



MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITÉ « Abbès LAGHROUR » DE KHENCHELA
FACULTÉ DES SCIENCES ET TECHNOLOGIE

N° de série:

Mémoire de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme de master (L.M.D)

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie Analytique et Environnement

Intitulé :

**Interprétation quantique de la migration
électron-trou dans les blends TiO_2 dopés**

Réalisé par :

DJEMAA Habiba

ACHOUR Ahlem

Dirigé par :

Dr. BEDGHIOU Djohra

Membres de jury :

BENYEZA Nabil	Président	Université Khenchela
BEDGHIOU Djohra	Encadreur	Université Khenchela
AICHI Mouhamed	Examineur	Université Khenchela

Promotion : 2020/2021.

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



Remerciement

Tout la gratitude et le merci au dieu le tout puissant qui a fait que ce travail soit mené et terminé.

*Nous adressons nos vifs remerciements à notre promoteur consultant **BEDGHIOU DJOHRRA** pour nous avoir diligentées tout au long de ce travail, pour sa compréhension, sa patience, sa compétence, et ces remarques qui nous ont été précieuses.*

Nous tenons à remercier également les membres du jury pour l'honneur qu'ils nous font en acceptant de juger et d'évaluer notre travail.

Nous présentons nos chaleureux remerciements aux enseignants du département Science de la matière pour leurs aides et orientations durant notre formation.



Dédicace

Je dédie ce travail:

*Aux très chères au monde: mes parents, les bougies
qui allument mon chemin.*

A mes frères: NACREDDINE ET MOHAMMED.

*A mes sœurs pour toute l'ambiance et toute la
spontanéité et leur élan chaleureux.*

A tout ce qui portant le nom « DJEMAA ».

A tous les membres de ma promotion.

A tous mes amis et toutes mes connaissances.

*A tous mes professeurs de département science de la
matière.*

HABIBA



Dédicace

Je dédie ce travail:

A ma Chère Mère Charifa

Au meilleur des pères Athmane

*Qu'ils trouvent en moi la source de leur fierté A
qui je dois tout*

A ma sœur Hanan et mon frère Kamel

*A qui je souhaite un avenir radieux plein de
réussite*

A mon collègue Habiba

AHLEM



Liste des abréviations

BV	Bande de valence
BC	Bande de conduction
DRX	La diffractométrie de rayons X est une méthode d'analyse physico-chimique qualitative et quantitative
DFT	théorie de la fonctionnelle de la densité
$h\nu$	lumière ou photon
DS	déterminant de Slater.
HF-SCF	HF Hartree-Fock , SCF connu un succès foudroyant.
KS	Kohn-Sham.
dft	théorie de la fonctionnelle de la densité.
LDA	Local Density Approximation.
SVWN	Slater, Vosko, Wilk, Nusair.
GGA	Approximation du gradient generalize.
LYP	Lee, Yang et Parr.
PW	Perdew-Wang.
AE	all-electron.
US-PP	Ultra-Soft pseudo-potentiels.

Table de matière

Chapitre I :Généralités sur le dioxyde de titane

I.1.Introduction.....	(1)
I.2. Propriétés Structurales.....	(2)
I.2.1.phase anatase.....	(2)
I.2.2.phase Rutile.....	(3)
I.2.3.phase brookite.....	(4)
I.3. Les propriétés optiques.....	(5)
I.3.1. Spectre de transmittance	(5)
I.3.2.Indice de réfraction du TiO₂.....	(6)
I.4.Propriétés électroniques.....	(7)
I.5. Proprièter photocatalytique.....	(8)
I.5.1. Photocatalyseur de référence.....	(9)
I.5.2. Principe de la photocatalytique.....	(9)
I.5.3.Blends.....	(11)
I.5.3.1. TiO₂ Degussa P25.....	(11)
I.5.3.2.Mélange de phases anatase et brookite.....	(11)
I.5.3.3. Mélange de phases brookite et rutile.....	(12)
I.6.Dopage.....	(13)
I.6.1.Dopage du dioxyde de titane.....	(13)
I.6.2. Dopage cationique.....	(13)
I.6.3. Dopage anionique.....	(14)
I.6.4. Dopage chimique duTiO₂(éléments non métalliques).....	(15)
I.6.5.Influence du dopage sur la propriété de TiO₂.....	(17)
I.7. Interprétation électronique de l'effet de dopage.....	(19)
I.8.conclusion.....	(20)

Table de matière

Chapitre II : chimie théorique

II. 1. Introduction.....	(2)
II.2. Equation de Schrödinger	(4)
II.2.1. Présentation de l'équation de Schrodinger.....	(4)
II.2 .2 . Principe de superposition	(6)
II.2.3. Équation de Schrödinger dépendant du temps.....	(7)
II.2.4. Équation de Schrödinger indépendante du temps.....	(7)
II.3. Hartree-Fock.....	(8)
II.3.1. Energie moyenne associée à un déterminant de Slater.....	(8)
II.3.1.1. Position du problème.....	(8)
II.3.1.2. Système à deux électrons.....	(9)
II.3.3. Cas général d'un système à n électrons; systèmes à couche complètes.....	(11)
II.4. Méthode HF-SCF: équations de Hartree-Fock.....	(12)
II.5. Méthodes des fonctionnelles de la densité (DFT).....	(12)
II.5.1. Principe des calculs DFT.....	(13)
II.5.1.1. L'énergie, fonctionnelle de la fonction d'onde et de la densité.....	(13)
II.5.1.2. Méthode de Kohn-Sham.....	(13)
II.5.2. Les principales méthodes de la DFT.....	(14)
II.5.2.1. L'approximation de la densité locale.....	(14)
II.5.2.3. Approximation du gradient généralisé (GGA) et fonctionnelles hybrides.....	(14)
II.5.3. Méthodes DFT et méthodes SCF-CI.....	(15)
II.6. Pseudo-potentiels.....	(16)
II.6.1. Approche du pseudo- potentiel.....	(16)

II.6.2. Pseudo-potentiels à norme conservée.....	(18)
II.6.3. Pseudo-potentiels de Vanderbilt (Ultra-Soft) (US-PP).....	(19)

Table des figures

Figure I. 1. Structure cristalline des différents polymorphes de dioxyde de titane.....	(2)
Figure I. 2. (a) Structure de la phase anatase de TiO_2	(3)
Figure I. 3. (a) Structure de la phase rutile de TiO_2	(4)
Figure I. 4. (a) Structure de la phase brookite de TiO_2	(5)
Figure I. 5. Spectre de transmittance d'un film de TiO_2	(6)
Figure I. 6. Absorption du dioxyde de titane dans le domaine des UV.....	(6)
Figure I. 7. Structures des bandes calculées pour : rutile (a), l'anatase (b) et la brookite (c).....	(7)
Figure I. 8. Position des BV et BC de quelques semi-conducteurs	(8)
Figure I. 9. Mécanisme du processus photocatalytique.....	(10)
Figure I. 10. Évolution de la production de l'hydrogène généré par différents composés (b) Schéma représentant le transfert des électrons photogénérés à partir de la bande de conduction de la brookite vers la bande de conduction de l'anatase	(10)
Figure I. 11. Activité photocatalytique des échantillons-NSTi mesurée par le biais de la dégradation du phénol	(11)
Figure I. 12. Comparaison du spectre solaire avec le spectre d'absorption fondamentale du TiO_2	(15)
Figure I. 13. Niveaux électroniques TiO_2 avec des atomes de Fe introduits dans différents position (model A, B, C, D).....	(15)
Figure I.14. (a) Structure, (b) densité des états et (c) distances de liaison Pd-Pd dans Pd- TiO_2 anatase. D'après Zhang	(17)
Figure I. 15. Structure et niveaux énergétiques du N- TiO_2 . Atomes d'N (noir), d'O (gris clair) et Ti (gris foncé), a : substitution ; b : interstitielle	(19)

Liste des tableaux

Tableau I.1. Indices de réfraction des polymorphes de TiO_2	(6)
Tableau I.2. récapitule les différentes caractéristiques des phases Anatase et Rutile...	(7)
Tableau I.3. Caractéristiques physico-chimiques du TiO_2 . Degussa P25.....	(9)
Tableau I.3 Composition et photoactivité des échantillons NSTi.....	(12)

INTRODUCTION GENERALE

La littérature scientifique fait état ces dernières années [1-10] d'une véritable émulation autour d'une technologie-clé répondant aux enjeux énergétiques posés par le constat d'un amenuisement des ressources matérielles naturelles. La possibilité de réduction du coût de production et de l'impact écologique des dispositifs de génération d'électricité au départ de l'énergie solaire constitue désormais un enjeu incontournable sur le marché des sciences appliquées. De nos jours, le dioxyde de titane (TiO_2) fait partie des matériaux les plus utilisés dans ce but.

En effet, TiO_2 sert notamment pour des applications à fort potentiel technologique telles que l'industrie photovoltaïque, la photocatalyse et la dépollution des eaux mais également pour des applications plus modestes comme la pigmentation ou la protection solaire [11-13]. Cependant, il est transparent à la lumière visible et dans le proche infrarouge (NIRS), cela ne lui permet d'absorber des photons que dans l'ultraviolet [14-15]. Cet obstacle est principalement lié à sa large bande interdite (environ 3,2 eV), tandis que l'exploitation maximale du spectre solaire se situe à 1,6 eV [16]. Dans l'espoir de développer un procédé qui fonctionne à la lumière solaire, il faut donc développer des matériaux à base de TiO_2 avec des bandes interdites réduites absorbant ainsi la lumière visible.

D'après la littérature, Il existe de nombreuses méthodes qui pourraient améliorer sa photoactivité, *e.g.*, mélanger ses polymorphes (*Blends*), dopage de TiO_2 par des métaux, augmentation de la surface spécifique et la réduction de la taille des particules de TiO_2 , ajouter des colorants, etc. [17-19]. La présente étude s'intéresse précisément à l'amélioration de la photoactivité de TiO_2 *via* les *blends* et le dopage.

Certains de nos développements feront ultérieurement intervenir des généralités sur le dioxyde de titane et quelques notions de base telles que : *blend*, dopage gap optique, bande de valence, bande de conduction, etc, ce qui a fortement motivé l'insertion au chapitre II des brefs compendiums portant sur les propriétés structurales, thermodynamiques, électroniques, optiques, photocatalytiques et physico-chimiques du dioxyde de titane, ainsi que ses applications.

Afin de répondre adéquatement aux questions fondamentales relatives aux phénomènes mentionnés dans cette introduction, un jeu d'outils théoriques basés sur la mécanique quantique sont introduits dans le chapitre I. Nous commencerons par évoquer les différents modèles de référence permettant d'étudier la structure électronique de l'état fondamental d'un système moléculaire par une résolution approchée de l'équation de Schrödinger indépendante

du temps. Ces méthodes peuvent être basées sur la fonction d'onde du système polyélectronique, ou sur la densité électronique (méthode DFT – *Density Functional Theory*). La description des approches employées pour résoudre les équations monoélectroniques de Kohn-Sham sera aussi abordée.

Le volet applicatif de ce mémoire, constituant le troisième chapitre de ce manuscrit, s'ouvre premièrement sur une description succincte des différents outils et techniques numériques utilisés. Cette partie fait ensuite état de notre contribution à l'investigation des propriétés optiques du *blend* anatase-rutile dopé par Ni, C ou N avec différents pourcentages et divers sites de substitution.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] B. O'Regan et M. Grätzel, A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. **Nature** 353 (1991) 737. <https://doi.org/10.1038/353737a0>
- [2] A. Hagfeldt et M. Graetzel, Light-Induced Redox Reactions in Nanocrystalline Systems. **Chemical Reviews** 95 (1995) 49. <https://doi.org/10.1021/cr00033a003>
- [3] R. Argazzi, C. A. Bignozzi, G. M. Hasselmann et G. J. Meyer, Efficient Light-to-Electrical Energy Conversion with Dithiocarbamate–Ruthenium Polypyridyl Sensitizers. **Inorganic Chemistry** 37 (1998) 4533. <https://doi.org/10.1021/ic980340+>
- [4] A. Hagfeldt et M. Grätzel, Molecular Photovoltaics. **Accounts of Chemical Research** 33 (2000) 269. <https://doi.org/10.1021/ar980112j>
- [5] M. I. J. Polson, N. J. Taylor et G. S. Hanan, Facile syntheses of tridentate ligands for room-temperature luminescence in ruthenium complexes. **Chemical Communications** 13 (2002) 1356. <https://doi.org/10.1039/B202758E>
- [6] P. Wang, C. Klein, R. Humphry-Baker, S. M. Zakeeruddin et M. Grätzel, A High Molar Extinction Coefficient Sensitizer for Stable Dye-Sensitized Solar Cells. **Journal of the American Chemical Society** 127 (2005) 808. <https://doi.org/10.1021/ja0436190>
- [7] S.-L. Li, K.-J. Jiang, K.-F. Shao et L.-M. Yang. Novel organic dyes for efficient dye-sensitized solar cells. **Chemical Communications** 26 (2006) 2792. <https://doi.org/10.1039/B603706B>
- [8] N. Robertson, Optimizing Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells. **Angewandte Chemie International Edition** 45 (2006) 2338. <https://doi.org/10.1002/anie.200503083>
- [9] M. K. Nazeeruddin, S. M. Zakeeruddin, J. J. Lagref, P. Liska, P. Comte, C. Barolo, G. Viscardi, K. Schenk et M. Graetzel, Stepwise assembly of amphiphilic ruthenium sensitizers and their applications in dye-sensitized solar cell. **Coordination Chemistry Reviews** 248 (2004) 1317. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2004.03.012>
- [10] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo et H. Pettersson, Dye-sensitized solar cells. **Chemical Reviews** 110 (2010) 6595. <https://doi.org/10.1021/cr900356p>

- [11] Y. Lan, Y. Lu et Z. Ren, Mini review on photocatalysis of titanium dioxide nanoparticles and their solar applications. **Nano Energy** 2 (2013) 1031.
<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2013.04.002>
- [12] J. H. Braun, A. Baidins et R.E. Marganski, TiO₂ pigment technology: a review. **Progress in Organic Coatings** 20 (1992)105. [https://doi.org/10.1016/0033-0655\(92\)80001-D](https://doi.org/10.1016/0033-0655(92)80001-D)
- [13] X. Chen et S. S. Mao, Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications. **Chem. Rev.** 107 (2007) 2891.
<https://doi.org/10.1021/cr0500535>
- [14] B. Emmanuel, thèse de doctorat. Universités d'Orléans, Orléans, 2010.
- [15] P. Convers, thèse de doctorat. Ecole polytechnique Fédérale de Lausanne, Lausanne, 2005.
- [16] Yassine Bessekhoui, thèse de doctorat. Université de Metz, Metz, 2003.
- [17] M. M. Khan *et al.* *J. Mater. Chem. A* **2** (2014) 67
- [18] R. Asahi *et al.* *Chem. Rev.* **114** (2014) 9824
- [19] R. Daghrir *et al.* *Ind. Eng. Chem. Res.* **52** (2013) 3581

CHAPITRE I
GENERALITES SUR LE
DIOXYDE DE TITANE
(TiO₂)

I.1. Introduction

L'étude des surfaces d'oxydes est un vaste domaine de recherche. Cet engouement s'explique par les nombreuses applications dans lesquelles les oxydes jouent un rôle. A cela s'ajoute le fait que sous conditions ambiantes, les métaux se couvrent d'une couche d'oxyde, l'étude de la surface métallique revient donc à étudier la surface de l'oxyde. Le dioxyde de titane est certainement l'oxyde métallique le plus étudié compte tenu du large champ des applications possibles pour ce matériau. De ce fait de nombreux membres de la communauté scientifique voient en lui le système modèle lorsque l'on s'intéresse à l'étude des oxydes métalliques [1].

Le dioxyde de titane est utilisé en catalyse hétérogène comme photocatalyseur, dans les cellules solaires, il sert à la production d'hydrogène et d'énergie électrique. Les particules de TiO₂ sont reconnues comme étant très stables chimiquement et fortement actives pour dégrader les composés organiques. Cette application intéressante de photocatalyse sous rayonnement UV et visible est très prometteuse et constitue un des domaines le plus vaste de l'étude du dioxyde de titane per la communauté scientifique.

Ces applications sont potentiellement importantes de nos jours alors que l'industrie chimique est de plus en plus confrontée aux contraintes environnementales du législateur amorçant le virage de la chimie « verte » [2].

Ces propriétés de dégradation sont dues au caractère semi-conducteur de ce matériau, sa largeur de bande interdite (band gap) est de l'ordre de 3 eV. Les paires électrons-transformées par une irradiation lumineuse adéquate (le proche UV) peuvent se séparer, migrer à la surface et ainsi réagir avec l'eau adsorbée et l'oxygène pour produire des espèces radicalaires. Celles-ci attaquent les molécules organiques présentes à la surface et peuvent mener à une décomposition totale en CO₂ et H₂O.

Le dioxyde de titane est également utilisé comme pigment blanc dans les peintures et les cosmétiques, il sert également de revêtement optique, dans les céramiques et dans certains composants électroniques, on lui trouve des applications dans les batteries à base de Lithium et des composants électrochimiques [3].

I.2. Propriétés Structurales

Le dioxyde de titane existe sous différentes formes cristallines : on appelle ça du polymorphisme, c'est-à-dire que pour une même formule chimique, une substance peut se cristalliser dans des structures différentes en fonction des conditions de température et de pression.

Pour le TiO_2 , on trouve trois formes cristallines : l'anatase, le rutile et la brookite, on dit que ce sont les trimorphes de TiO_2 . Dans les faits, en cosmétique, seules les formes rutile et anatase sont utilisées. Ces différentes formes impliquent que les molécules auront des propriétés différentes : sans trop entrer dans les détails, on pourrait dire que la forme rutile est la plus aboutie des deux, d'ailleurs, on peut obtenir du rutile à partir de l'anatase en le chauffant (à partir de 625°C), alors que l'inverse n'est pas possible. Le TiO_2 rutile est plus stable et n'est pas photosensible, contrairement à l'anatase.

La phase rutile sera donc privilégiée dans les crèmes solaires et/ou en tant que pigment (dans les dentifrices par exemple) et l'anatase sera elle réservée aux pigments. Voir la

Figure I.1.

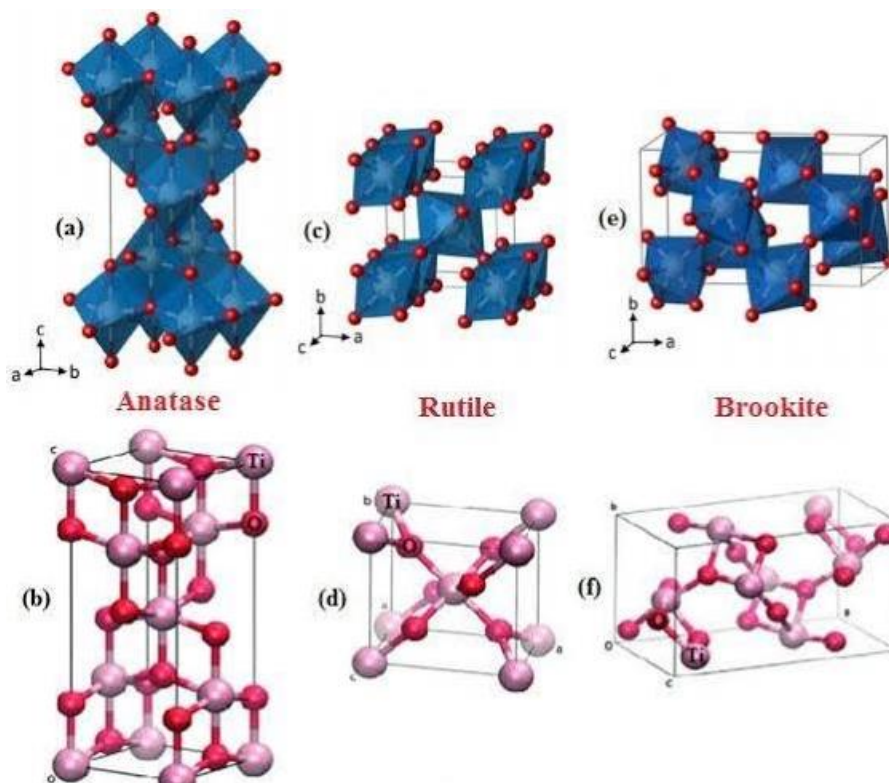


Figure I.1. Structure cristalline des différents polymorphes de dioxyde de titane (a,b) anatase(c,d) rutile .(e,f) brookite[4]

I.2.1. Phase anatase

L'anatase est une structure tétraédrique (voir la Figure I.2) allongée avec des octaèdres d'oxygène irrégulier (voir la Figure I.2). Les distances dans le cristal sont très légèrement raccourcies par rapport à la phase rutile : quatre liaisons quasi-équatoriales courtes ($1,933 \text{ \AA}$) et deux liaisons apicales longues ($1,978 \text{ \AA}$) 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 $3,2 \text{ eV}$ [4-5]. Cette structure est formée à des températures plus basses que celles de la formation du rutile et encore de la brookite.

