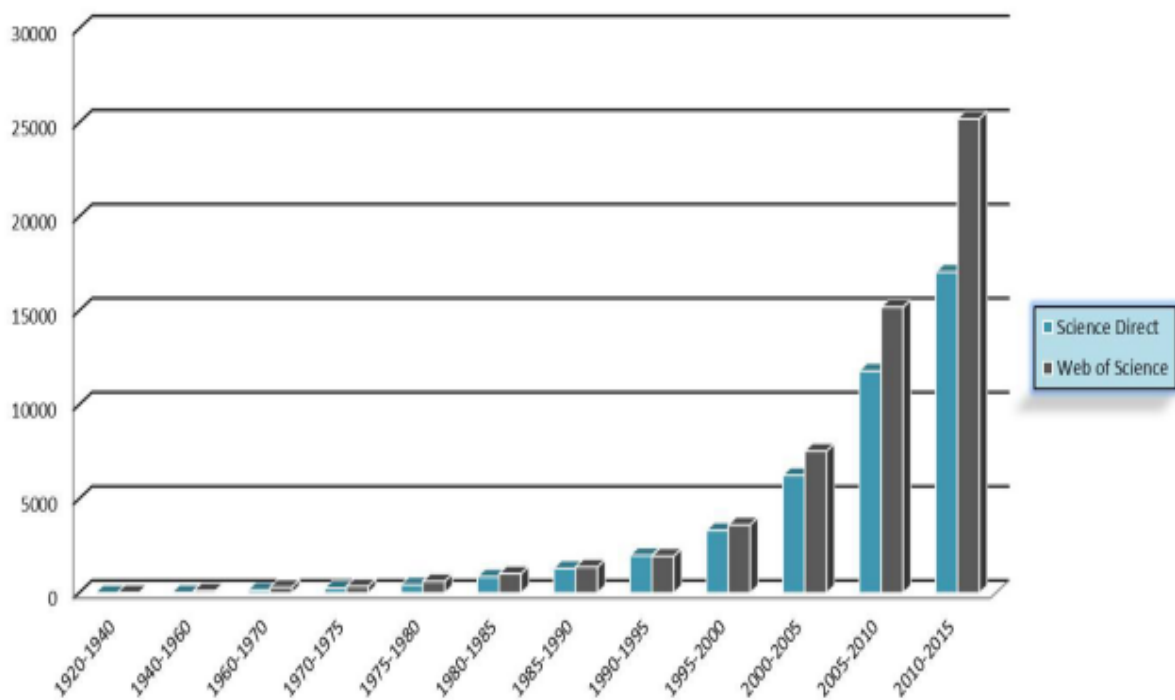


Figure II.1 : Evolution du nombre d'articles publiés sur le TiO_2 [9]

II.2.2. Caractéristiques et Propriétés du TiO₂

II.2.2.1. Propriétés structurales

Le dioxyde de titane TiO₂ peut être trouvé dans la nature sous trois différentes formes cristallographiques qui, sont dans l'ordre de leur découverte, l'anatase (1801), le rutile (1803) et la brookite (1825) [10]. Ces trois polymorphes sont constitués d'une brique octaédrique qui se reproduit pour former la structure cristallographique. Chaque octaèdre est constitué d'un ion Ti⁴⁺ entouré de six ions O²⁻ (figure II.2). Il existe deux autres types de structures synthétisées à partir de la phase rutile : le TiO₂ (II) qui possède la structure de PbO₂ et le TiO₂ (H) avec une structure dite « Hollandite » [10].

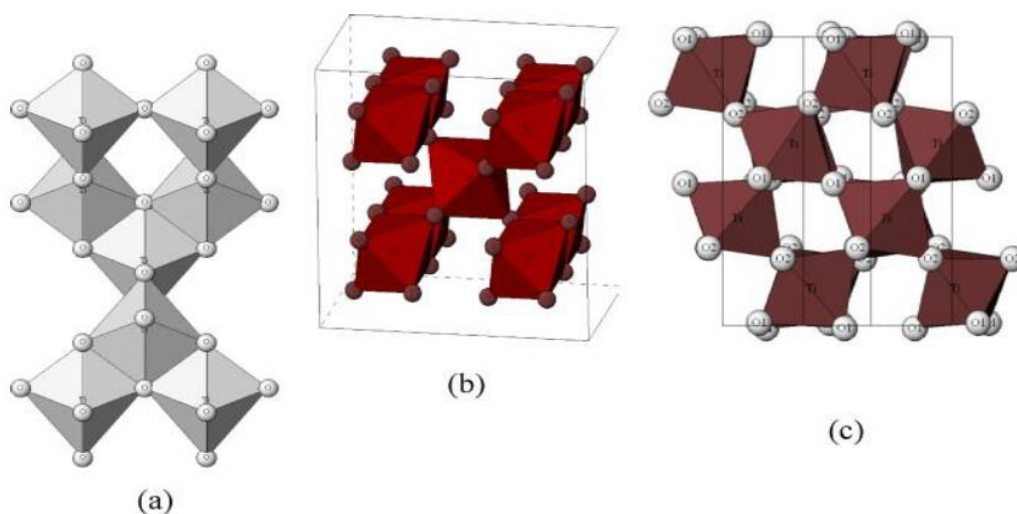


Figure II.2 : Les structures cristallines du TiO₂ anatase (a), rutile (b) et brookite (c) [11]

L'octaèdre TiO₆ est centré sur un atome de titane, les sommets des octaèdres sont des atomes d'oxygène où chacun est lié à trois atomes de titane. Ces trois structures cristallines diffèrent selon le mode d'assemblage du motif octaédrique TiO₆.

- **Rutile** : les arêtes de l'unité octaédrique sont partagées formant ainsi une maille quadratique contenant deux motifs TiO₂.
- **Anatase** : celle-ci est formée à partir d'une maille quadratique contenant quatre motifs TiO₂ qui se partagent leurs sommets.
- **Brookite** : possède une maille orthorhombique contenant huit motifs TiO₂ dans laquelle les sommets et les arêtes de l'octaèdre sont partagées.

La longueur moyenne des liaisons Ti-O est de 1.93 Å dans l'anatase, 1.96 Å dans le rutile et 1.87 Å dans la brookite [12].

Le tableau II.1 regroupe les principales caractéristiques cristallographiques des différentes phases du dioxyde de titane. La stabilité du dioxyde de titane provient des très fortes liaisons entre les cations Ti^{4+} tétravalents et les anions O^{2-} bivalents. Par conséquent, c'est un matériau inerte chimiquement et qui est soluble seulement dans l'acide sulfurique concentré et l'acide fluorhydrique.

Tableau II. 1 : Les caractéristiques cristallographiques des différentes phases du dioxyde de titane [12]

Phase cristalline	Système	Groupe d'espace	Paramètres de maille (nm)
Rutile	Quadratique	$P \frac{4_2}{m} mm$	a=b=0.4587, c=0.2954
Anatase	Quadratique	$I \frac{4_1}{a} md$	a=b=0.3782, c=0.9514
Brookite	orthorhombique	Pbca	a=0.9184, b=0.5447, c= 0.5145

Des calculs thermodynamiques ont montré que le rutile est la phase la plus stable à différentes températures et pour des pressions pouvant atteindre 60 kBar [10]. La faible énergie de Gibbs (4-20 KJ/mole) entre les trois structures cristallines suggère que les phases anatase et brookite peuvent être aussi stable que le rutile à température et pression ambiante. Enfin, l'anatase est considéré comme cinétiquement stable c'est-à-dire que sa transformation en rutile à basse température est tellement lente qu'elle peut être négligée. A l'échelle macroscopique, la transformation de la phase anatase vers le rutile est irréversible, elle se produit à une température supérieure à 600° C [13], tandis que pour du TiO_2 nanométrique, la transition a lieu à une température inférieure à 390° C [14].

II.2.2.2. Propriétés Electroniques et Optiques

Les caractéristiques optiques et électroniques du TiO_2 sont résumées dans le tableau II.2. Selon la figure II.3, la structure électronique de bandes diffère d'une phase à une autre pour le dioxyde de titane. En effet, la bande interdite (band gap) peut être « indirect » c'est-à-dire que le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situent à des valeurs distinctes du vecteur k ou « direct » lorsque les deux valeurs sont voisines du vecteur d'onde k sur le diagramme $E(k)$. La bande de valence est constituée des états p de l'oxygène, et la bande de conduction des états d du titane. Ainsi, le dioxyde de titane sous sa forme anatase a une bande interdite de 3.26 eV (380 nm), sous sa forme rutile la

bande interdite est de 3.05 eV (407 nm) et enfin sa forme brookite avec une bande interdite de 3.14 eV (395nm).

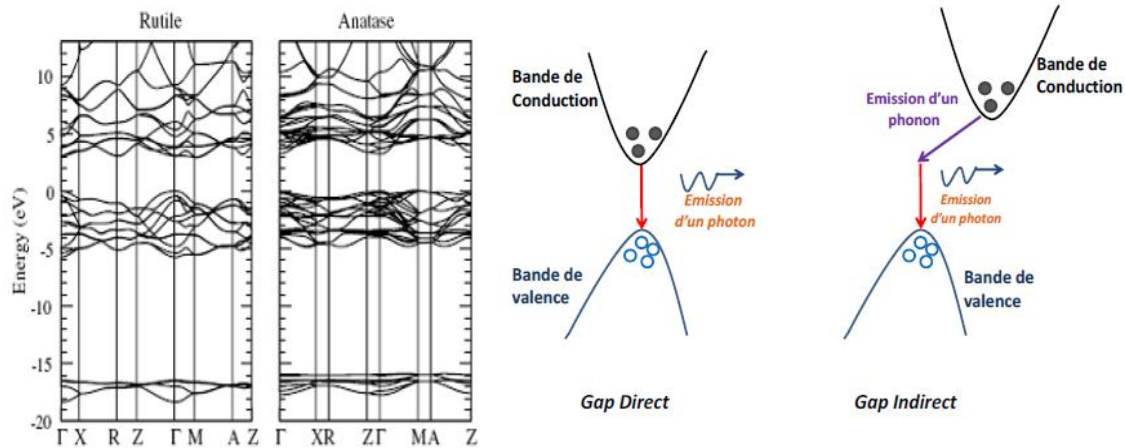


Figure II.3 : Structure de bandes calculées du rutile et de l'anatase (gauche) et illustration des différents types de bandes interdites (droite) [15]

Par ailleurs, le TiO_2 est connu pour ses propriétés optiques dont son haut indice de réfraction et parmi ses trois phases cristallines, le rutile est celui qui possède l'indice de réfraction le plus élevé. Le dioxyde de titane présente un taux important de couverture, en combinant cette propriété avec sa réfraction particulièrement élevée, celui-ci reflète 96 % de la lumière incidente dans le domaine visible du spectre, ce qui lui procure sa couleur blanche à l'échelle micrométrique (poudre).

Tableau II.2 : Les propriétés physiques du dioxyde de titane [15]

Phase	Rutile	Anatase	Brookite
Indice de réfraction ($n_g - n_p$)	2.9467-2.6506	2.5688-2.6584	2.809-2.677
Densité	4.13	3.79	3.99
Energie de gap (eV)	3.05	3.26	3.14
Constante diélectrique	110	55	78

II.2.3 Les applications du dioxyde de titane

L'oxyde de titane est un bon semi-conducteur. Ses applications sont assez variées surtout dans l'environnement. De plus, son indice de réfraction particulièrement élevé lui confère des applications optiques assez particulières. Le tableau (II.3) résume les applications du TiO_2 , celles présentant le plus grand intérêt reste néanmoins la photocatalyse. Depuis que Fujishima et Honda ont découvert l'activité photocatalytique du TiO_2 pour le fractionnement de l'eau en 1972 [17], les applications du TiO_2 ont été étendues à de nombreux domaines, par exemple : cellule photoélectrochimique [18], photocatalyse [19], cellule photovoltaïque [21-22], capteur (sensor) [23], batteries lithium-ion [24-25], supercondensateurs [26].

• *Les applications photocatalytique du TiO_2*

L'activité photocatalytique du TiO_2 est un processus bien connu et largement employé, le plus souvent pour dégrader ou transformer chimiquement des composés organiques ou inorganiques en substances moins nocives pour l'environnement ou la santé. Parmi les très nombreuses familles de substances dégradables photocatalytiquement, on peut par exemple citer les composés aromatiques (benzène, toluène...), les composés halogénés, les hydroxylés (méthanol, propanol...), les soufres, les azotes, les éthers, les acides (acide benzoïque, formique...) [27-28]. Il a été observé que le taux de dégradation est sensiblement le même pour une très grande partie des molécules photocatalytiquement dégradables. Cette absence de sélectivité est plutôt un avantage car elle permet une très forte dégradation de tous les polluants quelques soit leur degré de toxicité.

Un système photocatalytique hétérogène est constitué de matériaux semiconducteurs (photocatalyseurs) en contact avec un fluide (liquide ou gazeux). Lorsque le photocatalyseur est irradié par un flux de photons d'énergie supérieure ou égale à celle du gap du semi-conducteur, les électrons et les trous sont excités et permettent d'amorcer les processus des réactions redox. Dans les semi-conducteurs, les paires électron-trou photoexcitées diffusent partiellement vers la surface du matériau photocatalytique et réagissent chimiquement avec des molécules donneuses (**D**) ou accepteuses (**A**) d'électrons.

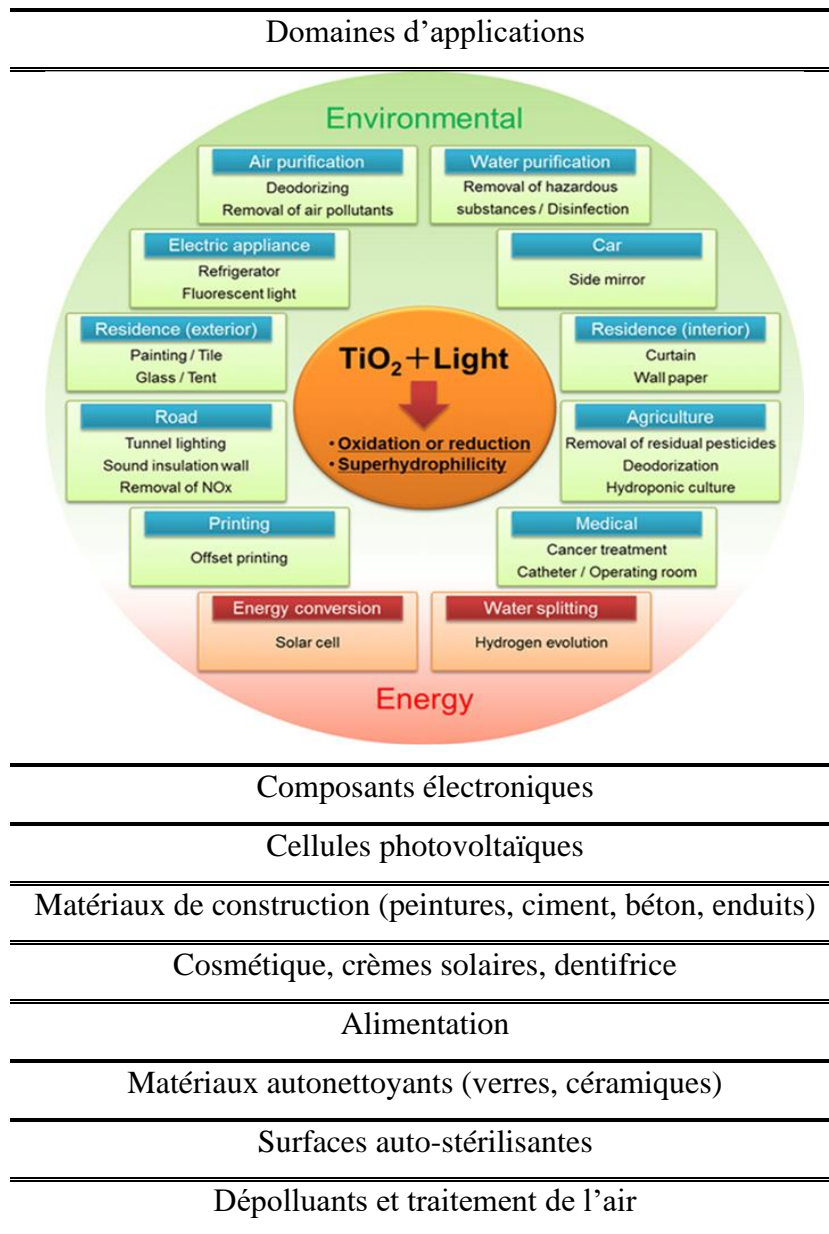


Tableau II.3: Exemples non exhaustifs de domaines d'applications du dioxyde de titane en 2015, et schéma des domaines d'applications [16].

Les photoélectrons peuvent réduire les molécules acceptuses (équ. 2), tandis que les trous peuvent oxyder les molécules donneuses (équ. 3) [28-29].



Le principe simplifié de la photocatalyse est schématisé dans la figure II.4. Les molécules donneuses et accepteuses sont respectivement modélisées par O_2 et H_2O qui sont les deux principaux éléments adsorbés à la surface d'un photocatalyseur sous atmosphère ambiante ou en milieu aqueux.

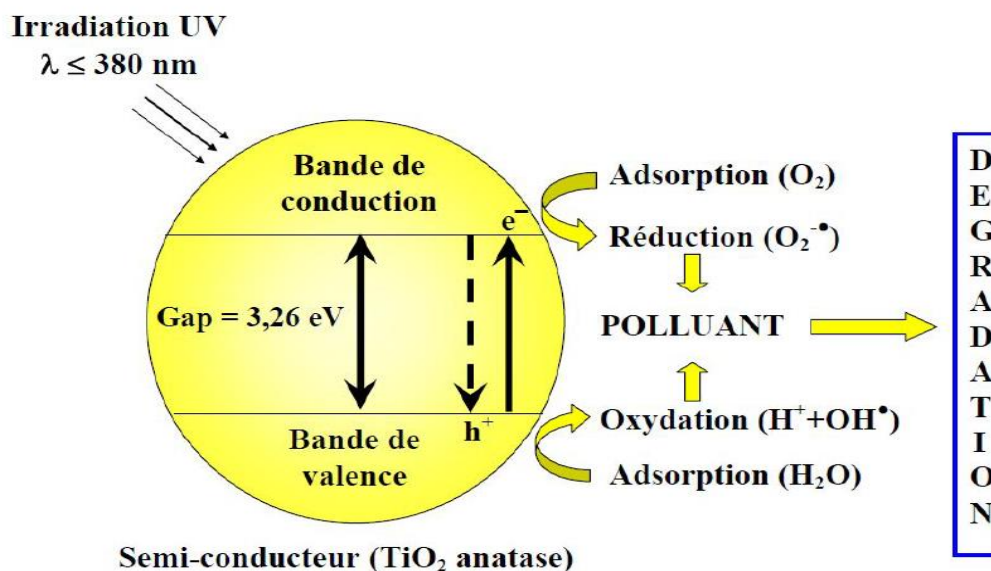


Figure II.4 : Schéma du processus photocatalytique dans une particule de TiO_2 anatase [28].

Une propriété caractéristique des oxydes métalliques semi-conducteurs est le fort pouvoir oxydant de leurs trous (h^+). Ceux-ci peuvent réagir pour produire des radicaux hydroxyles très réactifs (OH^{\bullet}) via une simple oxydation de l'eau adsorbée ou de groupes hydroxyles superficiels (Figure II.4). Par ailleurs, les photoélectrons piégés par l'oxygène moléculaire présent à la surface du TiO_2 peuvent également former des ions super-oxydés ($O_2^{\bullet -}$) qui sont eux aussi des radicaux très réactifs. Les trous, ainsi que les radicaux OH^{\bullet} et $O_2^{\bullet -}$, sont des oxydants très puissants qui vont à leur tour être utilisés pour décomposer la pollution organique adsorbée à la surface du TiO_2 ou pour former de nouveaux types d'éléments oxydants.

II.3. Les surfaces du TiO_2

II.3.1. Les surfaces du TiO_2 Rutile

Le dioxyde de titane TiO_2 existe sous trois formes allotropiques principales : rutile, anatase et brookite. Les deux phases les plus représentées sont les phases rutile et anatase

pour lesquelles un grand nombre de travaux, aussi bien expérimentaux que théoriques, ont été menés. D'après Jone et Hockey [30], la poudre du TiO_2 rutile est composée de trois orientations cristallographiques largement majoritaires : (110) à 60%, (100) et (101) à 20% chacune. Les faces (001) et (111), bien que très minoritaires, sont également observées expérimentalement et des monocristaux orientés peuvent être stabilisés. Il existe dans la littérature un nombre important de travaux expérimentaux et théoriques sur les faces du TiO_2 rutile et leurs propriétés de relaxation et de reconstruction [31].

Les surfaces les plus stables du rutile sont les surfaces (110) et (100) qui sont les plus stables thermiquement [32]. La face (110) de TiO_2 rutile est la face majoritaire dans les poudres et présente des atomes de coordinences différentes par rapport au cristal. Deux sortes d'oxygènes : un oxygène de surface, O_{3c} , qui garde la structure tricoordinée de cristal et se situe dans le plan de la surface ; un oxygène pontant, noté O_b pour 'bridging oxygène', bicoordiné et qui se situe environ à 1 Å au-dessus du plan de la surface. Nous observons également sur cette surface deux types d'atomes de titane : un titane hexacoordiné, Ti_{6c} , qui garde la structure du cristal et non directement accessible puisqu'il se trouve sous les rangées d'oxygène pontant ; un titane pentacoordiné, noté Ti_{5c} , dont une des liaisons apicales a été supprimée et qui se situe dans le plan de la surface en rangées parallèles et alternées avec celles des O_b .

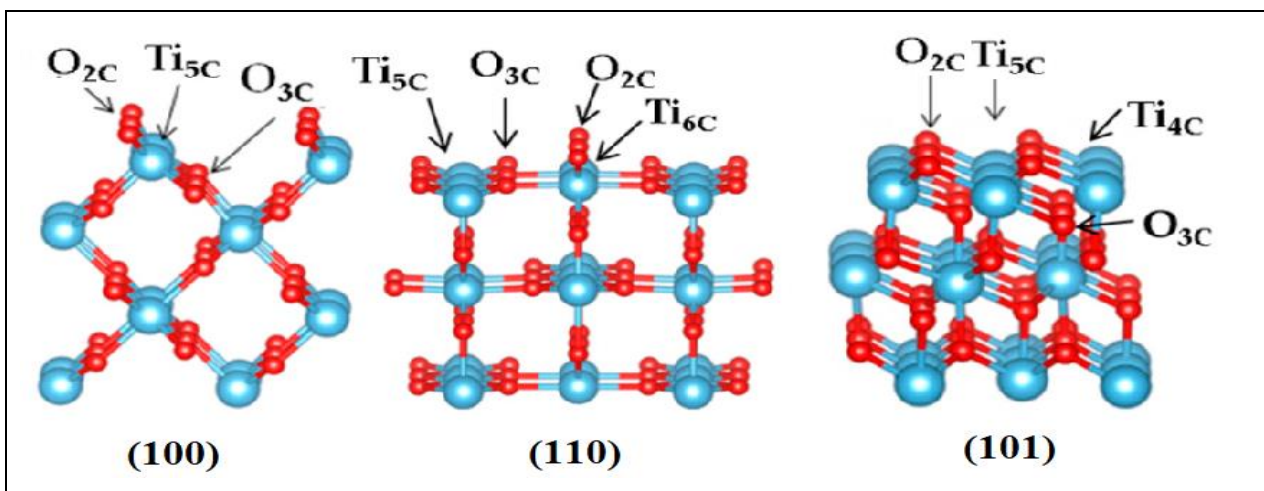


Figure II.5 : Les surfaces du TiO_2 rutile [32].

II.3.2. Les surfaces du TiO_2 Anatase

La structure et la stabilité des surfaces d'anatase ont d'abord été étudiées par Oliver et al. [33] qui ont réalisé des simulations atomistiques basées sur les potentiels interatomiques classiques et ils ont comparé les énergies de surface et les formes d'équilibre de l'anatase et du

rutile. Pour l'anatase, ils ont constaté que les surfaces (101) et (001) dominaient la morphologie, comme observé expérimentalement et selon la construction Wulff [34], pour le cristal d'anatase naturel, la surface (001) étant légèrement plus stable que celle (101). Bien que la surface (100) ne devrait être que légèrement moins stable que celle (101), est non présenté dans la forme de Wulff.

- **Surface (101)** : est la surface majoritaire de l'anatase. Cette surface présente des atomes de six (Ti_{6c}) et trois O (O_{3c}) parfaitement coordonnés, ainsi que des atomes sous-coordonnés cinq Ti (Ti_{5c}) et deux O (O_{2c}).
- **Surface (001)** : Contrairement à la surface (101), tous les atomes exposés par la surface (001) sont sous-coordonnés (Ti_{5c} et O_{2c}).
- **Surface (100)** : La structure de l'anatase (100) est illustrée à la figure II.6. Tous les atomes de Ti exposés par cette surface sont des Ti_{5c} sous-coordonnés comme sur la surface (001); Cependant, les atomes d'oxygène sont parfaitement coordonnés. Cela ramène l'énergie de la formation de surface à une valeur bien inférieure à celle de la surface (001).

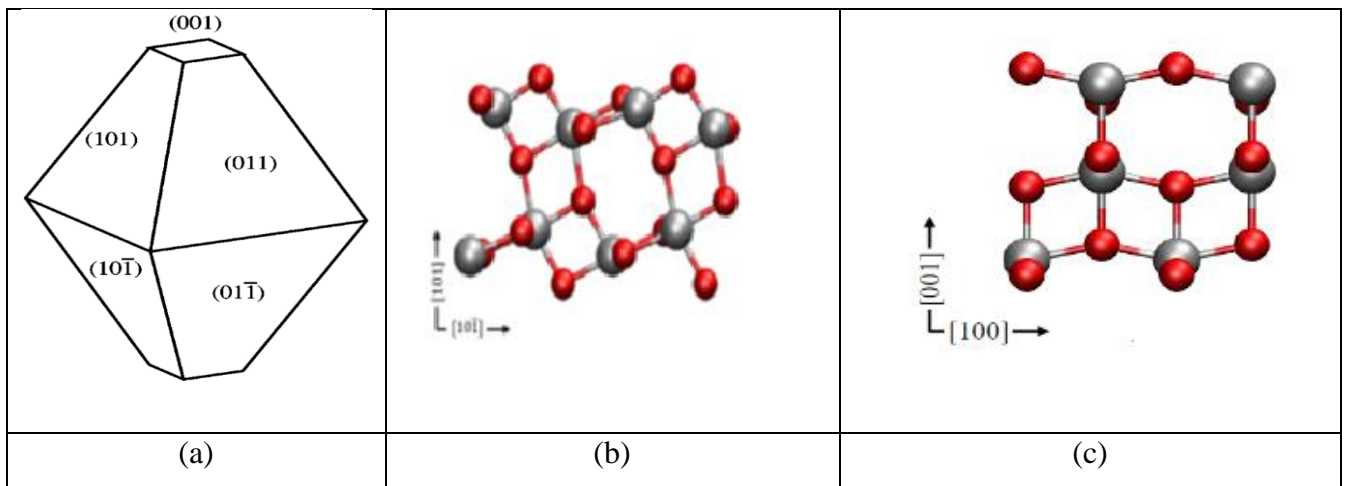


Figure II. 6 : (a) La Wulff construction, vue du côté des surfaces (b) (101), (c) (001) [34].