La phase anatase est surtout utilisée pour sa tonalité bleutée, et sa compatibilité avec les azurants optiques. Ils sont également moins abrasifs que les rutiles. En fait, cette phase a été peu étudiée, bien qu'elle intéresse beaucoup de chercheurs, à cause de son utilisation en photo-catalyse et dans la technologie des cellules solaires. Récemment, des monocristaux d'anatase ont été synthétisés, et leurs études ont montrées des propriétés électriques complètement différentes de celles du rutile. Ces observations sont en accord avec l'étude des propriétés électroniques et optiques des films minces d'anatase [6-7].

b

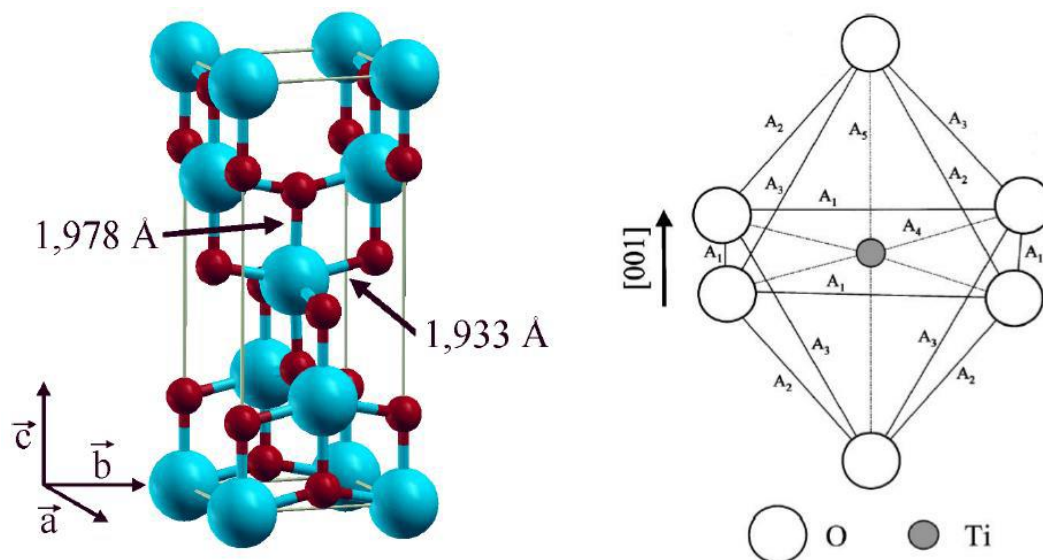


Figure I.2. (a) Structure de la phase anatase de TiO_2 . (Ti en bleu, O en rouge) (b) structure de l'octaèdre constitutif de l'anatase [6]

I.2.2. Phase Rutile

Le rutile synthétisé et commercialisé depuis 1941, C'est la forme la plus stable du dioxyde de titane, il est produit à haute température. Il a un réseau tétraédrique de cations, des octaèdres d'oxygène entourent les cations. L'octaèdre TiO_6 partage une arête commune le long de l'axe $[001]$ et un sommet commun avec un autre octaèdre adjacent. Bien que le rutile soit un isolant, par l'ajout de petites quantités de Ti^{3+} , la conductivité électrique peut être induite *via* des interactions cation-cation ou Ti^{3+} - anion - Ti^{4+} . La distance inter-ionique moyenne dans le rutile est de 1,946 Å pour la liaison Ti-O, et de 2,9 Å à 3,57 Å pour les liaisons Ti-Ti. Cette phase présente des activités photovoltaïque et photocatalytique intéressantes [8-9]. Elle possède les caractéristiques suivantes : **Figure I.3.**

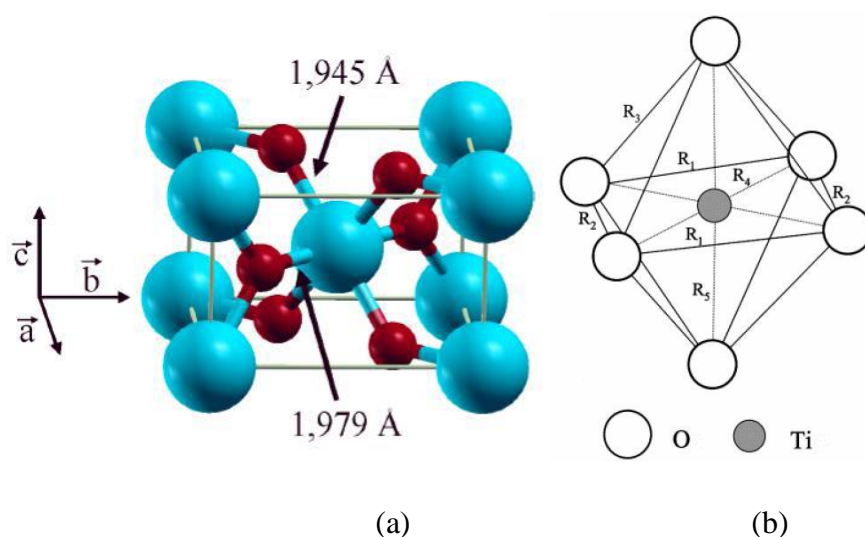
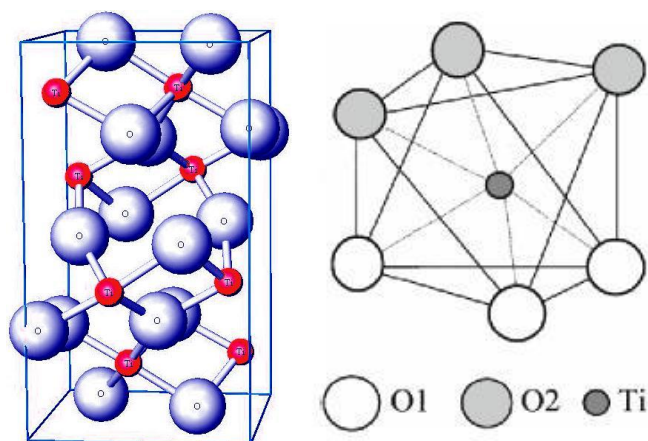


Figure I.3. (a) Structure de la phase rutile de TiO_2 (Ti en bleu, O en rouge) (b) structure de l'octaèdre constitutif du rutile [9]

I.2.3. Phase brookite

La brookite cristallise dans le système orthorhombique avec une structure plus complexe, bien que les distances Ti-O soient similaires aux autres structures. Elle se forme à des températures plus basses que celles du rutile. A température élevée, environ 800 °C, la brookite se transforme en rutile [10]. Aux yeux de la communauté scientifique, cette phase présente un potentiel électrochimique élevé par rapport aux deux autres structures [11].

Possède un indice de réfraction $n > 2$ **Figure I.**



(a)

(b)

Figure I.4. (a) Structure de la phase brookite de TiO_2 (Ti en rouge, O en bleu), (b) structure de l'octaèdre constitutif de la brookite [11]

I.3. Propriétés optiques

I.3.1. Spectre de transmittance

Les spectres de transmittance des films élaborés à une température de 400°C et sous une pression de 20 Torr sur des supports de verre ont été enregistrés pour des échantillons des épaisseurs divers. La transmittance de ces films est représentée sur la **Figure I.5**.

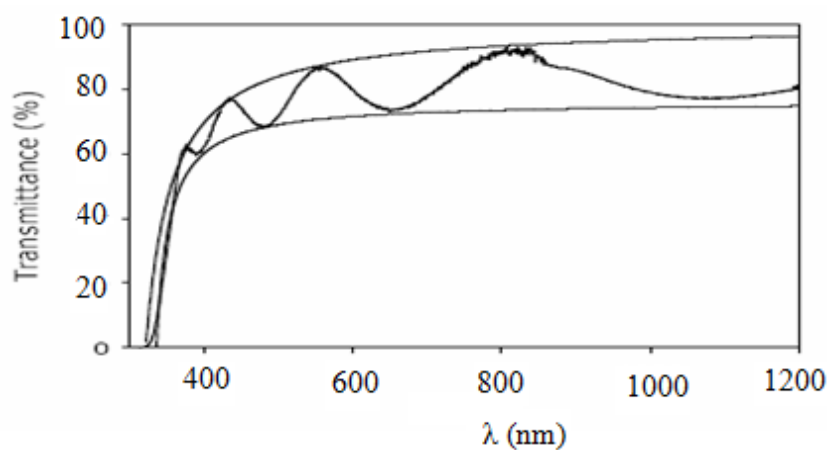


Figure I.5. Spectre de transmittance d'un film de TiO_2 et ses enveloppes maximale et minimale [12]

Dans le domaine du visible les films de TiO_2 ont une transmittance élevée ($60 \geq 80\%$) [13], les oscillations observées sont le résultat des interférences aux interfaces air-film et

film–substrat. Elles sont caractéristiques d'un matériau d'indice fort, déposé sur un support d'indice faible, c'est le cas de l'anatase ($n = 2,5$) sur le verre ($n = 1,49$) [14].

L'absorption fondamentale de la lumière correspond à des transitions entre les bandes, par exemple l'excitation d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction [15]. La **Figure I.6** illustre l'absorption du TiO₂ dans le domaine de l'ultraviolet.

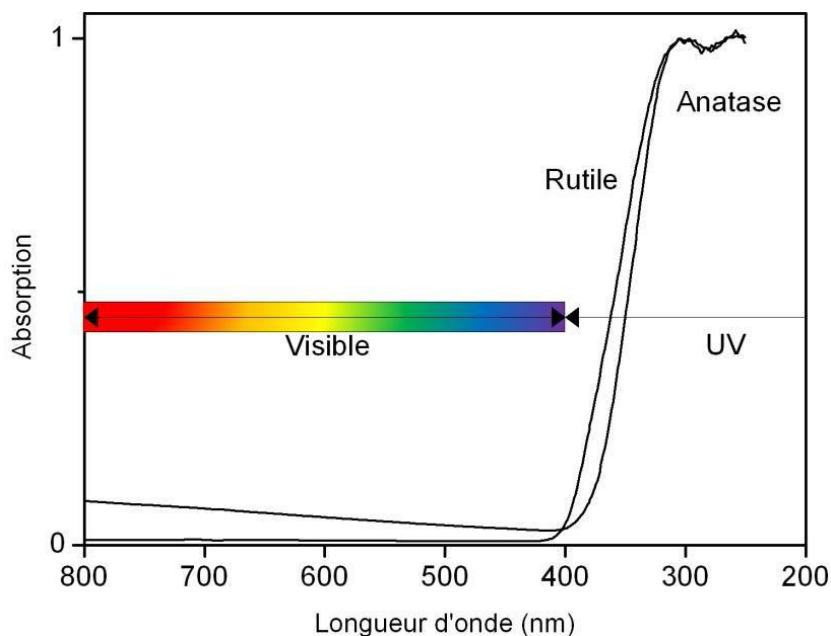


Figure I.6. Absorption du dioxyde de titane dans le domaine des UV [16]

I.3.2. Indice de réfraction du TiO₂

Les différentes variétés de dioxyde de titane ont un indice de réfraction n élevé dans le visible. Parmi les trois phases cristallines stables, c'est le rutile qui possède le plus grand indice ($n \sim 2,66$) plus élevé que celui de la variété anatase ($n \sim 2,54$). Ceci combiné à un coefficient de diffusion de la lumière visible élevé, font de la phase rutile un pigment blanc de choix pour l'industrie (peintures, colorant alimentaire ou pharmaceutique...) [17-18].

Le **Tableau I.1** expose les valeurs de l'indice de réfraction des trois phases cristallines du TiO₂ : anatase, rutile et brookite.

Tableau I.1. Indices de réfraction des polymorphes de TiO₂ [18].

	Rutile	Anatase	Brookite
Indice de réfraction	2,61-2,89	2,48-2,56	2,58-2,70

I.4. Propriétés électroniques

Les niveaux énergétiques du haut de la bande de valence sont principalement constitués des orbitales $2p$ des atomes d'oxygène (d'où la notation $p\pi$), tandis que les niveaux bas de la bande de conduction (BC) sont formés en grande partie par les orbitales $3d$ des atomes de titane (d'où la notation d) comme le montre la figure I.7 [19].

Le TiO_2 se présente ainsi comme un matériau semi-conducteur avec une large bande interdite (band-gap). Les gaps du rutile, d'anatase et de la brookite sont donc indirects et ont pour valeur 3 eV, 3,2 eV et 3,1 eV respectivement [20-21]. Ces valeurs de gap donnent lieu à des transitions correspondant à des photons se situant dans le domaine de l'ultraviolet.

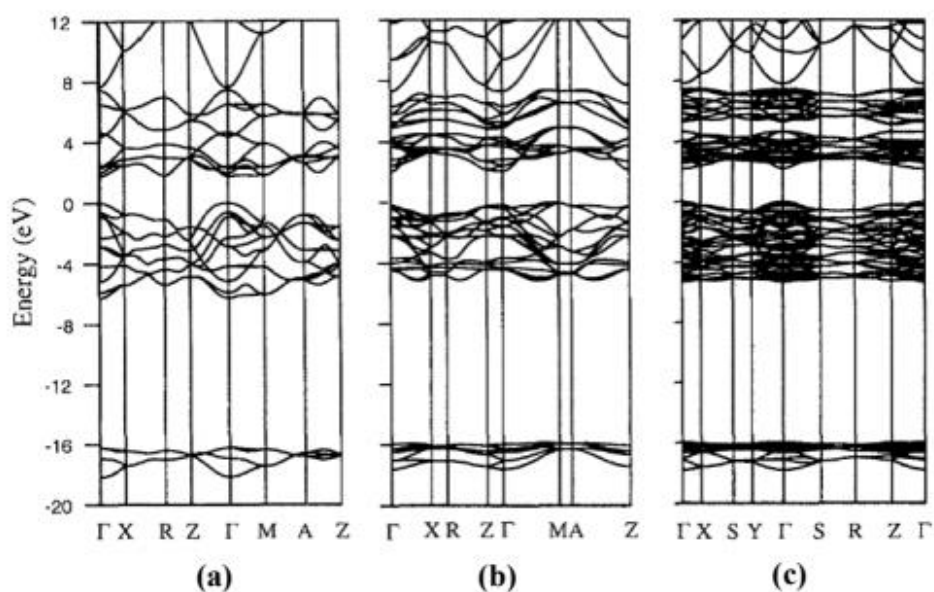


Figure I.7. Structures des bandes calculées pour : rutile (a), l'anatase (b) et la brookite (c) [22-23]

Le dioxyde de titane est un semi-conducteur de grand gap au même titre que le ZnO (3,2eV) et le ZnS (2,7eV). A température ambiante, le gap optique du rutile et de l'anatase est de 3,0 eV et 3,2 eV, respectivement [24-25].

Ces valeurs de gap donnent lieu à des transitions correspondant à des photons se situant dans le domaine de l'ultraviolet. Ces propriétés optiques (grand indice de réfraction).

ainsi que son non toxicité permettent au TiO_2 d'être employé par exemple comme écran anti UV pour les crèmes solaires.

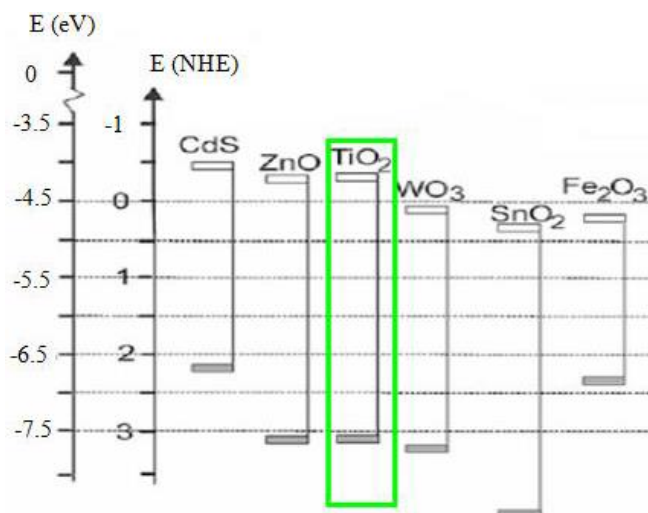


Figure I.8. Position des BV et BC de quelques semi-conducteurs [25]

Le **tableau (I.2)** récapitule les différentes caractéristiques des phases anatase et rutile.[26]

Anatase	Rutile
Métastable thermodynamiquement	Stable thermodynamiquement
Élaboré à basse température	Élaboré à haute température
Nanostructure	Grains de taille moyenne supérieure à ceux de l'Anatase.
Porteurs de charge plus mobiles	Porteurs de charge moins mobiles (davantage de recombinaisons)
Largeur de la bande interdite, $E_g = 3,2\text{eV}$	$E_g = 3,0\text{ eV}$
Photoconductivité élevée	Photoconductivité faible
Plus actif en photo catalyse	Moins actif en photo catalyse
Indice de réfraction : 2,561 - 2,488	Indice de réfraction : 2,605 - 2,903

I.5. Propriétés photocatalytiques

I.5.1. Photocatalyseur de référence

En 1972, Fujishima et Honda découvrent le phénomène de décomposition photocatalytique de l'eau sur une électrode de TiO_2 et sous éclairage ultraviolet [27] et ouvrent la porte à toutes les applications du TiO_2 qui font appel à ses propriétés photocatalytiques.

A partir de là, le TiO₂ ne cesse d'être étudié et employé pour des applications essentielles comme la photocatalyse [28], la production d'hydrogène [29], les dispositifs photovoltaïques [30], les détecteurs de gaz [31]. Ses propriétés, sa non-toxicité pour l'environnement ainsi que son relatif bas coût, en font donc un matériau de choix.

Ainsi en 2004, la production mondiale était d'environ 4,4 millions de tonnes [32].

Le procédé de photocatalyse à base de semi-conducteurs, utilisé pour la purification de l'air et de l'eau, s'est surtout développé autour du dioxyde de titane grâce aux avantages considérables que présente ce composé [33]:

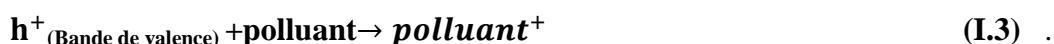
- il est stable, peu onéreux, non toxique.
- c'est le photocatalyseur le plus efficace.
- il favorise la photodégradation d'une large gamme de polluants d'intérieur à température ambiante.
- grâce à ses propriétés physiques (indice de réfraction et constante diélectrique élevés sa stabilité chimique et sa biocompatibilité), le dioxyde de titane est impliqué dans une large gamme de procédés industriels.

I.5.2. Principe de la photocatalytique

La Photocatalyse repose sur un processus électronique qui se produit à la surface du catalyseur (TiO₂) **Figure I.9** ; L'irradiation avec une énergie égale ou supérieure à la bande interdite du SC (TiO₂) a pour effet le passage d'un électron de la BV à la BC et cet état excité traduit par la création de deux espèces très réactives, un électron sur la BC et un trou sur la BV. Cette étape initiale est représentée par cette réaction :



Les trous réagissent avec l'eau et les polluants organiques adsorbés sur la surface de TiO₂, Suivant les réactions :



Les radicaux hydroxyles formés dans la réaction (I.2) participent également à la dégradation des polluants:

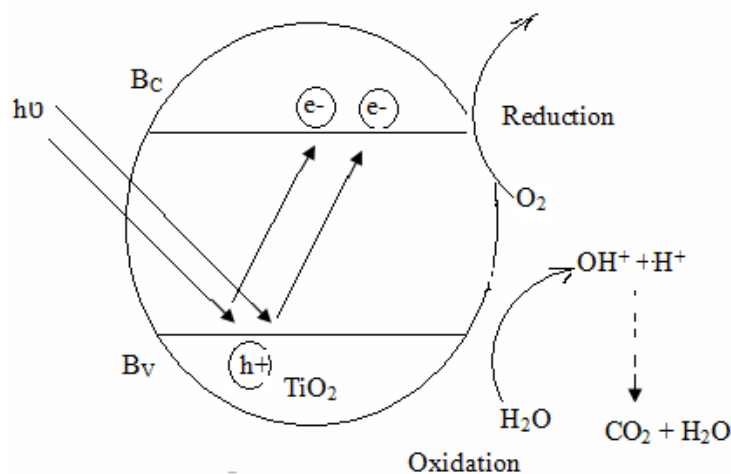
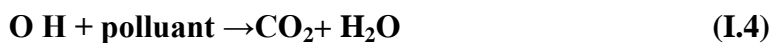


Figure I.9. Mécanisme du processus photocatalytique [34]

L'anatase et le rutile, sont connus pour leurs activités photocatalytiques. Cette activité est due aux propriétés électroniques des deux variétés. En effet, l'énergie de la bande interdite de l'anatase (3,23 eV) et du rutile (3,02 eV) et la position de la bande de valence permet la formation de trous énergétiques et une oxydation facile des espèces adsorbées [34].

Les travaux menés sur la photoréduction sur dioxyde de titane portent essentiellement sur des composés inorganiques et plus spécifiquement sur les ions métalliques avec pour objectif de les réduire sous une forme insoluble. L'ion métallique le plus étudié est certainement le Cr(VI) connu pour ses propriétés cancérigènes. Les autres composés métalliques étudiés sont Hg(II), Cd(II), Ag(I). Certaines études ont également porté sur la photoréduction des nitrates.

I.5.3. Blends

I.5.3.1. TiO₂ Degussa P25

Le dioxyde de titane Degussa P25 dont les caractéristiques physico-chimiques sont représentées dans le (**Tableau I.3**) est le photocatalyseur utilisé comme référence dans les études de photocatalyse, car il est trouvé dans la majorité des cas le plus efficace des dioxydes de titane. Le TiO₂ P25 est issu de l'oxydation du chlorure de titane TiCl₄ dans un réacteur à flamme et utilisé sous forme de poudre blanche.

Tableau I.3. Caractéristiques physico-chimiques du TiO₂ Degussa P25 [35]

Nom commercial	Fournisseur	Structure cristalline	Surface spécifique	Taille moyenne des particules	Pzc
Degussa p 25	Evonik	80% anatase 20% rutile	50 m ² /g	32 nm	6-6.5

I.5.3.2. Mélange de phases anatase et brookite

Récemment, Il a été remarqué que les nanocristaux de TiO₂ brookite ont une activité photocatalytique plus importante que le rutile et l'anatase purs. Ainsi, de nombreuses méthodes ont été appliquées afin de synthétiser des nanoparticules et des *blends* à base de la brookite. Quant à l'oxydation de CH₃CHO (g), Ozawa *et al* ont montré que les composites d'anatase/brookite sont 4-5 fois plus photoactifs que l'anatase pure. Plus récemment, un catalyseur bi-cristallin d'anatase-brookite a été utilisé par Zhao *et al* [36] dans le but de rendre le CO₂ plus photoréductif. Ce *blend* a montré des taux de production de CO supérieurs à ceux de l'anatase pure, de la brookite pure et du Degussa P25.

L'activité photocatalytique d'anatase / brookite, des nanoparticules d'anatase pure et brookite pure a été évaluée *via* l'évolution d'H₂ produit à partir d'une solution aqueuse de méthanol. Les résultats ont démontré que l'activité photocatalytique d'anatase / brookite est la plus élevée (voir **Figure I.10. a**). D'après l'analyse de Mott-Schottky, il apparaît que la bande de conduction de la brookite est plus cathodique que celle de l'anatase (*i.e.*, transfert d'e⁻ de la BC_{brookite} vers la BC_{anatase}), ce qui rend la réduction de l'hydrogène plus favorable en termes énergétiques. De plus, la spectroscopie transitoire femto seconde suggère que les électrons photoexcités passent de la phase brookite à la phase anatase, ce qui permet d'améliorer encore l'activité photocatalytique (voir **Figure I.10. b**). En comparaison avec la référence commerciale P25, ce *blend* d'anatase / brookite est 220% plus actif lorsqu'il s'agit de la production d'H₂ par unité de surface.

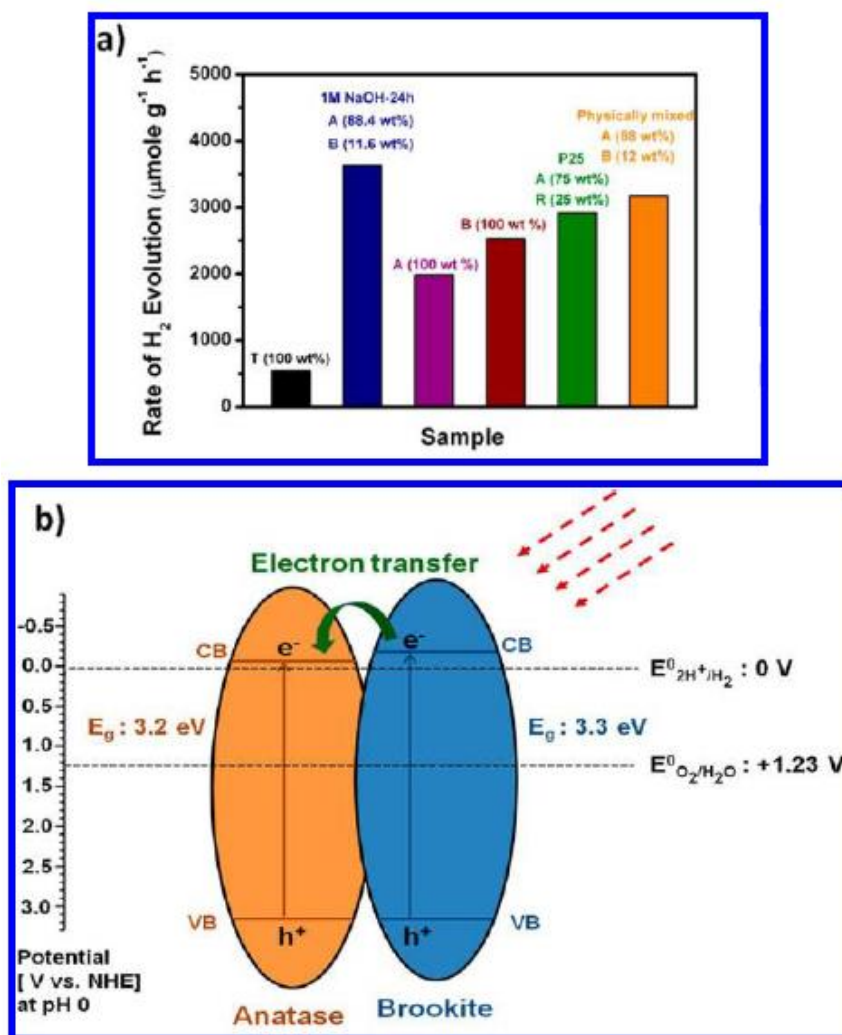


Figure I.10 (a) Évolution de la production de l'hydrogène généré par différents composés **(b)** Schéma représentant le transfert des électrons photogénérés à partir de la bande de conduction de la brookite vers la bande de conduction de l'anatase [36]

I.5.3.3. Mélange de phases brookite et rutile

Cao *et al* ont appliqué un traitement solvothermal superficiel sur des nanocristaux de TiO₂ brookite afin de synthétiser des *blends* avec différents composants (voir **Tableau I.4**). Quant à la photodégradation du phénol, ils ont trouvé que le NSTi-4 (72% de brookite, 28% de rutile), montre la photoactivité la plus élevée avec des vitesses trois fois plus rapides que celles du Degussa P25 (**Figure I.11**). Des analyses minutieuses ont révélé que la structure bicristalline brookite / rutile associée à une proportion de phase optimisée est responsable de la photoactivité très élevée de NSTi-4.

Tableau I.4 Composition et photoactivité des échantillons NSTi [37]

Échantillon	Anatase (%)	Brookite (%)	Rutile (%)	k (10 ⁻² min ⁻¹)
NSTi-1	73	23	4	1,02
NSTi-4	/	72	28	2,74
NSTi-5	/	46	54	1,87

k = constante de vitesse de la réaction

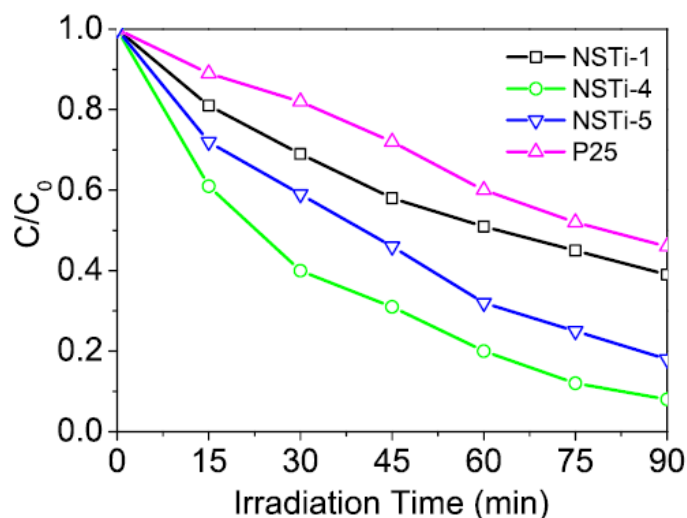


Figure I.11. Activité photocatalytique des échantillons-NSTi mesurée par le biais de la dégradation du phénol [37]

I.6.Dopage

I.6.1.Dopage du dioxyde de titane

Le dioxyde de titane possède de très bonnes propriétés semi-conductrices, ce qui engendré un engouement important de la part des scientifiques pour des applications en photocatalyse, s'inscrivant dans des thématiques environnementales de dépollution de différents effluents gazeux et liquides. C'est au début des années 80 que la deuxième génération de photocatalyseur actif à la fois dans l'UV (290-380 nm) et dans le visible (380-700 nm) commence à voir le jour, cela est possible grâce à l'effet du dopage qui déplace l'absorption du TiO₂ vers les grandes longueurs d'ondes « Redshift » **Figure I.12**, en introduisant des impuretés et des défauts dans la structure électronique dans la bande interdite, la nature de ces impuretés est primordiale. Les travaux d'Asahi *et al.* en 2001, montrent la possibilité de réaliser cet objectif en effectuant un dopage anionique du TiO₂. [38]

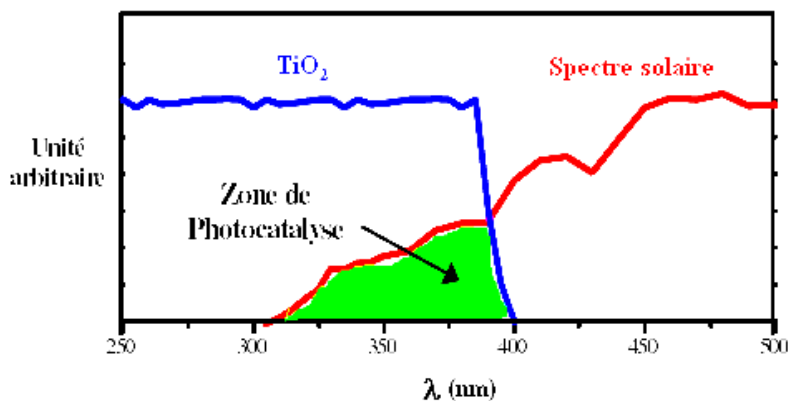


Figure I.12. Comparaison du spectre solaire avec le spectre d'absorption fondamentale du TiO₂ [38].

À cet effet, deux approches principales ont été utilisées :

I.6.2. Dopage cationique

Le dopage avec les métaux de transition est l'une des plus importantes approches plusieurs travaux ont été réalisés sur différents métaux : Fer (III), Zirconium, Cérium, Manganèse, Chrome et Cobalt, Tungstène, Argent Ce type de dopage a montré à la fois des effets positifs et négatifs ; plusieurs auteurs rapportent que ce type de dopage cationique diminue le seuil énergétique du TiO₂ en réduisant la largeur de sa bande interdite mais la majorité des travaux adhèrent avec le fait que ce dopage, augmente la recombinaison des charges (électrons et trous) .

I.6.3. Dopage anionique

C'est au début des années 1990 que le premier rapport sur le dopage anionique a été réalisé par **Sato *et al.*** En utilisant de l'azote. Il a fallu attendre les travaux d'Asahi et al. En 2001 qui a rapporté l'activité photocatalytique dans le visible suite au dopage à l'azote ; cette étude a stimulé la recherche afin de produire une seconde génération de TiO₂, qui soit à la fois active dans l'UV, et encore plus dans la région du visible; l'engouement des scientifiques pour ce challenge se traduit par le nombre de publications croissant sur ce type de dopage.

Les chercheurs en photocatalyse hétérogène considèrent que le dopage anionique est un prélude à une nouvelle génération de nanomatériaux photocatalytiques actifs sous rayonnement visible. L'activité photocatalytique dans le visible a été notée dans plusieurs études portant sur le dopage anionique du TiO₂ : Azote N-TiO₂ carbone C-TiO₂ soufre S-TiO₂ fluor et du chlore [39].

I.6.4. Dopage chimique du TiO₂ (éléments non métalliques)

Le dopage chimique consiste à ajouter des éléments non métalliques légers, notamment le bore (B), le carbone (C), le soufre (S), l'azote (N), le phosphore (P), le fluor (F) ou l'iode (I), dans le but d'engendrer des modifications au sein de la bande interdite (gap énergétique). Pour le dopage au bore, Chen et al. ont élaboré par sol-gel du B-TiO₂ dans lequel le bore s'intègre par insertion dans la maille cristalline (Ti-O-B). Par la même technique, Wang et al. ont rapporté la synthèse du TiO₂ dopé au bore pour intégration en tant qu'anode dans les batteries sodium-ion. Le bore diminue la taille des cristallites et favorise l'expansion de la maille ce qui permet une plus grande capacité de charge et de décharge de l'électrode. Le dopage du TiO₂ au bore améliore son activité photo-catalytique sous UV pour un rapport B/Ti de 5%. Plusieurs autres synthèses de B-TiO₂ sont rapportées dans la littérature mais rares sont les exemples d'application de ces matériaux dans le domaine du visible [40].

Quant au dopage au carbone, il favorise l'adsorption des molécules organiques à la surface du photo-catalyseur. En effet, le carbone ajoute des niveaux C_{2p} proches de la bande de valence du TiO₂. Ceci diminue le parcours moyen des électrons qui transitent alors de la bande de valence vers ces nouveaux niveaux créés. L'absorbance dans le visible est alors améliorée et les espèces en surface sont rapidement oxydées par les trous formés. Le C-TiO₂ présente de bonnes propriétés fonctionnelles sous lumière visible que ce soit dans le domaine de la photo-dégradation de polluants, de la production d'hydrogène ou dans les cellules solaires. Rockafellow et al. ont travaillé en 2009 sur l'influence du dopage au soufre sur l'activité photo-catalytique du TiO₂ dans le visible. Ils ont démontré que l'activité photo-catalytique du S-TiO₂ est sélective et dépend de la nature de la molécule traitée ; en effet le phénol est bien dégradé dans le visible alors que les autres composés utilisés restent intacts. De plus, les rendements obtenus par ce type de dopage restent faibles et insuffisants. Par contre, le phosphore s'est avéré un bon agent dopant du TiO₂ avec des photo-courants pouvant atteindre 0,85 mA.cm⁻² à 2V vs. RHE (Électrode Réversible à Hydrogène) sous lumière visible et une photo-dégradation améliorée du bleu de méthylène.

Asahi et al. ont évalué, sur la base de calculs de densités d'états, l'effet de tous les dopants non métalliques déjà cités.

Ils ont conclu de ces calculs que le dopage à l'azote est le plus efficace parmi tous les autres dopants non métalliques.

En effet, l'azote peut s'incorporer dans la maille du TiO₂ soit par insertion soit par substitution (remplacement de O par N). La manipulation du gap énergétique se fait par le mélange entre

les niveaux O_{2p} et O_{2p}. Au cours du dopage par insertion, un atome d'azote est lié à l'oxygène dans la maille du TiO₂. Il introduit deux orbitales liante et anti-liante de part et d'autre de la bande de valence. C'est l'orbitale anti-liante, incluse dans la bande interdite, qui est responsable de l'amélioration de l'absorbance du TiO₂ dans le visible parce qu'elle raccourcit le chemin qu'ont à parcourir les électrons pour passer à la bande de conduction.

Le dopage par substitution consiste à remplacer les atomes d'oxygène par ceux de l'azote. Ce dernier ayant un électron en moins que l'oxygène, il relève la bande de valence vers la bande de conduction et le gap énergétique est réduit. Les références de la littérature rapportent que le dopage par substitution est responsable de la majorité de l'activité du TiO₂ sous la lumière visible [41].

I.6.5. Influence du dopage sur la propriété de TiO₂

Le dioxyde de titane TiO₂ peut être utilisé pur ou dopé avec des métaux ou des oxydes métalliques. Il a été montré dans certains cas que le dopage donne lieu à une augmentation de sa photoactivité et améliore ses propriétés électriques et magnétiques. Les paramètres déterminants pouvant influencer les propriétés des matériaux dopés sont: la méthode de synthèse, la concentration et la nature du dopant, le traitement thermique.

Les impuretés dans les poudres de TiO₂ peuvent jouer un rôle bénéfique sur l'activité photocatalytique, quand leur concentration est maîtrisée. L'activité photocatalytique des poudres de TiO₂ élaborées par la technique sol-gel et dopées par des cations de valence faible, Fe⁺³, Co⁺², Ni⁺² et élevée, Mo⁺⁵, Nb⁺⁵, W⁺⁶, pour améliorer l'activité photocatalytique du TiO₂ [42].

I.7. Interprétation électronique de l'effet de dopage

Une des limitations du procédé photocatalytique en présence de TiO₂ est la recombinaison des porteurs de charge dans le volume et à la surface. Cette recombinaison diminue le rendement quantique du processus photocatalytique du TiO₂. D'autre part, le non absorption de la lumière visible limite ses applications en lumière solaire. Afin d'améliorer l'activité photocatalytique du TiO₂, des recherches se sont effectuées sur la modification de TiO₂.

Taille.- la diminution de la taille des particules a permis d'augmenter le rapport surface/volume et ainsi que la surface d'interaction SC-polluant. Simultanément, des études de réflectance diffuse résolues en temps ont montré que la concentration des porteurs de charge sur la surface est améliorée en diminuant la taille des particules.

Dopage métal.- Hoffman et al ont montré que la substitutionsystématique des atomes Ti par des atomes métalliques (Fe³⁺, Mo⁵⁺, Ru³⁺, Os³⁺, Re⁵⁺, V⁴⁺, Rh³⁺, Co³⁺ et Al³⁺) modifie l'absorption du TiO₂ (de taille 2-4 nm) en introduisant des niveaux énergétiques localisés entre la BV et la BC de TiO₂. L'énergie de ces niveaux ainsi que la distribution et concentration de dopants dans le semiconducteur jouent un rôle important dans les processus photocatalytiques d'oxydation du chloroforme (CHCl₃) et de réduction du tétrachlorure de carbone (CCl₄).

Fer.- la substitution des atomes de Ti par des atomes de Fe dans le réseau du TiO₂ est possible grâce à la similarité de leurs rayons ioniques. Des études de simulation DFT sur l'introduction du fer dans le réseau du TiO₂ en phase rutile ont été menées par assai et plus récemment par Yalcin pour le TiO₂ en phase anatase **Figure I.13**. Dans les deux scenarios, un léger déplacement des niveaux énergétiques de la BV et BC et la création de niveaux intermédiaires sont prédits : ces événements sont fondés sur l'interaction des orbitales 3d du fer avec la bande de conduction de TiO₂. En conséquence, les nanoparticules de Fe-TiO₂ sont capables d'absorber la radiation visible.

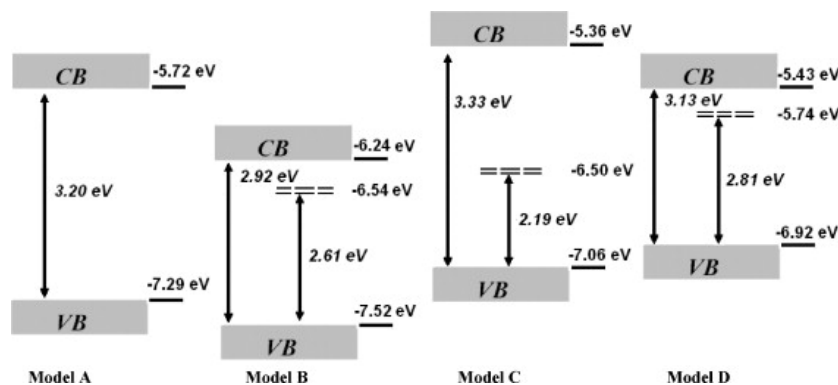


Figure I.13. Niveaux électroniques TiO₂ avec des atomes de Fe introduits dans différents position (model A, B, C, D)[43]

A montré que la déposition de Pd sur la surface du TiO₂ diminue de façon importante la vitesse de dépoliarisation des particules au point que l'accumulation de charges négatives dans les particules devient nulle. Ce phénomène est attribué à l'amélioration du mécanisme de capture et de transport des (photos) électrons par le Pd vers TiO₂ adsorbé. Avec la diminution des électrons dans les particules, la probabilité de recombinaison de charges diminue et le processus photocatalytique est plus efficace.