Pour les surfaces relaxées, les énergies relatives suivent la séquence $(101) < (100) < (001) < (110)$ qui peut être liée à la densité d'atomes de surface en Ti sous-coordonnés sur les différentes surfaces [34].

La structure de la surface et les propriétés de la phase anatase ont été étudiées expérimentalement et théoriquement [31 ; 35-38]. Cela consiste en général en l'étude de l'adsorption d'une grande variété de molécules sur les différents plans cristallographiques. En effet, cette étude est considérée comme un aspect important pour évaluer l'efficacité des

surfaces utilisées. Dans ce cadre, l'étude de Ruzycki et al. [39] a montré une efficacité supérieure pour les surfaces anatase (100). Généralement, dans l'état poudre, il y a plus de 80% de la surface de l'anatase représentant l'orientation (100). Outre sa majeure contribution dans la phase nanocristalline [40], cette surface est connue pour être particulièrement active dans le domaine de la photocatalyse [41].

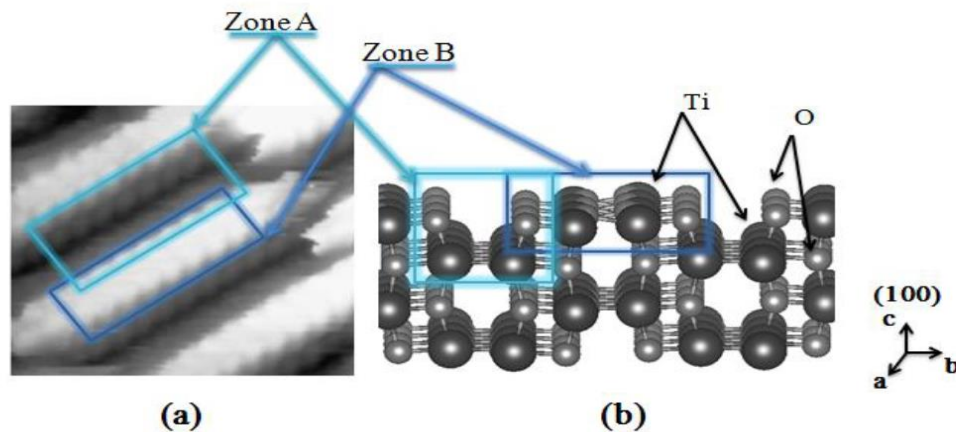


Figure II.7. Structure de la surface anatase TiO₂(100). (a) image obtenue par la technique STM [39]. (b) représentation du modèle atomique simplifié.

Une des raisons de l'efficacité de la surface (100) semble être due à sa structure particulière, définie par la présence d'une marche comme illustrée sur la figure II.7. Cette figure montre une image STM rapportée par Ruzycki et al. [39], où la surface TiO₂(100) est définie par une première zone, nommée zone A, qui ne présente que des atomes d'oxygène bicoordiné (O_{2c}) et une zone B qui représente des atomes de titane et d'oxygène sous-coordinés.

II.4. Hydrogène sulfuré H₂S

II.4.1. Caractéristiques du H₂S

Le sulfure d'hydrogène, ou hydrogène sulfuré, est un composé chimique de formule H₂S, constitué de soufre et d'hydrogène. C'est un gaz inflammable, incolore, à l'odeur nauséabonde d'œuf pourri, très toxique, faiblement soluble dans l'eau en donnant un acide faible, l'acide sulfhydrique. Il réagit avec les solutions aqueuses basiques et les métaux tels que l'argent ou l'acier, même inoxydable.

Le sulfure d'hydrogène (H₂S) est un produit chimique toxique émis avec une grande quantité provenant à la fois de sources naturelles et de procédés industriels [42-45]. Une source croissante de H₂S est produite en grande quantité provenant de l'industrie chimique,

comme l'utilisation du gaz naturel, l'hydrodésulfuration du pétrole brut et la chimie du charbon [45,46].

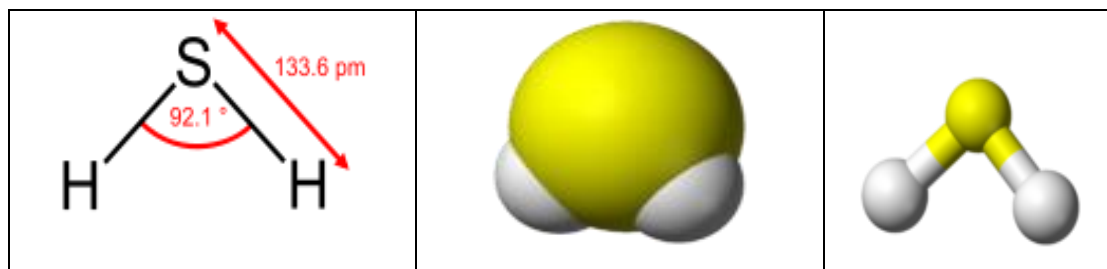


Figure II.8 : Structure du H₂S

Les différentes propriétés physiques, chimiques et thermochimiques sont présentées dans le tableau II.4 qui suit :

Tableau II.4. Récapitulatif des différentes propriétés du H₂S [46-47].

Propriétés chimiques	
Formule brute	H ₂ S [Isomères]
Masse molaire	34.081 ± 0.005 g/mol H 5.91 %, S 94.09 %
Moment dipolaire	0.97833 D
Propriétés physiques	
T° fusion	-85.5 °C
T° ébullition	-60.7 °C
Solubilité	5 g·l ⁻¹ (eau, 20 °C); Sol. dans le disulfure de carbone, le méthanol, l'acétone; L'H ₂ S liquide dissout le soufre et le SO ₂
Masse volumique	1.539 g·l ⁻¹ (0 °C)
T° d'auto-inflammation	260 °C
Point d'éclair	Gaz Inflammable
Limites d'explosivité dans l'air	4.3–46 % vol
Pression de vapeur saturante	1 780 kPa
Point critique	100,4 °C; 88.9 atm
Vitesse du son	289 m·s ⁻¹ (0 °C, 1 atm)

II.4.2. Procédés d'élimination du H₂S

Le H₂S exerce un grave effet d'empoisonnement sur les catalyseurs à base de métaux nobles utilisés dans de nombreux procédés industriels, notamment l'hydrogénation, la synthèse d'ammoniac et les piles à combustible [48,49]. Pour l'éliminer, une grande partie de la technologie industrielle consiste en un système d'absorption / extraction utilisant des solutions aqueuses d'éthanolamine, suivi d'un procédé Claus permettant de décomposer le H₂S en eau et en soufre [$\text{H}_2\text{S} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{S}$]. Mais ce n'est pas une méthode économiquement viable, en raison du coût élevé du processus chimique. Aussi, ce dernier entraîne en réalité un problème environnemental supplémentaire [50]. Plus important encore, l'hydrogène (une source d'énergie et de produits chimiques bruts très recherchée) potentiellement stockée dans le H₂S n'est pas récupéré dans le procédé de Claus [51,52].

Afin de résoudre les problèmes environnementaux et de produire de l'hydrogène, diverses stratégies ont été proposées pour convertir le H₂S en hydrogène et en soufre. Par exemple, la décomposition thermique du H₂S en H₂ et S a été bien étudiée [52,53]. Scientifiquement, la décomposition directe du H₂S en H₂ et S est une réaction chimique très intéressante, impliquant une série de processus chimiques importants, y compris la division photocatalytique du H₂O en H₂ et O₂ [54].

Les préoccupations croissantes concernant l'environnement et l'utilisation des ressources ont poussé la recherche vers de nouvelles technologies pour convertir le H₂S en S et H₂, et ce en utilisant de l'énergie solaire [54,55]. La récupération de l'hydrogène et du soufre à partir du H₂S via la technologie photocatalytique respectueuse de l'environnement est une alternative idéale au procédé de Claus. La conversion indirecte du H₂S par la photocatalyse a été énormément étudiées.

II.5. Phénomène d'Adsorption

L'interaction entre une espèce gazeuse (ou liquide) et un solide peut conduire à la fixation de l'atome ou de la molécule sur la surface de celui-ci pendant un temps qui peut dépasser les 10⁻⁷ s. Ce phénomène s'appelle l'**adsorption**. L'espèce chimique (atome, ou la molécule) est appelée **adsorbat** et le solide **adsorbant**. Selon la nature des interactions mises en jeu pendant cette fixation, nous pouvons parler de **physisorption** ou de **chimisorption**.

II.5.1. La Physisorption : c'est une adsorption physique qui s'opère par la fixation de l'adsorbat sur un ou plusieurs atomes de la surface du solide. Elle correspond à des interactions de Van Der Waals. Ces interactions font intervenir des liaisons faibles avec des

énergies qui vont de 0.01 eV à 0.10 eV [56]. Par conséquent, la physisorption peut se produire à des basses températures, proches de la température d'ébullition de l'adsorbat. C'est une interaction réversible qui ne dissocie pas l'adsorbat dans le cas où c'est une molécule. Dans le cas où l'adsorbat est un gaz, l'interaction se fait à une pression inférieure à la pression de vapeur saturante du gaz.

II.5.2. La Chimisorption : La chimisorption, apparaît à des distances plus courtes car elle met en jeu des énergies plus importantes, qui vont de 1 eV à plusieurs eV, et donc des liaisons plus fortes entre l'adsorbat et l'adsorbant. Ces liaisons proviennent d'un recouvrement d'orbitales par la mise en commun d'électrons entre le ou les atomes de l'adsorbat et les atomes de l'adsorbant (liaisons covalentes) ou un transfert de charge (liaisons ioniques). Une espèce chimisorbée reste sur la surface un temps plus long qu'une espèce physisorbée (jusqu'à 15 min). Dans le cas où l'espèce adsorbée est une molécule, cette interaction peut être irréversible dans la mesure où elle peut changer la molécule en la dissociant ou en faisant en sorte qu'elle récupère un atome de la surface. Si la molécule est dissociée, le ou les atomes isolés peuvent même diffuser à l'intérieur du solide.

Il existe donc deux types de chimisorption dans le cas où l'adsorbat est une molécule :

- **La chimisorption non-dissociative :** les états électroniques de la molécule interagissent avec les états de surface. Les états électroniques de frontière de la molécule seront plus ou moins remplis et la liaison entre l'adsorbat et l'adsorbant en sera plus ou moins forte.
- **La chimisorption dissociative :** la perturbation des états électroniques de la molécule et des états de surface est assez importante pour que le transfert de charge perturbe la cohésion électronique de la molécule et provoque sa dissociation. Il en résulte une liaison plus importante entre un ou plusieurs atomes d'adsorbat et les atomes de la surface du matériau (adsorbant). Cette dissociation est influencée par la stabilité et la réactivité de la molécule gazeuse et par la structure cristallographique de la surface du matériau.

II.6. État de l'art sur l'interaction du H₂S à la surface du TiO₂

Le sulfure d'hydrogène (H₂S) a longtemps été considéré comme un gaz extrêmement dangereux et corrosif qui est libéré en grande quantité à la fois par la nature et par des facteurs humains, en particulier dans les raffineries de pétrole brut et l'exploitation du gaz naturel acide. L'exploration des stratégies vertes et douces pour l'élimination du H₂S repose sur la technologie de la photocatalyse qui s'est révélée être un moyen très prometteur pour la photodivision du H₂S via $\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{H}_2 + \text{S}$, qui permet non seulement de réduire la consommation d'énergie, mais également de produire de l'hydrogène propre.

Le mécanisme d'adsorption et de dissociation du H₂S sur la surface du photocatalyseur, qui est à la base de la séparation du H₂S, n'a pas encore été explicitement mis en lumière. Par conséquent, les questions contextes telles que le site réactif de surface, les intermédiaires de réaction et les voies de réaction possibles méritent des recherches approfondies.

Par des mesure TPD (la désorption à température programmée), IR (infrared spectroscopy) et TPEC (la conductivité électronique à température programmée), *Chen Yanxin et al.* [57] montrent une forte interaction entre la H₂S et le TiO₂ et concluent à une adsorption dissociative à température au-dessus de 200°C. Le H₂S est dissocié en S et H₂O. Alors que sur le TiO₂ hydrogénée ; le H₂S est décomposé en S et H₂. *Selloni et al.* [58] concluent à une adsorption moléculaire du H₂S sur la surface du TiO₂ (101) anatase (au moins pour les faibles couvertures).

L'adsorption et la réaction du H₂S sur les surfaces du TiO₂ anatase (101) et rutile (110), ont été étudiés à l'aide des calculs périodiques DFT par *Wei-Fei Huang et al.* [59]. Les adsorptions du H₂S, HS, S et H sur la surface du TiO₂ ont été examinées séparément. Les résultats montrent que les groupes H₂S, HS, S et H s'adsorbent préférentiellement aux sites Ti_{5c}, O_{2c}, (Ti_{5c})₂ et O_{2c}, respectivement à la surface du rutile (110) et aux sites Ti_{5c}, (Ti_{5c})₂, (-O_{2c}) (-Ti_{5c}) et O_{2c}, respectivement, à la surface de l'anatase (101). Selon les profils d'énergie potentielle pour les réactions du H₂S à la surface du rutile (110) et de l'anatase (101) respectivement, deux produits possibles ont été illustrés : **H₂O(g) + S(v-O_{2c})**, Et un autre **H₂(g) + S-(Ti_{5c})₂(a)**.

Naeem Shahzad et al. [60], présentent les mécanismes d'adsorption et de dissociation du H₂S sur une surface du TiO₂ anatase (001) qui ont été élucidés à l'aide de la DFT. L'interaction des intermédiaires impliquant les espèces S, HS et OH a été discutée en détail. Pour ces espèces, les sites d'adsorption les plus favorables ont été déterminés et ont conduit à

d'autres calculs impliquant la dissociation du H_2S en HS et H et la liaison de l'atome H à l'OH pour former de l'eau à la surface. La création de lacunes ainsi que la présence de S à la surface ont légèrement amélioré l'énergie d'adsorption du H_2S . Cependant, L'ajout d'OH dans le système a permis au H_2S de se lier suffisamment fortement à la surface. De plus, la décomposition du H_2S s'est révélée être un processus spontané en présence de radicaux OH.

Des calculs périodiques de la DFT ont été effectués pour étudier le mécanisme réactionnel de la désulfuration du H_2S sur la surface de l'anatase TiO_2 (001) par *Anchalee Junkaew et al.* [61]. Les deux différents chemins menés à la production du H_2O et H_2 ont été comparés. Les résultats suggèrent clairement que ce catalyseur est plus favorable à la conversion du H_2S en H_2O . Les barrières d'énergie d'activation pour la formation du H_2O vont de 11 à 13 kcal / mol avec un aspect exothermique.

Des calculs de la DFT + U à polarisation de spin ont été effectués pour étudier le rôle de la lacune d'oxygène dans la dissociation du H_2S sur la surface du TiO_2 (110) rutile par *Fang Wang et al.* [62]. Il a été démontré que l'atome d' O_{2c} ponté était le site d'oxygène vacant le plus favorable sur le plan énergétique, faisant de $\text{V}(\text{O}_{2c})$ un centre donneur d'électrons et induisant un niveau de défaut isolé avec des bandes interdites plus étroites. La molécule H_2S est adsorbée de manière dissociative sur $\text{V}(\text{O}_{2c})$, mais moléculaire à la surface parfaite. Pour la dissociation du H_2S , l'état intermédiaire HS / H révèle la meilleure stabilité thermique, à la fois sur la surface défectueuse et parfaite. De plus, l'analyse de surface d'énergie potentielle montre que $\text{V}(\text{O}_{2c})$ réduit considérablement les barrières d'énergie pour le chemin le long de la dissociation du H_2S . Cela indique que la lacune en oxygène est un centre de piégeage efficace pour la dissociation du H_2S , comme en témoigne le transfert de charge inter-facial important favorisé par la lacune. Ces travaux pourraient permettre de mieux comprendre le mécanisme de la lacune en oxygène facilitant la décomposition du H_2S sur du TiO_2 (110) rutile.

Dans leur travail, *Shiqian Wei et al.* [63], utilisent la méthode DFT + U pour étudier les propriétés d'adsorption du H_2S sur la surface du TiO_2 (110) rutile avec une couverture élevée de lacunes d'oxygène pontant (BOV). L'influence de différentes couvertures BOV (Θ -BOV) sur la structure électronique de surface est examinée. Les états défectés augmentent dans la bande interdite lorsque Θ -BOV augmente de 1/8 à 4/8 en monocouche (ML). De plus, les comportements d'adsorption du H_2S sont sensiblement affectés par différentes couvertures de H_2S . En particulier, une adsorption moléculaire à $\Theta\text{-H}_2\text{S} \leq 1/8$ ML et une adsorption dissociative à une valeur supérieure à $\Theta\text{-H}_2\text{S}$. La maximisation de la dissociation spontanée

du H₂S peut être réalisée lorsque tous les BOV sont recouverts par des molécules du H₂S. Ce travail permet de mieux comprendre les propriétés de surface optimales et constitue un guide pour l'utilisation efficace des sites de surface actifs sur le TiO₂ (110) rutile dans le domaine de la décomposition du H₂S.

II.7. Conclusion

La compréhension des propriétés photocatalytiques du TiO₂ et des phénomènes d'adsorption du H₂S est d'une importance capitale pour l'assimilation de la suite de la thèse.

Références

- [1] A. Russell, ‘the mineralogical magazine’, *Mineral. Mag.*, no. 299, 1955.
- [2] J. L. Murray, H. A. Wriedt, *Journal of Phase equilibria.*, vol. 8, pp. 148-165, 1987.
- [2] P. Evans, T. English, D. Hammond, M.E. Pemble, D.W. Sheel, *Applied Catalysis A: General.*, vol. 321 pp. 140, 2007.
- [3] Y. Tachibana, H.Y. Akiyama, S. Kuwabata, *Solar Energy Materials and Solar Cells.*, vol.91, pp.201-206, 2007.
- [4] W. Yang, C.A. Wolden, *Thin. Solid. Films.*, vol.515, pp. 1708-1713, 2006.
- [5] P.S. Patil, S.H. Mujawar, A.I. Inamdar, S.B. Sadale, *Applied Surface Science.*, vol.250, pp 117-123, 2005.
- [6] V. G. Gopienko, O. D. Neikov, *John Wiley & Son.*, pp.31, 2003.
- [7] C.M. Close, A. B. Godfrey, S. R. Thomson, *Metal Powder Report.*, vol. 60, p. 20, 2005.
- [8] Web of Science [v.5.25.1] - Web of Science Core Collection.
[http://apps.webofknowledge.com/RAMore.\[15/18/2017\]](http://apps.webofknowledge.com/RAMore.[15/18/2017])
- [9] O. Carp, *Prog. Solid State Chem.*, vol.32, pp. 33-177, 2004.
- [10] M. Pelaez, N. T. Nolan, S. C. Pillai, M. K. Seery, P. Falaras, A. G. Kontos, P. S. M. Dunlop, J. W. J. Hamilton, J. A. Byrne, K. O’Shea, M. H. Entezari, D. D. Dionysiou, *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 125, pp. 331–349, 2012.
- [11] M. tripathi Shipra mital Gupta, *chinese Sci. Bull.*, vol. 56, pp. 1639–1657, 2011.
- [12] Y. Hu, H.-L. Tsai, C.-L. Huangk, *Eur. Ceram. Soc.*, vol.23, pp.691-696, 2003.
- [13] K-N P Kumar, *Scripta Metallurgica et Materialia.*, vol 32, no 6, pp 873-877, 1995.
- [14] S. Di Mo and W. Y. Ching, *Phys. Rev. B.*, vol. 51, pp. 23–32, 1995.
- [15] K. Nakata and A. Fujishima, *J. Photoch. Photobio. C.*, vol. 13, pp. 169–189, 2012.
- [17] A. Fujishima and K. Honda, *Nature*, vol. 5358, pp. 37–38, 1972.
- [18] K. Drew, G. Girishkumar, K. Vinodgopal, P.V. Kamat, *J. Phys. Chem. B.*, vol. 109, pp. 11851-11857, 2005.
- [19] R. Erdogan, O. Ozbek, I. Onal, *Surf. Sci.*, vol. 604, pp. 1029–1033, 2010.
- [20] S. Manzhos, G. Giorgi, K. Yamashita, *Molecules.*, vol.20, pp.3371–3388, 2015.
- [21] S. Manzhos, H. Segawa, K. Yamashita, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol.14, pp. 1749–1755, 2012.
- [22] A.G. Thomas, K.L. Syres, *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, pp.4207–4217, 2012.
- [23] R. Parra, M. Góes, M. Castro, E. Longo, P. Bueno, J.A. Varela, *Chem. Mater.*, vol. 20, pp.143–150, 2007.

- [24] A.G. Dylla, G. Henkelman, K.J. Stevenson, *Acc. Chem. Res.*, vol. 46, pp. 1104–1112, 2013.
- [25] S. T. Myung, M. Kikuchi, C.S. Yoon, H. Yashiro, S.-J. Kim, Y.-K. Sun, B. Scrosati, *Energy Environ. Sci.*, vol. 6, pp.2609–2614, 2013.
- [26] Q. Wang, Z. Wen, J. Li, *Adv. Funct. Mater.*, vol.16, pp. 2141-2146, 2006.
- [27] O. Carp, C. L. Huisman, A. Reller, *Prog. Solid State Chem.*, vol. 32, pp.177, 2004.
- [28] J. M. Herrmann, *Catal. Tod.*, vol.53, pp. 115-129, 1999.
- [29] V. Bresova and A. Blaskova, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.*, vol.109, p. 177-183, 1997.
- [30] P. Jones, J.A. Hockey, *Journal of the chemical society: faraday transactions.*, vol. 67, pp. 2669-2685, 1971.
- [31] U. Diebold, *Surf. Sci. Rep.*, vol.48, pp. 53-229, 2003.
- [32] M Ramamoorthy, D. Vanderbilt; R. D King-Smith, *Phys. Rev. B.*, vol.49, pp. 16721–16727, 1994
- [33] P. M Oliver; G.W. Watson; E.Toby Kelsey, S. C. Parker, *J. Mater. Chem.*, vol.7, pp.563, 1997.
- [34] M. Lazzeri; A. Vittadini; A. Selloni, *Phys. Rev. B.*, vol. 63 (15), pp. 155409, 2001.
- [35] A. L. Linsebigler, G. Lu, J.T. Yates, *Chem. Rev.*, vol. 95, pp.735, 1995.
- [36] E.G. See, H.J. Freund, *Faraday Discuss.*, vol. 114, pp.1, 1999.
- [37] Johan Vandenborre, ‘‘Etude multi-echelle des mécanismes d’interaction des ions æquo uranyle avec les surfaces d’oxyde de titane’’, thèses, Université Paris Sud - Paris XI, 2005.
- [38] G.S. Herman, M.R. Sievers, Y. Gao, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 84, pp. 3354, 2000.
- [39] R. Hengerer, P. Bolliger, M. Erbudak, M. Grätzel, *Surf. Sci.*, vol.400, pp.162, 2000.
- [40] N. Ruzycki, G.S. Herman, L.A. Boatner, U. Diebold, *Surf. Sci.*, vol. 529, pp. 239, 2003.
- [41] A. Feldhof, C. Mendive, T. Bredow, D. Bahnemann, *Chem. Phys. Chem.*, vol.8, pp.805, 2007.
- [42] P. Wen, H. Itoh, W. Tang, Q. Feng, *Langmuir*, vol. 23, pp. 11782, 2007.
- [43] U.S. Department of Health and Human Services, Toxicological profile for hydrogen sulfide, CAS No. 123-91-1, p. 14, 2006. <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp114>.
- [44] R.G. Hendrickson, A. Chang, R. Hamilton, *Am. J. Ind. Med.*, vol.45, pp. 346-50, 2004.
- [45] A.D.S. Gillies, H.W. Wu, M.S. Kizil, T. Harvey, The mining challenge of coal seam hydrogen sulfide, in: Proc. Queensland Min. Ind. Health Saf. Conf., Townsville, p. 375, 2000.

- [46] G. Etiope, G. Papatheodorou, D. Christodoulou, P. Favalil, G. Ferentinos, *TAO.*, vol. 16, pp. 897, 2005.
- [47] PubChem. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>. [12/09/2018]
- [48] J.A. Rodriguez, A. Maiti, *J. Phys. Chem. B.*, vol. 104, pp. 3630, 2000.
- [49] M. Flytzoni-Stephanopoulos, M. Sakbodin, Zh. Wang, *Science*, vol. 312, pp.1508-10, 2006.
- [50] A. Vrachnos, G. Kontogeorgis, E. Voutsas, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 45, pp.5148, 2006.
- [51] I.A. Gargurevich, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 44, pp. 7706, 2005.
- [52] J. Zaman, A. Chakma, *Fuel Process. Technol.*, vol. 41, pp.159, 1995.
- [53] M. Binoist, B. Labegorre, F. Monnet, P.D. Clark, N.I. Dowling, M. Huang, D. Archambault, E. Plasari, P.-M. Marquaire, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 42, pp.3943, 2003.
- [54] K. Maeda, K. Teramura, D. Lu, T. Takata, N. Saito, Y. Inoue, K. Domen, *Nature*, vol. 440, pp. 295, 2006.
- [55] O. Morton, *Nature.*, vol. 443, pp. 19, 2006.
- [56] R.I. Masel. "Principles of adsorption and reaction on solid surfaces". *New York (N.Y.) Wiley*, 1996
- [57] C. Yanxin, J. Yi, L. Wenzhao, J. Rongchao, T. Shaozhen, H. Wenbin., *Catalysis Today.*, vol. 50, pp. 39-47, 1999.
- [58] A. Selloni, A. Vittadini, M. Gratzel., *Surf. Sci.*, vol. 402-404, pp. 219-222, 1998.
- [59] W .F. Huang H.T. Chen, M. C. Lin, *J. Phys. Chem. C.*, vol. 113, pp. 20411-20420, 2009.
- [60] N. Shahzad, A. Hussain, N. Mustafa, N. Ali, M. B. Kanoun, S. Goumri-Said, *RSC. Adv.*, vol.6, pp.7941-7949, 2016.
- [61] A. Junkaew, P. Maitarad, R. Arróyave, N. Kungwan, D. Zhang, L. Shi, S. Namuangruk, *Catal. Sci. Technol.*, 2016, DOI: 10.1039/C6CY02030E.
- [62] F. Wang, S.Wei, Z. Zhang, G. R. Patzke, Y. Zhou, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, pp. 6706-6712, 2016.
- [63] S. Wei, F. Wang, M. Dan, K. Zeng, Y. Zhou, *Applied Surface Science*, vol. 422, pp.990-996, 2017.

Chapitre III : Etude des systèmes Isolés

III.1. Introduction

Dans ce chapitre nous allons présenter les principales propriétés des composants et phénomènes étudiés. Tout d'abord nous nous sommes intéressés à l'optimisation de la structure cristalline, en déterminant les paramètres du calcul et les paramètres de la maille du TiO₂ anatase et rutile, la molécule H₂S ainsi que les surface reconstitués TiO₂ (100) anatase et (110) rutile : énergie de surface, propriétés structurales, électroniques, la variation du travail de sortie (Work function).