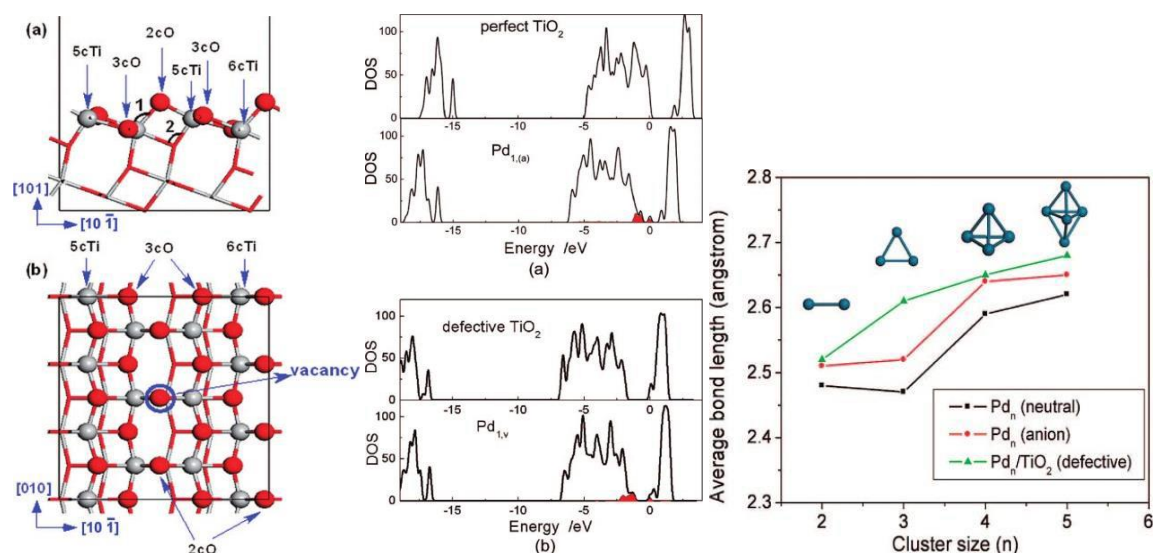


Figure 1.14. (a) Structure, (b) densité des états et (c) distances de liaison Pd-Pd dans Pd-TiO₂ anatase. D'après Zhang[44]

L'introduction de Pd dans le réseau de TiO₂ en phase anatase (plan 101) a été modélisée par Zhang d'après ses résultats, le site préféré pour l'addition des atomes de Pd se trouve entre deux atomes d'oxygène (colonne 2cO) ou dans une lacune d'oxygène (N_5) du plan 101. Le calcul de la densité des états montre que les atomes de Pd introduisent des niveaux énergétiques situés en haut de la BV, au milieu du BG et en dessus de la BC (zone rouge, **Figure I.14**). Ces états sont attribués au Pd-4d. La formation des clusters de Pd est d'abord contrôlée par l'interaction entre les atomes de Pd et les atomes de Ti/O de la surface puis, pour des clusters avec plus de 4 atomes de Pd, par l'interaction entre atomes métalliques. Les nanoparticules de Pd-TiO₂ peuvent être synthétisées par différentes techniques comme le sol-gel. [45]

La combustion et l'imprégnation L'addition du Pd dans le TiO₂ améliore leur activité photocatalytique dans la dégradation des différents modèles de polluants.

Autres métaux.- la déposition de métaux tels que le Cu, Pt, Au, Ag sur la surface de TiO₂ améliore son activité photocatalytique. D'une part les clusters/nanoparticules métalliques agissent comme capteurs des électrons et améliorent la séparation de charges. D'autre part il existe une action synergique entre le TiO₂ et les propriétés catalytiques propres du métal. Ainsi les nanoparticules dopées au cuivre, Cu-TiO₂ ont été fréquemment appliquées dans les traitements biologiques/anti-bactériens, dans des réactions de réduction de CO₂ Les nanoparticules dopées avec du platine (Pt-TiO₂) sont utilisées dans le « water splitting » et

dans la production d'H₂ à partir d'alcools, d'aldéhydes ou d'acides organiques de petit taille à température ambiante.

Les nanoparticules dopées avec de l'or (Au-TiO₂) de façon équivalente au Pt-TiO₂ ont des applications intéressantes pour la production d'H₂ car elles absorbent dans le domaine du visible vers 450nm grâce au « surface plasmon résonance » propres aux nanoparticules d'or.

Dopage non métal.- l'introduction des atomes de F, Cl, Br, C,N, S, P et B dans le réseau de TiO₂ a été aussi étudié a permis de diminuer l'énergie d'excitation du TiO₂ soit par la réduction du BG ou par la création des niveaux énergétiques intermédiaires entre la BV et la BC.

Les nanoparticules issues de ces dopages peuvent être excitées avec 2,5 eV, ce qui correspond à des photons avec une longueur d'onde inférieure à 500 nm. L'augmentation du seuil d'absorption à 500 nm est importante vis-à-vis de l'utilisation de la radiation solaire comme source d'excitation puisque cela permet de multiplier par 6 le nombre de photons utilisables pour la photocatalyse par rapport au TiO₂ (anatase, $\lambda < 500$ nm) [46]

Azote.- l'origine de l'absorption dans le domaine visible du N-TiO₂ est bien induit par l'addition des atomes d'N soit en substituant des atomes d'oxygène (N_s), soit localisé dans des sites interstitielles (N_i) (voir figure I.14). Des calculs DFT menés sur des structures de TiO₂ anatase ont montré que l'introduction d'N (N_s ou N_i) ne génère pas de modifications sur les largeurs des BV et BC. Les modifications se font à niveau de la bande interdite :

Pour N_s des niveaux localisés attribués au N 2p sont créés juste au-dessus de la BV; pour des niveaux situés à 0,73 eV† de la BV sont attribués aux états de la liaison N-O (N_i) **FigureI.15.**

De même une corrélation entre les et l'N a été trouvée, la présence d'N réduit l'énergie nécessaire pour former un à 0,6 eV (4,2 eV en absence de N) et vice versa, en conséquence, dans un environnement riche en N, des ions de Ti³⁺ issues de la formation des sont attendues.

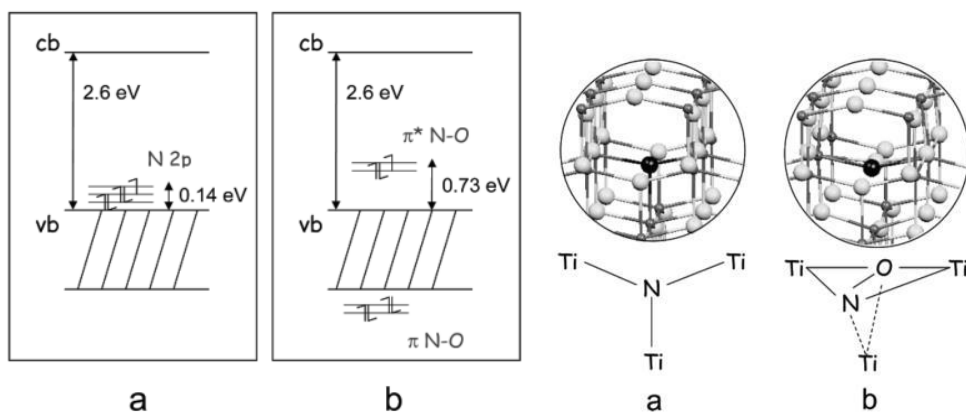


Figure I .15. Structure et niveaux énergétiques du N-TiO₂. Atomes d’N (noir), d’O (gris clair) et Ti (gris foncé), a : substitution ; b : interstitielle [47]

Des deux types de dopage, ceux à niveau interstitielle semblent être les plus actifs pour la photocatalyse visible. En fonction du taux d’azote, les nanoparticules de N-TiO₂ peuvent absorber des photons dans tout le domaine visible (400 - 740 nm). En revanche, l’efficacité photocatalytique devient importante entre 400 et 450 nm. Conge et al ont reporté une amélioration de l’activité photocatalytique quand la concentration d’ azote dans N-TiO₂ est augmentée de 0,6 à 1,2 % m/m, des résultat similaires sont obtenus par Qiu pour des teneurs en azote jusqu’à 8 % m/m. La cristallinité est aussi un paramètre important pour l’efficacité photocatalytique, Saton observe une amélioration de l’activité des nanoparticules de N-TiO₂ traitées à 400°C pendant 12 heures par rapport à celles traitées pendant 3 heures. [48].

I.8. Conclusion

Le changement des propriétés de TiO₂ suite à son dopage n'est pas seulement dû au type du dopant, mais aussi à sa concentration, à sa distribution dans le réseau de TiO₂ à la technique et aux conditions de préparation.

Le dopage du TiO₂, peut se faire avec des métaux ou bien avec des oxydes métalliques. Le dopage cationique diminue le seuil énergétique du TiO₂, en réduisant la largeur de sa bande interdite parmi les effets du dopage sur les couches minces de TiO₂, on peut citer le changement de structure et de morphologie.

Il se trouve que le TiO₂ dopé à 5% Ag a une plus grande activité photocatalytique. En d'autres termes, l'argent limite la zone d'exposition du TiO₂, à la lumière UV ainsi il diminue la photocatalyse.

références

- [1] O, Marie , synthèses de nanocristaux de TiO_2 anatase à distribution de taille contrôlée, thèse doctorat, Université Henri Poincaré ,2007.
- [2] C,Hermann, Photocatalytic degradation of Herbicide : Cinosulfuion in aqueous TiO_2 , thèse doctorat, Université 2003.
- [3] B,Thomas, Des nanotitanates de sodium aux dioxydes de titane : électrode négative à base de TiO_2 (B) nanométrique pour accumulateur lithium ion , thèse de Doctorat, Université de Nantes, 2009 .
- [4] M, Karima ,photophysique de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ en présence d'un colorant ,tesée doctorat, université abbas ferat – setif 2018
- [5] G,samia,d,sara,étude photocatalytique des poudres nanométrique de TiO_2 pure et dopées par Ag ,mémoire master, université larbi ben mhidi oum el bouahgi,2018.
- [6] A, braham ,élaboration des couches minces de TiO_2 et nanocomposites ag- tio_2 par sol , Mémoire master, jugurtha,2016 .
- [7] A, Benyoucef , Développement de surface à base de dioxyde de titane par PVD pour une application aux cellules solaires , thèse de Doctorat ,Université Abou-Bekr Belkaid de Tlemcen, 2008.
- [8] P, cathrine , synthèses de nanocristaux de tio_2 anatase de taille contrôlée, thèse de doctorat, université de bourgage , 2007
- [9] O, Boussoum, Etude de l'effet d'une couche mince de TiO_2 sur les paramètres d'une cellules solaires au Silicium, thèse de Magister , UMMTO, 2011.
- [10] D, Daniela, Elaboration and study of TiO_2 nanostructures for hydrogen generation via photolysis of water , thèse de Doctorat, École doctorale ParisTech, 2011.
- [11] M,cherif , élaboration et caractérisation des couches minces de TiO_2 , memoier magister,université Constantine. 2014.
- [12] P, Henia ,effet de la température sur les propriétés optoelectronique et structurales de TiO_2 ,memoire de magister, université mouloud mammeri de tizi- ousou ,2012.
- [13] O , Boussoum , étude de l'effet d'une couche mince de TiO_2 sur les paramètres d'une cellules solaires ,thèse de magister , 2011 .
- [14] D,danila , elaboructures for Hydrogen generation photolysie , thèse de doctorat, Paristech ,2011.
- [15] C, Leroy ,filmsmesoporeux de TiO_2 entres les propriétés de luminesces et réactivité de

- surface, thèse de doctorat ,université Bordeaux france 2009
- [16] C, benachour, Elaboration et caractérisation des couches minces de TiO_2 dopées à l'erbium :à différentes températures et épaisseurs , thèse de Doctorat Université Mentouriconstantine, 2011
- [17] S,chaguetmi, etude photocatalytique de nanofibre de TiO_2 supportées sur des plaques de titane , thèse de doctorat , 2014
- [18] A,Fouzia , etude de linfluence des effets des elements sur propriete de tio2 thèse de doctorat, universite freres mentouri ,2015
- [19] H, Bensouyad , élaboration et caractérisation des couches minces nanostructurées de dioxyde de titane TiO_2 dopées et non dopées avec le ZrO_2 et le ZnO obtenues par voie sol-gel, thèse de Doctorat, Université Mentouri-constantine, 2011.
- [20] P, Henia , effet de la temperature sur les proprietes optoelectronique et structurales de TiO_2 , memoire de magister, université mouloud mammeri de tizi- ouzou, 2006.
- [21] C , camille , impact de nanoparticules de TiO_2 et de nanotubes de carbone sur les végétaux institute des scinces, thèse de doctorat, paris 2011.
- [22] C,mleroy , l'étude des correlations enter les proprietes de luminescence et la réactivité de surface, thèse de doctorat, université Bordeaux ,2009.
- [23] H, Melhem, Nouvelles électrodes poreuses de TiO_2 à base de Nanocristaux synthétisés par pyrolyse laser pour cellules solaires sensibilisées à colorant à l'état solide, thèse de Doctorat, 2011.
- [24] L, Camille, Impact de nanoparticules de TiO_2 et de nanotubes de carbone sur les végétaux , thèse de Doctorat, Institut des sciences et industries du vivant et de l'environnement 2011.
- [25] C, benachour, Elaboration et caractérisation des couches minces de TiO_2 dopées à l'erbium : à différentes températures et épaisseurs , thèse de Doctorat ,Université Mentouriconstantine, 2011.
- [26] K, madoui , étude des prorietes photophysique de TiO_2 - SiO_2 ,thèse de doctorat ,université abbas farat sétif 2010.
- [27] P, catherine , influence de la taille des cristallites sur TiO_2 des proprites des surface, thèse de doctorat,, université Bourgogne 2006.
- [28] S ,chagueimi , Etude photocatalytique et photoélectrocimique des nanofibres de TiO_2 , thèse de doctorat, université Constantine, 2014 .
- [29] M, gratzal ,photo electrochemical celles nature vol,2001 pp 338 343 .

- [30] L, youssef , développment par procédé plasma de couches minces de type TiO_2 dopé a lazote, thèse de doctorat ,université libanaise luban, 2018.
- [31] A, fujishima ,photo electrocatalytic reduction dioxide aqueous sur pensions1973 p 37
- [32] A, Fouzia,étude de Linfluence des effets des elements sur propriete de TiO_2 , thèse de doctorat , 2015
- [33] K, madoui, étude des proprietes photophysique de TiO_2 , thèse de doctorat ,université abbas farat sétif, 2019.
- [34] A , fujishima, titanium dioxide photocatalysis,2000, p 21.
- [35] N,Houria, le degradation de bleu méthylène par photocatalyse Hétrogene TiO_2 , memoire master, université de oran, 2017
- [36] B ,Belkassim,contrubtion ,de la photocatalys Hétrogene L'Elimination de polluants en milieu aqueux, thèse de doctorat,technologie houari boumediene,2019.
- [37] H, Bensouyad, élaboration et caractérisation des couches minces nanostructurées de dioxyde de titane TiO_2 dopées et non dopées avec le ZrO_2 et le ZnO obtenues par voie sol-gel, thèse de Doctorat, Universite Mentouri-constantine, 2011.
- [38] M, Hennani , synthese des couches de TiO_2 et SnO_2 , thèse de doctorat, université de sétif ,2009.
- [39] C, sébastien cremel , application aux système Se IV sur TiO_2 rutile, thèse de doctorat, France 2010.
- [40] H, meclhem , nouvelles électrode peruses de TiO_2 , thèse de doctorat ,institut OMR 2011
- [41] L, youssef , Développement par procédé plasma de couches minces de type TiO_2 dopé à l'azote pour la production d'hydrogène par photo-électrolyse de l'eau sous lumière solaire. thèse de doctorat, l'Université Libanaise .LIBAN ,2018
- [42] S, cremel , contribution a l'étude des interactions ionssurfaces application aux systemes se(iv), se(vi), u(vi) sur TiO_2 rutile et eu(iii) sur dickitel, thèse de doctorat, universite henri poincare ,2017.
- [43] A, fouzia ,Etude de l'influence des effets des elements lourds Sur les proprietes physique des couches minces de TiO_2 , thèse de doctorat, universite freres mentouri 2015
- [44] Y,lauréne , Développement par procédé plasma de couches minces de type TiO_2 dopé à l'azote pour la production d'hydrogène par photo-électrolyse, pour obtenir le grande de docteur ,université de Montpellier, 2018
- [45] S, mohmoudi, etude des nanoparticules de dioxyde de titane élaborées par voies chimiques, thèse de doctorat, université Constantine 1 ,2009.

- [46] S, Kutsuna , effect of pd-photodeposition over TiO_2 on product selectivity in photocatalytic degradation of vinyl chloride monomer , thèse doctorat ,Catalysis , 2002.
- [47] K, madoui ,étude des propriétés photophysiques de TiO_2 en présence d'un colorant et son application université ferhat abbas – sétif,2015.
- [48] F, hanini ,Propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de TiO_2 dopé Cu obtenues par voie Sol-gel , thèse de Doctorat, Université de tebessa, 2012.
- [49] F, Olivie, Influence du dopage par certains éléments de transition sur les effets d'irradiation dans des verres d'intérêt nucléaire , thèse de Doctorat, Université France ,2011.

CHAPITRE II

CHIMIE THEORIQUE

II.1.Introduction

On peut définir la chimie théorique comme la description de la chimie à l'aide d'outils mathématiques. Certains domaines de la chimie théorique ne s'intéressent pas du tout l'équation de Schrödinger. Cette dernière est par contre au cœur de la chimie théorique quantique. Le but principal de la chimie théorique quantique est de décrire la structure électronique d'un système (i.e. de décrire les électrons), donc de trouver la fonction d'onde (il existe une autre façon de procéder, dont nous ne parlerons pas, qui consiste à regarder non plus la fonction d'onde ψ mais la densité électronique). Quand on a la fonction d'onde, on peut ensuite travailler sur l'énergie du système, ses orbitales, son état de spin, etc... Sauf qu'on ne peut pas le faire de manière exacte, puisque (on le verra par la suite) dès qu'il y a plus d'un électron dans le système, le terme de répulsion inter-électronique bloque la résolution analytique. Des approximations sont donc nécessaires pour résoudre $\hat{H}\Psi = E\Psi$ [1].

L'étude de la structure électronique des matériaux, c'est-à-dire le calcul des fonctions d'onde des différents états électroniques de tout système chimique, qui ouvre la porte au calcul des niveaux d'énergie électronique, vibrationnelle et rotationnelle, que ce soit dans leur stabilité ou excitation États. En plus de calculer les interactions entre ces différents états électroniques des atomes, de calculer les rayons électromagnétiques absorbés ou émis par les atomes et les molécules, et ainsi, d'étudier la spectroscopie. Comme le spectre d'un composé chimique est comme une "empreinte" de ses propriétés et de sa structure.

Historiquement, l'étude des spectres des éléments, en particulier le spectre de l'hydrogène, a été un facteur fondamental pour déduire la théorie quantique en physique, qui a réussi à décrire la structure électronique de l'hydrogène (et en général pour tous les atomes) puis tout son spectre avec une précision totale - car la mécanique classique n'y réussissait pas -et le champ s'est ouvert, nouvelle interprétation de la nature qui nous entoure [2].

Puisqu'une solution mathématique complète de l'équation de Schrödinger est pratiquement impossible en raison de son extrême difficulté, les théoriciens ont développé au cours des dernières décennies un certain nombre de modèles de calcul pour calculer une fonction d'onde de matériaux par des méthodes approximatives.

Ces méthodes peuvent être organisées en termes de précision et de coût de calcul de manière hiérarchique, en commençant par la méthode Hartree-Fock au bas de la pyramide (moins précise, moins chère), et en passant par une série de méthodes avec une plus grande précision (toutes dont reposent sur la méthode Hartree-Fock comme point de départ) comme L'interaction des distributions électroniques (interaction de configuration) et le cluster couplé, qui est le mode [3].

Elle le plus précis actuellement disponible pour le calcul de la composition électronique, car il permet des calculs très précis, mais son coût de calcul est très élevé, ce qui signifie qu'actuellement, même avec l'utilisation des appareils informatiques les plus puissants

Disponibles, son application n'est limitée qu'aux systèmes chimiques contenant un nombre fini d'atomes (un maximum de dizaines).

L'un des domaines de recherche les plus actifs actuellement en chimie théorique est le développement de nouveaux algorithmes plus efficaces et plus rapides pour le calcul de la structure électronique. Avec le développement continu de ces algorithmes, ainsi qu'avec le développement continu de la vitesse de l'ordinateur et de la mémoire disponible, il y a toujours

une augmentation du nombre d'électrons (et donc d'atomes et de molécules) pour lesquels une fonction d'onde peut être calculée à l'aide des différentes méthodes mentionnées ici.

L'une des théories qui a récemment gagné en popularité dans la théorie de la composition électronique, qui donne des résultats acceptables avec une précision et un coût de calcul raisonnable, est la théorie de la densité fonctionnelle (DFT, Densité Fonctionnelle Théorie), qui représente une approche différente de la hiérarchie basée sur la méthode Hartree-fock qui est basée sur le calcul d'une fonction d'onde. Actuellement, cette méthode est utilisée sur de grands systèmes chimiques (des milliers d'atomes) [4].

II.2. Equation de Schrödinger

En physique classique, une particule est décrite par sa position $r(t)$. L'évolution de sa position (la trajectoire de la particule) est donnée par l'équation de Newton

$$m \frac{\partial^2 r(t)}{\partial t^2} = F(r, t) \quad (II.1)$$

$F(r, t)$: la force extérieure (N).

$R(t)$: la position (m).

m : la masse de la particule (s).

En physique quantique, en vertu de la dualité onde-corpuscule, la particule est maintenant décrite par une fonction d'onde $\varphi(r; t)$ dont nous décrirons la signification et l'équation qui donne son évolution (l'équation de Schrödinger)

Il s'agit d'une équation aux dérivées partielles qui décrit l'évolution au cours du temps de la fonction d'onde d'un système physique, conçue par le physicien autrichien Erwin Schrödinger en 1926. L'équation ne se démontre pas, sa validité se mesure par la confrontation entre les résultats théoriques, qu'elle engendre et les observations expérimentales. [5].

II.2.1. Présentation de l'équation de Schrödinger

On considère une particule libre de masse m déplaçant sur un axe (ox) soumise à une force $F = -\text{grad } V$; dérivant d'un potentiel $V(x)$. Ce système possède déjà quelques propriétés qui nous seront utiles pour établir l'équation de Schrödinger ; notamment la conservation de l'énergie

On établit très simplement que :

$$E = E_c + E_p = \frac{p^2}{2m} + V(x) = \text{Cste} \quad (II.2)$$

V : Énergie potentielle.

E_c : Énergie cinétique.

Nous allons aussi nous appuyer sur deux relations quantiques: $E = h\omega$. Qui donne l'énergie d'un photon à la pulsation ω et $P = \hbar k$ qui donne l'impulsion p d'un photon d'onde k . On généralisés ces relations quantiques à une particule en considérant qu'elle peut être décrite par une onde (c'est la grande idée du monde quantique). Cette onde sera caractérisée par une fonction d'onde $\psi(x, t)$ éventuellement complexe et dont le module au carré caractérisera la probabilité de présence de la particule en un point.

Par analogie avec toutes les ondes étudiées en physique, nous poserons

$$\Psi(x, t) = \Psi_0 e^{-ik \cdot x - i\omega t} \quad (II.3)$$

Nont calculons alors les dérivées de $\Psi(x, t)$;

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{dx^2} = -k^2 \Psi(x, t) \end{array} \right. \quad (II.3.1)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = -i\omega \Psi(x, t) \end{array} \right. \quad (II.3.2)$$

Or d'après les deux relations quantiques que nous avons rappelés, cela qui vaut aux égalités suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\Psi(x, t)}{dx^2} = -\frac{p^2}{\hbar^2} \Psi(x, t) \end{array} \right. \quad (II.4)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} - i \frac{E}{\hbar} \Psi(x, t) \end{array} \right. \quad (II.5)$$

En multipliant la formule (2) par $\varphi(x, t)$ nous obtenons :

$$E\Psi(x, t) = \frac{p^2}{2m} \Psi(x, t) + V\Psi(x, t) \quad (II.6)$$

Soit encore grâce aux relations sur les dérivées:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{dx^2} + V\varphi(x, t) \quad (II.7)$$

Ce que l'on peut écrire aussi sous la forme suivant:

$$i\hbar \frac{\partial E\Psi(x, t)}{\partial t} = \hat{\mathcal{H}}|\Psi(r; t)| \quad (II.8)$$

i : est l'unité imaginaire.

\hbar : est la constante de Planck réduite ; $\frac{h}{2\pi} = \hbar$

$\hat{\mathcal{H}} : \frac{p^2}{2m} |\varphi(t) + v(\hat{r}, t)| \Psi(t)$ est l'hamiltonien dépendant du temps en général, l'observable carré pondant à l'énergie totale du système

\hat{r} : est l'observable position.

p : est l'observable.

Lorsque l'opérateur H ne dépend pas du temps, on est ramené par séparation des variables spatiales et temporelle à une équation aux valeurs propres, appelée équation de Schrödinger stationnaire.

Par contre si l'hamiltonien est fonction du temps, on est obligé de résoudre l'équation de Schrödinger dépendant du temps. C'est le cas, par exemple, lorsqu'on traite certains problèmes de manière semi-classique ou quand on étudie l'effet sur atome ou une molécule d'un champ électrique extérieur variable.

Pour une particule libre non relativiste Si le potentiel ne dépend pas explicitement du temps, alors la dépendance en temps de la fonction d'onde stationnaire étant en $e^{-iEt/\hbar}$ on mettra donc les solutions sous formes séparable et on peut séparer les variables et écrire :

$$\Psi(r, t) = \Psi(r)e^{-\frac{iEt}{\hbar}} \quad (II.9)$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \left[\varphi(r)e^{-\frac{iEt}{\hbar}} \right] = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} \left[\varphi(r)e^{-\frac{iEt}{\hbar}} \right] + V\varphi(r)e^{-\frac{iEt}{\hbar}} \quad (II.10)$$

$$i\hbar \varphi(r) \left[-i \frac{E}{\hbar} e^{-\frac{iEt}{\hbar}} \right] = -\frac{\hbar^2}{2m} e^{-\frac{iEt}{\hbar}} \frac{\partial^2}{\partial r^2} [\varphi(r)] + V\varphi(r)e^{-\frac{iEt}{\hbar}} \quad (II.11)$$

$$i^2 \hbar \left[\frac{E}{\hbar} \right] \varphi(r)e^{-\frac{iEt}{\hbar}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} [\varphi(r)]e^{-\frac{iEt}{\hbar}} + V\varphi(r)e^{-\frac{iEt}{\hbar}} \quad (II.12)$$

$$E\varphi(r)e^{-\frac{iEt}{\hbar}} = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} \varphi(r)e^{-\frac{iEt}{\hbar}} + V\varphi(r)e^{-\frac{iEt}{\hbar}} \quad (II.13)$$

On aboutit alors à l'équation indépendante du temps:

$$E\varphi(r) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + V \right] \varphi(r) \quad (II.14)$$

Cette équation et l'équation d'onde dépendante du temps, de laquelle elle a été déduite, les deux équations de Schrödinger.

- Par définition, la fonction d'onde doit dès lors vérifier la condition de normalisation pour tous les instants :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} d^3r \Psi = 1 \quad (II.15)$$

Par définition, la donnée de cette fonction, à un instant donné, non seulement décrit toutes les propriétés du système à cet instant, mais encore détermine son comportement dans tous les états ultérieurs.

II.2.2.Principe de superposition

On peut faire une constatation très importante en regardant l'équation de Schrödinger, c'est qu'elle est linéaire. Cette constatation anodine est à la base de méthodes puissantes de résolution de l'équation.

D'abord qu'est-ce que ça veut dire linéaire? Que si $\Psi_1(r, t)$ et $\Psi_2(r, t)$ sont deux solutions de l'équation (16) :

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi - E_p(r) \Psi \quad (II.16)$$

Alors $\alpha_1 \Psi_1 + \alpha_2 \Psi_2$. Est aussi solution de équation α_1 et α_2 peuvent être deux constantes complexes quelconques). C'est ce que l'on appelle le principe de superposition.

Ceci permet d'essayer d'écrire la solution générale sous la forme d'une combinaison linéaire de solutions ayant certaines propriétés qui simplifient l'équation, En particulier [6].

II.2.3.Équation de Schrödinger dépendant du temps

Cette équation décrit comment la fonction d'onde se transforme au cours du temps. Pour l'instant elle va vous paraître compliquée, mais sa forme se rationalisera quand on sera un peu plus loin et qu'on aura vu le hamiltonien. On a donné une fonction $\Psi(r)$ pour chaque valeur du temps t . On définit donc une fonction $\Psi(r, t)$. Attention, cette fonction n'est en aucun cas reliée à une densité de probabilité de mesure d'un temps ou quelque chose comme ça : $|\Psi(r, t)|^2 dt$ (noter l'élément différentiel (dt) n'a aucune signification physique! t est ici un paramètre et non un résultat de mesure. L'équation s'écrit (je ne répète pas les variables de la fonction afin d'alléger l'écriture): [7]

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi + E_p(r) \Psi \quad (II.17)$$

II.2.4.Équation de Schrödinger indépendante du temps

On suppose (comme c'est souvent le cas) que l'énergie potentielle est indépendante du temps. On cherche les solutions sous la forme $\Psi(r, t) = F(t)\Psi(r)$. En injectant dans l'équation (16) et en divisant par on trouve :

$$i\hbar \frac{f(t)}{f(t)} = \frac{1}{\psi} - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi + E_p(r) \Psi \quad (II.18)$$

Comme le membre de gauche ne dépend que du temps et que celui de droite ne dépend que de la position, ces deux membres sont nécessairement constants. On doit appliquer une

condition qui vient de la physique. Nécessairement, tant que la particule existe, on doit pouvoir la trouver quelque part dans l'espace, ce qui fait l'on a, quel que soit t :

$$\int dr |\Psi(r, t)|^2 = |f(t)|^2 \int dr |\Psi(r)|^2 = 1 \quad (II.19)$$

Ce qui impose que $|f(t)| = \text{constante}$. On peut choisir cette constante égale à 1 (en la faisant rentrer dans Ψ et donc $f(t) = \exp(ip(t))$). En reportant dans l'équation (18), on doit donc avoir ω constante. On note cette constante ω ce qui fait que la fonction $f(t) = \exp(-i\omega t)$, on trouve:

$$h\omega\Psi \left| -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi + E_p(r)\Psi \right| \quad (II.20)$$

D'un autre après la relation de Planck $E = h\nu$, où $\nu = \omega/2\pi$. Est la fréquence, on voit que le membre de gauche de l'équation (20) fait intervenir l'énergie de la particule, et l'on obtient finalement l'équation de Schrödinger indépendante du temps (ou stationnaire) :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi + E_p(r)\Psi = E\Psi \quad (II.21)$$

Il se trouve que, dans beaucoup de cas, cette équation n'a de solution physiquement acceptable (c.-à-d. normalisable cf. (19)) que pour un ensemble discret de valeurs de E.

Toutes les valeurs de E ne sont pas nécessairement autorisées : c'est la quantification de l'énergie. [8].

II.3. Hartree-Fock

II.3.1. Energie moyenne associée à un déterminant de Slater

II.3.1.1. Position du problème

L'approximation de Born-Oppenheimer nous amène à chercher des solutions (approchées) de l'hamiltonien électronique (en unités atomiques) :

$$\widehat{H}_{el} = \sum_i -\frac{1}{2}\Delta(i) - \sum_{i,k} \frac{Z_K}{r_{iK}} + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} = \sum \widehat{H}(i) + \sum \widehat{H}(i,j)$$

Les deux premiers termes font intervenir les coordonnées spatiales d'un seul électron i , par exemple sous la forme de ses coordonnées cartésiennes ou d'un vecteur. Leur somme sera généralement notée

Les coordonnées de deux électrons i et j , puisque :

$$r_{ij} = |\hat{r}_i - \hat{r}_j|$$

C'est un opérateur bioélectronique. Il peut être noté $\hat{H}(i,j)$.

L'énergie moyenne associée à un déterminant de Slater (DS) normalise

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} |u_1 \dots u_n(n)|$$

A pour expression :

$$\left\langle \frac{1}{\sqrt{n!}} |u_1(1) \dots u_n(n)| \hat{H}_{el} \left| \frac{1}{\sqrt{n!}} |u_1(1) \dots u_n(n)| \right\rangle$$

Le calcul dans le cas général apparaît assez complexe, puisque le bra et le ket contiennent les $n!$ Permutations des coordonnées de n électrons. Le résultat est heureusement simplifié par l'orthonormalité des spin-orbitales qui entraîne la nullité d'un grand nombre de termes. Nous le développerons dans le cas simple de deux électrons, puis nous donnerons le résultat dans le cas général, avec sa démonstration à titre documentaire (appendice A). [9].

II.3.1.2. Système à deux électrons

L'hamiltonien se réduit, avec les notations précédentes à

$$\hat{H} = \hat{H}(1) + \hat{H}(2) + \frac{1}{r_{12}}$$

Et la fonction d'onde s'exprime en fonction de deux spin-orbitales orthonormales u_1 et u_2 :

$$\Psi = \frac{\sqrt{2}}{2} \begin{vmatrix} u_1(1) & u_1(2) \\ u_2(1) & u_2(2) \end{vmatrix} = \frac{\sqrt{2}}{2} [u_1(1)u_2(2) - u_2(1)u_1(2)]$$

L'énergie se décompose en intégrales monoélectroniques et biélectroniques :

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{H}(1) + \hat{H}(2) | \Psi \rangle + \langle \Psi | \frac{1}{r_{12}} | \Psi \rangle$$

Que nous envisagerons successivement. Les termes monoélectroniques se développent selon un premier bracket en $\hat{H}(1)$:

$$\begin{aligned} & \left\langle \frac{\sqrt{2}}{2} [u_1(1)u_2 - u_2(1)u_1(2)] | \hat{H}(1) \left| \frac{\sqrt{2}}{2} [u_1(1)u_2(2) - u_2(1)u_1(2)] \right\rangle \right. \\ & = u_1(1)u_2(2) \frac{1}{2} \langle u_1(1)u_2(2) | \hat{H}(1) | u_1(1)u_2(2) \rangle + \frac{1}{2} u_2(1)u_1(2) \langle u_2(1)u_1(2) | \hat{H}(1) | u_2(1)u_1(2) \rangle \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& -\frac{1}{2}\langle u_1(1)u_2(2)|\hat{H}(1)|u_2(1)u_1(2)\rangle - \frac{1}{2}\langle u_2(1)u_1(2)|\hat{H}(1)|u_1(1)u_2(2)\rangle \\
& = \frac{1}{2}\langle u_1(1)|\hat{H}(1)|u_1(1)\rangle \langle u_2(2)/u_1(2)\rangle + \frac{1}{2}\langle u_2(1)|\hat{H}(1)|u_2(1)\rangle \langle u_1(2)/u_1(2)\rangle \\
& - \frac{1}{2}\langle u_1(1)|\hat{H}(1)|u_2(1)\rangle \langle u_2(2)/u_1(2)\rangle - \frac{1}{2}\langle u_2(1)|\hat{H}(1)|u_1(1)\rangle \\
& \quad \langle u_1(2)/u_2(2)\rangle
\end{aligned}$$

En raison de l'ortho normalité des spin-orbitales, les deux termes de la dernière ligne sont nuls ; et on obtient finalement :

$$\frac{1}{2}\langle u_1(1)|\hat{H}(1)|u_1(1)\rangle + \frac{1}{2}\langle u_2(1)|\hat{H}(1)|u_2(1)\rangle$$

Le terme en $\hat{H}(2)$ donne des termes analogues, la variable 2 remplaçant la variable 1, soit finalement :

$$\begin{aligned}
\langle \Psi|\hat{H}(1) + \hat{H}(2)|\Psi\rangle & \geq \frac{1}{2}\langle u_1(1)|\hat{H}(1)|u_1(1)\rangle \\
& + \frac{1}{2}\langle u_2(1)|\hat{H}(1)|u_2(1)\rangle + \frac{1}{2}\langle u_1(2)|\hat{H}(2)|u_1(2)\rangle + \frac{1}{2}\langle u_2(2)|\hat{H}(2)|u_2(2)\rangle
\end{aligned}$$

Rappelons que ces quatre termes sont des intégrales définies, donc des nombres qui dépendent de la nature de la fonction u , mais non du nom de la variable d'intégration. On pose donc :

$$\langle u_1(1)|\hat{H}(1)|u_1(1)\rangle = \langle u_1(2)|\hat{H}(2)|u_1(2)\rangle = H_1$$

$$\langle u_1(1)|\hat{H}(1)|u_2(1)\rangle = \langle u_2(2)|\hat{H}(2)|u_2(2)\rangle = H_2$$

L'indice i du nombre H_i se réfère alors à la fonction u_i . Le terme mono électronique est finalement :

$$\langle \Psi|\hat{H}(1) + \hat{H}(2)|\Psi\rangle = H_1 + H_2$$

Les termes biélectroniques se développent selon :

$$\left\langle \frac{\sqrt{2}}{2}[u_1(1)u_2(2) - u_2(1)u_1(2)] \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \frac{\sqrt{2}}{2}[u_1(1)u_2 - u_2(1)u_1(2)] \right\rangle$$

$$\frac{1}{2} \langle u_1(1)u_2(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| u_1(1)u_2(2) \rangle + \frac{1}{2} \langle u_2(1)u_1(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| u_2(1)u_1(2) \rangle$$

$$-\frac{1}{2} \langle u_1(1)u_2(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| u_2(1)u_1(2) \rangle - \frac{1}{2} \langle u_2(1)u_1(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| u_1(1)u_2(2) \rangle$$

Les deux premiers termes ne diffèrent entre eux que par la permutation des variables 1 et 2 ; ici encore on remarque que la valeur d'une intégrale ne dépend pas du nom des variables d'intégration¹ et ces intégrales sont égales. Il en est de même des deux dernières. On pose :

$$\langle u_1(1)u_2(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| u_2(1)u_1(2) \rangle = \langle u_2(1)u_1(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| u_2(1)u_1(2) \rangle = \langle 12/12 \rangle$$

$$\langle u_1(1)u_2(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| u_2(1)u_1(2) \rangle = \langle u_2(1)u_1(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| u_1(1)u_2(2) \rangle = \langle 12/21 \rangle$$

Dans la notation, les indices s'appliquent aux *fonctions* et signifient que la fonction u_i et la fonction u_k sont affectées d'une première variable 1 alors que les fonctions u_j et u_l sont affectées d'une seconde variable 2. Le terme biélectronique est donc au total $kl\ ij$

$$\langle 12/12 \rangle - \langle 12/21 \rangle$$

Si on écrit les spin-orbitales sous la forme d'un produit de la fonction d'espace ϕ_1 et ϕ_2 et de spin σ_1 et σ_2 ($\sigma = \alpha\text{et}\beta$), la première intégrale s'écrit, en séparant les variables d'espace et de spin :

$$\begin{aligned} &= \langle \phi_1(1)\phi_2(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_1(1)\phi_2(2) \rangle \langle \sigma_1(1)/\sigma_1(1) \rangle \langle \sigma_2(2)/\sigma_2(2) \rangle \\ \langle 12/12 \rangle &= \langle \phi(1)\sigma_1(1)\phi_2(2)\sigma_2(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi(1)\sigma_1(1)\phi_2(2)\sigma_2(2) \rangle \\ &= \langle \phi_1(1)\phi_2(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_1(1)\phi_2(2) \rangle \end{aligned}$$

Est appelée intégrale coulombienne. La deuxième intégrale s'écrit :

$$\begin{aligned} \langle 12/21 \rangle &= \langle \phi_1(1)\sigma_1(1)\phi_2(2)\sigma_2(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_2(1)\sigma_2(1)\phi_1(2)\sigma_1(2) \rangle \\ &= \langle \phi_1(1)\phi_2(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_2(1)\phi_1(2) \rangle \langle \sigma_1(1)/\sigma_2(1) \rangle \langle \sigma_2(2)/\sigma_1(2) \rangle \end{aligned}$$

Elle est nulle si σ_1 est différent de σ_2 , comme dans le cas des configurations 0, 3 et 4 du I.2.5. Dans le cas contraire, on pose :

$$\langle \phi_1(1)\phi_2(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_2(1)\phi_1(2) \rangle = K_{12}$$

K_{12} est appelée intégrale d'échange.

On peut remarquer que l'intégrale $\langle 12 / 21 \rangle$ et par conséquent l'intégrale d'échange proviennent

uniquement de la condition d'antisymétrisation dans l'échange de deux particules (d'où son nom). Elle n'existerait pas, en effet, si la fonction d'onde pouvait être prise sous la forme d'un simple produit $u_1(1) u_2(2)$.

L'expression complète de l'énergie moyenne des deux électrons est donc: [10].

$$E = H_1 + H_2 + \langle 12/12 \rangle - \langle 12/21 \rangle$$

II.3.1.3. Cas général d'un système à n électrons; systèmes à couche complètes

L'énergie électronique moyenne est donnée par la formule de Slater² :

$$E = \sum_{i=1}^n H_i + \sum_{i=1}^{n-1} (\langle ij | ij \rangle - \langle ij | ji \rangle)$$

L'énergie totale est obtenue en ajoutant le terme d'interaction nucléaire V_{NN} considéré comme un paramètre dans l'approximation de Born-Oppenheimer

Dans le cas d'un système à couches complètes, le nombre n d'électrons est pair et $n/2$ orbitales d'espaces sont occupées chacune par 2 électrons de spins respectifs α et β . Les termes monoélectroniques donnent deux fois le même H_i : par exemple, u_1 et u_2 donnent le même H_1 .