III.2. Détails des Calculs

Le calcul de cette étude théorique a été effectué à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT [1] par la méthode PAW [2] implémentée dans le code VASP [3-4]. L'énergie d'échange et de corrélation a été traitée par l'approximation GGA [5] avec la fonction de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) la plus utilisée pour le calcul des surfaces. Dans le cas des système corrélés (les oxydes métalliques par exemple), Il a été montré que les limites de la DFT pure peuvent être dépassées par une approche de DFT + U, méthode dans laquelle la corrélation électronique est prise en compte par l'ajout d'un site de répulsion, de type Coulomb appelé terme de Hubbard [6], à l'hamiltonien. La valeur du paramètre U sera fixée à l'aide d'un test de convergence dont le paramètre d'Hubbard U, sera choisi pour reproduire les propriétés structurelles, électroniques (band-gap), magnétiques, ...etc.

Pour échantillonner la zone de Brillouin, nous avons utilisé la méthode de Monkhorst et Pack [7]. La polarisation des spins et la correction dipolaire ont été appliquées à tous les calculs.

III.3. Optimisation du modèle de TiO₂

III.3.1. Anatase

La structure de la maille de la phase anatase (Figure III.1) est plus complexe que celle de la phase rutile. La maille élémentaire de l'anatase TiO₂ est tétragonale. Les atomes de titane occupent les positions de Wyckoff notées $4a$ et ceux d'oxygène les positions $8e$ (Tableau III.1), la maille élémentaire contient donc quatre unités formulaires. Les coordonnées des positions équivalentes dans la maille sont $(0, 0, 0, 1/2, 1/2, 1/2)$.

Tableau III.1 : Position atomique de Wyckoff de la phase de TiO₂ anatase

4a	$0, 0, 0 ; 0, 1/2, 1/4$
8e	$0, 0, z ; 0, 0, \bar{z} ; 0, 1/2, 1/4+z ; 0, 1/2, 1/4-z$

Les paramètres cristallins mesurés par diffraction de neutrons à 15 K sont les suivants : $a = b = 3.782 \text{ \AA}$, $c = 9.502 \text{ \AA}$, paramètre interne $z = 0.208$ et $c / a = 2.512$ [8].

Les distances dans le cristal sont très légèrement raccourcies par rapport à la phase rutile : Quatre liaisons quasi-équatoriales courtes (1.933 \AA) et deux liaisons apicales longues (1.978 \AA) pour chaque atome de titane. Les atomes d'oxygène sont trivalents avec deux liaisons courtes et une liaison longue. L'anatase est également un isolant avec une bande interdite d'environ 3.20 eV [9,10].

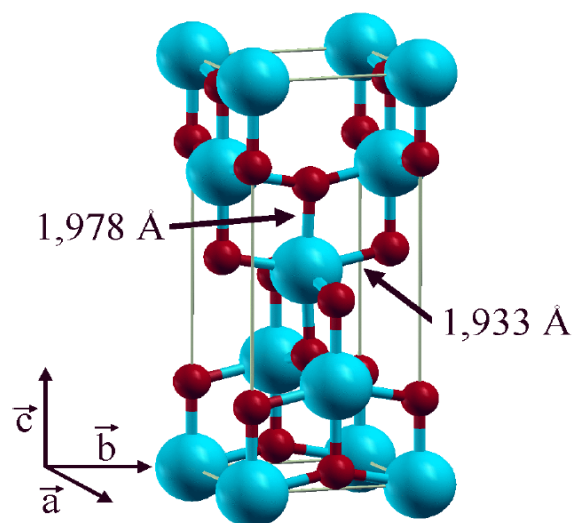


Figure III.1 : Maille élémentaire de TiO₂ anatase (Ti en bleu, O en rouge) [8]

III.3.2. Rutile :

La maille élémentaire de la phase rutile (Figure III.2) est de symétrie tétragonale. Les atomes de titane occupent les positions $2a$ et ceux d'oxygène les positions $4f$ selon les notations de Wyckoff [11] (Tableau III.2), la maille élémentaire contient donc deux unités formulaires.

Tableau III.2 : Position atomique de Wyckoff de la phase de TiO₂ rutile

2a	$0, 0, 0 ; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$
4f	$x, x, 0 ; \bar{x}, \bar{x}, 0 ; \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2} ; \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}$

Les paramètres de maille mesurés par diffraction de neutrons à 15 K sont les suivants : $a = b = 4.587 \text{ \AA}$, $c = 2.954 \text{ \AA}$, paramètre interne $x = 0.305$ et $c / a = 0.644$ [8]. Enfin, la phase rutile est isolante avec une bande interdite de 3.00 eV [9,10]. Chaque atome de titane est au centre d'un octaèdre légèrement distordu d'atomes d'oxygène avec quatre liaisons équatoriales Ti-O courtes 1.945 Å et deux liaisons apicales plus longues 1.979 Å. les atomes d'oxygène sont tous liés à trois atomes de titane (deux liaisons courtes et une liaison longue).

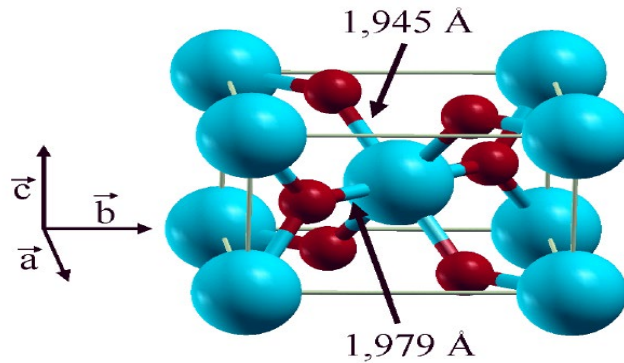


Figure III.2 : Maille élémentaire du TiO₂ rutile (Ti en bleu, O en rouge) [8]

III.3.3. Optimisation des paramètres de convergence :

III.3.3.1. Maillage de la première zone de Brillouin (nombre de Points-K)

Le nombre de points- k dans la première zone de Brillouin a une grande influence sur le temps et la précision des calculs. Les fonctions d'onde développées dans l'espace réciproque sont définies sur un nombre infini de points- k . D'un point de vue numérique, la discrétisation revient à calculer la densité électronique sur un nombre de points- k fini. Il faut donc générer une grille de $points-k$ dans l'espace réciproque. Dans le cas des cellules de simulation larges (atome isolé, molécules isolées), l'approximation du points- k est suffisante et donne des résultats précis pour des temps de calcul raisonnables. En revanche pour les calculs sur le dioxyde de titane (massif ou surface) il faut prendre suffisamment de points- k dans l'espace réciproque pour une représentation correcte de la structure électronique. Il est connu qu'un maillage très fin de la zone de Brillouin permet de reproduire avec précision la structure électronique des métaux et l'énergie électronique du système résulte de la contribution des énergies des états occupés par tous les points- k de l'espace réciproque.

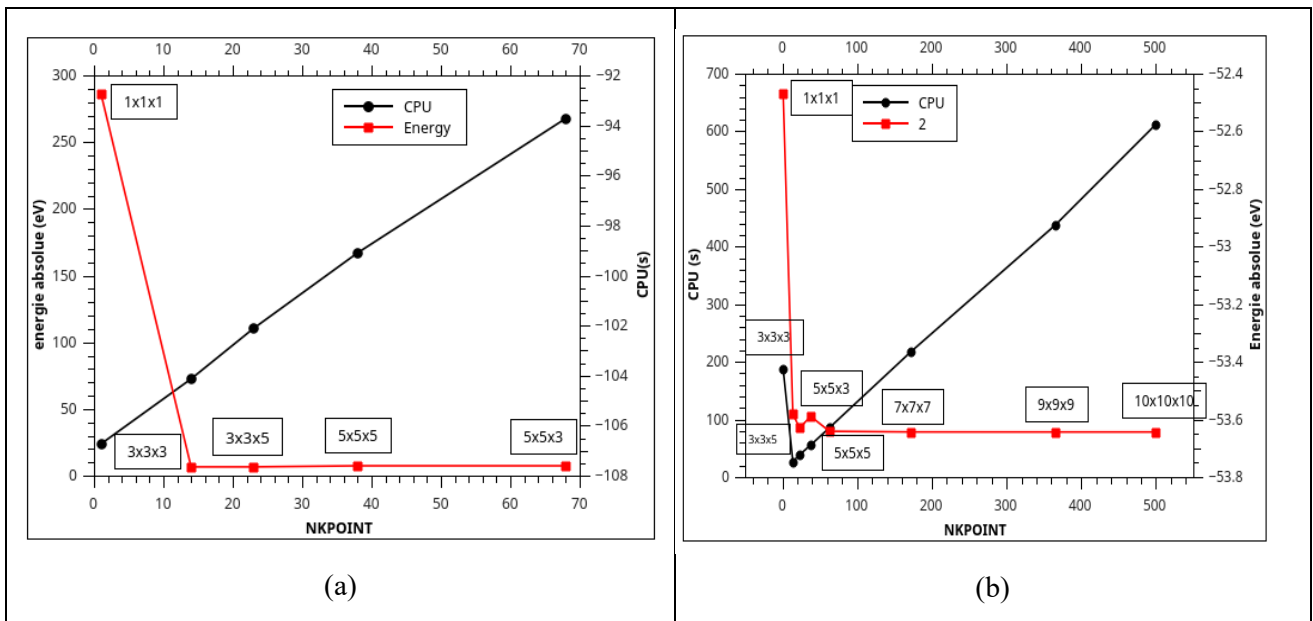


Figure III.3 : Evolution de l'énergie absolue et du temps de calcul (CPU) en fonction du maillage pour TiO₂ (a) anatase (b) rutile.

Les figures III.3-a-b présentent l'évolution de l'énergie absolue d'une maille de TiO₂ anatase et rutile en fonction du maillage en points k. Nous remarquons qu'un maillage 5x5x5 est suffisant pour obtenir une bonne convergence ou l'énergie subit de faibles variations (< 1 meV), mais le temps de calcul (CPU) augmente toujours. Nous avons ainsi choisi pour la suite des calculs des propriétés du cristal et des surfaces de TiO₂ un nombre de $points-k$ dans les trois directions ($x ; y ; z$) respectivement de 5x5x5 et 5x5x1.

III.3.3.2. Energie de coupure

Un autre paramètre critique pour le contrôle de la précision et le temps de calcul est l'énergie de coupure E_{cut} qui détermine la base d'ondes planes. La troncature de la base d'ondes planes repose sur le fait que le potentiel de Kohn-Sham converge rapidement avec l'augmentation du nombre de vecteur G (G vecteur du réseau réciproque). Pour cette raison pour chaque $point-k$, seuls les vecteurs G avec une énergie cinétique inférieure ou égale à l'énergie de coupure E_{cut} sont inclus dans la base d'ondes planes

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2 \leq E_{cut} \tag{1}$$

Le choix de E_{cut} dépend du matériau à étudier, de la cellule de simulation et du nombre de $points-k$ à utiliser. Le code VASP fournit une valeur par défaut de E_{cut} pour chaque élément dans le fichier du pseudopotentiel (POTCAR). Ce dernier conduit à une erreur sur l'énergie de cohésion du cristal inférieure a 10 meV, mais il est recommandé de rechercher une valeur optimale de E_{cut} .

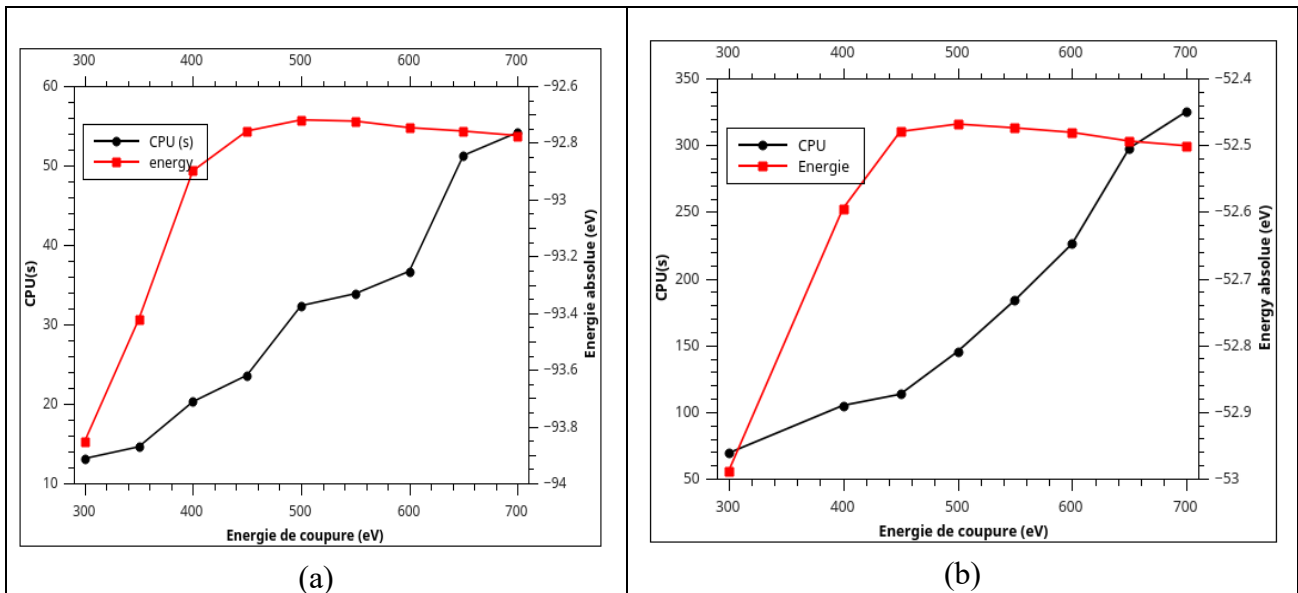


Figure III.4 : Evolution de l'énergie absolue et du temps de calcul (CPU) en fonction de l'énergie de coupure pour le TiO₂ (a) anatase (b) rutile.

Les figures III.4-a-b représentent l'évolution de l'énergie absolue d'une maille de TiO₂ anatase et rutile en fonction de l'énergie de coupure (E_{cut}). Elle montre que l'énergie converge à partir de la valeur 500 eV avec une faible variation (< 1 meV), mais le temps de calcul (CPU) augmente toujours. Cette valeur de l'énergie de coupure est retenue pour la suite des calculs sur le cristal et les surfaces de TiO₂.

III.3.3.3. Paramètre de Hubbard U

Dans le cas des systèmes à électrons fortement corrélés tels que le dioxyde de titane TiO_2 , il est nécessaire d'apporter des corrections à la méthode DFT standard pour obtenir des résultats en accord avec les données expérimentales (propriétés structurales, électroniques et magnétiques). La DFT+U a été appliquée, le paramètre U, déterminé par un test de différentes valeurs ($U = 0$ à 10 eV), pour reproduire les résultats expérimentaux. En utilisant les paramètres de convergence prédéfinis ($E_{\text{cut}}=500$ eV et $\text{PIONT-K}=5 \times 5 \times 5$), un test de convergence est réalisé pour choisir la valeur de U afin de produire la valeur expérimentale de l'énergie du gap (3.01 eV pour le Rutile et 3.20 eV pour l'anatase).

Les figures III.5-6 représentent l'influence de la variation du paramètre U sur les paramètres de maille a, c et c/a d'un côté et sur la valeur de l'énergie du gap d'un autre côté.

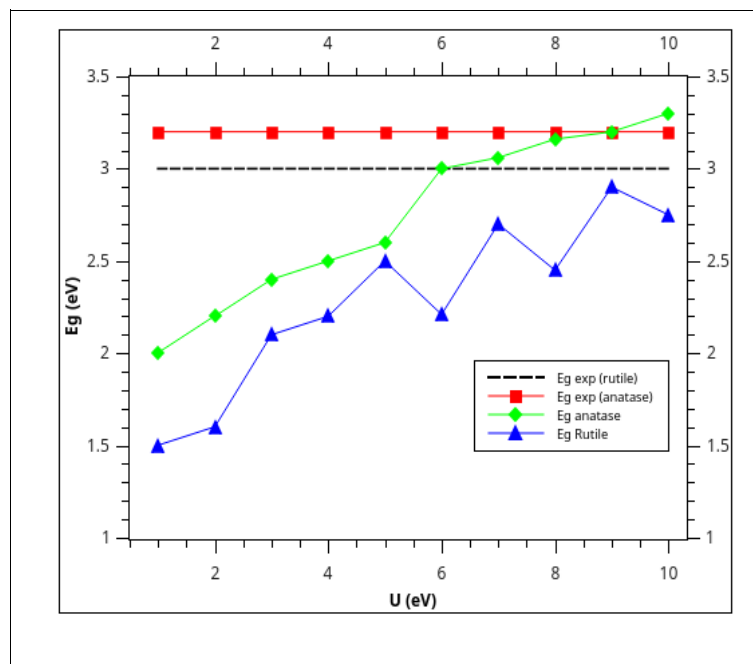


Figure III.5 : Influence de paramètres U sur l'énergie de gap pour TiO_2 anatase et rutile.

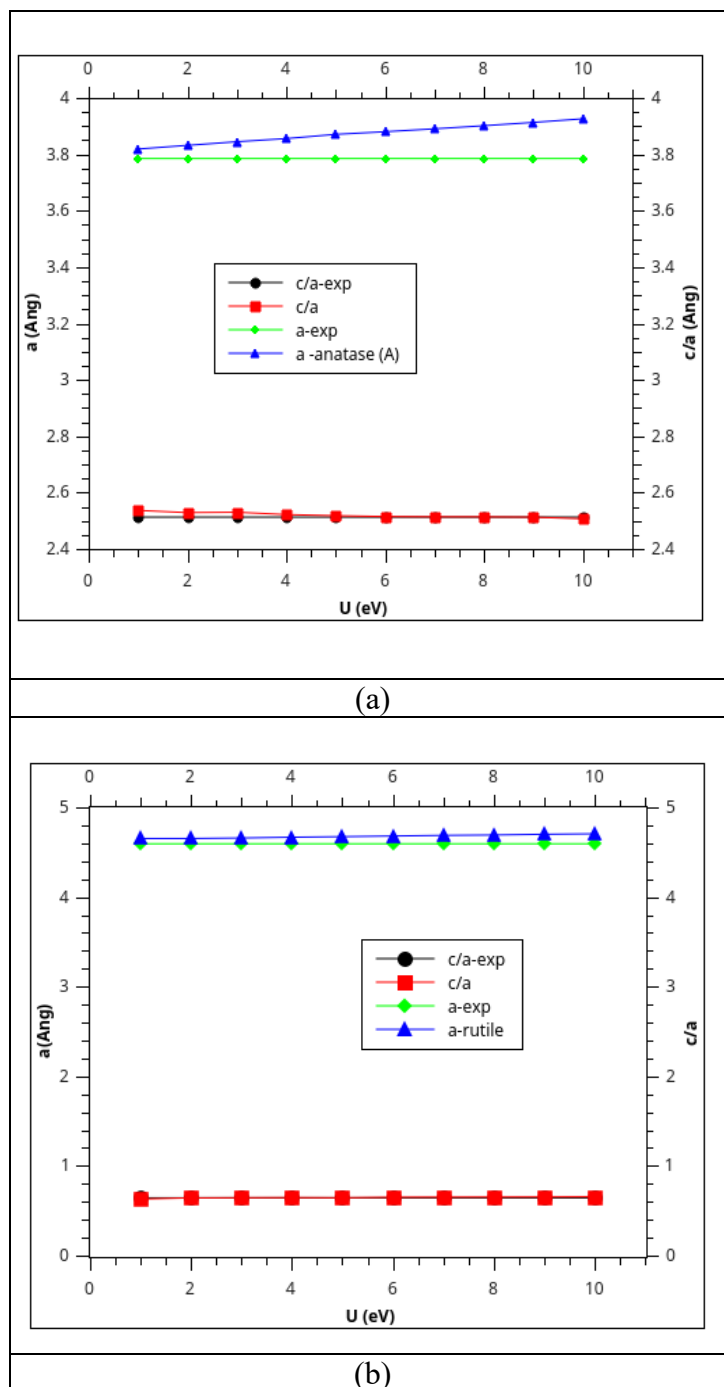


Figure III.6 : Influence de paramètres U sur les paramètres de mailles (a,c et c/a) (a) anatase et (b) rutile.

Tableau III.3 : Paramètres calculés et expérimentaux de la maille de TiO₂ anatase et rutile

Structure	U (eV)	a=b (Å)	c(Å)	c/a	Energie (eV)	E _g (eV)	CPU (s)
Anatase	1	3.818	9.687	2.536	-104.937	2.2	820.509
	2	3.831	9.69	2.529	-102.23	2.2	1101.58
	3	3.844	9.727	2.530	-99.613	2.4	339.338
	4	3.855	9.725	2.522	-97.012	2.5	943.517
	5	3.870	9.745	2.517	-94.534	2.6	438.114
	6	3.880	9.754	2.13	-92.055	3.0	1165.53
	7	3.890	9.773	2.512	-89.673	3.06	1377.633
	8	3.90	9.806	2.513	-87.356	3.19	1034.588
	9	3.91	9.828	2.511	-85.159	3.20	331.37
	10	3.926	9.842	2.507	-82.975	3.3	287.668
Exp [12]		3.785	9.5118	2.513	/	3.20	/
Rutile	1	4.652	2.932	0.6303	-52.318	1.5	140.694
	2	4.652	2.994	0.6435	-50.992	1.6	130.309
	3	4.658	3.007	0.6455	-49.703	2.1	131.091
	4	4.666	3.019	0.6471	-48.448	2.2	174.743
	5	4.672	3.013	0.6448	-47.224	2.50	173.184
	6	4.680	3.04	0.6506	-46.046	2.21	97.306
	7	4.687	3.05	0.6521	-44.889	2.70	97.649
	8	4.691	3.065	0.6534	-43.746	2.45	229.471
	9	4.699	3.075	0.654	-42.649	2.9	175.401
	10	4.705	3.088	0.656	-41.582	2.75	226.706
Exp. [13]		4.5938	2.9586	0.644	/	3.02	/

En accord avec Wang et al. [14] and Gao et al. [15], la valeur de $U = 9.0$ eV est choisie pour obtenir la valeur expérimentale de la bande interdite. Ce choix est pénalisé par un écart des paramètres de maille $\Delta a = 0.1 \text{ \AA}$ et $\Delta c = 0.1 \text{ \AA}$ pour le rutile et $\Delta a = 0.1 \text{ \AA}$ et $\Delta c = 0.3 \text{ \AA}$ pour l'anatase. Contrairement à la bande interdite E_{gap} qui présente une bonne concordance avec les valeurs expérimentales.

III.3.3.4. Propriétés énergétiques et structurales

Les calculs ont été effectués avec les paramètres de convergence optimisés, à savoir une énergie de coupure $E_{\text{cut}} = 500$ eV, un maillage de la première zone de Brillouin de $5 \times 5 \times 5$ point-k, une valeur du paramètre d'Hubbard $U = 9.0$ eV et la prise en compte de la polarisation du spin. Les géométries ont été relaxées avec un algorithme de type gradient conjugué et un critère de convergence des forces sur les atomes inférieurs à 0.02 eV/Å.

Il y a deux principales méthodes pour optimiser le(s) paramètre(s) de la maille d'un système (minimisation des contraintes sur la boîte de simulation) :

1. Il suffit de réaliser différents calculs d'énergie pour différentes valeurs de paramètres de maille. La valeur qui minimise l'énergie (voir figure III.7) donne le paramètre de maille de l'état fondamental.
2. On réalise un seul calcul en laissant le volume se relaxer par minimisation de la contrainte sur la boîte de simulation, aux moyens d'algorithmes directement implémentés dans le code. On obtient alors l'énergie et le paramètre de maille.

Nous présentons les propriétés du cristal TiO₂ anatase et rutile dans le tableau III.4. Les résultats sont comparés à des résultats expérimentaux et à d'autres résultats de calculs présentés dans la littérature.

Tableau III.4 : Paramètres calculés et expérimentaux de la maille de TiO₂ anatase et rutile

	a=b (Å)	c (Å)	E _{gap} (eV)	Réf
Anatase				
PBE	3.776	9.486	2.17	Notre travail
PBE+U	3.910	9.828	3.20	
Theo				
GGA(PW91)	3.824	9.678	1.7	[16]
GGA(PW91)	3.790	9.646	1.4	[17]
Exp	3.785	9.512	3.20	
Rutile				
PBE	4.576	2.882	1.38	Notre travail
PBE+U	4.669	3.075	2.90	
Theo				
GGA(PW91)	4.593	2.958	1.5	[16]
LDA+U (U=9eV)	4.550	2.920	2.70	[14]
Exp	4.594	2.958	3.02	[18]

Par comparaison avec les résultats expérimentaux [18], nous montrons que l'utilisation du paramètre d'Hubbard conduit à une surestimation du paramètre de maille, avec une erreur de +3% pour l'anatase et +1% pour le rutile, mais une estimation précise du gap avec une erreur inférieur à 3%.

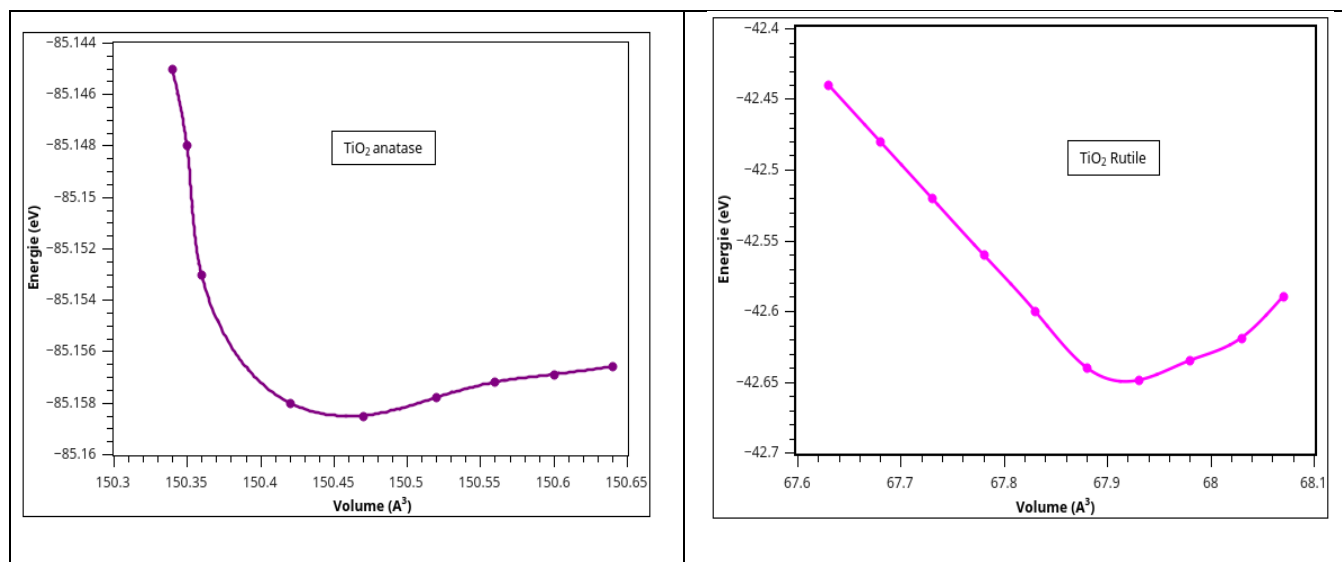


Figure III.7: Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour TiO₂ anatase et rutile.