Les termes $\langle ij | ij \rangle$ donnent 4 fois le même J . Par exemple :

$$\langle 14 | 14 \rangle = \langle 23 | 23 \rangle = \langle 14 | 14 \rangle = \langle 24 | 24 \rangle = J_{12}$$

Les termes $\langle ij | ji \rangle$ donnent seulement 2 fois le même K :

$$\langle 13 | 13 \rangle = \langle 24 | 24 \rangle = K_{12}$$

Car, à cause du spin, comme $\langle \alpha | \beta \rangle = 0$

$$\langle 23 | 23 \rangle = \langle 14 | 14 \rangle = 0$$

L'énergie moyenne peut alors se mettre sous la forme :

$$E = \sum_{i=1}^n H_i + \sum_{i=1}^n 2 \sum_{i=1}^n (2 J_{ij} - K_{ij})$$

La sommation portant, sans la restriction précédente ($i < j$) sur toutes les orbitales d'espace occupées. Il apparaît ainsi des intégrales J_{11} et K_{11} , [11]

II.3.2. Méthode HF-SCF : équations de Hartree-Fock

Soit un système décrit de manière approchée par un D.S. Ψ construit sur un ensemble de spin-Orbitales. Il lui est associé une énergie moyenne $\langle E \rangle = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$. D'après le théorème des

variations l'ensemble sera optimal quand E sera minimal. Donc toute modification du

U en $U + U\delta$

Soit de $\Psi = \Psi' + \Psi\delta$

On montre ainsi (cf. appendice B) que cette condition revient à résoudre l'équation aux valeurs

Propres d'un opérateur monoélectronique, appelé opérateur de Fock :

$$\hat{F}(1) = \hat{H}(1) + \sum_i |j_i(1)\rangle \langle k_i(1)|$$

Où :

$\hat{H}(1)$ est l'opérateur monoélectronique défini en 1.1. L'action des deux autres sur une fonction quelconque $u_t(1)$ est la suivante :

$$\hat{J}(1)|u_t(1) = u_t(1) \int_2^0 u_i * (2) \frac{1}{r_{12}} (2) (dv_2).$$

$$\hat{K}(1)|u_t(1) = u_t(1) \int_2^0 u_i * (2) \frac{1}{r_{12}} (2) (dv_2).$$

Le fait important ressortant de ces expressions est que l'opérateur \hat{F} dont on cherche les fonctions propres uk est défini à partir des fonctions elles-mêmes. On doit donc utiliser une méthode itérative (ou auto-cohérente, self consistent). Un ensemble de fonctions d'essai (initial guess) (obtenues souvent par la méthode de Hückel généralisée, EHT) fournit une valeur de l'énergie moyenne et permet de calculer, dont la diagonalisation fournit un nouveau jeu de fonctions qui donne une nouvelle valeur et un nouvel ensemble etc. On arrête ce processus lorsque deux valeurs consécutives de l'énergie diffèrent de moins d'une valeur fixée d'avance, généralement de 10^{-5} à 10^{-8} hartree [12]

II.4. Méthodes des fonctionnelles de la densité (DFT)

II.4.1. Principe des calculs DFT

II.4.1.1. L'énergie, fonctionnelle de la fonction d'onde et de la densité

Une fonction f d'une variable x associe un scalaire $y = f(x)$ à tout scalaire x . Une fonctionnelle associe un scalaire $x = F[f]$ à toute fonction f . Une intégrale définie de $f(x)$, par exemple, est une fonctionnelle de f .

Dans les chapitres précédents, l'énergie apparaît comme une fonctionnelle de la fonction d'onde normalisée selon :

$$E = \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle$$

Des théorèmes dus à Kohn, Sham et Hohenberg établissent les faits suivants, un

système à l'état fondamental, avec toutes ses propriétés observables, est entièrement déterminé par la donnée de sa densité électronique totale $\rho(x, y, z)$ en tout point. L'énergie, en particulier, est donc une fonctionnelle de la densité :

$$E = F[\rho]$$

Cet état fondamental est tel que $\rho(x, y, z)$ minimise l'énergie. C'est l'équivalent pour la densité du théorème des variations pour les fonctions d'onde.

Calculer l'énergie à partir de la densité est a priori tentant, puisqu'on passe d'une fonction à $3n$ variables d'espace à une fonction ρ à 3 variables. Le problème est qu'on ne connaît à peu près rien de F , hormis le fait qu'elle doit exister...

II.4.1.2. Méthode de Kohn-Sham

L'énergie est décomposée comme suit en termes d'énergie cinétique T , d'énergie potentielle noyaux-électrons V_{Ne} et électrons-électrons V_{ee} , tous fonctionnelles de ρ . Le deuxième terme s'exprime aisément: la charge d'un volume élémentaire de coordonnées \mathbf{r}_1 étant $\rho(\mathbf{r}_1) d\mathbf{v}_1$, on a, avec les mêmes notations qu'en I.1:

$$V_{Ne}[\rho] = \int_{\infty} \sum_{ik} \frac{Z_k \rho(\vec{r}_1) d\mathbf{v}_1}{R_{ik}}$$

Les deux autres fonctionnelles sont inconnues. Une partie de l'énergie électrons-électrons peut s'exprimer sous la forme de la répulsion de deux charges $\rho d\mathbf{v}$ placées en deux points distants de r_{12} , soit :

$$J[\rho] = \iint_{\infty} \frac{\rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2$$

Mais ce terme, entre autres inconvénients, n'est pas corrélé, puisque le produit des densités de probabilité devrait être modulé en fonction de r_{12} . L'énergie d'échange (trou de Fermi) n'y est pas non plus incluse. En outre, tous les électrons participant à la densité totale, un même électrons a une certaine densité en r_1 et en r_2 , de sorte que cette relation le fait interagir avec lui-même (self interaction) !

Suivant la méthode de Kohn-Sham, la densité est exprimée le plus souvent en fonction d'un déterminant de Slater d'orbitales moléculaires (monoélectroniques). Ces orbitales de Kohn-Sham ne sont pas identiques aux orbitales HF : ce sont celles d'un système fictif d'électrons sans interaction, mais possédant la même densité que le système réel. Ceci permet d'exprimer sans approximation les termes V_{Ne} et J . L'énergie cinétique de ce système, puisque l'opérateur associé est monoélectronique est:

$$T_0 = -\frac{1}{2} \sum_i \langle \varphi_i | \Delta | \varphi_i \rangle$$

Mais elle n'est pas égale à l'énergie cinétique du système réel. Tout « le reste » de l'énergie est regroupé dans un terme E_{xc} d'échange corrélation, soit finalement, en exprimant les densités en fonction des OM de Kohn-Sham (KS) :

$$E = -\frac{1}{2} \sum_i \langle \varphi_i | \Delta | \varphi_i \rangle + \sum_i \int_{\infty} \sum_{i,k} \frac{Z_k |\varphi_i(\vec{r}_1)|^2 dv_1}{R_{ik}} + \sum_{i,j>i} \iint_{\infty} |\varphi_i(\vec{r}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\varphi_j(\vec{r}_2)|^2 dv_1 dv_2 + \sum_{xc} [\rho(\vec{r})]$$

Le terme d'échange corrélation doit dépendre explicitement de \mathbf{r}_1 et \mathbf{r}_2 . Son expression représente la principale difficulté de la méthode, et de nombreuses solutions ont été proposées. Ensuite, on est dans une situation assez semblable à celle du SCF. Une énergie à minimiser est exprimée en fonction des orbitales KS, également inconnues a priori. Une méthode itérative est donc utilisée, à partir de fonctions d'essai fournit directement l'énergie corrélée.

II.4.2. Les principales méthodes de la DFT

Comme nous l'avons dit, il existe de nombreuses approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation ; elles sont désignées dans Gaussian par un groupe de lettres (souvent les initiales des auteurs) dont la première partie désigne la méthode de calcul de l'échange et la deuxième la celle de la corrélation.

II.4.1.2.L'approximation de la densité locale

Dans un seul cas modèle, celui du gaz uniforme d'électrons (correspondant assez bien aux électrons de la bande de conduction d'un métal), on connaît les expressions exactes ou avec une excellente approximation des termes d'échange et de corrélation respectivement. Dans cette approximation LDA (Local Density Approximation), la densité électronique est supposé localement uniforme et la fonctionnelle d'échange-corrélation est de la forme :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) dv$$

Son extension aux systèmes sans contrainte de spin (unrestricted) prend le nom de LSD (Local Spin Densité). La fonctionnelle d'échange-corrélation distingue les densités sous la forme :

$$E_{XC}^{LSD}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho_\alpha(\vec{r}), \rho_\beta(\vec{r})) dv$$

Les mots-clés correspondant dans Gaussian est SVWN (échange : Slater ; corrélation : Vosko, Wilk, Nusair) et SVWN5. Ces méthodes fournissent souvent d'assez bonnes propriétés moléculaires (géométrie, fréquences) mais conduisent généralement à de très mauvaises données énergétiques telles qu'énergies de liaison etc....

II.4.2.2. Approximation du gradient généralisé (GGA) et fonctionnelles hybrides

Pour pallier les défauts des méthodes LDA et LSD, l'approximation du gradient généralisé considère des fonctions d'échange-corrélation dépendant non seulement de la densité en chaque point, mais aussi de son gradient, de la forme générale:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int f(\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla\rho_\alpha, \nabla\rho_\beta) dv$$

La partie d'échange est en général la fonctionnelle de Becke (B), la partie de corrélation celle de Lee, Yang et Par (LYP) ou celle de Perdew-Wang (PW) avec les variantes 86 et 91, d'où finalement les mots-clés BLYP, BPW86 et BPW91.

Enfin, il s'est avéré que dans les méthodes LDA, il y avait du bon à prendre, que d'autre part, comme on l'a vu, la méthode HF traitait correctement l'énergie d'échange, d'où des méthodes hybrides basées sur une combinaison empirique de ces énergies avec l'énergie GGA. La plus répandue est la méthode de « Becke à trois paramètres » (B3) ; ainsi, la fonctionnelle B3LYP utilise la fonctionnelle LYP pour la partie GGA. Les paramètres ont été ajustés pour reproduire les valeurs des énergies d'atomisation. La partie GGA peut être également les fonctionnelles PW91 Et PW86.

II.4.2.3. Méthodes DFT et méthodes SCF-CI

Les méthodes DFT ont connu un succès foudroyant. On estime généralement que leur qualité équivaut à MP2, pour un coût un peu supérieur au HF. En particulier, la méthode B3LYP s'est avérée très efficace pour un grand nombre de systèmes organiques et inorganiques. Elles souffrent cependant d'un certain nombre de faiblesses par rapport aux méthodes HF et « postHF ».

On sait – du moins en théorie – ce qu'il faut faire pour tendre vers l'énergie exacte en HF-SCF-CI: augmenter la base et le nombre de configurations pour améliorer la fonction d'onde, puisqu'on opère avec un hamiltonien exact. Il n'en est pas de même avec les méthodes DFT limitées par l'approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation.

Si les performances augmentent (généralement, mais pas toujours) avec la taille de la base, leur limite est atteinte plus rapidement qu'avec les méthodes HF-CI.

L'énergie « absolue » n'a plus en DFT le caractère de critère qu'elle a avec les méthodes

variationnelles classiques, toujours en raison de l'approximation sur la fonctionnelle E_{XC} et, pour les méthodes hybrides, le choix des paramètres empiriques. Cette énergie « absolue » peut varier dans de très larges limites selon la fonctionnelle utilisée. Ainsi, l'énergie de H peut-elle même être inférieure à sa valeur exacte de -0.5 ua.

Le fait que des paramètres empiriques soient ajustés en fonction d'une grandeur physique particulière ne garantit pas des performances équivalentes lors du calcul d'autres grandeurs. Le vaste choix des fonctionnelles avec les possibilités de panachage qui sont offertes par les programmes comme Gaussian peuvent désorienter l'utilisateur. Si B3LYP est rarement totalement décevante, il faut souvent se reporter à la littérature ou se résoudre à des tâtonnements pour déterminer le meilleur choix dans un type de problème donné.

Les systèmes non monodéterminants sont mal traités par la DFT bien que la corrélation soit censée être prise en compte, toujours en raison des approximations sur la fonctionnelle et parce que la fonction d'essai est un unique déterminant provenant d'un calcul HF (INDO, dans l'exemple suivant §3). La solution UHF avec `guess=mix` (brisure de symétrie) est cependant toujours envisageable, par exemple pour le calcul des biradicaux, avec les mêmes risques qu'en HF. [13]

II.5.Pseudo-potentiels

II.5.1.Approche du pseudo-potentiel

La famille des méthodes fonctionnelles de densité de Kohn-Sham se diffèrent par deux approches: dans la première on traite les électrons de cœur et de valence, appelée approche de tous-électron (AE ; all-électron), alors que la deuxième, appelée l'approximation de pseudo-potentielle élimine l'effet des électrons du cœur. Toutes les deux approches sont intimement liées.

Les calculs d'AE (All-Electron) sont généralement, en informatique cher et excepté les systèmes avec un petit nombre atomique, puisqu'un grand nombre de fonctions de base sont exigées pour capturer le comportement oscillant de l'onde électronique fonctionnant près des noyaux. Lorsque le nombre d'électrons à traiter augmente, la résolution de l'équation de Schrödinger devient difficile à résoudre et les temps de calculs augmentent très vite. Par ailleurs, les propriétés physico-chimiques les plus étudiées dans les systèmes moléculaires ne font intervenir que les électrons de valence.

Il est donc raisonnable de ne pas traiter explicitement les électrons du cœur et de remplacer leurs effets sur les électrons de valence par un potentiel fictif, appelé couramment pseudo-potentiel. L'approximation du pseudo-potentiel présente un grand intérêt dans le calcul théorique de la structure électronique de la matière, car elle permet de ne traiter explicitement que les électrons de valence; permettant ainsi un gain important dans les ressources informatiques nécessaires aux calculs. Cette approche est basée sur le fait qu'une grande majorité des propriétés physiques et chimiques des matériaux ne dépendent que du comportement des électrons de valence. En effet, dans un atome, seuls les électrons de

périphériques (en petit nombre) contribuent à la formation des liaisons chimiques, alors que les électrons du cœur (en grand nombre) sont eux fortement liés au noyau atomique et donc peu sensible à l'environnement proche de l'atome. Cette approximation, dit 'frozen core approximation', provient du fait que les électrons proches du noyau restent relativement inertes lorsque l'on change l'environnement chimique de l'atome: Ils ne changent pas d'état. L'avantage de cette approximation est que le nombre d'électron apparaissant d'une manière explicite dans les calculs soit réduit, donc le nombre d'équation à résoudre s'en trouve fortement réduit c'est-à-dire seuls les électrons de valence sont pris en compte.

Il est donc plus judicieux de remplacer le véritable potentiel ionique du cœur par un potentiel ionique effectif auquel est associée une fonction d'onde adoucie (c'est-à-dire sans nœuds). En pratique, on cherche un opérateur qui reproduit les résultats (forme et énergie des orbital) d'un calcul précis dans lequel tous les électrons sont traités explicitement. Le hamiltonien total d'un système moléculaire est remplacé par un hamiltonien de valence :

$$\tilde{H} = \sum_i^{\text{valence}} \left(-\frac{1}{2} \Delta_i + \sum_a \left(-\frac{Z_a}{r_{ai}} + W_{ps}^a \right) \right)$$

Où, Z_a est la charge effective de l'atome a , W_{ps} est l'opérateur pseudo-potentiel qui prend en compte les effets des électrons de cœur de l'atome sur les électrons de valence. La théorie du pseudo-potentiel permet de remplacer le potentiel fort entre ion-électron par un potentiel beaucoup plus faible c'est le pseudo-potentiel qui décrit l'état d'un électron de valence se déplaçant dans le solide, y compris des effets relativistes. Ainsi, le solide original est maintenant remplacé par de pseudo-électrons de valence et de pseudo-noyaux [8]. Ces pseudo-électrons ayant exactement le même potentiel, en dehors de la région de cœur, que les électrons originaux mais offrent des possibilités intéressantes beaucoup plus faibles à l'intérieur de la région de cœur. Le fait que le potentiel est plus faible, par conséquent, il rend les solutions de l'équation de Schrödinger beaucoup plus simples,

Permettant l'expansion des fonctions d'onde dans un ensemble relativement petit d'ondes planes. Pour cette raison, le potentiel effectif dans les équations de Kohn-Sham doit être remplacé, par un pseudo-potentiel. Celui-ci inclut : l'interaction du noyau avec les électrons de cœur; le potentiel de Hartree provenant des électrons de cœur et le potentiel d'échange corrélation due à l'interaction entre les électrons de cœur et de valence. On cherche à étudier le système {noyau électrons} et donc à calculer :

$$E_{ext}[\rho(r)] = \frac{1}{\Omega} \int v + (r) \rho$$

Où, $E_{ext}[\rho(r)]_{ext}$ ρ est le potentiel coulombien créé par les noyaux nus, et Ω représente le volume de la cellule. On a vu que l'on peut faire la distinction entre deux types d'électrons : les électrons de cœur et les électrons de valence. Les orbitales de cœur sont les plus basses en énergie, localisées près du noyau, très peu sensibles à l'environnement et ne participent pas aux liaisons chimiques. Cette considération permet de les regrouper avec les noyaux, pour constituer des ions rigides : c'est l'approximation de cœur gelé.

En outre, elles sont difficiles à représenter sur une base d'ondes planes car elles possèdent généralement de fortes oscillations autour des noyaux. En revanche, les orbitales de valence sont peu localisées et s'étendent donc loin du noyau. Ce sont elles qui déterminent au premier ordre les propriétés physico-chimiques.

Le système que l'on traite à présent n'est plus le système {noyau nu + électrons} mais {[noyau nu + électrons de cœur] + électrons de valence} = {"ions «-électrons de valence»}. On cherche donc à remplacer un potentiel électrons-noyaux par un potentiel plus faible, qui traduit l'écrantage du noyau par les électrons de cœur. Les fonctions d'onde des électrons de valence montrent des oscillations rapides dans la région de noyau afin que de satisfaire la contrainte d'orthogonalité. Il est impraticable de représenter de telles fonctions en utilisant les ondes planes, comme la taille de l'ensemble de base serait prohibitive. L'approximation pseudo-potentielle remplace l'interaction des électrons de cœurs et le potentiel fort de coulomb par un pseudo-potentiel plus faible qui agit sur un ensemble de pseudo-fonctions.

Ce potentiel peut être représenté avec seulement un nombre restreint de coefficients de Fourier. Les pseudo-fonctions idéalement devraient être régulières à l'intérieur des régions de cœur et ils exigent ainsi seulement une petite base réglée. La méthode qui permet de générer un pseudo-potentiel n'est pas unique ce qui explique le développement de plusieurs classes de pseudo-potentiels notamment les pseudo-potentiels dits à norme conservée et ultra soft, ces derniers sont appelés parfois 'Pseudo-potentiels de Vanderbilt'.

II.5.2. Pseudo-potentiels à norme conservée

L'introduction du principe de pseudo-potentiel à norme conservée représente la percée la plus significative dans le traitement des électrons de cœur. L'approche fut développée par Hamann, Schlüter et Chiang et fut suivie peu de temps après par une méthode très similaire mais établie de manière indépendante par J. P. Kerker

La construction d'un pseudo-potentiel est guidée par la volonté d'obtenir les mêmes énergies propres pour l'atome qu'avec un calcul incluant tous les électrons. Par ailleurs, le pseudo-potentiel ne doit pas diverger au voisinage du noyau, afin de ne pas faire apparaître de termes de fréquence élevée dans l'espace réciproque. D. R. Hamann, G. B. Bachelet et W. E. Picket ont mis au point, dans ce contexte, une méthode qui garantit une description précise de la densité des charges de valence. Cette qualité correspond à la conservation de la norme: les pseudo-fonctions d'onde de valence ont une norme unité. Les pseudo-potentiels associés ont été appelés pseudo potentiels à norme conservée (norm-conserving pseudo-potentiels). La première étape dans la génération d'un pseudo-potentiel à norme conservée consiste à réaliser un calcul atomique ab initio tous-électrons. La configuration électronique de l'atome peut être choisie arbitrairement. Généralement il s'agit de l'atome à l'état neutre. Le calcul se fait au départ de l'équation de Khon-Sham écrite sous sa forme radiale. Dans le cas d'un formalisme sans spin et non relativiste. Chaque état propre de l'équation de Schrödinger atomique est défini par trois nombres quantiques (n, l, m), la fonction d'onde s'écrit:

$$\phi_{nml}(r, \Theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\Theta, \varphi)$$

Où, $R_{nl}(r)$ est la partie radiale et $Y_{lm}(\Theta, \varphi)$ les représentent les harmoniques sphériques qui donne la symétrie sphérique de l'atome, on peut considérer une équation de type Schrödinger radiale où n'intervient que la partie radiale $R(r)$ de la fonction d'onde.

$$\left[\frac{-1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{-z}{r} + v_h + v_{xc} \right] r R_{nl}(r) = \epsilon_{nl} R_{nl}(r)$$

La fonction d'onde réelle est ensuite remplacée par une pseudo-fonction d'onde à laquelle est associé un pseudo-potentiel modèle choisi pour reproduire correctement les propriétés des états de valence. Le schéma mathématique qui permet de générer la pseudo fonction d'onde n'est pas unique. Il existe du point de vue mathématique une certaine liberté dans le choix de la méthode comme en témoigne les nombreuses publications qui représentent différentes manières de faire

La condition principale de l'approche pseudo-potentielle est qu'elle reproduit la densité de charge de valence liée aux liaisons chimiques. C'est Hamann et autres qui ont montré que pour les pseudo-fonctions sont identiques à l'onde de tout-électron (AE ; all-électron) au-delà du rayon r_c de noyau, il est nécessaire que les intégrales des amplitudes carrées des deux fonctions soient les mêmes. C'est équivalent à exiger la norme-conservation des pseudo fonctions d'onde, c.-à-d. que chacune d'elles devrait porter exactement un électron. Cette condition assure que les propriétés de dispersion du pseudo-potentiel soient reproduites correctement. Les nœuds et les oscillations dues aux conditions d'ortho normalisation sont supprimés ce qui permet de décrire les pseudo-fonctions d'onde avec un nombre réduit d'ondes planes

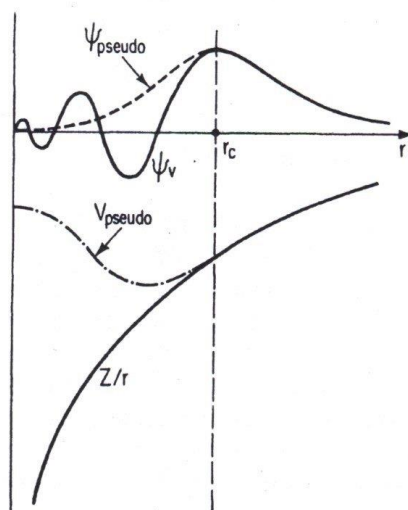


Figure II.1. Illustration Schématisé le potentiel de tout-électron (lignes continues) et pseudo-électron (lignes discontinues) et leurs fonctions d'onde correspondantes [5].

Pour obtenir un pseudo-potential à norme conservée le plus efficace possible, le pseudo fonction d'onde doit répondre à une liste de critères précis [11] :

1. Les énergies propres obtenues par un calcul tout électron (AE ; all-électron) et le pseudo énergies sont égales pour une configuration atomique de référence.
2. Les pseudo-fonctions d'onde de valence et les fonctions d'onde réelle de valence tout électron sont identiques au-delà d'un certain rayon de cœur R_c choisi arbitrairement.
3. L'intégration de 0 à R_c pour chaque fonction d'onde est identique (condition de conservation de la norme).
4. Les dérivées logarithmiques de la fonction d'onde de type tout électron (AE ; All-Electron) et de la pseudo-fonction d'onde ainsi que leur dérivée première par rapport à l'énergie sont égales pour tous $r \geq R_c$.

Un pseudo-potential valide doit être doux et transférable, ainsi la pseudo-charge doit reproduire la densité de charge de valence aussi précisément que possible

Le terme doux signifie que le développement des pseudo-fonctions d'onde de valence doit se faire en utilisant peu d'ondes planes.

La transférabilité est liée à la reproduction par un pseudo-potential généré par une configuration atomique donnée, d'autres configurations de manière précise. Ceci est un point particulièrement important dans le cas des calculs des états solides. Pour arriver à ce but, en utilisant le concept de la conservation de norme [18, 19].

Les pseudo-fonctions sont construites d'une manière à être égaux aux fonctions d'onde réelles en dehors d'un certain rayon de cœur R_c . Pour $r < R_c$, les pseudo-fonctions d'ondes diffèrent des fonctions d'ondes réelles, mais leurs normes sont imposées comme identiques, comme montre l'équation suivante :

$$\int_0^{r_c} dr r^2 \phi^{ps}(r) = \int_0^{r_c} dr r^2 \phi(r)$$

Dans cette équation les fonctions d'onde ayant une symétrie sphérique c'est-à-dire que la fonction d'onde et la valeur propre associée varient en fonction du moment angulaire l . Ce type de pseudo-potential est dit "semi-local", un pseudo-potential $V^{ps}(r)$ étant généré pour chaque valeur de l .

II.5.3. Pseudo-potentials de Vanderbilt (Ultra-Soft) (US-PP)

Dans le cas des métaux de transitions en particulier les semi-conducteurs (notre cas de calculs) le nombre d'ondes planes nécessaires à la description des électrons peuvent

devenir très élevé, si on utilise des pseudo-potentiels à norme conservée, puisque dans un tel cas le rayon de coupure RC doit rester relativement faible. Un certain nombre de tentatives a eu lieu afin de réduire l'énergie de coupure sans toutefois permettre la simulation de systèmes étendus.

Comme une solution à ce problème de la contrainte de la norme, Vanderbilt (1990) a construit une nouvelle classe des pseudo-potentiels dans lesquels les pseudo-fonctions d'onde peuvent être arbitrairement lisses dans la région de cœur C'est pourquoi ceux-ci sont appelés par les pseudo-potentiels ultra-soft, le but de ce changement de réduire fortement l'énergie de coupure nécessaire pour décrire des orbitales localisées en autorisant l'utilisation d'un rayon de coupure plus grand que pour les pseudo-potentiels à norme conservée.

Néanmoins, ces fonctions d'onde ne permettent pas de retrouver toute la charge du système, et il est nécessaire d'augmenter la densité électronique autour des atomes, afin de récupérer la partie manquante L'idée derrière le potentiel de Vanderbilt est que, dans la plupart des cas, une énergie élevée de coupure est exigée pour la base d'onde plane réglée seulement quand il y a des orbitales étroitement liées et qui ont une fraction importante à l'intérieur de la région du cœur.

La **Figure II.2** présente une illustration d'une pseudo-fonction d'onde, ayant une pointe à l'intérieur du cœur dans l'arrangement de Vanderbilt Les potentiels d'Ultra-Soft (US-PP) ont un autre avantage, ils sont beaucoup plus doux que les potentiels à norme conservée, ce qui a comme conséquence une transférabilité et une exactitude bien meilleures que pour d'autres pseudo-potentiels.

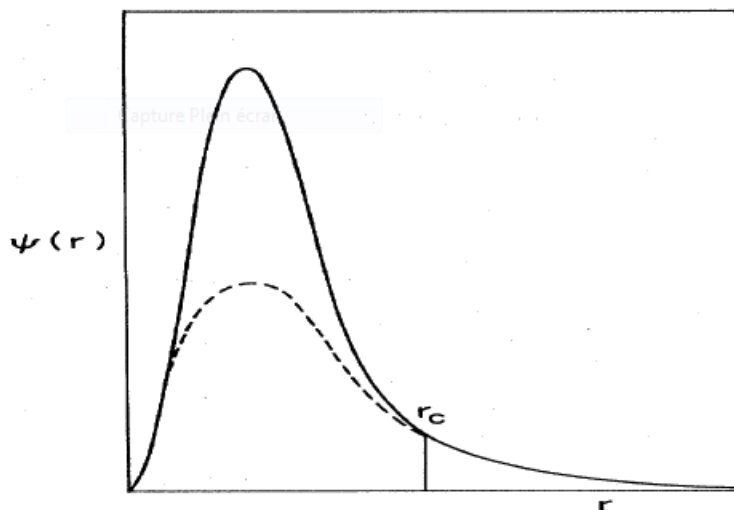


Figure II.2. Représentation de la pseudo-fonction d'onde dans l'arrangement de Vanderbilt.

Les potentiels d'Ultra-Soft (US-PP) traitent habituellement les états peu profonds de cœur comme valences. Ceci s'ajoute également à l'exactitude et à la transférabilité élevée des potentiels [14].

Conclusion

Nous avons donné un aperçu de la théorie de la fonctionnelle de la densité : son formalisme, Encore aujourd'hui, cette méthode de résolution approchée de l'équation de Schrödinger est utilisée dans de nombreux domaines variés de la physique, tels que la physique atomique, moléculaire, la nanophysique ou bien la description du rayonnement Hawking dans les trous noirs. Cette approximation s'applique à des cas très concrets tels que la molécule d'ammoniac ou la radioactivité α . De plus, cette méthode permet de généraliser la notion de "trajectoire" pour des objets quantiques tels que les électrons. Ainsi, elle représente un véritable pont entre la mécanique classique et quantique. [15].

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité nous permet de déterminer la structure électronique des matériaux de manière précise et avec des temps de calculs peu coûteux (à précision égale) comparativement aux méthodes de chimie quantique de type Hartree-Fock ou post Hartree-Fock. Cependant, le terme d'échange et de corrélation reste toujours inconnu et il est peu probable que nous puissions un jour parvenir à déterminer avec exactitude son expression analytique. La modélisation de systèmes de plus en plus grands.

La méthode du pseudo-potentiel est une tentative pour remplacer le potentiel d'interaction coulombien du noyau et les effets des électrons de cœur, fortement liés, par un potentiel effectif interagissant seulement avec les électrons de valence. [16].

références

- [1] <https://fr.m.wikipedia.org>
- [2] C,nicolzs,chimie théorique.école supérieure de lyon,p 9 10.
- [3] B,samia, premier principe de quelques propriétés physique de quelques alliages semi – conducteurs, thèse doctorat, université moamed khider biskra ,2016
- [4] M,benaouda, etude théorique des complexes par des calculs de chimie quantique, mémoire magister, université d'oran ,2012.
- [5] A ,sinatra, Introduction a la mécanique quantique p28 2008
- [6] B, najem, résolution de l'équation de séhrödinger sur une base d'onelettes-cas de systemes ,mémoire magister, université tlemcen,2011.
- [7] S,fatiha , la solustion exacte de l'équation de séhrödinger stationnaire et non stationnaire pour potentiel hyperbloque ,mémoire mester,2018.
- [8] P,labastie,mecanique qantique.p5
- [9] M,dunseath-terao , Méthodes de Hartree-Fock p 5.2006.
- [10] P,Chaquin (LCT-UPMC) Principe de la méthode de Hartree-Fock (HF) du champ auto-cohérent (SCF)
- [11] A,soumia , etude théorique des réactions de cyloaddition des céténe ,mémoire magister université oran,2009.
- [12] F,emmanule , Méthodes de Hartree-Fock institutde chimie de strasbourg France p10.
- [13] P,Chaquin (LCT-UPMC) Méthodes des fonctionnelles de la densité (DFT) .
- [14] S, Fatima, Contribution à l'étude de l'effet de la pressionhydrostatique sur les propriétés physiques de ZnO : calculs ab-initio, thèse doctorat, université ferhat abbas-sétif 2010.
- [15] P , Boulange,rCalcul des propriétés électroniques de polymères à base de métallocènes, de polymères pontés, thèse doctorat, Université de Montréal,2011.
- [16] N, benaouda ,etude théorique des complesees organométallique a base de ruthéium pour les calcule de chimie quantique , mémoire de Magister, Université d'oran,2012.

CHAPITRE III
RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1. Introduction

La création de nouveaux matériaux avec des propriétés bien spécifiques est un défi majeur en Science des Matériaux, surtout que cette tâche nécessitera des investissements et des recherches expérimentales longues mais pourrait mener à des améliorations essentielles de la qualité de vie. La simulation numérique est apparue alors comme un outil indispensable pour guider l'intuition des physiciens et des chimistes lorsqu'ils cherchent de nouveaux matériaux, car elle permet d'obtenir de bonnes indications sur leurs propriétés, sans avoir besoin de les synthétiser. C'est pour cette raison que de nombreux groupes de recherche ont recours de manière intensive à la simulation numérique. Un chiffre est particulièrement éloquent : 20% des ressources de calcul intensif dans le monde sont utilisées pour calculer des propriétés électroniques de molécules ou de cristaux [1].

Des travaux récents concernant l'augmentation du rendement photocatalytique de dioxyde de titane ont révélé que le dopage du TiO_2 par le nickel, le carbone ou l'azote permet un déplacement de la bande d'absorption vers la gamme spectrale du visible. En effet, lorsque ces éléments se lient au titane, des modifications au niveau orbitalaire apparaissent et entraînent une diminution de la largeur de la bande interdite du photocatalyseur [2-3]. Cependant, l'impact du dopage des *blends* TiO_2 avec du Ni, C ou de N sur leur spectre d'absorption restent encore inexploré. Ainsi, le présent chapitre est consacré à l'analyse des résultats obtenus de l'optimisation des géométries des différents composés à base de TiO_2 . Ensuite, l'interprétation de leurs spectres d'absorption sera indispensable.

III.2. Outils numériques

III.2.1. Materials Studio

BIOVIA Materials Studio est un logiciel complet de modélisation et de simulation développé et distribué par BIOVIA (anciennement Accelrys), conçu pour permettre aux chercheurs en science et chimie des matériaux de prédire et de comprendre les relations entre la structure atomique et moléculaire d'un matériau avec ses propriétés et son comportement. À l'aide de Materials Studio, des chercheurs de nombreux secteurs conçoivent des matériaux plus performants de tous types, notamment des catalyseurs, des polymères, des composites, des métaux, des alliages, des produits pharmaceutiques, des batteries, etc [4].

Au-delà de son aspect holistique, Materials Studio offre une collection diverse de codes pertinents destinés à la cristallographie (tels que : Morphology, Polymorph Predictor, Reflex, Reflex Plus, Reflex QPA et X-Cell), ainsi qu'à la modélisation quantique et dynamique

moléculaire (tels que : Adsorption Locator, CASTEP, ONETEP, DMol3, Sorption, VAMP, QSAR, QSAR Plus, etc) [4].

3.2.2. CASTE

CASTEP (originaire de *CAmbridge Serial Total Energy Package*) est un progiciel académique et commercial à source partagée qui utilise la théorie fonctionnelle de la densité avec une base d'onde plane pour calculer les propriétés électroniques des solides cristallins, des surfaces, des molécules et des liquides, matériaux amorphes issus des premiers principes, etc. CASTEP permet l'optimisation de la géométrie et la dynamique moléculaire à température finie avec des contraintes implicites de symétrie et de géométrie, ainsi que le calcul d'une grande variété de propriétés dérivées de la configuration électronique [4].

En partant de la fonction d'onde à plusieurs corps, une approximation adiabatique est faite par rapport aux coordonnées nucléaires et électroniques (l'approximation de Born-Oppenheimer). Le code utilise également le théorème de Bloch, ce qui signifie qu'une fonction d'onde d'un système périodique a un facteur périodique de cellule et un facteur de phase. Le facteur de phase est représenté par une onde plane. À partir de l'utilisation du théorème de Bloch, il est idéal d'écrire la fonction d'onde en ondes planes pour le facteur périodique de cellule et le facteur de phase. A partir de là, les fonctions de base sont orthogonales et il est facile d'effectuer une transformée de Fourier d'un espace réel à un espace réciproque et vice versa.

Les transformées de Fourier rapides sont utilisées dans tout le code CASTEP, tout comme la méthode de sommation d'Ewald pour les énergies coulombiques. Avec les ondes planes et les méthodes de diagonalisation itérative (via gradient conjugué ou algorithmes de Davidson bloqués), les pseudopotentiels sont essentiels au code CASTEP pour réduire les frais de calcul du calcul. Les pseudopotentiels remplacent le noyau atomique et les électrons du cœur par un potentiel numérique effectif.

CASTEP est capable d'optimiser la géométrie atomique d'un système de plusieurs manières différentes. La valeur par défaut est BFGS, par laquelle une approximation de la matrice de Hesse est construite sur des étapes de minimisation électronique successives et utilisée pour trouver une direction de recherche à chacune. Une dynamique moléculaire amortie est également possible et souvent rapide à converger, parfois même plus rapide que le BFGS, en raison de l'extrapolation de la fonction d'onde. Cependant, le MD amorti est le plus

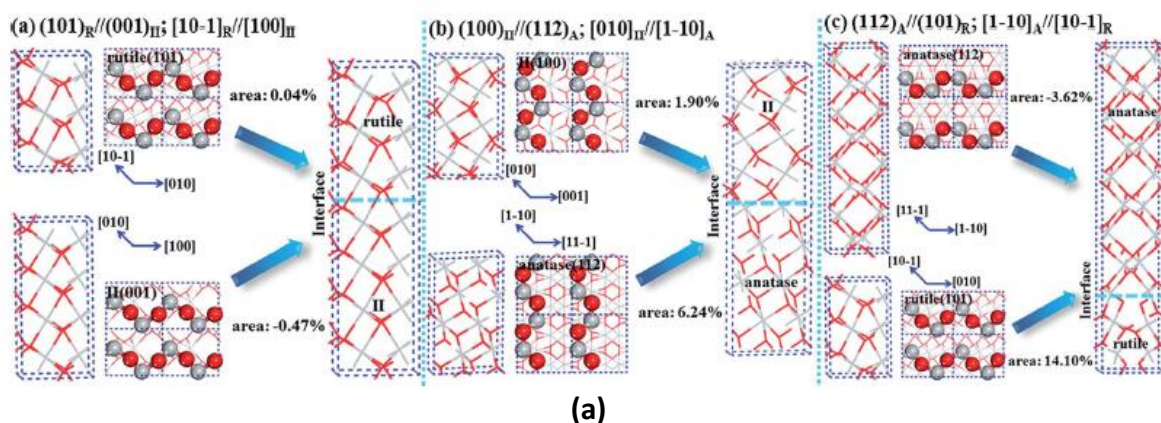
souvent choisi plutôt que le BFGS en raison de la possibilité de contraintes ioniques non linéaires. Une autre alternative est le schéma FIRE, qui adopte à peu près la même approche que le MD amorti, mais basé sur une méthodologie légèrement différente [4].

A titre de remarque, la licence académique gratuite a été étendue en 2019, à un usage académique mondial (pas seulement dans les universités britanniques). Les utilisateurs commerciaux peuvent acheter CASTEP dans le cadre du package Materials Studio de BIOVIA.

III.3. Méthodes de calcul

III.3.1. Modèle atomique du *blend* anatase-rutile

L'équipe de Zhao *et al.* [5] a suggéré le premier modèle atomique représentant le mélange anatase-rutile (**Figure III.1**), issu d'un ensemble de méthodes théoriques innovantes telles que : *Crystal Phase Transition Pathway Sampling*, *Interfacial Strain Analysis* et *First Principles Thermodynamics Evaluation of Holes and Electrons*, etc. Ils ont d'abord détecté, *via* les spectres DRX, un autre polymorphe intermédiaire "columbite : TiO₂-II" dont le rôle, d'après eux, est de garantir la stabilité thermodynamique de la structure globale d'un mélange anatase-rutile. D'une façon intéressante, ils ont également découvert qu'un mélange d'anatase et de rutile (comme celui de *Degussa P25*) est constitué, lui-même, d'une jonction de sous *blends* biphasés, il s'agit bien de : anatase-rutile (8A-3R), anatase-TiO₂-II (4A/4II) et rutile-TiO₂ (3R/4II), comme indique la **Figure III.1** (a).



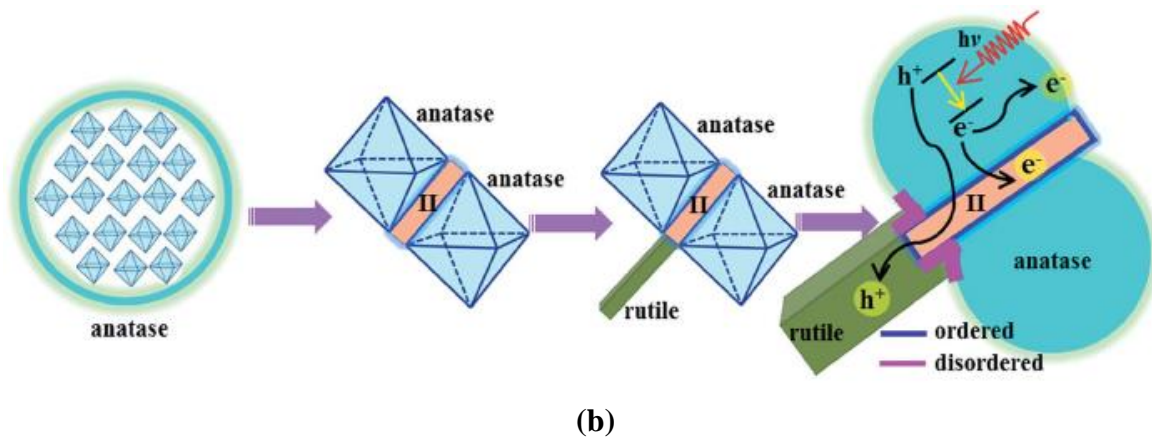


Figure III.1 (a) Jonctions biphasiques en suivant la méthode OR (b) modèle atomique représentant le mélange anatase-rutile [5]

III.3.2. Procédure de dopage

En premier lieu, les mailles élémentaires (**Figure III.2**) de l'anatase (a) et du rutile (b) ont été construites conformément à la base de données standard de Materials Studio. Cependant, celles de la columbite ($\text{TiO}_2\text{-II}$) (c) et des *blends* anatase-rutile (8A/3R) (d), rutile-columbite (3R/4II) (e) et anatase-columbite (4A/4II) (f) ont été insérées selon l'étude présidente. Nous avons considéré le *blend* (8A/3R) comme la meilleure structure à doper selon les calculs qui suivent. Ensuite, le dopage a été fait en trois stades :

- 1^{ère} substitution : l'atome Ti (0.39, 0.97, 0.68) du *blend* 8A/3R a été remplacé en premier lieu par celui du nickel (Ni).
- 2^{ème} substitution : l'atome Ti (0.16, 0.24, 0.60) du *blend* 8A/3R a été remplacé également par celui du nickel (Ni), tout en gardant la première substitution.
- 3^{ème} substitution : enfin, : l'atome Ti (0.16, 0.24, 0.60) du *blend* 8A/3R a été remplacé également par celui du nickel (Ni), tout en gardant les deux premières substitutions.

Figure III.3 illustre la procédure suivie au cours de ce dopage qui a été réalisé en utilisant trois dopants différents : nickel, carbone et azote. Le choix de ces éléments dopants a été fait afin d'achever une double requête : explorer l'impact d'un dopant lourd (Ni) sur le spectre d'absorption du *blend* 8A/3R d'une part, puis le comparer avec celui d'un dopant plus ou moins léger (C et N) d'autre part.