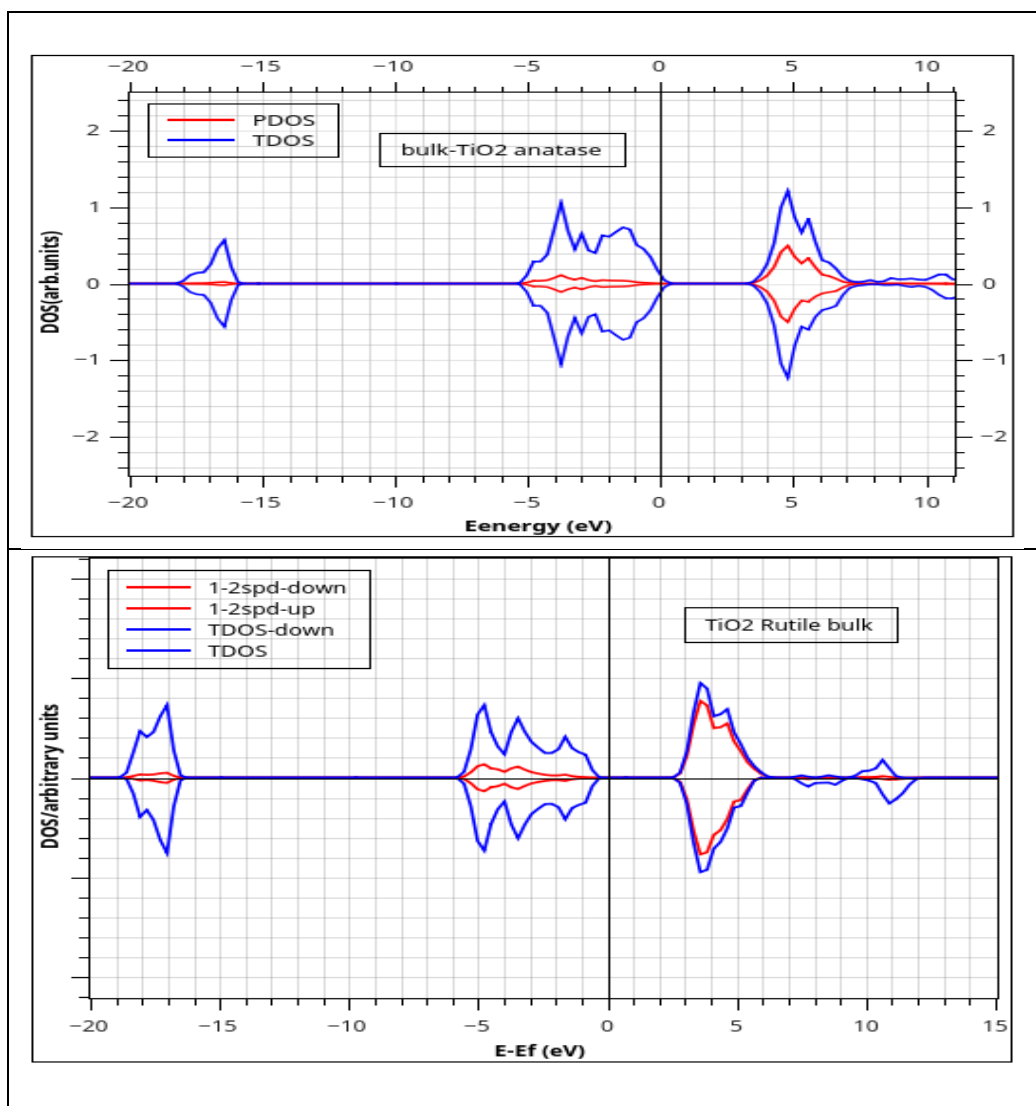


Figure III.8: TDOS et PDOS du cristal de TiO₂ anatase et rutile.

II.4. Optimisation de la Surface du TiO₂

Dans cette seconde partie, les surfaces TiO₂ anatase (100) et rutile (110) sont parfaites, sans reconstruction ni lacune, ont été étudiées par un formalisme et un pseudopotentiel donné. Les calculs sont effectués à volume constant avec les paramètres optimisés précédemment.

Dans les calculs suivants, le maillage en points- k utilisé a été établi à partir de celui utilisé pour le cristal (5x5x5) et diffère selon la face considérée. Le plan de la surface est suivant le plan (x, y), il n'y a donc qu'un seul point k selon l'axe z car la supercellule est très allongée dans cette direction : la dimension de la supercellule sur l'axe x et y est toujours $a=b$, on garde donc 5 points- k comme le cristal. Le maillage résultant est donc 5x5x1. L'énergie de coupure est 500 eV.

III.4.1. Construction des surfaces

La construction du slab peut se faire par deux méthodes, la méthode symétrique et la méthode asymétrique. Cette dernière méthode a l'avantage de diminuer les temps de calcul liés à la relaxation des plans atomiques, mais entraîne parfois des difficultés lors de la détermination des propriétés des surfaces (énergie de surface, travail de sortie et relaxation inter-planaire). Cependant ce choix est particulièrement adapté à l'étude de l'adsorption d'espèces chimiques sur la surface.

La modélisation de la surface est possible par un simple clivage du cristal grâce à un logiciel de visualisation VISTA [19] ou Material studio 6 [20], en utilisant le volume de la cellule primitive optimisée précédemment.

La surface d'anatase/rutile coupée selon le plan (100) / (110), qu'on appellera des fois "slab", doit être formée par une "super-maille" bidimensionnelle selon les axes x et y , suffisamment large pour permettre à la fois d'adsorber la molécule H₂S. il faut s'assurer d'une part que le vide soit suffisamment large pour éliminer les interactions du slab de la cellule de simulation avec ses images périodiques selon la direction z . D'autre part, la couche du matériau doit être assez épaisse pour reproduire la densité électronique en volume et les propriétés de surface et pas trop épaisse pour ne pas alourdir les calculs.

Dans ce but, plusieurs tests de convergence afin d'optimiser le temps de calcul tout en gardant une bonne précision. Ces tests de convergence concernent, l'effet du nombre de couches et l'influence de l'épaisseur du vide sur l'énergie de surface.

Ces tests n'ont pas été apportés ici, mais d'après les travaux de [21], une épaisseur de 13Å est donc largement suffisante pour pouvoir négliger l'interaction avec la face périodique. L'énergie de surface oscille avec le nombre de couches et leur amplitude diminue avec l'augmentation du nombre de couches. Elle converge à partir de la 2^{ème} couche, ceci nous mène à dire qu'un système à 03 couches est suffisant pour notre étude.

III.4.2. La surface du TiO₂ (100) anatase

La surface a été construite selon le modèle de la cellule unitaire optimisée dont la couche centrale est gelée aux positions atomiques du cristal. La surface unitaire 1x1 (15.31 Å²) a été étendue à 3x1 (115.38 Å²) dans les directions [001] et [010] respectivement et contient 18 [TiO₂] unit avec 18 atomes de Titane (Ti) et 36 atomes d'oxygène (O) formant un slab à 3 couches. En appliquant un vide de 13.5 Å. Il est possible lors des calculs d'ajouter une correction dipolaire pour corriger les erreurs induites par les conditions périodiques, ce qui permet un calcul précis du travail de sortie.

III.4.3. La surface du TiO₂ (110) rutile

La surface a été construite selon le modèle de la cellule unitaire optimisée dont la couche centrale est gelée aux positions atomiques du cristal. La surface unitaire 1x1 (21.799 Å²) a été étendue à 3x2 (122.64 Å²) dans les directions [001] et [$\bar{1}10$] respectivement contenant 36 [TiO₂] unit avec 36 atomes de Ti et 72 atomes de O formant un slab de 3 couches. En appliquant un vide de 13.5 Å. Il est possible lors des calculs d'ajouter une correction dipolaire pour corriger les erreurs induites par les conditions périodiques, ce qui permet un calcul précis du travail de sortie.

III.4.4. Propriétés structurales et énergétiques

III.4.4.1. Propriétés structurales :

- **Surface TiO₂ anatase (100)**

La surface anatase (100) (figure III.9) présente des sites formés par des ions d'oxygène doublement coordonnés 'O_{2c}', triplement coordonnés 'O_{3c}' et des atomes de Titane cinq fois coordonnés 'Ti_{5c}'. Lors de la relaxation et par rapport à ses positions dans le volume (ou avant relaxation), les atomes sous-coordinés O_{2c}, O_{3c} et Ti_{5c} de la surface sont soumis à des déplacements plus importants que ceux dans la sub-surface et volume. Dans nos modèles, l'analyse des distances montre que les atomes O_{2c} et O_{3c} de la couche supérieure ont tendance à changer leurs longueurs de liaison (bond length) par rapport à la structure en cellule unitaire

d'environ $+0.04/-0.06 \text{ \AA}$ et $+0.032/-0.24 \text{ \AA}$, se détendre vers l'extérieur $0.23 (\pm 0.13)$ et 0.03 \AA , respectivement. Le déplacement de O_{3c} est plus large que O_{2c} . D'autre part, les liaisons Ti-O autour des atomes de Ti_{5c} s'allongent d'environ $0.03 \pm 0.01 (\text{ \AA})$, se relâchant vers l'intérieur d'environ $0.07 (\text{ \AA})$. La moyenne des longueurs de liaison $Ti_{5c}-O_{2c}$ et $Ti_{5c}-O_{3c}$ sont respectivement d'environ $1.88 \pm 0.05 (\text{ \AA})$ et $2.029 \pm 0.1 (\text{ \AA})$, respectivement. La moyenne d'angle de liaisons $Ti_{5c}-O_{3c}-Ti_{5c}$ et $Ti_{5c}-O_{2c}-Ti_{6c}$ est d'environ 155.4° et 102.3° , respectivement. Les résultats obtenus sont conformes à ceux rapportés dans les Réfs [22-23].

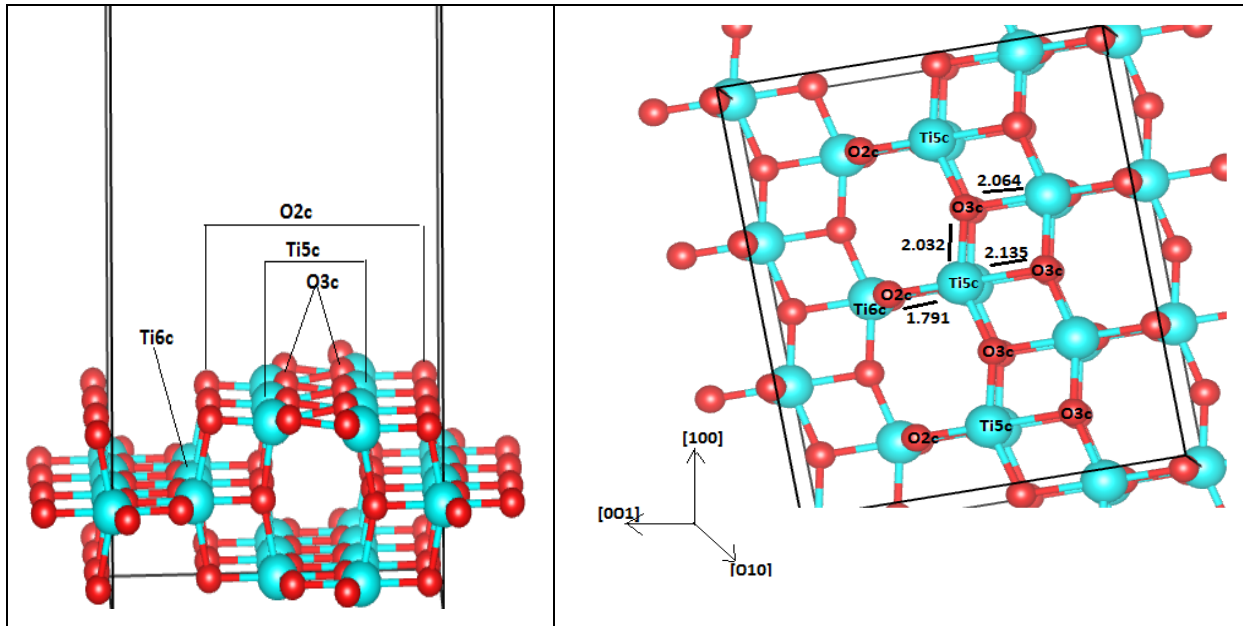


Figure III.9. Représentation de la surface anatase (100) formée de 3x1 avec 3 couches vu de côté (à gauche) et vu du haut (à droite).

- **Surface TiO₂ rutile (110)**

La surface du rutile (110) figure III.10 présente des atomes de différentes coordinences par rapport au cristal. Il y a deux sortes d'oxygène : un oxygène de surface ; noté O_{3c} (triple coordonné) qui se situe dans le plan de la surface ; un oxygène O_{2c} (bridging oxygen), qui situe environ 1 \AA au-dessus du plan de la surface. On observe sur cette surface deux types d'atomes de titane : un titane hexacoordonné, noté Ti_{6c} , qui garde la structure du cristal et non directement accessible puisqu'il se trouve sous les rangées de l'oxygène bicoordonné ; un titane pentacoordonné, noté Ti_{5c} ; qui est situé dans le plan de la surface en rangées parallèles et alternées avec celles des O_{2c} .

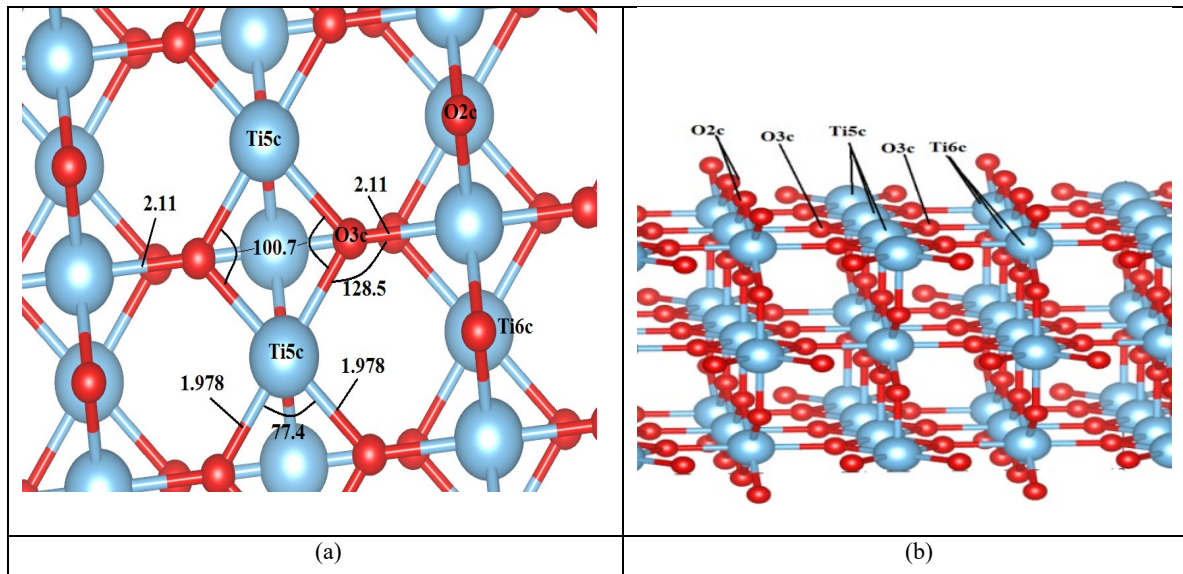


Figure III.10 : Représentation de la surface rutile (110) formée de 3x2 avec 3 couches vu de côté (a) et vu d'en haut (b).

Nous comparons les déplacements atomiques calculés dus aux relaxations de surface, dans la direction perpendiculaire à la surface, avec les travaux expérimentaux et théoriques résumés dans le tableau III.5. Les valeurs positives et négatives indiquent le déplacement atomique vers le haut et vers le bas le long de l'axe z, respectivement. D'après le tableau III.5, toute la relaxation atomique s'accorde bien avec les travaux expérimentaux et antérieurs, ce qui indique que notre modèle de calcul est fiable.

Table III.5: Prédiction de la relaxation atomique de la surface propre du TiO₂ rutile (110) selon axe-z en comparaison avec les résultats expérimentaux.

Atomes	SXRD [24]	Ce travail	Réf [16]
O _{2c}	-0.27±0.08	-0.005	-0.007
O _{3c}	0.05±0.05	0.166	0.152
O _{sub}	0.05±0.08	-0.089	-0.002
Ti _{5c}	-0.16±0.05	-0.127	-0.158
Ti _{6c}	0.12±0.05	0.112	0.193

III.4.4.2. Energie de surface :

Afin de comparer la stabilité de ce modèle, nous avons calculé l'énergie de surface et comparé le résultat obtenu avec la littérature. En effet, ce paramètre est essentiel pour comprendre la stabilité et la pertinence de notre modèle de la surface du TiO₂. L'énergie de surface est définie par l'expression suivante :

$$E_{surf} = (E_{slab} - n \cdot E_{volume}) / 2 \times A \quad (2)$$

Avec E_{slab} : l'énergie totale du slab,

E_{volume} : Energie du volume par atome,

n : Nombre d'atomes constituant le slab.

A : Aire des surfaces étudiées (pour la surface : d'anatase 3x1, $A=7.618704 \times 9.515 = 72.4919 \text{ \AA}^2$; pour rutile 3x2, $A=9.2259 \times 13.2933 = 122.6426 \text{ \AA}^2$). Le nombre 1/2 est dû à la présence des deux parties, une partie supérieure relaxée et une autre fixée. Le Tableau III.6 présente l'énergie de surface calculée pour les deux types de surface anatase (100) et rutile (110) en comparaison avec d'autres résultats théoriques.

Tableau III.6. La valeur de l'énergie de surface calculée et comparée au résultat théorique.

	Méthode	$E_{surf} (J/m^2)$	Réf
Anatase	GGA (PBE+U)	0.81	Notre travail
	PBE	0.71	[25]
	PBE0	0.79	[25]
Rutile	GGA (PBE+U)	0.51	Notre travail
	GGA (PW91)	0.57-0.58	[26]
	GGA (PBE)	0.35	[27]

Comme on s'y attendait, les énergies de surface sont sensibles à la variation du nombre de couches et à la relaxation de ces dernières. Nos résultats concordent avec d'autres études théoriques qui ont montré le rôle joué par la relaxation sur la variation de l'énergie de surface ou en fonction du nombre de couches relaxées, ainsi que l'approximation utilisée (DFT/DFT+U) ainsi que (LDA/GGA/PBE/PE91). L'énergie de surface peut être réduite jusqu'au 50%. Malgré le nombre de couche utilisées (03couche), l'énergie de surface résultante est en bonne corrélation avec les résultats théoriques données dans le tableau.

III.4.4.3. Travail de sortie (work function)

Nous nous sommes intéressés au calcul du travail de sortie donné par l'équation 3, où V_∞ et E_F sont respectivement le potentiel électrostatique à l'infini et l'énergie de Fermi de l'oxyde de titane TiO_2 dans le slab.

$$\Phi = V_\infty - E_F \quad (3)$$

Le travail de sortie correspond à l'énergie minimale requise pour extraire un électron du matériau, et dépend de l'orientation de la surface. Il est une source d'information importante dans l'étude des phénomènes d'adsorption des molécules, particules et atomes sur les surfaces [26]. Le mécanisme d'adsorption d'espèces ou de substitution d'atomes dans une surface peut induire une polarisation de l'adsorbat et de la surface du substrat [27].

Dans le cas de l'adsorption d'atome par exemple, si l'adsorbat a une électronégativité plus faible que les atomes du substrat une diminution du travail de sortie est observée : l'adsorption du sodium (Na), (électronégativité de Pauling de 0.93) sur la surface d'Al (111), (électronégativité de l'aluminium de 1.61) fait diminuer le travail de sortie du substrat d'environ 1.40 eV pour un taux de recouvrement de 1/3 de la surface. La diminution du travail de sortie est accompagnée dans ce cas d'un transfert électronique de l'adsorbat vers le substrat qui induit une augmentation du dipôle de surface. Le même effet est observé dans le cas de l'adsorption d'atome de gaz rares sur des surfaces métalliques [27] et l'adsorption de l'eau sur la surface du rutile (110) [28].

Dans le tableau III.7 ; nous avons présenté les valeurs du travail de sortie calculées en comparaison avec d'autres résultats de la bibliographie pour différents fonctionnelles LDA/PBE en considérant le paramètre U ou non.

Tableau III.7 : Travail de sortie calculée et comparée au résultat théorique pour les surfaces de TiO_2 anatase (100) et rutile (110).

	Méthode	Slab (N)	Φ (eV)	Réf
Anatase	PAW/GGA+U (U=9eV)	3	6.36	Notre travail
	GGA+U (U=8eV)	3	6.57	[29]
	GGA+U (U=0eV)		6.86	
Rutile	PAW/GGA+U(U=9eV)	3	7.55	Notre travail
	GGA+U (U=10eV)	3	7.29	[29]
	GGA+U (U=0eV)		7.46	

III.4.4.4. Propriétés électroniques, densité d'état DOS/PDOS.

Les densités d'états totales et partielles (DOS/PDOS) de la surface du TiO₂ anatase (100) et rutile (110) ont été calculées en utilisant les paramètres de maille optimisés lors des calculs des propriétés structurales et à l'aide de la GGA+U avec U= 9eV. Elles sont illustrées sur la figure III.11-12, le niveau de Fermi est pris comme origine des énergies. Le profil de la densité d'état des deux composés est similaire, de légères différences qualitatives peuvent être tirées.

- ✓ Le PDOS montre que la partie supérieure de la bande de valence contient les contributions des états O-2p et la partie inférieure de la bande de conduction contient les contributions des états Ti-3d.
- ✓ La bande interdite calculé est de 2.70 eV pour la surface de TiO₂ anatase (100), contre 3.20 eV pour le cristal obtenu par GGA + U (U = 9 eV).
- ✓ La bande interdite calculée est de 2.60 eV pour la surface de TiO₂ rutile (110), contre 2.90 eV pour le cristal obtenu par GGA + U (U = 9 eV).
- ✓ La largeur de la bande du valence (VB) supérieure calculée et la bande de conduction (CB) inférieure est environ 5.5 eV et de 4.0 eV, respectivement pour la surface de l'anatase (100). Alors que la VB supérieure et la CB inférieure sont respectivement environ 7.0 (eV) et 5.5, respectivement pour la surface de rutile (110).
- ✓ Ces valeurs sont cohérentes avec les études théoriques préliminaires [30]. L'hybridation entre les orbitales Ti-3d et O-2p dans la VB peut être observée, ce qui est cohérent avec les résultats précédents [31, 32].

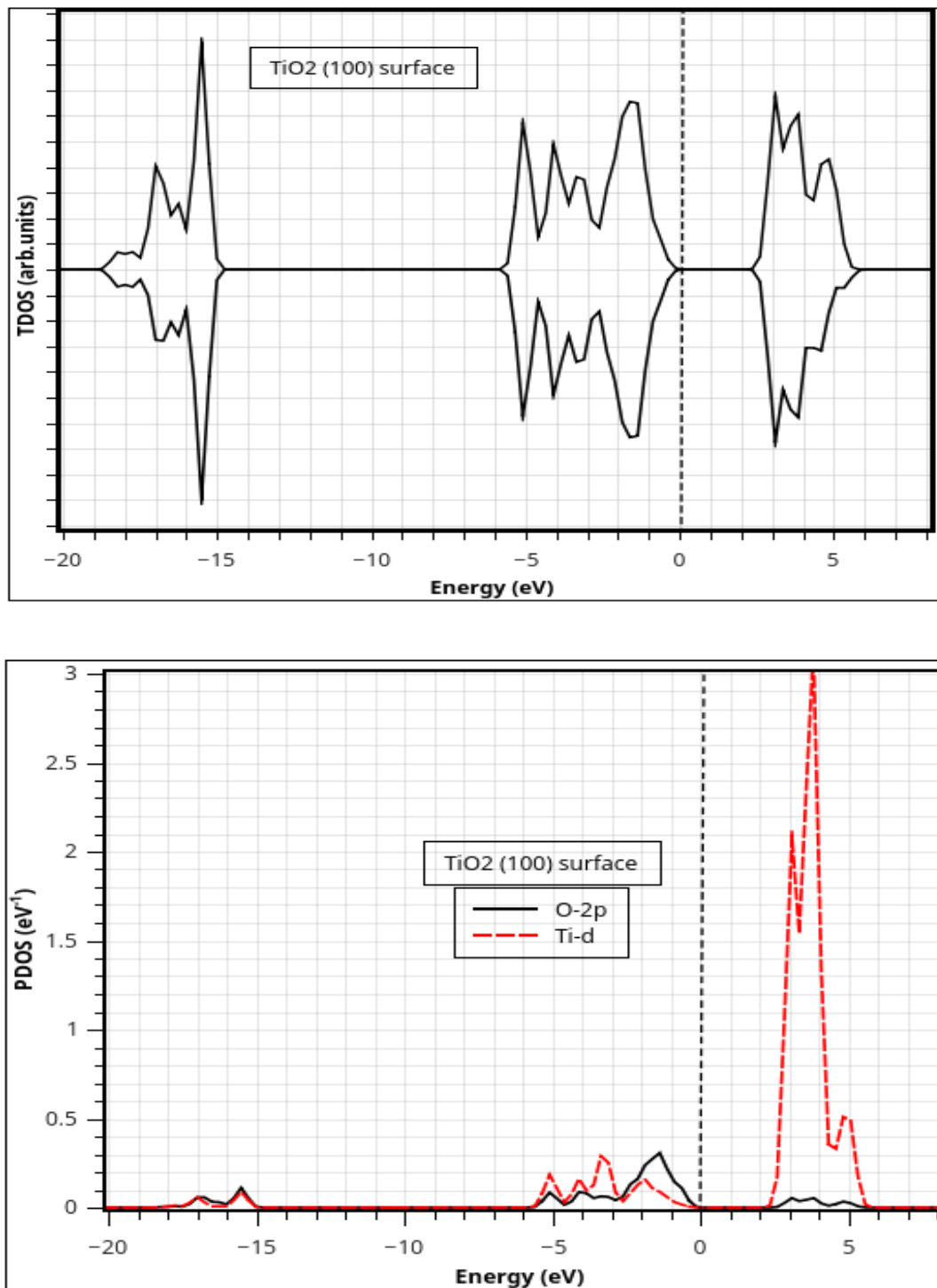


Figure III.11: TDOS et PDOS de la surface propre d'anatase TiO₂ (100).

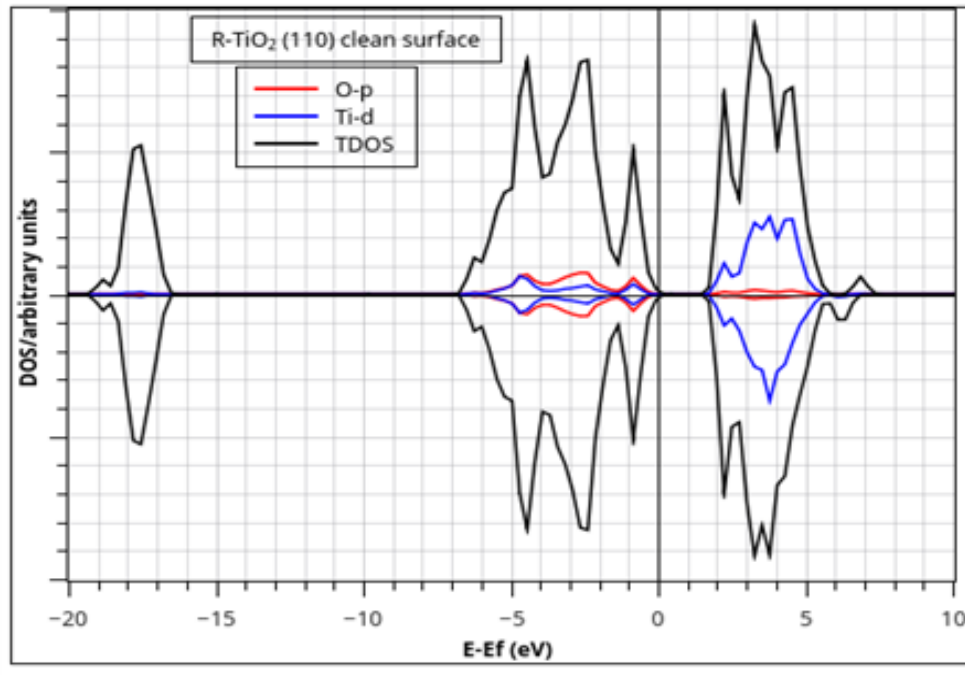


Figure III.12: TDOS et PDOS de la surface propre du TiO₂ rutile (110).