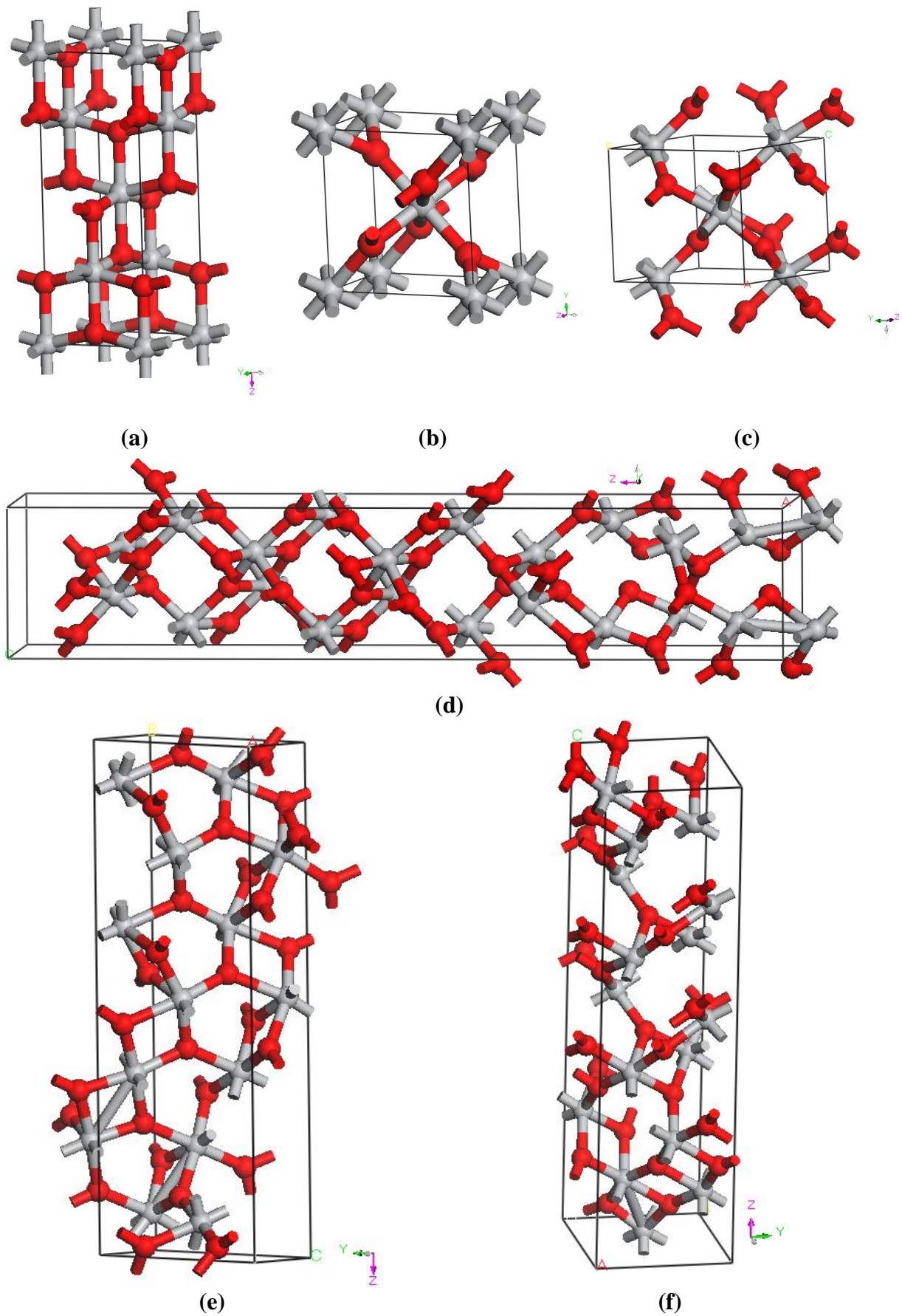


Figure III.2 Mailles élémentaires de l'anatase (a), rutile (b), columbite ($\text{TiO}_2\text{-II}$) (c)

anatase-rutile (8A/3R) (d), rutile-columbite (3R/4II) (e) et anatase-columbite (4A/4II) (f)

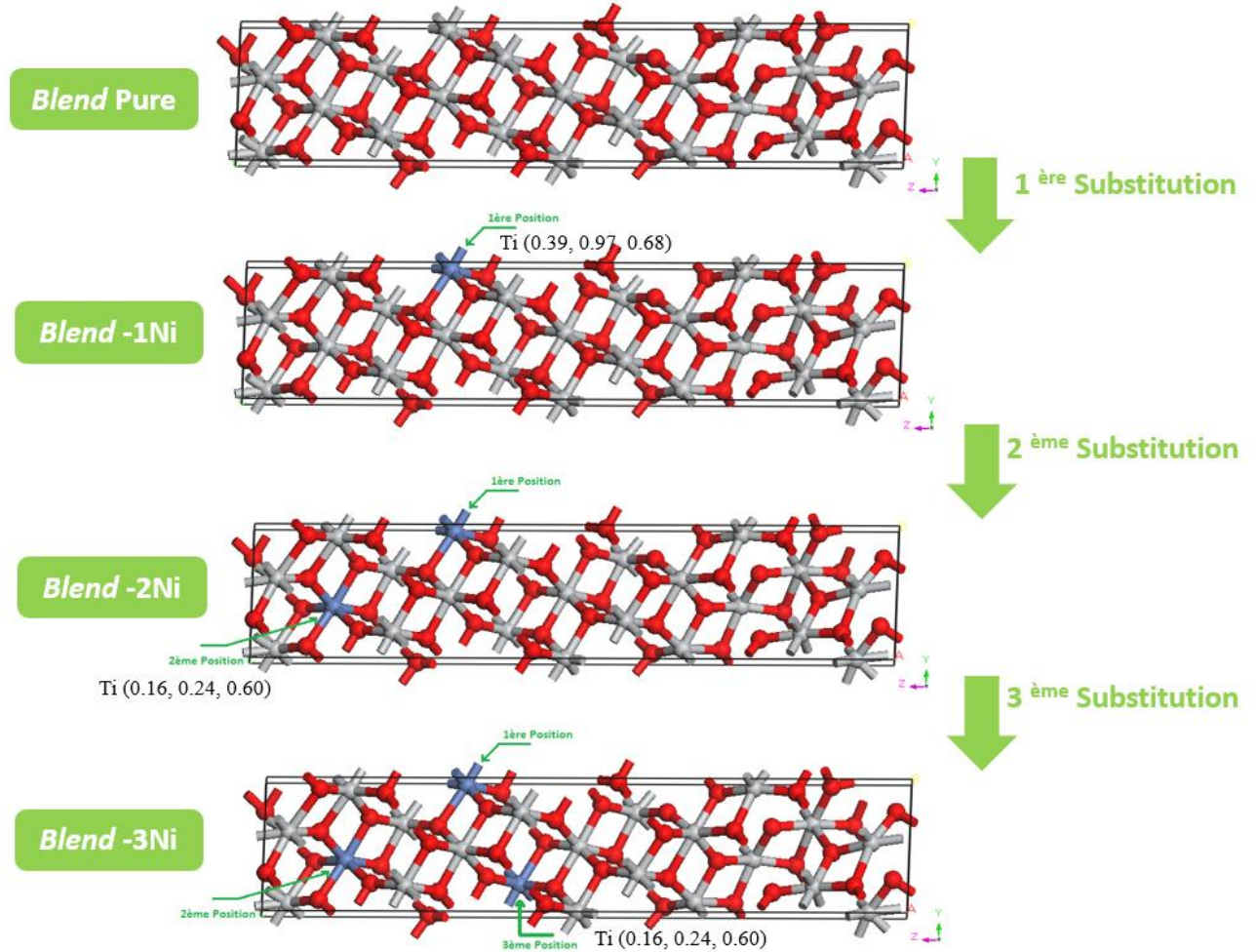


Figure III.3 Procédure de dopage de *blend* 8A/3R par Ni

III.3.3. Calculs optiques

Afin de déterminer la phase la plus absorbante parmi les phases constituant le *blend* global anatase-rutile (rutile, anatase, columbite, 8A/3R, 3R/4II et 4A/4II), leurs spectres d'absorption ont été simulés au moyen du CASTEP. En effet, les calculs *ab initio* pour ces composés ont été effectués dans le cadre de l'approximation généralisée du gradient sans polarisation de spin au moyen de la fonctionnelle de PBE (GGA-PBE) [6]. Le pseudo-potential OFTG ultrasoft, impliqué dans le code CASTEP, est utilisé avec une grille à points k prise égale à environ $4 \times 4 \times 1$, à valeur de coupure de l'énergie cinétique (*cutoff*) fixée à environ 340 eV.

D'après les spectres obtenus, la phase 8A/3R a été sélectionnée en tant que la composante à doper. Ensuite, les spectres de *blends* dopés 8A/3R-1Ni, 8A/3R-2Ni, 8A/3R-

3Ni, 8A/3R-1C, 8A/3R-2C, 8A/3R-3C, 8A/3R-1N, 8A/3R-2N et 8A/3R-3N ont été également modélisés en suivant la même méthode adoptée vis-à-vis des structures pures ci-dessus.

III.4. Résultats et Interprétations

Les spectres d'absorption en fonction de la longueur d'onde λ , enregistrés dans la gamme 100-1000 nm, des phases pures (rutile, anatase, columbite, 8A/3R, 3R/4II et 4A/4II) ont été exposés en **Figure III.4**. En comparant le spectre obtenu théoriquement ici de l'anatase avec celui expérimental (**Figure I.6**), on remarque que tous les deux présentent une bande d'absorption entre 200-350 nm dont la structure est complexe. Ce qui signifie que nos résultats théoriques s'accordent bien avec ceux expérimentaux d'une part, et d'autre part, que l'efficacité des paramètres choisis à scénariser cette simulation sera également élevée dans le cas des calculs qui suivent.

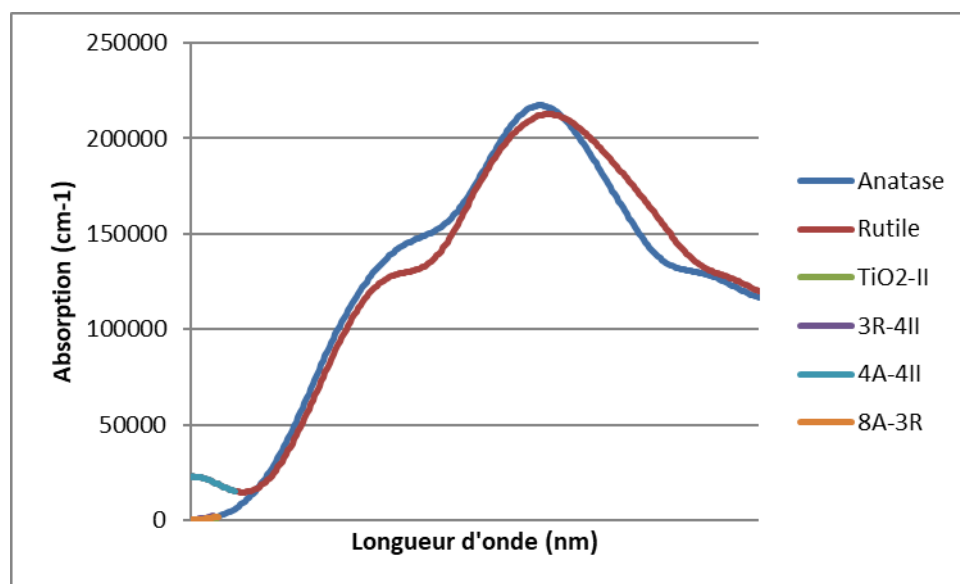
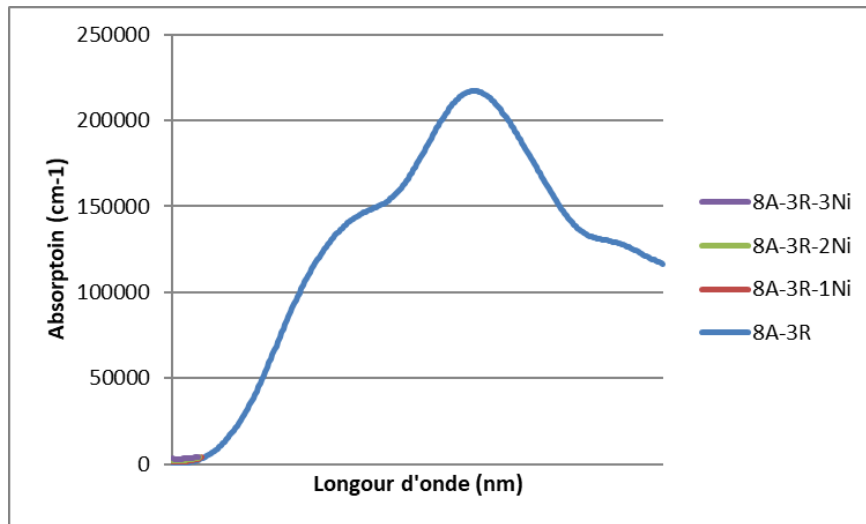


Figure III.4 Absorption du dioxyde de titane dans l'intervalle 100-1000 nm

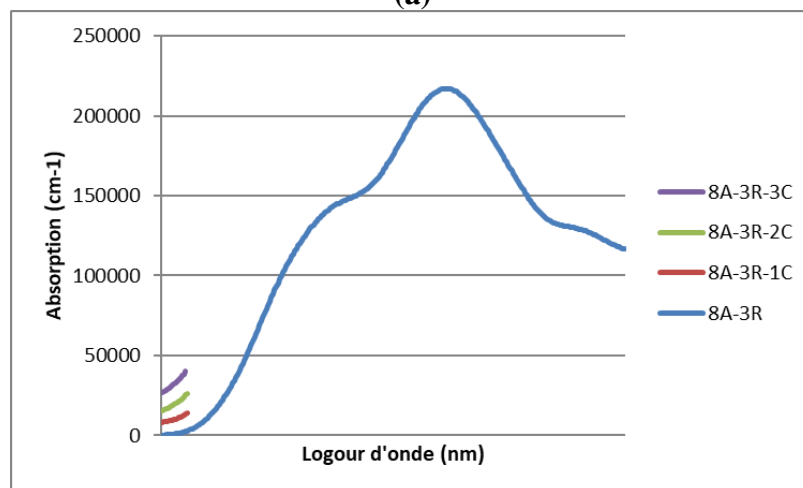
Par ailleurs, on constate que l'allure de ces six structures pures est tout à fait semblable. Ce qui indique que le rôle de l'interface biphasee (8A/3R, 3R/4II et 4A/4II) affecte principalement la séparation des charges e/hole et leur durée de vie, au lieu d'améliorer l'absorption optique. Ce constat est en bon accord avec les conclusions issus des travaux précédents [5].

Dans le but d'envisager l'effet du dopage sur le *blend* (8A/3R), la **Figure III.5** montre la superposition de différents spectres d'absorption obtenus. On observe à nouveau l'analogie

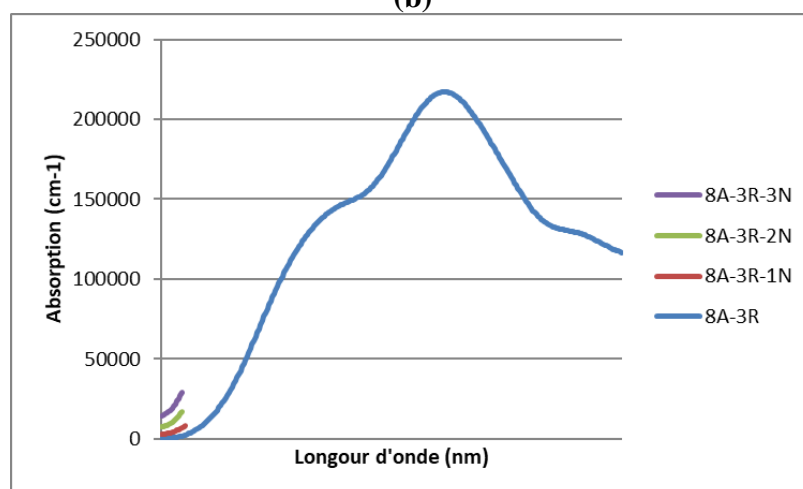
de l'allure de tous les spectres d'absorption de composés dopés : 8A/3R-1Ni, 8A/3R-2Ni, 8A/3R-3Ni, 8A/3R-1C, 8A/3R-2C, 8A/3R-3C, 8A/3R-1N, 8A/3R-2N et 8A/3R-3N. Cette observation révèle que le dopage aussi n'a aucune influence sur l'absorption optique.



(a)



(b)



(c)

Figure III.5 Absorption du *blend* 8A/3R dopé par (a) Ni, (b) C et (c) N dans l'intervalle 100-1000 nm

III.5. Conclusion

Au cours du présent chapitre, nous avons présenté une étude *ab initio* basée sur la DFT et la méthode des pseudopotentiels à ondes planes des propriétés optiques de l'anatase, rutil, columbite et les blends : 8A/3R, 3R/4II et 4A/4II. Cette investigation a été effectuée en visant, en premier lieu, ces structures dans leur état totalement pur, puis, on s'est intéressée par celles dopées par le nickel, le carbone ou l'azote.

Le dopage a été réalisé en substituant l'atome de la 1^{ère} position Ti (0.39, 0.97, 0.68), ensuite celle de la 2^{ème} position Ti (0.38, 0.40, 0.87), et enfin celle de la 3^{ème} position Ti (0.16, 0.24, 0.60) par l'atome de Nickel. Cette opération a été répétée à deux reprises en utilisant le carbone puis l'azote comme des éléments dopants. Les spectres d'absorption enregistrés dans la gamme 100-1000 nm révèlent que ni l'interface bi-phasée (*blend*), ni son dopage (quelque soit le dopant et quelque soit son pourcentage) influencent l'absorption optique du TiO₂.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] V. J. Rydник, ABC's of Quantum Mechanics, The Minerva Group, Inc., 2001, 328 p
- [2] R. Asahi et al. Science. 293 (2001) 269
- [3] J. Araña et al. Appl. Catal. B Environ. 44 (2003) 153
- [4] Site officiel CASTEP : <http://www.castep.org/> consulté le 09/07/2021 à 11h00.
- [5] W. Zhao, S. Zhu, Y. Li et Z. Liu, Three-phase junction for modulating electron– hole migration in anatase–rutile photocatalysts, Chem. Sci., 2015, 6, 3483
- [6] Perdew, J. P., Burke, K. & Ernzerhof, M. Generalized gradient approximation made simple. Phys. Rev. Lett. 77, 3865–3868 (1996).

CONCLUSION GENERALE

Ce travail a retracé notre contribution à l'application de méthodes de chimie quantique à des systèmes solides. Cette contribution se rapporte autant à des applications théoriques, qu'à l'édification de nouveaux protocoles calculatoires prédictifs et à l'application de cette méthodologie à la création de nouvelles matières présentant un intérêt en science des matériaux et en science du vivant. Plus particulièrement, les propriétés liées à la photoactivité de ces systèmes ont été notre cible tout au long de ce mémoire.

Il s'articule principalement autour de trois chapitres :

Le premier chapitre portait, quant à lui, sur une synthèse bibliographique concernant le dioxyde de titane. Au vu de ce qui précède, il a été conclu que le dioxyde de titane TiO_2 se distinguait grâce à ses propriétés d'absorption du rayonnement ultra-violet et la position de ses bandes de valence et de conduction adéquate pour les applications photoactives. Néanmoins, une majeure partie de ces applications nécessite une optimisation de son rendement photoactif, de ce fait, le décalage de l'absorption vers le visible devient indispensable.

La deuxième partie de ce manuscrit a consisté en une introduction descriptive des méthodes quantiques de résolution approchée de l'équation de Schrödinger *via* des stratégies basées sur la fonction d'onde ou la densité électronique. Il a été noté que l'étude théorique des solides nécessite une grande précision de calcul, ce qui est généralement très coûteux. De ce point de vue, les méthodes de calcul basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) sont particulièrement intéressantes puisqu'elles offrent un coût de calcul relativement faible.

Cependant, ces méthodes sont incapables de décrire correctement les effets de la corrélation à longue portée. Les méthodes corrélées basées sur le calcul explicite de la fonction d'onde (méthodes post-Hartree-Fock) traitent, quant à elles, explicitement ces effets mais présentent un coût de calcul beaucoup plus élevé. Une approche intéressante est la combinaison de ces deux familles de méthodes, notamment par séparation de l'interaction biélectronique, afin de tirer le meilleur parti de chacune en précision et en coût de calcul.

Finalement, le dernier chapitre a mis l'accent sur les propriétés optiques du *blend* anatase-rutile dopé en substituant jusqu'à trois atomes de Ti par Ni, C et enfin N. Notre investigation révèle que l'absorption optique du *blend* n'a rien à voir avec le dopage, ni de son

pourcentage, ainsi qu'avec les sites de substitution. Ce qui nous conduit à une conclusion précise : la photoactivité ne peut pas être interprétée par le biais des spectres d'absorption.