III.5. Optimisation et caractéristique de la molécule H₂S

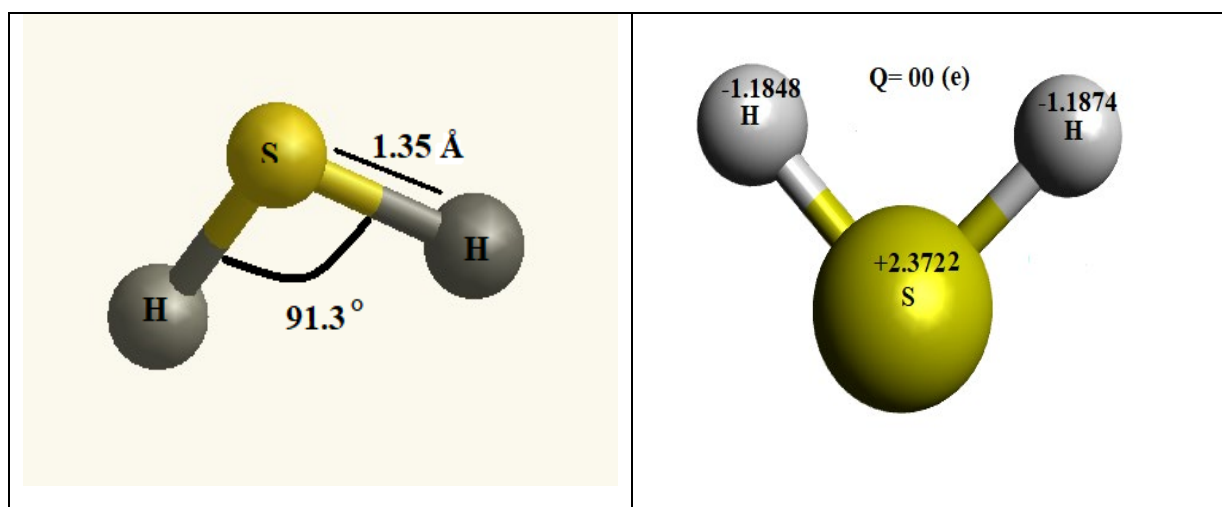
La particularité du H₂S provient de sa structure moléculaire, l'atome de soufre est lié à deux atomes d'hydrogène par des liaisons covalentes mettant en jeu un doublet d'électrons. L'angle H-S-H est voisin de 92.5° (tableau III.8). La molécule est électriquement neutre mais polarisée. En effet, la densité d'électronique est plus grande près du noyau de soufre que près des noyaux d'hydrogène. La molécule de H₂S est neutre, ses atomes constitutifs possèdent des charges partielles dont la somme s'annule dans la molécule entière.

Nous avons calculé avec la DFT sous le code VASP et l'approximation GGA+PBE quelques propriétés fondamentales de la molécule de H₂S isolée, puis nous l'avons comparé avec la littérature. La molécule a été optimisée dans un volume constant avec une énergie de courbure 500 eV et point-*k* 1x1x1 et dans une supercellule de même dimension que celle utilisée pour la surface d'anatase (11.75 x 9.828 x 18.913 (Å³)) et rutile (9.2259 × 13.2933 × 24.238 (Å³)) afin d'avoir les mêmes conditions de calcul. Une distance de 1.35 Å pour la liaison S-H de la molécule a été obtenue. L'angle H-S-H de la molécule est 91.34 °.

Nous avons rassemblé dans le tableau III.8, Les propriétés structurales de la molécule de H₂S isolée en comparaison avec celle présentée dans la littérature.

Tableau III.8 : Propriétés structurales de la molécule H₂S isolée.

	Nos résultats	Cal [26]	Cal [33]	Expérience
H1-S (Å)	1.35	1.346	1.35	1.328 [34]
H2-S	1.35			1.328 [34]
H-S-H (°)	91.34	91.7	92.1	92.2 [35]

Figure III.13 : La molécule H₂S optimisée avec la charge calculée.

L'étude des charges de Bader [chap. I.1] permet d'identifier les différents transferts électroniques qui ont lieu lors de la formation de liaisons chimiques. Nous nous intéressons à la variation de la charge nette ΔQ_X sur les atomes dans la molécule : Q_X^{mol} est le nombre d'électrons sur l'atome X dans la molécule et Q_X^{isol} le nombre d'électrons sur l'atome X à l'état isolée.

$$\Delta Q_X = Q_X^{mol} - Q_X^{isol} \quad (4)$$

Avec Q_X^{mol} est le nombre d'électrons sur l'atome X dans la molécule et Q_X^{isol} le nombre d'électrons sur l'atome X à l'état isolé. Les résultats sont représentés sur la figure III.13.

III.6. Conclusion

Le but de ces travaux de thèse est l'étude des interactions entre une surface dioxyde de titane TiO_2 et de la molécules H_2S . Il est cependant nécessaire dans un premier temps de s'intéresser aux systèmes isolés. Et ce, afin d'obtenir des données de référence (paramètres géométriques, densité d'états électroniques) auxquelles nous pouvons comparer les propriétés des systèmes TiO_2 -molécules H_2S en interaction.

Dans ce chapitre, les modèles des surface TiO_2 anatase (100) et rutile (110) pure, qui servira pour l'étude de l'adsorption du H_2S , ont été optimisés. Dans un premier temps, l'étude des cristaux d'anatase et rutile a été effectuée et a permis d'identifier les paramètres de calcul, en termes de maillage en points k et d'énergie de coupure, nécessaires pour obtenir des résultats convergents. Ainsi, les paramètres de ces structures cristallines ont pu être optimisés avec une bonne concordance aux données expérimentales.

L'effet du paramètre d'Hubbard U sur les propriétés structurelle et électroniques des cristaux d'anatase et rutile du TiO_2 a été étudié pour choisir la valeur de U qui pourrait reproduire les propriétés expérimentales. Une valeur de $U=9.0$ eV avec une énergie de coupure $E_{\text{cut}}=500$ eV et un maillage de $5 \times 5 \times 5$ pour le cristal et $5 \times 5 \times 1$ pour la surface ont été choisis.

L'étude s'est focalisée par la suite sur l'optimisation des surfaces de TiO_2 anatase (100) et rutile (110) avec la molécule H_2S . une super cellule (3×1) pour l'anatase et (3×2) pour le rutile avec un vide d'environ 13.5 \AA a été créé. L'énergie de surface, les propriétés structurales et électroniques et le travail de sortie ont été calculés avec une bonne corrélation aux données expérimentales et théoriques précédentes.

Références

- [1] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.*, vol. 136, pp. 864, 1964.
- [2] G. Kresse, D. Joubert, *Phys. Rev. B.*, vol.59, pp.1758-1775, 1999.
- [3] G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B.*, vol. 47, pp. 558-561, 1993.
- [4] G. Kresse, J. Furthmuller, *Comput. Mater. Sci.*, vol. 6, pp. 15-50, 1996.
- [5] J.P. Perdew, K. Burk, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, pp. 3865-3868, 1996.
- [6] V.I. Anisimov, F. Aryasetiawan, A. I. Lichtenstein, *J. Phys. Condens. Matter.*, vol. 9, pp.767-808, 1997.
- [7] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, *Phys. Rev. B.*, vol.13, pp.5188–5192, 1976.
- [8] J. Muscat, V.Swamy, N.M.Harrison, *Phys. Rev. B.*, vol.65, pp. 224112, 2002.
- [9] S. Di Mo, W. Y. Ching, *Phys. Rev. B.*, vol. 51, pp. 23–32, 1995.
- [10] L. Kavan, M. Gratzel, S. E. Gilbert, C.Klemenz, H.J. Scheel, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 118, pp. 6716-6723, 1996.
- [11] R. Wyckoff, 'Crystal structures', 2nd Edition, Wiley-Intersciences, New York, 1964.
- [12] A. Stashans and Y. Bravo, *Mod. Phys. Lett. B.*, vol. 27, pp.1350113, 2013.
- [13] J.K. Burdett, T. Hughbanks, GJ. Miller, J.W. Richardson, J.V. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 109, pp. 3639-3646, 1987.
- [14] F. Wang, S. Wei, Z. Zhang, G. R. Patzke, Y. Zhou, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, pp. 6706-6712, 2016.
- [15] H. Gao, X. Li, J. Lv, G. J. Liu. *Phys. Chem. C.*, vol. 117, pp. 16022-16027, 2013.
- [16] W. F. Huang, H. T. Chen, M. C. Lin., *J. Phys. Chem. C.*, vol. 113, pp. 20411-20420, 2009.
- [17] H. Liu, K. M. Liew, C. Pan, *RSC. Adv.*, vol. 4, 35928, 2014.
- [18] J. Muscat, V. Swamy, N. M. Harrison, *Phys. Rev. B.*, vol. 65, pp. 224112, 2002.
- [19] K. Momma, F. Izumi, *J. Appl. Cryst.*, vol.44, pp. 1272-1276, 2011.
- [20] Accelrys, Material studio of 8.0 version, Accelrys software Inc. san Diego. CA., 2014.
[https://www.3dsbiovia.com/products/collaborative-science/biovia-materials-studio/\(02/05/2015\)](https://www.3dsbiovia.com/products/collaborative-science/biovia-materials-studio/(02/05/2015))
- [21] N. Martisinovich, D. R. Jones, A. Troisi, *J. Phys. Chem. C.*, vol. 114, pp. 22659-22670, 2010.
- [22] M. Lazzeri, A. Vittadini, A. Selloni, *Phys. Rev. B.*, vol. 65, pp.155409, 2002.
- [23] G. Charlton, P.B. Howes, C.L. Nicklin, P. Steadman, J.S.G. Taylor, C.A. Muryn, S.P. Harte, J. Mercer, R. Mc Grath, D. Norman, T. S. Turner, G. Thornton, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 78, pp. 495-498, 1997.

- [24] F. De. Angelis, C.D. Valentin, S. Fantacci, A. Vittadini, A Selloni, *Chem. Rev.*, vol. 114, pp. 9708-9753, 2014.
- [25] A. Keijna, T. Pabisiak, S. W. Gao, *J. Phys. Condens. Matter.*, vol. 18, pp. 4207-4217, 2006.
- [26] C. Stampfl, M. Scheffler., ‘‘Theory of adsorption on metal substrates, in: Electronic Structures’’, in: K. Horn, M. Scheffler. Handbook of Surface Science, Elsevier, Amsterdam, vol. 2 edition, p. 286, 1999.
- [27] J. L. F. Da Silva, C. Stampfl, M. Scheffler, *Physical. Review. B.*, vol. 72, pp. 075424, 2005.
- [28] N. Bundaleski, A. G. Silva, U. Schröder, A. M. C. Moutinho, O. M. N. D. Teodoro, *J. Phys, Conf. Ser.*, vol. 257, pp. 012008, 2010.
- [29] E. German, R. Faccio, A. W. Mombro, *Applied Surface Science.*, vol. 428, pp. 118-123, 2018.
- [30] Y. Ying, F. Qing, W. Weihua, W. Yin, *J. semicond.*, vol. 34, pp. 073004, 2013.
- [31] Q. Feng, Y. X. Yue, W. H. Wang, H. Q. Zhu., *Chinese. Phys. B.*, vol. 23 pp. 043101, 2014.
- [32] A. Abbasi, J. J. Sardroodi, *Computational and theoretical chemistry.*, vol.1095, pp.15-28, 2016.
- [33] E J Albenze, A. Shamsi, *Surf. Sci.*, vol. 600, pp. 3202–16, 2006.
- [34] R. C. Shiell, X. K. Hu, Q. J. Hu, J.W. Hepburn, *J. Phys. Chem. A.*, vol. 104, pp. 4339–42, 2000.
- [35] W. B. V. Mokrishin, W. Tsang, M. Zachariah, V. Knyazev, Chemrate, version 1.5.2; National Institute of Standards and Technology: Gaithersburg, MD, 2006.

Chapitre IV :

**Adsorption et Dissociation de H₂S
sur les surfaces du TiO₂**

IV.1. Introduction

L'étude de l'adsorption des petites molécules sur les surfaces d'oxydes métalliques est d'une importance considérable pour la compréhension de la nature des interactions entre des matériaux inorganiques et des molécules. Le sulfure d'hydrogène (H₂S) a longtemps été considéré comme un gaz extrêmement dangereux et corrosif qui est libéré en grande quantité à la fois par la nature et par des facteurs humains, en particulier dans les raffineries de pétrole brut et l'exploitation du gaz naturel acide [1-3]. Par conséquent, il est fortement demandé d'explorer une stratégie verte et douce pour éliminer le H₂S. La technologie de photocatalyse s'est révélée être un moyen très prometteur pour la photo-décomposition du H₂S ($\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{HS} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2 + \text{S}$) [4-8], qui peut non seulement réduire les consommations d'énergie, mais également produire de l'énergie propre à base d'hydrogène [9-12]. Cependant, le mécanisme d'adsorption et de dissociation du H₂S sur la surface du photocatalyseur, qui est à la base de la séparation du H₂S, n'a pas encore été explicitement mis en lumière. Par conséquent, les questions connexes telles que le site réactif de surface, les intermédiaires de réaction et les voies de réaction possibles méritent des recherches approfondies.

Dans ce chapitre, nous avons étudié le phénomène d'adsorption et dissociatif du H₂S sur les surfaces du TiO₂ anatase (100) et rutile (110). Nous examinons les propriétés structurales, électroniques et énergétiques de l'adsorptions/dissociation du H₂S sur les différentes surfaces.

IV.2. Détails des calculs

Comme nous l'avons expliqué dans les chapitres précédents, cette étude théorique a été réalisée à l'aide de la fonctionnelle de la densité (DFT) et de l'approximation du gradient généralisé (GGA) de Perdew Burke-Ernzerhof (PBE) [13]. Pour résoudre l'équation de Kohn-Sham, nous avons utilisé le logiciel VASP [14,15], bien adapté aux matériaux à propriétés magnétiques. Dans le cas des systèmes corrélés (les oxydes métalliques par exemple), il a été montré que les limites de la DFT pure peuvent être dépassées par une approche de DFT + U, méthode dans laquelle la corrélation électronique est prise en compte par l'ajout à l'hamiltonien d'un site de répulsion de type Coulomb appelé terme de Hubbard. Cette approche de GGA + U (avec ici U = 9.0 eV) a été utilisée par Fang wang et al. [16] pour décrire les effets de la corrélation dans l'oxyde. Une énergie de coupure (cutoff) de 500 eV et une grille de point k de (5x5x1) ont été choisis en se rapportant au chapitre précédent sur l'étude des surfaces. Même si les études de type DFT sont utiles pour prédire les propriétés structurelles et électroniques des systèmes caractérisés par de fortes liaisons chimiques, la DFT pure ne tient pas compte des forces de dispersion. Dans ce travail, nous avons donc choisi d'utiliser la méthode proposée par Grimme

et al. [17] afin de prendre en compte ces forces de dispersion dans le cas du rutile. La polarisation de spin et la correction dipolaire ont été appliquées à tous les calculs. Le critère de convergence pour la boucle auto-cohérente électronique a été défini sur 10^{-4} ou 10^{-5} (eV).

IV.3. Modèles utilisés

Le modèle utilisé pour représenter la surface d'oxyde de Titanium TiO₂ a été présenté dans le chapitre III. Nous avons donc étudié l'adsorption de la molécules H₂S sur deux surfaces de TiO₂ : anatase (100) et rutile (110).

IV.3.1. Modèle 1 : surface du TiO₂ (100)

La surface du TiO₂ anatase (100) est caractérisée par la présence des sites formés par des ions d'oxygène doublement coordonnés 'O_{2c}', et des atomes de Titane cinq fois coordonnés 'Ti_{5c}' plus actif que triplement coordonnés 'O_{3c}' en raison de leur coordination non saturée, comme montré par les études théoriques précédentes [18].

Une surface de TiO₂ anatase (100) a été simulée sous forme du slab répété périodiquement, composées de 18 unités [TiO₂] et d'environ 13.5 (Å) de vide pour éviter toute interaction entre les couches adjacentes. Une supercellule (3x1) a été construite de dimensions 11.740 × 9.828 × 18.913 (Å³) contenant 18 atomes de titane et 36 atomes d'oxygène (Ti₁₈O₃₆). Au cours de l'optimisation géométrique, les deux couches inférieures ont été fixées, tandis que les autres atomes ont pu se détendre librement.

IV.3.2. Modèle2 : surface du TiO₂ (110)

La surface du TiO₂ rutile (110) est caractérisée par la présence des sites formés par des ions d'oxygène doublement coordonnés 'O_{2c}', et des atomes de Titane cinq fois coordonnés 'Ti_{5c}' plus actif que triplement coordonnés 'O_{3c}' et O_{6c} en raison de leur coordination non saturée, comme l'ont montré les études théoriques précédentes [19].

La surface du TiO₂ (110) rutile a été simulée en utilisant une méthode du slab périodique avec une épaisseur de trois couches O-Ti-O et environ 13.5 (Å) région de vide pour éviter toute interaction artificielle entre slab-slab. Une supercellule (3 × 2) de dimension 9.2259 × 13.2933 × 24.238 (Å³) contenant 36 atomes de titane et 72 atomes d'oxygène (Ti₃₆O₇₂). Au cours de l'optimisation géométrique, les deux couches inférieures ont été fixées, tandis que les autres atomes ont pu se détendre librement.

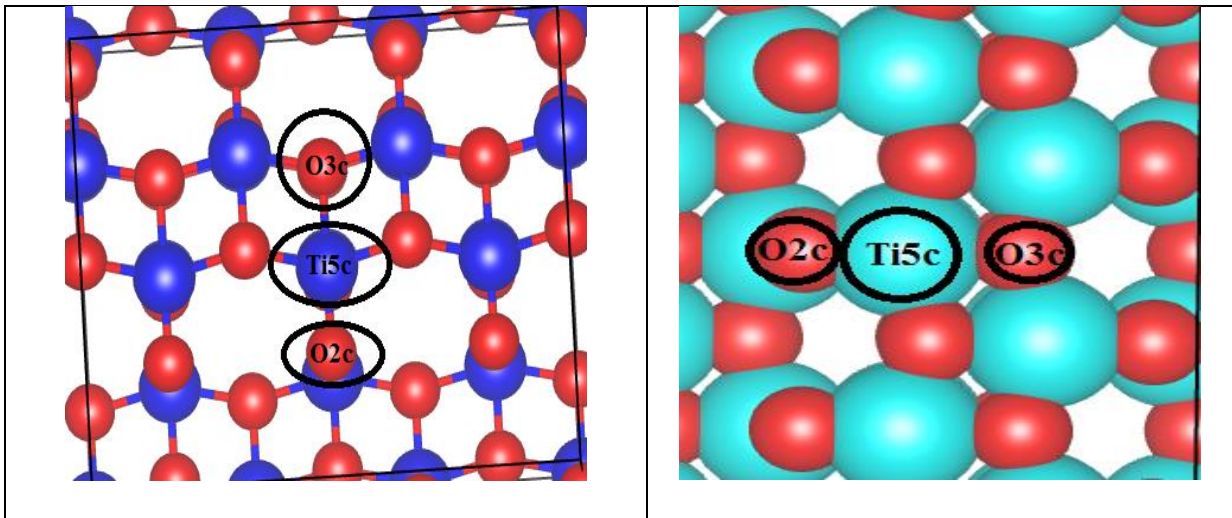


Figure IV.1 : Site d'adsorption possible sur la surface d'anatase (100).

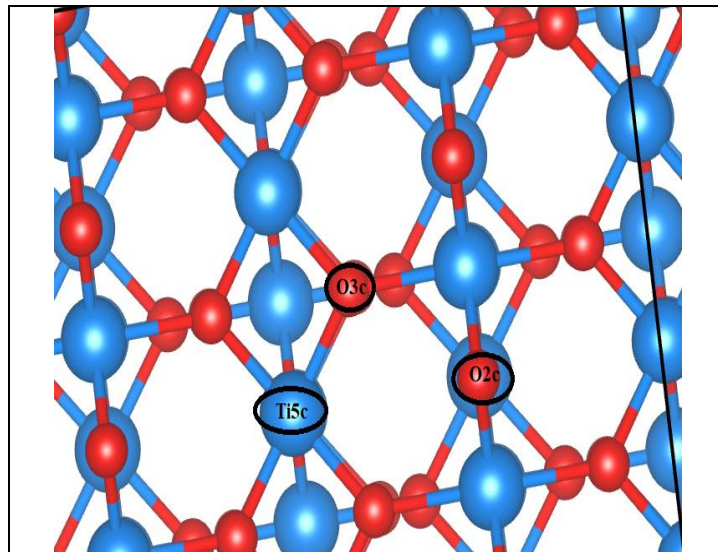


Figure IV.2 : Site d'adsorption possible sur la surface de rutile (110).

L'étude de l'adsorption d'une molécule, ou d'un ensemble de molécules, repose sur la détermination préalable de l'énergie potentielle d'interaction du système adsorbat-surface. Cette énergie s'écrit généralement comme la somme de trois contributions :

$$E_{ads} = E_{mol+surf} - E_{surf} - E_{mol} \quad (1)$$

- L'énergie totale d'interaction entre la molécule et la surface à l'équilibre, notée E_{tot} (mol+surf).
- L'énergie totale interne du substrat, après relaxation éventuelle, sans la présence de la molécule, notée E_{tot} (surf).
- L'énergie totale de la molécule relaxée sans la surface, notée E_{tot} (mol).

À partir de l'équation 1, nous avons pu déterminer l'énergie d'adsorption d'une molécule H₂S sur la surface (100) du TiO₂ anatase et (110) du TiO₂ rutile.

IV. 4. Résultats et Discussions

IV.4.1. Etude de l'adsorption de H₂S sur la surface (100) TiO₂ anatase

Afin de chercher à évaluer le site d'adsorption le plus stable. Plusieurs configurations ont été proposées ou nous avons positionné la molécule de H₂S sur les sites : O_{3c}, O_{2c}, Ti_{5c} et (Ti_{5c})₂ décrits dans la figure VI.1-2. Pour le site Ti_{5c} deux orientations ont été examinées avec liaison de Ti_{5c}-S de longueurs différentes. La molécule H₂S peut interagir avec la surface de TiO₂ de différentes manières en utilisant ses atomes de H et S. La figure IV.3 montre les différentes configurations optimisées notées MA1, MA2, DA1 et DA2 ou MA et DA désigné adsorption moléculaire et Adsorption Dissociative.

IV.4.1.1. Energie d'adsorption et propriétés structurales

Nous avons calculé les énergies d'adsorption ainsi que les distances d'équilibre de la molécule sur la surface pour chaque orientation. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau IV-1.

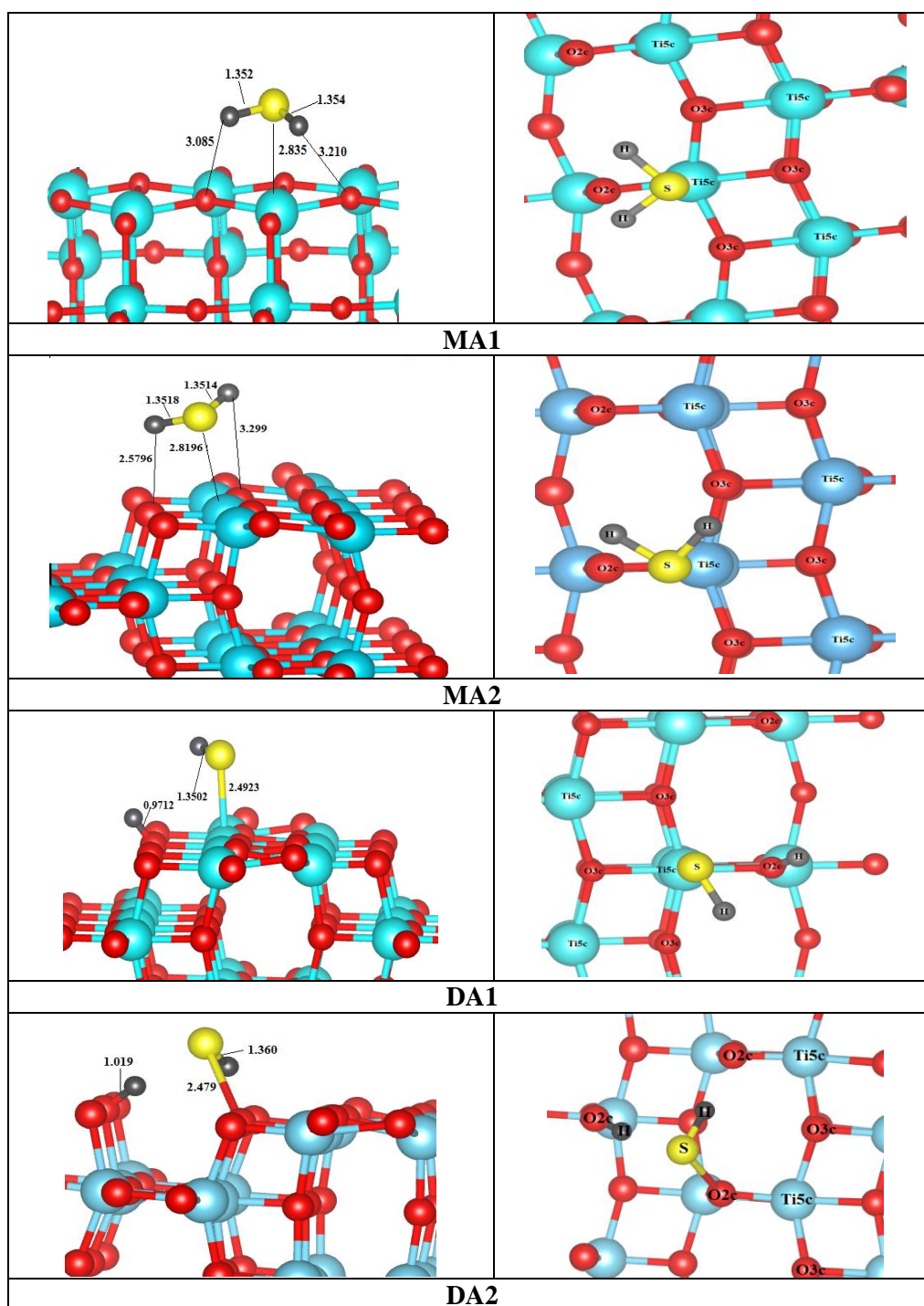


Figure IV.3: Vue du dessus et du côté des géométries optimisées pour les différentes configurations (MA1, MA2, DA1 et DA2) du H₂S adsorbé sur le (3x1) TiO₂ (100). Les longueurs de liaison sont données en angströms (Å).

Tableau IV.1: Paramètres géométriques calculés et énergies d'adsorption pour les différentes configurations initiales et finales (DA1, DA2, MA1 et MA2) de l'adsorption du H₂S sur la surface du TiO₂ (100). (d: longueur de la liaison, h: hauteur de l'adsorption, $\Delta d / \Delta h$: la variation de d / h).

Configuration / distances		Distance initiale (Å)	Distance Finale (Å)	$\Delta d / \Delta h$ (Å)	ΔE_{ad} (eV)
H ₂ S-O _{3c} (DA1)	d _{H1-S}	1.3500	2.9210	1.4820	-1.14
	d _{S-H2}	1.3500	1.3502	0.0002	
	h _{S-O3c}	1.7585	3.0630	1.3040	
	d _{S-Ti5c}	2.8850	2.4923	-0.3930	
	d _{H1-O2c}	/	0.9712	/	
H ₂ S-Ti _{5c} (MA1)	d _{H1-S}	1.3500	1.3519	0.0019	-0.31
	d _{S-H2}	1.3500	1.3539	0.0039	
	h _{S-Ti5c}	2.3016	2.8346	0.5330	
H ₂ S-Ti _{5c} (MA2)	d _{H1-S}	1.3500	1.3514	0.0014	-0.28
	d _{S-H2}	1.3500	1.3518	0.0018	
	h _{S-Ti5c}	2.2428	2.8196	0.5770	
H ₂ S-O _{2c} (DA2)	d _{H1-S}	1.3500	1.3600	0.0100	-5.66
	d _{S-H2}	1.3500	2.0450	0.6950	
	h _{S-Ti5c}	2.5374	3.7230	1.1860	
	d _{S-O2c}	1.7594	2.4790	0.7200	
	d _{H2-O2c}	/	1.0190	/	

Après optimisation, nous avons observé l'existence des deux modes d'adsorption : adsorption moléculaire (MA1 et MA2) et dissociative (DA1 et DA2).

- **Adsorption dissociative**, Pour les deux configurations, DA1 et DA2, le sulfure d'hydrogène H₂S est initialement adsorbé sur les oxygènes d'O_{3c} et O_{2c}, avec une distance de $d_{(S-O3c)} = 1.7585 \text{ \AA}$ et $d_{(S-O2c)} = 1.7594 \text{ \AA}$. Après optimisation, l'énergie d'adsorption calculée est de -1.14 (eV) et -5.66 (eV) pour DA1 et DA2, respectivement.

Dans la configuration, DA1, le sulfure d'hydrogène, H₂S, est dissocié en H et HS ce dernier est adsorbé en Ti_{5c} avec une longueur de liaison $d_{S-Ti5c} = 2.4923 \text{ (Å)}$, c'est la plus courte distance entre toutes les configurations. La longueur de la liaison d_{H-S} relaxée est de 1.3502 (Å) ,

soit 0.0002 (Å) plus grand que celle de la molécule isolée H₂S, en raison de la formation de la liaison entre le soufre et le titane S-Ti. L'atome d'hydrogène H dissocié de H₂S est adsorbé sur un atome d'oxygène proche avec une longueur de liaison H-O égale à 0.9712 (Å).

Pour la configuration DA2 la plus stable avec une énergie d'adsorption de -5.66 (eV), le sulfure d'hydrogène H₂S est également dissocié en HS et H. HS est adsorbé sur un atome d'O_{2c} avec une longueur de liaison $d_{S-O_{2c}} = 2.479$ (Å), tandis que la longueur $d_{S-Ti_{5c}} = 3.723$ (Å). L'atome d'hydrogène H dissocié de H₂S est également adsorbé sur un atome d'O_{2c} du côté opposé dans le plan avec la longueur de liaison $d_{H-O} = 1.0193$ (Å). La longueur de liaison d_{H-S} de HS est de 1.360 (Å), soit 0.01 (Å) plus grand que la longueur de la liaison H-S dans la molécule isolée. Pour cette configuration, l'O_{2c} est plus favorable sur le plan énergétique que le site Ti_{5c}.

- **Adsorption moléculaire** : Pour les deux configurations MA1 et MA2. Le sulfure d'hydrogène H₂S est adsorbé initialement sur Ti_{5c}, les longueurs initiales des liaisons $d_{S-Ti_{5c}}$ est de 2.3016 et 2.2427 (Å) deviennent 2.835 et 2.820 (Å) pour MA1 et MA2, respectivement. Comme indiqué dans le tableau VI.1, les longueurs de liaison H-S dans H₂S conservent la longueur d'une molécule isolée avant l'adsorption.

Ce mode d'adsorption provoque une légère perturbation à la surface, entraînant des énergies d'adsorption relativement faibles, de -0.31 (eV) et de -0.28 (eV) pour MA1 et MA2, respectivement. Il est clair que l'interaction entre une molécule H₂S et le site Ti_{5c} est faible d'après les valeurs d'énergies d'adsorption. En outre, la moindre distance entre S de H₂S et la surface peut être attribuée à une adsorption plus forte.

- **Discussion** : le mécanisme d'adsorption de la molécule H₂S sont encore discutés par la plupart des auteurs. Il y a principalement deux interprétations :
 - L'adsorption moléculaire ou la molécule de H₂S liée à la surface ne subit aucune transformation et vient se fixer sur un atome de titane.
 - L'adsorption dissociative ou la molécule de H₂S se dissocie en deux entités pour aboutir à la création d'un groupement hydroxyle (appelé OH pontant).
 - Les énergies d'adsorption calculés pour les configurations MA1 et MA2 sont comparables aux résultats théoriques obtenus par DFT [20-21] : -0.32 eV pour H₂S au site Ti_{5c} anatase (101) [20], et -0.17 eV pour le site O_{3c} anatase (001) [21].
 - Les énergies d'adsorption de DA1 et DA2 correspondant à l'adsorption dissociative semblent être assez élevées. Il est important de noter que les atomes de O_{2c} les moins coordonnés sont liés avec les atomes d'hydrogène dissocié dans DA1 et DA2, ainsi

que par l'atome de Soufre (S) du HS dans DA2, ce qui devrait contribuer grandement aux énergies d'adsorption élevées.

- Dans la configuration DA2 la plus stable, deux atomes d'O_{2c} (énergétiquement plus favorables) sont stabilisés par la formation de la liaison avec SH et H contrairement à un seul atome d'O_{2c} lié avec H dans DA1, ce qui conduit à une énergie d'adsorption beaucoup plus élevée que celle du DA1.
- L'énergie d'adsorption varie considérablement avec le site d'adsorption, l'orientation de la molécule et de la distance surface-molécule [21, 22]. Nos résultats obtenus par DFT+U sont semblables aux résultats précédents obtenus par DFT de l'adsorption/dissociation de H₂S sur les surfaces de TiO₂ (110) rutil parfaites ou défectueuses [16], les énergies d'adsorption sont rapportées comme -2.16 eV et -2.48 eV. L'adsorption / dissociation de H₂S sur une nanoparticule de TiO₂ anatase parfait et dopée avec l'atome d'azote N selon le premier principe de calcul montre que l'énergie d'adsorption varie avec la variation du site d'adsorption O_{2c} et Ti_{5c} et l'orientation de la molécule (-3.89eV, -4.18 eV) [23]. L'adsorption /dissociative de H₂S sur TiO₂ a une énergie de dissociation élevée de H₂S à HS + H et HS est adsorbé sur Ti_{5c} comme discuté dans les réfs [24,25].

IV.4.1.2. Propriétés électroniques

La densité d'état électronique comptabilise le nombre d'états électroniques ayant une énergie donnée. Les densités d'états partielles sont obtenues en projetant la densité électronique sur des harmoniques sphériques de type *s*, *p*, *d*. Ces densités nous permettent de connaître la nature des liaisons chimiques entre les atomes d'un cristal ou d'une molécule.

Pour obtenir une compréhension plus approfondie sur les propriétés d'adsorption du H₂S sur la surface de TiO₂ anatase (100), nous avons calculé les densités d'états électroniques totales (TDOS) pour la surface propre du TiO₂ (100) (Figure III.5) et les quatre configurations d'adsorption, DA1, MA1, MA2 et DA2. Afin d'étudier les propriétés des liaisons entre un adsorbat et la surface, nous nous intéresserons aux densités d'états partielles (PDOS) des atomes de soufre de la molécule H₂S, ainsi qu'aux atomes de Ti et de O interagissant avec l'adsorbat en utilisant l'approximation GGA+U (U=9.0 eV). Les figures IV.4-5 présentent les valeurs de DOS (TDOS) et de PDOS totales des quatre configurations d'adsorption. Le niveau de Fermi est pris comme étant l'origine des énergies.

Les figures IV.4-5, montrent les densités d'états de la configuration d'adsorption (DA1, MA1, MA2 et DA2) et la densité d'états partielle (PDOS) des atomes Ti-3d et O-2p de la surface

de TiO₂ et S-2p de la molécule H₂S. La PDOS montre que la partie supérieure de la bande de valence (BV) est constituée principalement des états O-2p, S-2p et Ti-3d. La partie inférieure de la bande de conduction (BC) est dominée par des états Ti-3d avec une faible participation des états O-2p. Ces caractéristiques indiquent l'hybridation entre les orbitales S-2p, Ti-3d et O-2p en raison de la formation de liaisons S-Ti et S-O dans ses configurations adsorbées, associées au transfert de charge.

De plus, en comparant la densité d'états avant et après l'adsorption, les valeurs de DOS dans la bande de conduction sont supérieures à celles de la surface propre. Cela signifie que la densité des porteurs de charge dans la bande de conduction augmente après l'adsorption. Nous pouvons voir que l'augmentation de la densité des pics d'état autour du niveau de Fermi après l'adsorption de H₂S est principalement due au couplage et à l'hybridation des orbitales Ti-3d, O-2p et S-2p et au transfert de charge entre la surface de TiO₂ les atomes et la molécule H₂S.

En raison de l'intervention d'électrons S-2p et de l'influence du couplage et de l'hybridation des orbitales S-2p, Ti-3d et O-2p, la bande de conduction du système d'adsorption s'élargit et passe à une énergie inférieure et les états de surface sont aussi légèrement influencés. La partie supérieure de la bande de valence (densité d'état supérieure de la bande de valence) tend à se déplacer vers la région d'énergie supérieure proche du niveau de Fermi, ce qui pourrait être important pour la conductivité des surfaces d'adsorption. Une réduction de la bande interdite de 1.0, 1.1, 1.3, 0.25 eV pour le DA1, MA1, MA2 et DA2, respectivement, comme indiqué dans le Tableau IV.2.

Tableau IV. 2 : Bande interdite, transfert de charge (Q), travail de sortie (ϕ), variation de la bande interdite et travail de sortie (ΔE_g , $\Delta\phi$) lors de l'adsorption de H₂S sur la surface de TiO₂ anatase

	TiO ₂ (100) surface	DA1	MA1	MA2	DA2
E_g (eV)	2.70	1.7	1.6	1.40	2.45
Q (e)	/	-0.43	-0.08	-0.07	-0.95
ΔE_g (eV)	/	1	1.1	1.3	0.25
ϕ (eV)	6.39	4.50	5.66	5.75	6.36
$\Delta\phi$ (eV)	/	1.89	0.73	0.64	0.03

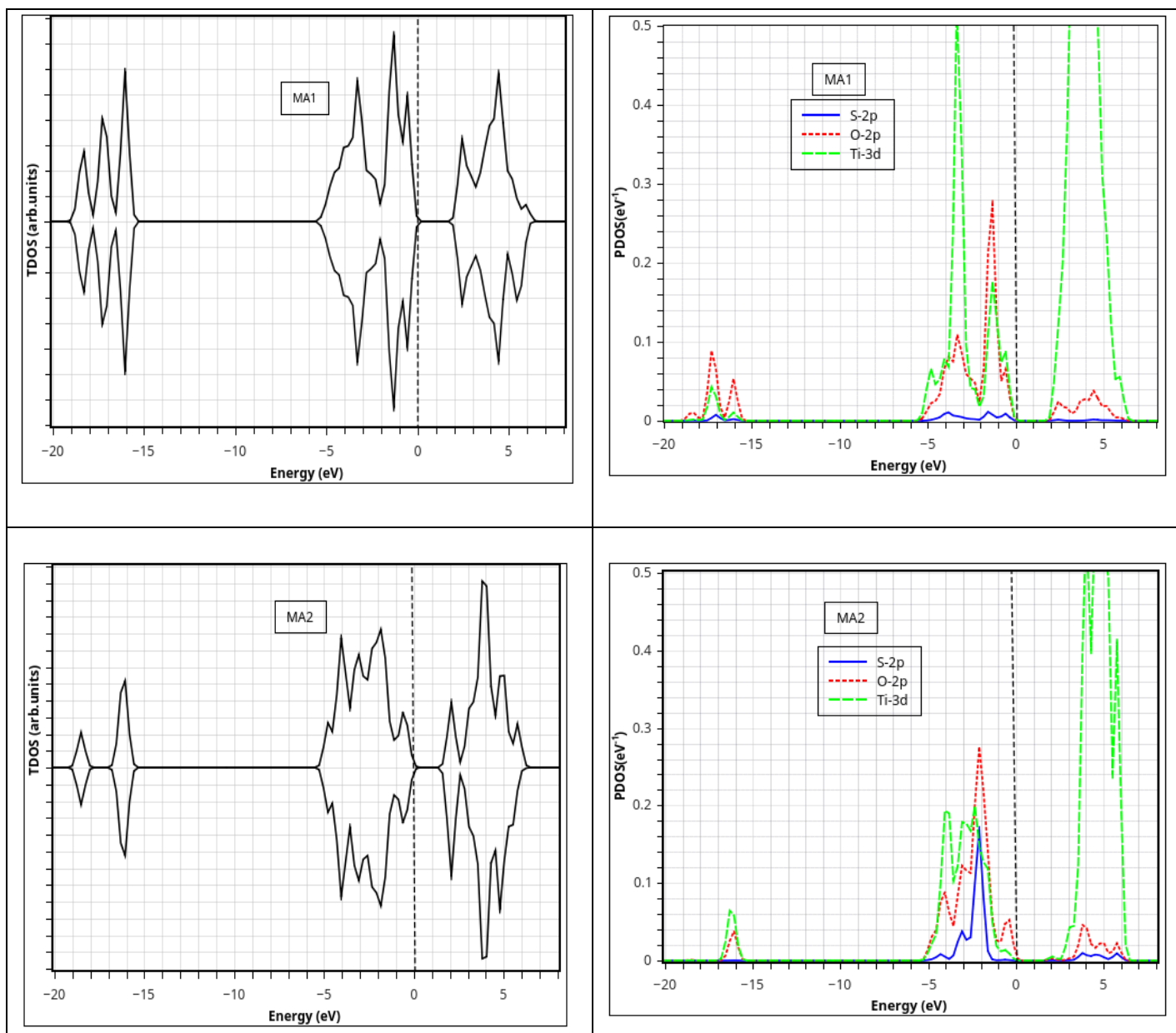


Figure IV.4 : Densités d'états totales et partielles obtenues pour les configurations d'adsorption moléculaire MA1 et MA2.

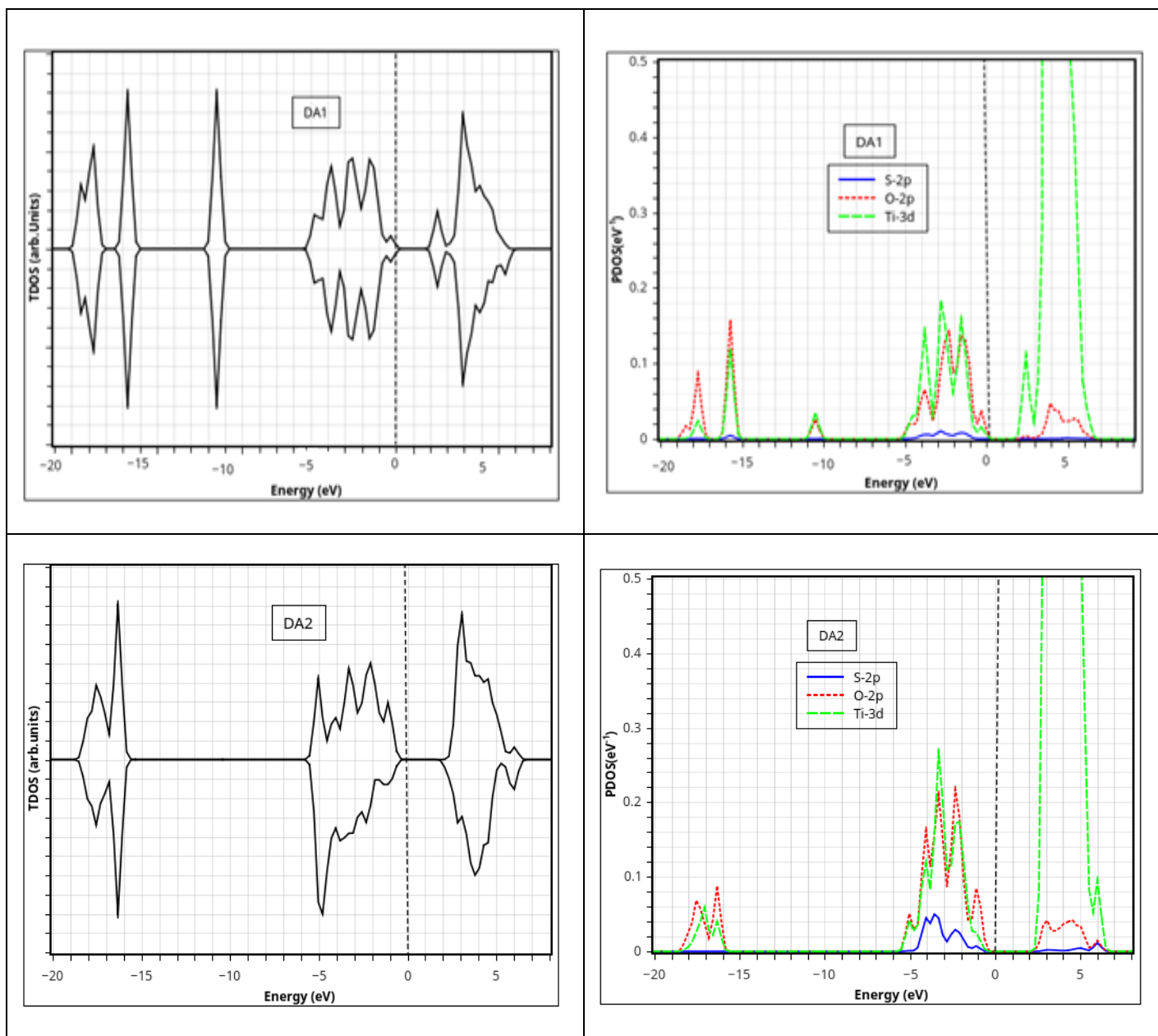


Figure IV.5 : Densités d'états totales et partielles obtenues pour les configurations d'adsorption dissociative DA1 et DA2.

➤ **Densité de charge :**

La densité de charge électronique qui est présentée généralement dans un plan ou selon une direction, nous informe sur le transfert de charge et par conséquent sur la nature ionique ou covalente de la liaison.

Ainsi, pour visualiser la nature et le caractère des liaisons de la surface du TiO₂ anatase et les configurations d'adsorptions les plus stables, DA1 et DA2. Nous avons calculé la densité de charge de valence sous forme d'un contour iso-énergétique situé dans le plan (100) comme illustré dans la figure IV.6.

- Pour la surface TiO₂ (100) pure, La figure IV.6 illustrant la densité de charge indique clairement le fort caractère covalent de la liaison entre Ti et O dans TiO₂ accompagné par un maximum de densité de charge entre les atomes Ti et O. Du fait que l'électronégativité de O (3.44) est supérieure à l'électronégativité de Ti (1.54), les atomes d'oxygène O reçoivent une partie de la charge (-1.34e, qui est obtenue à partir de la méthode d'analyse du charge Bader), et l'atome de Ti perd une partie de la charge (+2.45 e). Les atomes O_{3c} sont plus chargés que ceux de O_{2c} dans la direction (110).
- Pour la configuration DA1, en raison des différentes interactions atomiques, la longueur de liaison S–Ti affecte les longueurs de liaison avec les atomes voisins par le fait que les liaisons Ti–O adjacentes ne sont plus symétriques car les longueurs de liaison sont étirées ou allongées de manière aléatoire d'environ $\pm 0.04 \text{ \AA}$ / 0.05 \AA . La longueur de liaison S-Ti est supérieure à 2.4 \AA , les liaisons chimiques indiquent le caractère ionique.
- Pour la configuration DA2, en raison des différentes interactions atomiques, les longueurs de liaison de S–O et S–Ti deviennent supérieures à 2.40 (\AA) , et la liaison chimique dans ces directions montre principalement la caractéristique des liaisons ioniques. De plus, les liaisons Ti–O adjacentes ne sont plus symétriques car leurs longueurs sont étirées ou allongées d'environ $\pm 0.03 / \pm 0.07 \text{ (\AA)}$. En raison de la différence d'électronégativité entre les espèces chimiques H et HS et la surface, l'adsorbat est chargé comme expliqué ci-dessous.

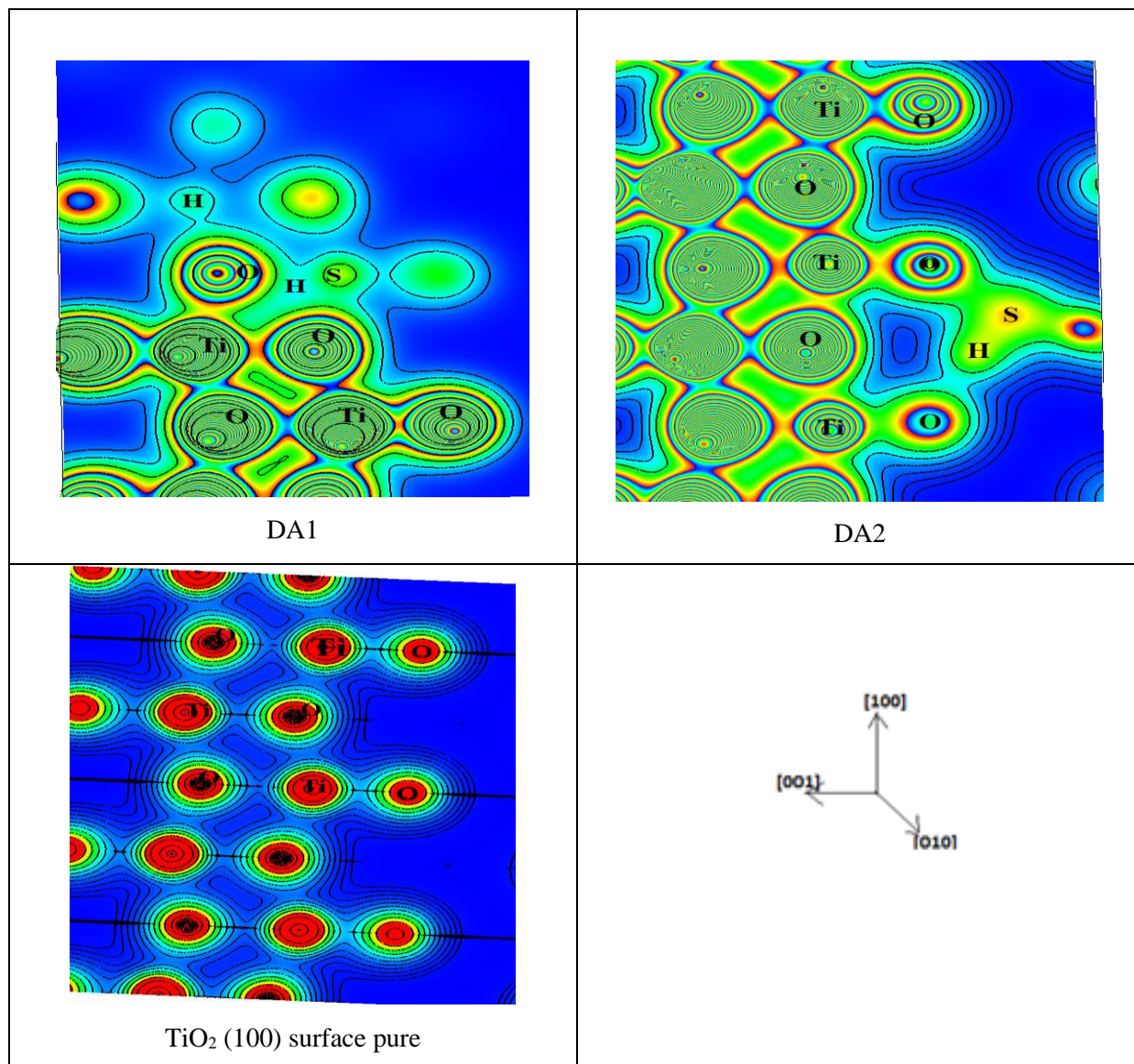


Figure IV.6: Vue de haut du cartographe de la densité électronique de la surface de TiO₂ (100) propre et des configurations adsorbées les plus stables autour de l'atome de S de H₂S dissocié.

III.4.1.3. Analyse de la charge transférée (Bader charge)

Nous avons effectué le calcul des charges avec la méthode Bader (voir chapitre I) sous VASP code avec l'approximation GGA+PBE+U. nous avons évalué la distribution des charges d'une molécule H₂S isolée, la TiO₂ (100) surface et la molécule H₂S sur la surface TiO₂(100) pour les différentes configurations mentionnées précédemment (MA1, MA2, DA1 et DA2).

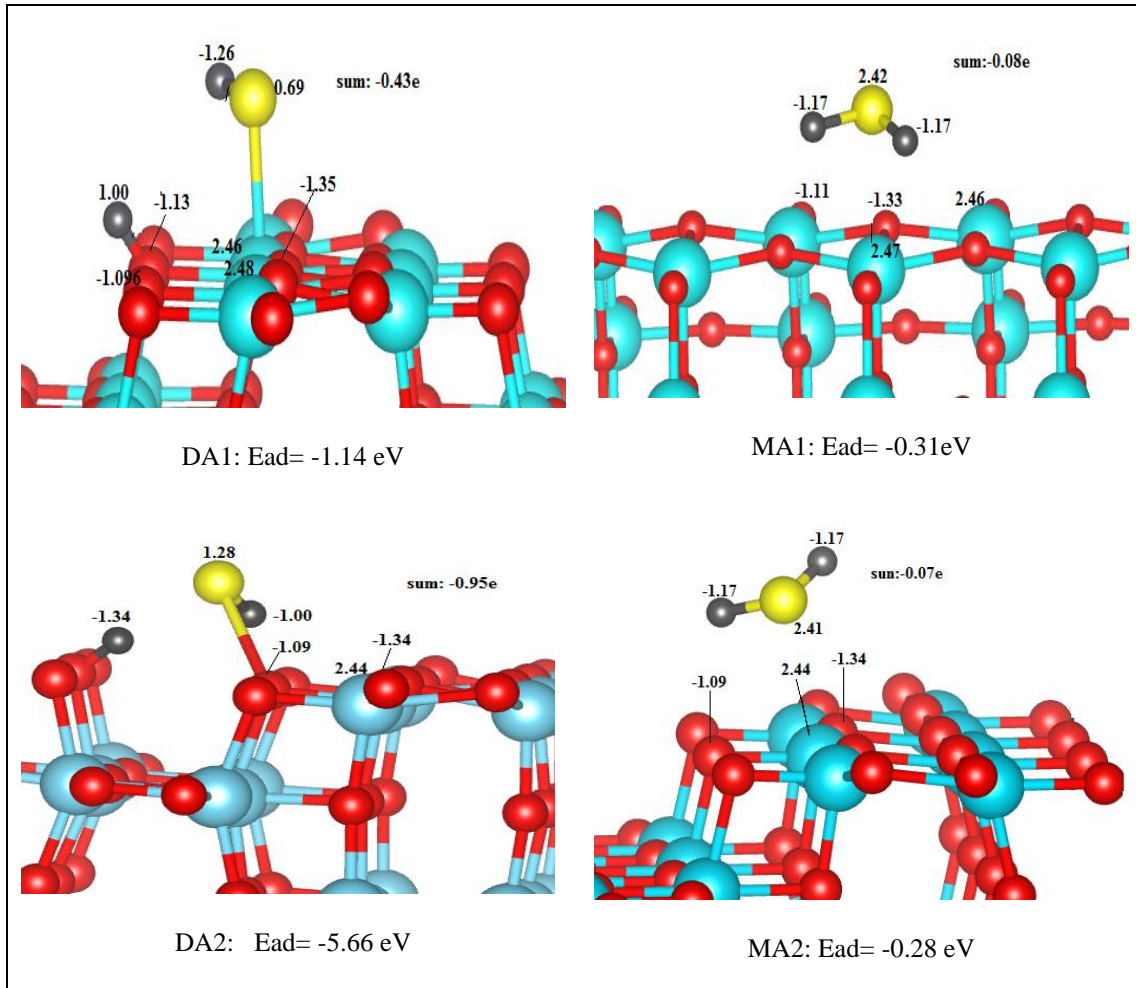


Figure IV.7 : Distribution de charge du TiO₂ (100)-H₂S. En jaune est représenté l'atome S, en gris les hydrogènes, en rouge l'oxygènes et en bleu le Ti.

Le tableau IV.3 montre la charge de la molécule H₂S isolée et la surface TiO₂ (100) pure avant et après l'adsorption. La valeur négative de Q représente la charge transférée entre la surface et la molécule.

Tableau IV.3 : Variation de la charge du TiO₂ et H₂S avant et après adsorption (MA1, MA2, DA1, DA2).

	Q Avant (e)	MA1	MA2	DA1	DA2
Ti _{5c}	+2.4517	+2.4791	+2.4555	+2.4577	+2.4575
	+2.4745	+2.4661	+2.4663	+2.4818	+2.5.96
O _{3c}	-1.3479	-1.3522	-1.3535	-1.3501	-1.3413
	-1.343	-1.3111	-1.3333	-1.3119	-1.3265
O _{2c}	-1.1192	-1.1101	-1.1123	-1.1343	-1.1133
	-1.0896	-1.0432	-1.0964	-1.0986	-1.0907
S	+2.3722	+2.8378	+2.4189	-1.6758	-1.2854
H1	-1.1874	-0.3333	-1.1727	+2.1874	+1.3362
H2	-1.1848	-0.9623	-1.1724	-0.0756	-1
ΔQ(H ₂ S)	00	-0.08	-0.0738	-0.436	-0.9492

Nous observons une petite charge transférée de la surface vers la molécule dans le cas de l'adsorption moléculaire est 0.08e et 0.07e pour les configurations MA1 et MA2 respectivement, avec une différence négligeable. Les configurations DA1 et DA2 correspondent à l'adsorption dissociative, la charge transférée aux espèces HS et H est de l'ordre de 0.43e et 0.95e respectivement. La magnitude de la charge transférée semble être corrélée à l'énergie d'adsorption.

Nous remarquons que les charges obtenues avec cette méthode sont en bon accord et sont comparables avec les charges effectives obtenues par Huang et al. [20] où la charge transférée dans le système H₂S-TiO₂ (101) est 0.08 e. Dans le travail de Abbasi et al.[23], le transfert de charge est de -0.299 e/-0.334 e pour le système nanoparticule TiO₂/H₂S.

IV.4.1.4. Travail de sortie

Pour plus d'informations sur les propriétés de surface, le travail de sortie (ϕ) a également été calculé. Par définition, le travail de sortie (ϕ) consiste à faire la différence entre le potentiel au milieu du niveau du vide et l'énergie de Fermi. Le travail de sortie est une propriété fondamentale de la surface solide, ce qui nous donne plus d'informations sur les propriétés électroniques. Les

propriétés de surface du TiO₂ (100) sont très sensibles aux modifications du travail de sortie, du transfert de charge et des sites d'adsorption.

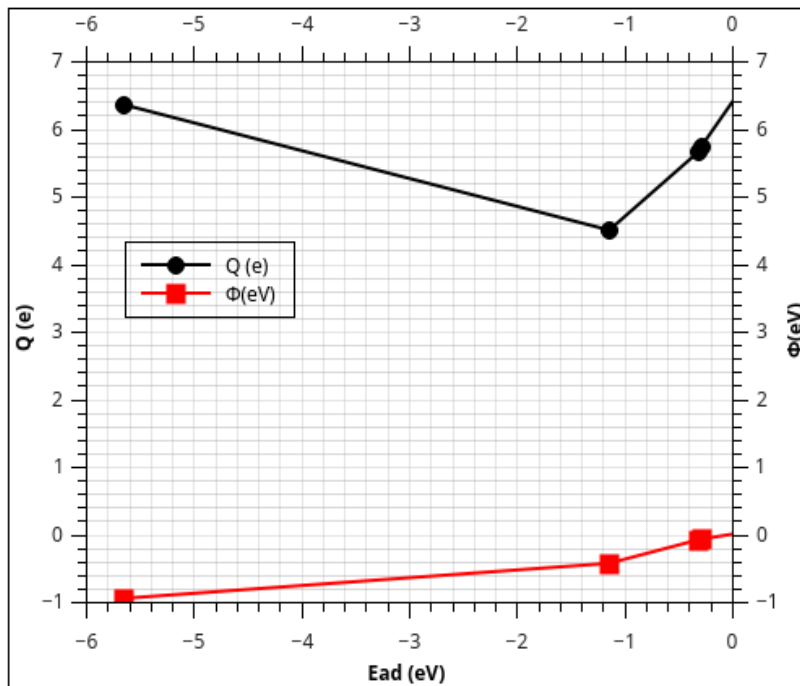


Figure IV.8: Travail de sortie (Φ) et charge transférée (Q) en fonction de l'énergie d'adsorption (E_{ad}) du système H₂S/TiO₂ anatase (100).

Dans le tableau IV.2, les valeurs du travail de sortie (ϕ) calculées par DFT + U sont données pour une surface parfaite de TiO₂ (100) et les différentes configurations DA1, DA2, MA1 et MA2. A titre de comparaison, le travail de sortie ϕ obtenu pour une surface parfaite de TiO₂ (100) calculée ici est de 6.36 eV, ce qui est en bon accord avec les valeurs calculées de 6.57 eV (avec U = 8.00 eV) et de 6.86 eV (sans U) présentées dans le travail de German et al. [26].

L'adsorption de la molécule H₂S sur la surface de TiO₂ (100) affectera (réduira) le travail de sortie de la surface. Cela peut être lié au transfert de charge à l'interface surface / molécule et dépend du site d'adsorption. On peut le trouver dans l'ordre TiO₂ (100) > DA2 > MA2 > MA1 > DA1. En outre, la modification du travail de sortie est également liée à des facteurs tels que la structure de la surface (nature d'atome du surface) et la différence d'électronégativité entre l'atome S dans H₂S et les atomes de Ti et O de la surface de TiO₂ entraînent la formation de dipôles surfacique. Ce qui peut réduire le travail de sortie. Sur la figure IV.8, nous avons représenté le travail de sortie et le transfert de charge en fonction de l'énergie d'adsorption.

IV.4.1.5. Barrière d'énergie d'activation du S-H par rapport au TiO₂ (NEB)

Lors du calcul d'un mécanisme de réaction, il est important de comprendre comment ce mécanisme évolue et les barrières d'énergie d'activation qui se présentent. Pour estimer la barrière d'énergie d'activation pour ce mécanisme, l'énergie de l'état de transition est requise. Malheureusement pour la majorité des processus, la structure de l'état de transition n'est pas connue et son énergie ne peut donc pas être calculée.

Une méthode pour tenter de trouver la structure de l'état de transition et le chemin de l'énergie minimale pour la réaction est la méthode de la bande élastique (Nudged elastic band (NEB)) [27]. La méthode NEB fonctionne en prenant le point de départ et le point final d'un mécanisme de réaction (les deux minima) et en interpolant entre eux en générant un nombre d'images. (Figure IV.9)

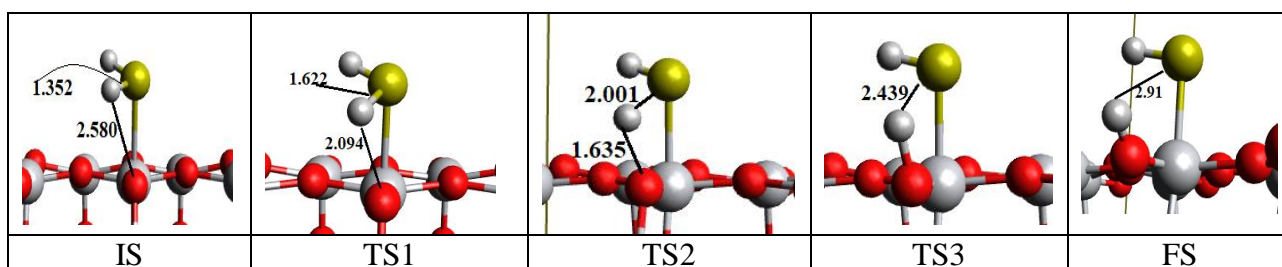


Figure IV.9. Exemple d'images interpolées entre les points de départ et d'arrivée

Les images sont reliées les unes aux autres par un ressort (spring), de sorte que, lorsque les structures sont optimisées, elles ne tombent ni dans le minimum du point départ ou de la fin. Cette relaxation le long des images est ensuite répétée jusqu'à atteindre un minimum, c'est à ce stade que le chemin de l'énergie minimale est alors trouvé. Le tableau IV.4 résume les énergies des états de transition et les distances pertinentes pour activation de S-H et H-O sur la surface TiO₂ (100).

Chacune des étapes du calcul de la méthode NEB est appelée image et chaque image aura une énergie calculée. En utilisant ses énergies, le chemin de la réaction peut être montré. Afin d'étudier l'état d'avancement de la réaction, l'étude de la variation des coordonnées de la réaction (Ti-S, S-H et H-O) est nécessaire. Le but est de comprendre le mécanisme de dissociation du H₂S sur la surface du TiO₂ anatase (100). La barrière d'énergie calculée lors de la première dissociation (H₂S → HS + H) est de l'ordre de 0.24 eV.

Tableau IV.4. Énergie d'optimisation et coordonnées (S-H, Ti-S et H-O) des images interpolées.

Images	E (eV)	d (Ti-S) (Å)	d (S-H) (Å)	d (H-O) (Å)	E _{ad} (eV)
00 (IS)	-374.18752	2.82	1.352	2.580	-0.2798
01	-373.40310	2.731	1.622	2.094	0.5046
02 (TS1)	-373.22501	2.647	2.001	1.635	0.6827
03	-373.32462	2.568	2.439	1.237	0.58308
04(FS)	-374.42669	2.494	2.910	0.974	-0.519042

IV.4.2. Etude de l'adsorption du H₂S sur la surface (110) TiO₂ rutile

La figure IV.10 montre les différentes configurations optimisées notées MA, DA1, DA2 et DA3 ou MA et DA désignent l'adsorption moléculaire et l'adsorption dissociative.

IV.4.2.1. Energie d'adsorption et propriétés structurales

Nous avons calculé les énergies d'adsorption ainsi que les distances d'équilibre de la molécule sur la surface pour chaque orientation. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau IV.5-6.

Sur la surface du TiO₂ (110), les sites Ti_{5c} et O_{2c} sont plus actifs que les sites Ti_{6c} et O_{3c} en raison de leur coordination non saturée, qui a été approuvée par des études théoriques précédentes [19].

Ici, nous présentons les structures plus favorables, H₂S-Ti_{5c} avec trois orientations et la distance S-Ti_{5c} est donnée par 2.260, 2.439 et 2.430 Å, et une autre configuration est H₂S-O_{3c} où la distance entre S-O_{3c} est de 1.931 Å, respectivement.

La Figure.IV.10 montre les différentes géométries d'adsorption optimisées. Les différentes configurations présentent une adsorption moléculaire (MA) et une adsorption dissociative (DA1, DA2 et DA3). On peut clairement observer que le H₂S préfère adsorber de manière dissociative sur la surface du TiO₂ (110) rutile.

Le tableau IV.5 résume la longueur et la distance des liaisons pour les nouvelles liaisons Ti-S et H-O, les liaisons S-H de la molécule H₂S adsorbée et la variation de la longueur de la liaison Δ (Ti-O) et de l'angle de liaison Δ (O-Ti-O) avant et après le processus d'adsorption.

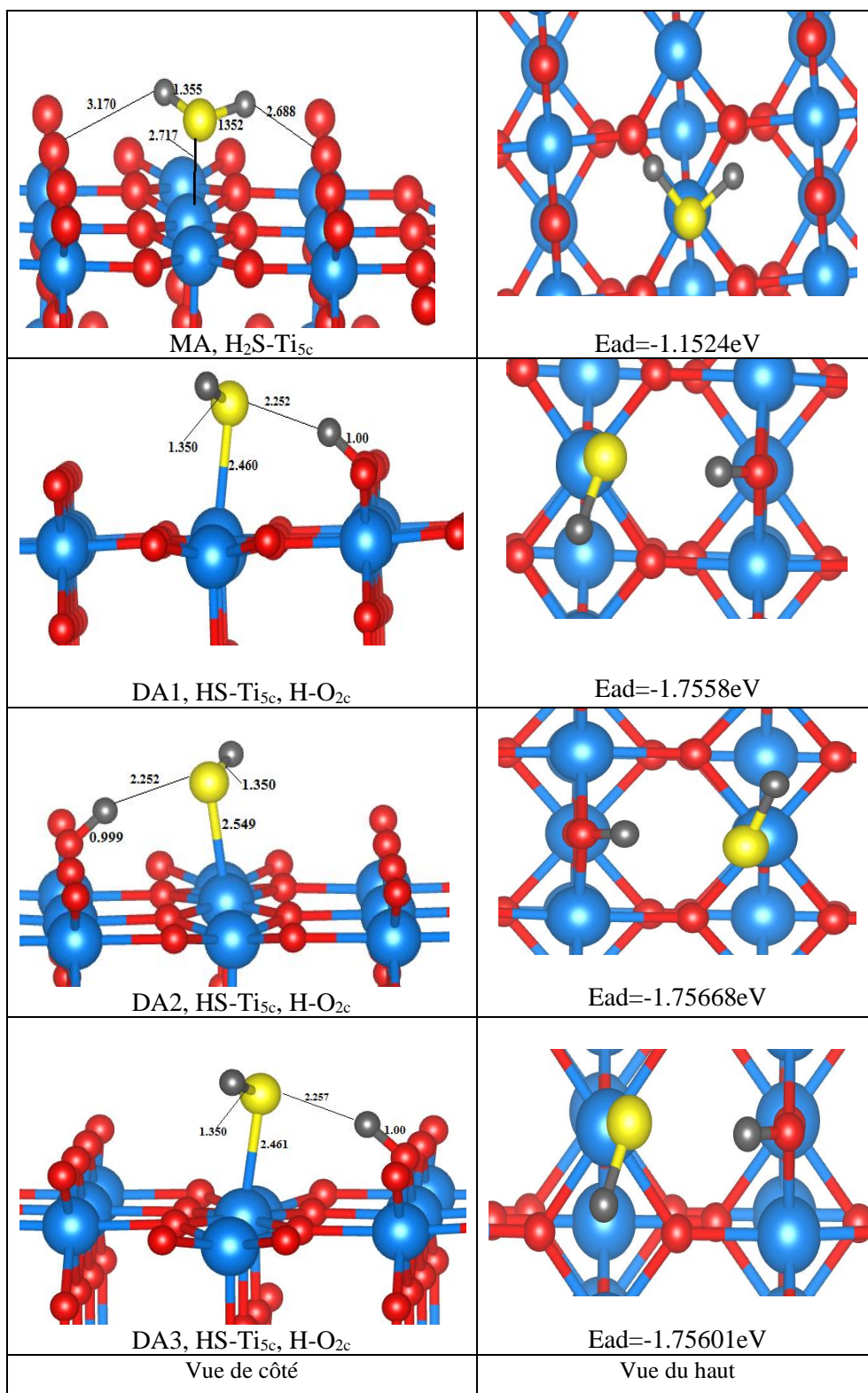


Figure IV.10 : Les Configurations optimisées de l'adsorption moléculaire et dissociative du H₂S sur la surface du TiO₂ (110) rutile. Le bleu, le rouge, le jaune et le gris représentent respectivement le titane, l'oxygène, le soufre et l'hydrogène.

Tableau IV.5: Longueur de liaison calculée (distance), variation de la longueur de liaison Δ (Ti-O) (en Å) et de l'angle de liaison (en degrés) pour les différentes configurations.

		MA H ₂ S-Ti _{5c}	DA1 H ₂ S-Ti _{5c}	DA2 H ₂ S-Ti _{5c}	DA3 H ₂ S -O _{3c} ;Ti _{5c}
S-Ti _{5c} (Å)	Initial	2.260	2.439	2.430	1.931 ; 2.309
	Final	2.717	2.460	2.459	/ ; 2.461
H-O _{2c}	(Å)	/	1.00	0.999	1.00
S-H	(Å)	1.35	1.35	1.35	1.35
Δ (Ti _{5c} -O _{3c})	(Å)	0.01	-0.01	0.02	-0.05
Δ (O _{2c} -Ti _{6c})	(Å)	0.02	0.14	0.15	0.15
Δ (O _{3c} -Ti _{5c} -O _{3c})	(°)	1.14	0.37	2.83	2.86
Δ (Ti _{6c} -O _{2c} -Ti _{6c})	(°)	-0.89	-5.06	-5.09	-5.06

Après avoir réalisé la relaxation des structures de systèmes, nous pouvons obtenir la géométrie optimale, les sites de titane sous-coordonnés ont été fortement favorisés au cours du processus d'adsorption. Les atomes de soufre de la molécule H₂S s'est liée préférentiellement à l'atome de titane (Ti_{5c}) de la surface du TiO₂. Les longueurs de liaison Ti_{5c}-S calculées sont 2.717 Å, 2.460 Å, 2.459 Å et 2.461 Å pour les configurations MA, DA1, DA2 et DA3, respectivement. Depuis la forte interaction entre la molécule H₂S et la surface conduit à la formation des liaisons électroniques.

Après l'adsorption, les liaisons de la surface Ti-O et les liaisons H-S de la molécule adsorbée sont modifiées en raison de la formation d'une nouvelle liaison S-Ti et la densité électronique se déplace de cette liaison vers une liaison S-Ti_{5c} nouvellement formée entre la molécule et la surface.

Les atomes de surface du TiO₂ (110) rutile se réarrangent en raison du processus d'adsorption où la longueur de la liaison Ti_{5c}-O_{3c} et Ti_{6c}-O_{2c} et l'angle de la liaison O_{3c}-Ti_{5c}-O_{3c} et O_{2c}-Ti_{6c}-O_{2c} sont modifiés comme indiqué dans le tableau IV.5 (une valeur positive signifie un étirement, tandis qu'une valeur négative signifie un rétrécissement de la longueur et de l'angle de la liaison).

Pour la configuration *d'adsorption moléculaire* (MA), la longueur de la liaison pour la molécule de H₂S adsorbée ne change pas trop par rapport à ses états libres, les modifications de la longueur de la liaison ne dépassant pas $0.002 \pm 0.001 \text{Å}$ et 1° pour l'angle HSH.

Pour la configuration *d'adsorption de dissociation* DA1, DA2 et DA3, le H₂S est dissocié en HS et H, HS étant adsorbé sur Ti_{5c} avec une longueur de liaison S-Ti_{5c} de 2.460, 2.459 et 2.461 (Å). La longueur de la liaison H-S en HS varie d'environ 0.002 ± 0.001 Å par rapport à celle du H₂S dans l'état isolée. En raison de la formation de la liaison S-Ti. Le H dissocié du H₂S est adsorbé sur un atome d'O_{2c} proche avec une longueur de liaison H-O de 1.00 (Å). Où, nous pouvons observer clairement que Ti_{5c} et Ti_{6c} participant au processus d'adsorption sont déplacés vers l'extérieur d'environ 0.26 Å et 0.16 Å respectivement en raison de la formation des liaisons Ti_{5c}-S et O_{2c}-H.

Tableau IV.6: Energie d'adsorption et temps d'optimisation (CPU) pendant l'adsorption du H₂S sur le TiO₂ Rutile (110) surface.

Configurations	This work DFT+U (U=9.0eV)		Ref[18] LDA+PW91	Ref [19] DFT+U (U=9.0eV)		CPU (s)
	GGA+PBE	GGA+PBE + vdW		LDA+ PW91	GGA+PW91 + vdW	
R-TiO ₂ (110)	/	/	/	/	/	125770.85
MA	-1.1524	-1.523	0.1518	-1.71	-1.03	202957.67
DA1	-1.7558	-2.3201	0.559	-2.16	-1.44	138502.17
DA2	-1.7567	-2.321	/	/	/	253523.28
DA3	-1.7560	-2.3203	/	/	/	172950.90

- **Discussion :** L'analyse de l'énergie d'adsorption a été menée dans le cadre de ce travail afin d'étudier de manière profonde l'adsorption du H₂S sur la surface considérée. Le tableau IV.6 récapitule l'énergie d'adsorption calculée en fonction de différents sites avec le temps (CPU) d'optimisation correspondant.

L'énergie d'adsorption des configurations dissociatives DA1, DA2 et DA3 est plus élevée (plus négative) et très proche, la DA2 est la configuration la plus stable avec une énergie d'adsorption de -1.7567 eV correspondant à un temps de calcul plus long et à une courte longueur de liaison (S-Ti_{5c}). L'énergie d'adsorption la plus faible est trouvée pour la configuration d'adsorption moléculaire MA (-1.1524 eV). L'énergie d'adsorption est légèrement modifiée en considérant l'interaction vdW. Pour toutes les configurations, les atomes de titane cinq coordonnés dans le TiO₂ agissent en tant que sites de liaison et le H₂S préfère interagir avec Ti_{5c} à travers la paire-électron unique, de manière similaire aux études précédentes rapportées par Huang et al. [20].

Une comparaison entre l'énergie d'adsorption obtenue par des études théoriques basées sur différentes approches GGA + PBE, GGA + PW91 sous VASP [20] et LDA + PW91 sous le logiciel CASTEP [16] est présentée dans le tableau IV.6. La différence de l'énergie d'adsorption entre nos résultats et ceux des références [18, 19] peuvent être principalement dûes à la méthode utilisée (LDA / GGA avec PBE / PW91) avec ou sans tenir compte de paramètre U et des interactions vdW d'un côté et du logiciel utilisé pour le calcul DFT VASP / CASTEP d'un autre côté.

La relation entre la distance initiale molécule-surface d (S-Ti_{5c}) et l'énergie d'adsorption pour les différentes configurations est illustrée à la figure IV.11.

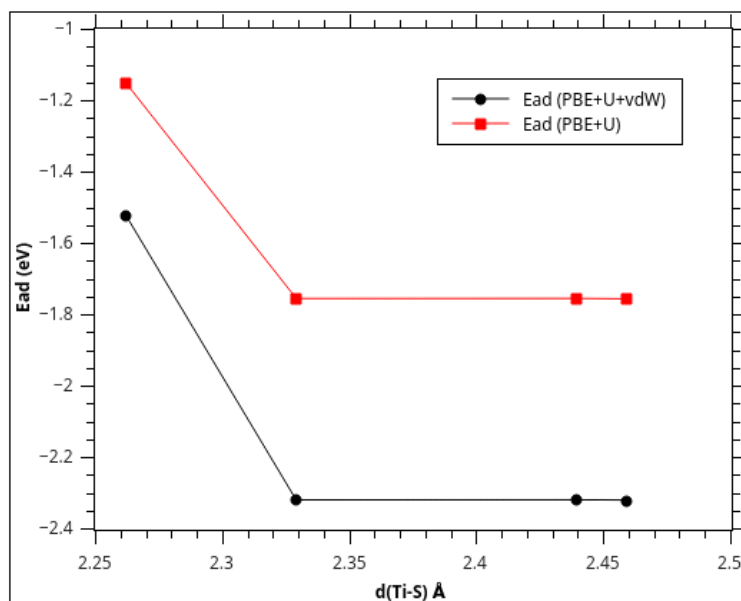


Figure IV.11: Énergie d'adsorption E_{ad} en fonction de la distance entre la surface-molécule d (Ti-S) calculée par DFT (+U/ +vdW)

IV.4.2.2. Propriétés électroniques

La densité d'état totale et projetée sont utilisées pour analyser les changements de la bande interdite avec un facteur de smearing de 0.2 eV. Les interactions de liaison interfaciale ont été étudiées par TDOS et PDOS, comme le montre la figure IV.12.

Il est intéressant de noter qu'un pic de spin-up et de spin-down apparaît dans la même région d'énergie et conduit à un état presque symétrique composé des états Ti-3d, O-2p et S-2p, ce qui est dû à : la formation de la liaison covalente Ti-S. En comparant avec la surface parfaite (Figure III.4), les résultats indiquent que l'interaction entre l'adsorbat et la surface a modifié la structure électronique de la surface.

La figure IV.12 montre que la bande de valence supérieure est composée principalement d'états O-2p, avec une faible contribution d'états Ti-3d et S-2p. L'hybridation de S-2p et Ti-3d, avec la contribution d'états O-2p, pourrait favoriser le transfert de charge et améliorer les interactions interfaciales. La bande de conduction est constituée principalement de Ti3d et d'une petite quantité d'états S-2p.

L'adsorption de la molécule H₂S sur la surface du TiO₂ (110) rutile a montré une variation intéressante de l'énergie de gap et de l'énergie du niveau de Fermi par rapport à une surface propre, comme indiqué dans le tableau IV.7.

Les bandes interdites sont réduites d'environ 0.8, 1.0, 0.9 et 0.7 eV pour les configurations MA, DA1, DA2 et DA3, respectivement, ce qui peut améliorer les propriétés photocatalytiques du TiO₂. Il est à noter que le changement de bande interdite entraîne des variations de la conductivité qui peuvent être utilisées pour concevoir un capteur (to design a sensor). La relation entre la conductivité et la bande interdite d'énergie peut être décrite par l'équation suivante (eq.3) :

$$\sigma \propto \exp\left(\frac{-E_g}{kT}\right) \quad (3)$$

σ est la conductivité électrique, k est la constante de Boltzmann.

Il est clair qu'une légère diminution de la bande interdite entraîne une conductivité électrique nettement supérieure.

Tableau IV.7: Bande interdite (E_g), énergies de Fermi (E_F), travail de sortie (ϕ) et sa variation (ΔE_g et $\Delta \phi$) lors de l'adsorption de H₂S sur la surface du RutileTiO₂ (110).

Configuration	E_g (eV)	E_F (eV)	ϕ (eV)	ΔE_g (%)	$\Delta \phi$ (eV)
r-TiO ₂ (110) surface	2.60	-1.7508	7.55	/	/
MA	1.81	-1.5979	6.89	30	0.66
DA1	1.40	-1.4078	6.07	46	1.48
DA2	1.36	-1.3718	5.91	47	1.64
DA3	1.90	-1.4097	6.08	27	1.47

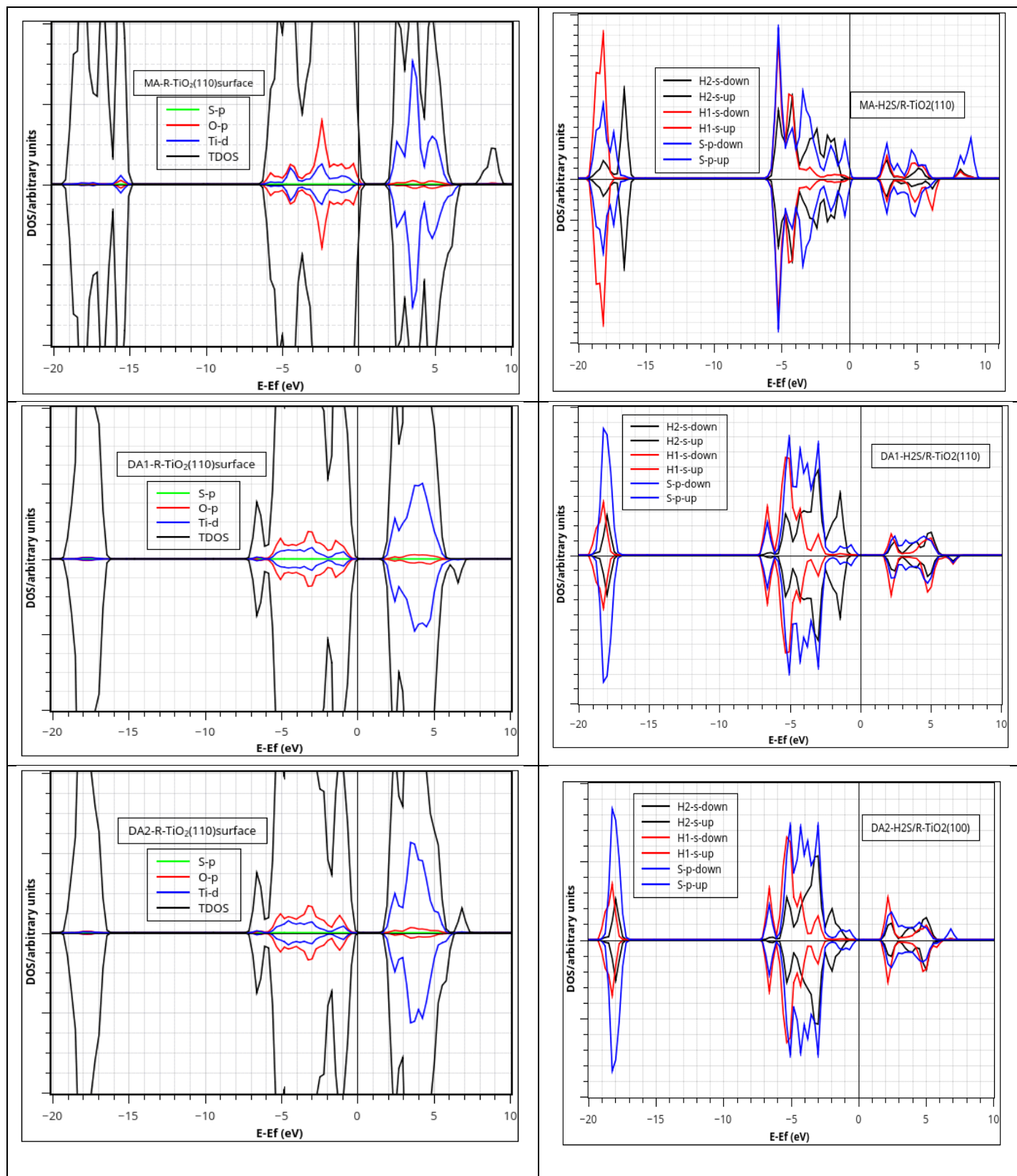


Figure IV.12: TDOS et PDOS des configurations d'adsorption moléculaire MA et dissociative DA1 et DA2.

IV.4.3.2. Analyse des charges de transfert

Nous avons effectué le calcul des charges avec la méthode Bader (voir chapitre I) sous VASP code avec l'approximation GGA+PBE+U. nous avons évalué la distribution des charges d'une molécule H₂S isolée, la surface TiO₂ (110) propre et du système molécule H₂S sur la surface TiO₂(110) pour les différentes configurations mentionnées précédemment (MA, DA1, DA2 et DA3).

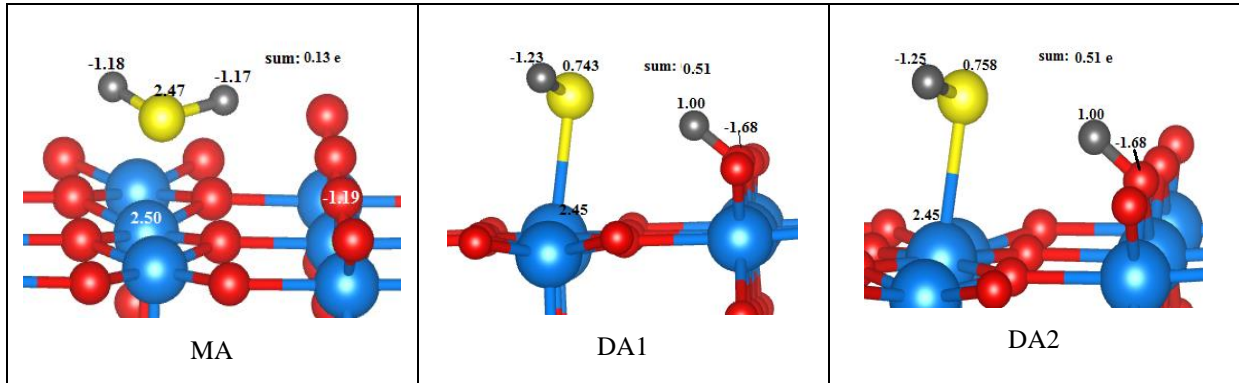


Figure IV.13: Distribution de charge du TiO₂ (110)-H₂S. En jaune est représenté l'atome S, en gris les hydrogènes, en rouge l'oxygènes et en bleu le Ti.

Le tableau IV.8 montre la charge de la molécule H₂S isolée et la surface TiO₂ (110) pure avant et après adsorption. La valeur négative de Q représente la charge transférée entre la surface et la molécule.

Pour le mode DA, l'adsorption du H₂S assure un transfert de charge d'environ 0.51 (e) de la surface à la molécule, par rapport à 0.13 (e) pour le mode MA, ce qui suggère que H₂S agit comme un accepteur d'électrons. Cela entraîne des modifications de la conductivité du système. Le taux de transfert de charge semble être corrélé à l'énergie d'adsorption.

Nous remarquons que les charges obtenues avec cette méthode sont en bon accord et sont comparables avec les charges effectives obtenues par Huang et al. [20] ou la charge transférée dans le system H₂S-TiO₂ (110) est 0.07/0.04 (e).

Tableau IV.8 : Variation de la charge de la surface (110) TiO₂ et H₂S avant et après adsorption (MA, DA1, DA2, DA3).

	Q Avant (e)	MA	DA1	DA2	DA3
Ti5c	+2.5103	+2.4791	+2.5198	+2.5430	+2.5431
	+2.5191	+2.4661	+2.4568	+2.4577	+2.4576
O3c	-1.2892	-1.2787	-1.2779	-1.2778	-1.2780
	-1.2724	-1.2887	-1.2758	-1.2759	-1.2757
O2c	-1.1659	-1.19229	-1.6842	-1.6844	-1.6843
S	+2.3695	+2.4764	+0.7433	+0.7587	+0.7587
H1	-1.1862	--1.1803	+1.000	-1.2476	-1.2476
H2	-1.1833	-1.1759	-1.2318	+1	+1
$\Delta Q(H_2S)$	00	-0.13	-0.51	-0.51	-0.51

IV.4.2.4. Travail de sortie

Les propriétés de la surface du TiO₂ (110) sont très sensibles aux modifications du travail de sortie, du transfert de charge et des sites d'adsorption. Pour cela, le travail de sortie a été calculé après l'adsorption pour plus d'informations sur les propriétés électroniques.

Dans le tableau IV.7, les valeurs du travail de sortie calculées par DFT + U sont données pour une surface parfaite de TiO₂ (110) et les différentes configurations DA1, DA2, DA3 et MA. A titre de comparaison, le travail de sortie obtenu pour une surface parfaite de TiO₂ (110) calculée ici est de 7.55 eV, ce qui est en bon accord avec les valeurs calculées de 7.29 eV (avec U = 10 eV) et de 7.46 eV (sans U) présentées dans le travail de German et al. [26].

L'adsorption de la molécule H₂S sur la surface du TiO₂ (110) affectera (réduira) le travail de sortie de la surface. Cela est lié au transfert de charge à l'interface surface / molécule et dépend du site d'adsorption. Le travail de sortie a été calculé pour les différentes configurations et est donné par ordre : TiO₂ (110) >MA> DA3> DA1> DA2. En outre, la modification du travail de sortie est également liée à des facteurs tels que les modifications de la structure de la surface et la différence d'électronégativité de l'atome S par rapport à H₂S et les atomes de Ti / O de la surface de TiO₂ entraînent la formation de dipôles de surface ce qui peut réduire le travail de sortie. Sur

la figure IV.14, nous avons représenté le travail de sortie et la charge de transfert en fonction de l'énergie d'adsorption.

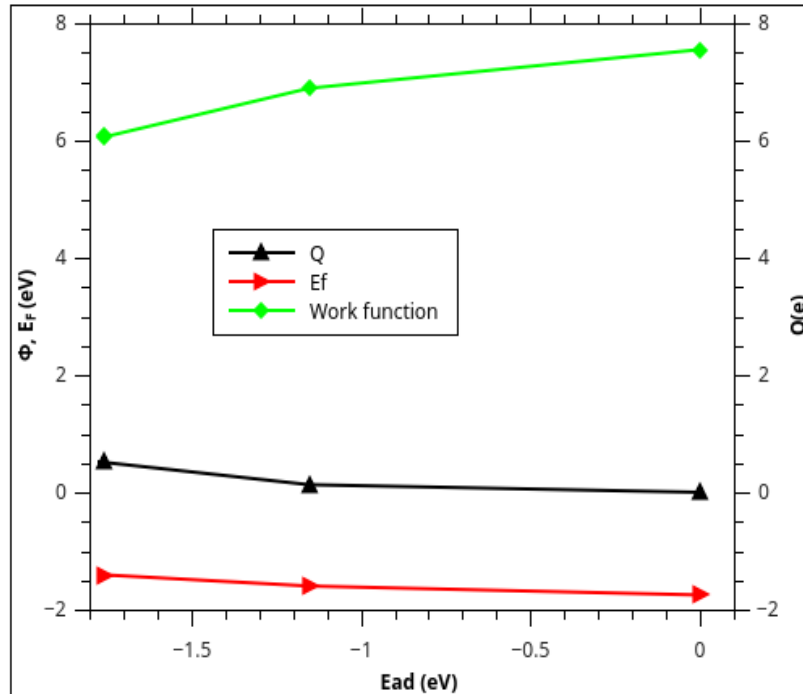


Figure IV.14. Variation du travail de sortie (Φ), de l'énergie de Fermi (E_F) et de la charge transférée (Q) en fonction de l'énergie d'adsorption (E_{ad}) du système H₂S/TiO₂ rutile.

La réduction du travail de sortie est de l'ordre de 0.66 eV, 1.48 eV, 1.64 eV et 1.47 eV pour les configurations MA, DA1, DA2 et DA3, respectivement. Par comparaison, cette réduction est de même ordre dans le cas de l'adsorption de l'eau sur la surface (110) idéale du TiO₂ rutile 1.1 eV-1.2 eV [28-29] et pour une surface réduite 0.60-0.90 eV [28,29].

III.4.2.5. Barrière d'énergie d'activation de S-H par rapport au TiO₂ (NEB)

Initialement, la dissociation du H₂S sur la surface parfaite du TiO₂ rutile (110) a été calculée. L'énergie des fragments HS + H a été évaluée et a révélé que le système était légèrement déstabilisé de 0.60 eV par rapport au niveau d'adsorption du H₂S. Par conséquent, les calculs de NEB ont été effectués sur les systèmes où l'énergie d'adsorption du H₂S était suffisante, par exemple où l'OH était co-adsorbé dans le système. Le calcul par le NEB du système pour la première dissociation du H₂S prédit une barrière d'activation négligeable de 0.22 eV, et une barrière d'activation de deuxième dissociation et estimée à 2.76eV. L'état de transition est visible dans le profil d'énergie pour la dissociation du H₂S, comme le montre la Figure IV.15.

Dans l'état de transition, le H₂S s'est déplacé vers O_{2c} de sa position adsorbée normale. Ici, l'activation de la liaison S–H s'effectue en étirant la longueur de la liaison jusqu'à 1.75 Å, par rapport à la distance normale de la liaison S–H de 1.35 Å calculée pour la phase gazeuse H₂S. D'autre part, le site O_{2c} reste presque stable sur sa position. L'atome H le plus proche est situé à 1.7 Å, distant de l'atome O dans l'état de transition.

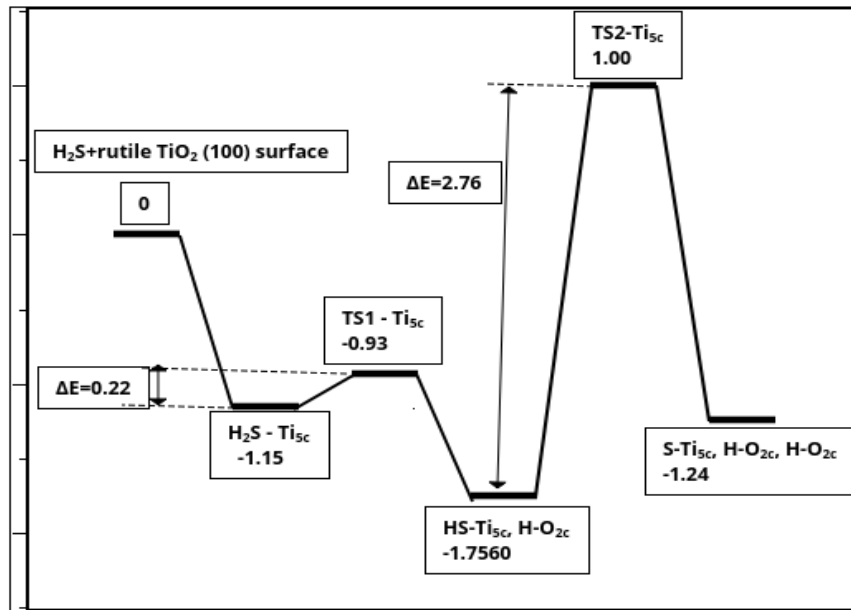


Figure IV.15. Profils énergétiques pour la dissociation du H₂S sur la surface parfaite du TiO₂ rutile (110).

IV.5. Conclusion

Enfin, l'adsorption de la molécule H₂S sur la surface (100) du TiO₂ anatase a été explorée. L'énergie d'adsorption, les propriétés structurales, électroniques, la charge transférée et le travail de sortie ont été calculés. Une bonne concordance avec les résultats théoriques précédents a été remarquée. L'adsorption de la molécule H₂S montre deux modes d'adsorption moléculaire avec une faible énergie d'adsorption associée à une faible charge transférée. L'adsorption dissociative a été vérifiée via la dissociation partielle de H₂S → HS+H avec une barrière d'énergie d'environ 0.22 eV pour le rutile et 0.24 eV pour l'anatase.

Les énergies d'adsorption, les propriétés structurales et électroniques de l'adsorption de H₂S sur une surface parfaite de TiO₂ (100) anatase et rutile (110) ont été étudiées à l'aide de l'approche DFT + U (considérons vdW interaction dans le cas du rutile). En fonction des sites

d'adsorption initiaux, nous avons observé une adsorption à la fois dissociative et moléculaire. Les résultats montrent que la molécule H₂S préfère adsorber sur les sites Ti_{5c} et O_{2c} pour l'anatase et Ti_{5c} pour le rutile.

Dans les configurations d'adsorption dissociative, H₂S→HS+H, le fragment SH est lié à un atome de Ti_{5c} dans le plan de la surface ou à un atome d'O_{2c} pontant à la surface, tandis que l'atome H dissocié se lie à un autre atome O_{2c}, ce qui entraîne une énergie d'adsorption plus élevée (-1.14 eV et -5.66 eV) pour l'anatase et (-1.7560 eV, -1.7561 eV) pour le rutile. Cela contraste avec les configurations d'adsorption moléculaire qui révèlent des distances S-Ti_{5c} relativement plus longues avec des énergies d'adsorption faibles (-0,31 eV et -0,28 eV pour l'anatase et -1.15 eV pour le rutile). Les structures électroniques des différentes configurations adsorbées, montrent une réduction substantielle de la bande interdite d'environ (37%, 41%, 48% et 9%) pour l'anatase et (30%, 46%, 47% et 26%) pour le rutile.

Les transferts de charges de la surface à la molécule aux espèces d'adsorbat ou le contraire ont été examinés par l'analyse de charge de Bader, révélant des transferts de charge significatifs pour le mode d'adsorption dissociative, et une faible charge transférée pour l'adsorption moléculaire. Le travail de sortie de la surface est réduit après l'adsorption, ce qui est lié aux propriétés de surface et au transfert de charge.

Références

- [1] A. Davoodi, M. Babaiee and M. Pakshir, *Met. Mater. Int.*, vol. 19, pp. 731-740, 2013.
- [2] M. A. Migahed, A. M. Al-Sabagh, E. G. Zaki, H. A. Mostafa and A. S. Fouda, *Int. J. Electrochem. Sc.*, vol.9, pp. 7693-7711, 2014.
- [3] A. Alonso-Tellez, D. Robert, N. Keller and V. Keller, *Appl. Catal. B Environ.*, vol.115, pp 209-218, 2012.
- [4] J. S. Lee, *Cataly. Surv. Asia.*, vol.9, pp. 217-227, 2006.
- [5] G. MA, H. Yan, X. Zong, B. Ma, H. Jiang, F. Wen , C. Li , *Chines Journal Catalysis*, vol.29, pp.313-315, 2008.
- [6] F. E. Osterloh, *Chem. Mater.*, vol.20, pp. 35-54, 2008.
- [7] G. Yu, H. Wang, K.T. Chuang, *Energy & Fuels.*, vol. 23, pp. 2184-2191, 2009.
- [8] De Crisci AG, A. Moniri, Y. Xu, *International journal of hydrogen energy.*, (2018), <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.10.035>.
- [9] J. S. Jang, H. G. Kim, P. H. Borse, J. S. Lee, *Int. J. Hydrogen Energ.*, vol. 32, pp.4786-4791, 2007.
- [10] N. S. Chaudhari, S. S. Warule, S. A. Dhanmane, M. V. Kulkarni, M. Valant, B. B. Kale, *Nanoscale.*, vol.5, pp. 9383-9390, 2013.
- [11] N. S. Chaudhari, A. P. Bhirud, R. S. Sonawane, L. K. Nikam, S. S. Warule, V. H. Rane, B. B. Kale, *Green Chem.*, vol.13, pp2500-2506, 2011.
- [12] U. V. Kawade, R. P. Panmand, Y. A. Sethi, M. V. Kulkarni, S. K. Apte, S. D. Naik, B. B. Kale, *RSC Adv.*, vol. 4, pp. 49295-49302, 2014.
- [13] J.P. Perdew, K. Burk, M. Ernzerhof, *Phy. Rev. Lett.*, vol. 77, pp. 3865-3868, 1996.
- [14] G. Kresse, J.Hafner, *Phys. Rev. B.*, vol. 47, pp. 558-561, 1993.
- [15] G. Kresse, J. Furthmuller, *Comput. Mater. Sci.*, vol. 6, pp.15-50, 1996.
- [16] F. Wang, S. Wei, Z. Zhang, G. R. Patzke, Y. Zhou, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, pp. 6706-6712, 2016.
- [17] S. Grimme, *J.Comput.Chem.*, vol. 27 (15), pp. 1787-1799, 2006.
- [18] M. Lazzeri, A. Vittadini, A. Selloni., *Phys. Rev. B.*, vol. 63, pp.155409, 2001.
- [19] L. A. Harris, A. A. Quong, *Phys. ReV. Lett.*, vol.93, pp. 086105, 2004
- [20] W. F. Huang, H. T. Chen, M.C. Lin, *J. Phys. Chem. C.*, vol.113, pp. 20411-20420, 2009.
- [21] N. Shahzad, A. Hussain, N. Mustafa, N. Ali, M. B. Kanoun, S.G. Said, *RSC. Adv.*, vol.6, pp. 7941-7949, 2016.
- [22] A. Junkaew, P. Maitarad, R. Arróyave, N. Kungwan, D. Zhang, L. Shi, S. Namuangruk, *Catal. Sci. Technol.*, vol. 7, pp. 356-365, 2017.

- [23] A. Abbasi, J.J. Sardroodi, *Surfaces and Interfaces.*, vol. 8, pp.15–27, 2017.
- [24] A. L. Linsebigler, G.Q. Lu, J.T. Yates, *Chem. Rev.*, vol. 95, pp. 735, 1995.
- [25] A. Fahmi, J. Ahdjoudj, C. Minot, *Surface Science.*, vol.352-354, pp. 529-533, 1996.
- [26] E. German, R. Faccio, A. W. Mombro, *Applied Surface Science.*, vol.428, pp. 118-123, 2018.
- [27] G. Henkelman, B. P. Uberuaga, H. Jonsson, *The Journal of chemical physics*, vol. 113, pp. 9901–9904. 2000
- [28] K. Onda, B. Li, H. Petek, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, vol.70, pp. 045415(11), 2004.
- [29] J. N. Muir Y. Choi and H. Idriss, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 14, 11910–11919, 2012.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Dans ce travail de thèse, nous avons présentés une contribution à la compréhension du phénomène d'adsorption dissociation du H_2S sur le TiO_2 nanoparticule. Notre objectif est d'étudier les différentes propriétés énergétiques, structurales et électroniques de l'adsorption de H_2S sur les surfaces de TiO_2 . Nous avons choisi les surfaces les plus actives du TiO_2 : l'anatase (100) et le rutile (110).

Une étude sur les systèmes isolés a été menée. En se basant sur la méthode de la dynamique moléculaire ab initio dans le cadre de théorie de la fonctionnelle de densité (avec le code VASP). Les résultats obtenus sont énumérés ci-dessous :

- Les différentes propriétés structurales et électroniques du cristal massif de TiO_2 anatase et rutile ont été étudiées. Nous avons déterminé les paramètres du maille, l'énergie de la bande interdite (band gap) en utilisant la DFT et la DFT+U. on remarque que l'utilisation de PBE+U donne un paramètre de maille légèrement supérieur à l'expérience, mais une bonne description des propriétés électroniques (énergie de la bande interdite). Les grandeurs physiques calculées sont qualitativement en assez bon accord avec les résultats expérimentaux.
- Les différentes propriétés structurales et électroniques de la molécule H_2S calculées sont qualitativement en bonne concordance avec les résultats théoriques et expérimentaux.
- Les propriétés structurales et électroniques des surfaces de TiO_2 anatase (100) et rutile (110) ont été étudiées. L'énergie de la surface, la densité d'état, la charge de Bader et le travail de sortie ont été calculés. Ils sont en parfait accord avec les résultats théoriques et expérimentaux précédents.

L'interaction de la molécule H_2S avec les surfaces de TiO_2 anatase (100) et rutile (110) a été investiguée. L'étude a montré une adsorption moléculaire et dissociative sur les surfaces du TiO_2 . Les résultats obtenus à l'aide de l'approche DFT + U sont :

Les énergies d'adsorption, les propriétés structurales et électroniques de l'adsorption du H_2S sur une surface parfaite du TiO_2 (100) anatase ont été étudiées à l'aide de l'approche DFT + U, mise en œuvre par les calculs PAW supercellule. En fonction des sites d'adsorption initiaux, on observe une adsorption à la fois dissociative et moléculaire. Dans les configurations d'adsorption dissociative, l'atome S de SH se lie à

un atome de Ti_{5c} dans le plan de la surface ou à un atome d' O_{2c} pontant à la surface, tandis que l'atome de H dissocié se lie à un autre atome de O_{2c} , ce qui entraîne une énergie d'adsorption plus élevée (-1.14 et -5.66 eV). Ceci contraste avec les configurations d'adsorption moléculaire, qui révèlent des distances S- Ti_{5c} relativement plus longues avec des énergies d'adsorption faibles (-0.31 et -0.28 eV).

Les densités d'états totales et partielles, montrent une réduction substantielle de la bande interdite d'environ 37, 41, 48 et 9%. Les transferts de charges de la surface à la molécule ou aux espèces d'adsorbat ont été examinés par l'analyse de charge de Bader, révélant des transferts de charge significatifs d'environ 0.43 (e) et 0.95 (e) pour l'adsorption dissociative, par opposition à des valeurs beaucoup plus petites telles que 0.08 (e) et 0.07 (e) pour l'adsorption moléculaire. Le travail de sortie de la surface est réduit après l'adsorption, ce qui est lié aux propriétés de surface et au transfert de charge. La barrière d'énergie calculée lors de la première dissociation et estimée à 0.24 eV d'activation.

Les résultats obtenus pour la surface anatase (100) confirment ces propriétés et aussi l'activité photocatalytique.

Les résultats obtenus par DFT+U et +vdW s'accordent bien avec ceux déterminés théoriquement ce qui confirme la validation de l'approche utilisée. Les énergies d'adsorption, les propriétés structurales et électroniques de l'adsorption de H_2S sur une surface parfaite de TiO_2 rutile (110) conduit aux points suivants :

- En fonction du site d'adsorption initial, l'adsorption dissociative est favorisée sur le Ti_{5c} énergétiquement le plus favorable. La formation de nouvelle liaison perturbe la surface et conduit aux déplacements des sites Ti_{5c} et Ti_{6c} vers l'extérieur.
- Le calcul des densités d'états, montrent une réduction importante de la bande interdite (30, 46, 47 et 27%). Cette réduction substantielle de la bande interdite contribue à l'amélioration des propriétés photocatalytiques du TiO_2 , ce qui augmente les performances des capteurs en matière de détection du gaz H_2S .
- Un transfert de charges important dans le cas d'adsorption dissociative entre la surface et la molécule (0.51 e). La modification du travail de sortie provoquée par l'adsorption du H_2S sur la surface est liée au site d'adsorption et au transfert de charge. La fonction de travail minimum est trouvée pour la configuration d'adsorption dissociée.

En perspective à ce travail, on estime que cette investigation doit être complétée par l'étude de la surface réduite et l'effet des interactions du vdW et le taux de recouvrement pour la surface de TiO₂ anatase (100) ainsi que l'étude des différents chemins de dissociation du H₂S sur la surface propre et réduite.

Ce travail de thèse sera un support théorique incontournable pour l'optimisation des couches minces TiO₂ dans la photocatalyse et l'adsorption d'un gaz nuisible à l'environnement qui est le H₂S.