



HAL
open science

Simulation par la théorie de la fonctionnelle de la densité de l'interaction de l'ion uranyle avec des surfaces de TiO₂ et de NiFe₂O₄

Hadrien Perron

► **To cite this version:**

Hadrien Perron. Simulation par la théorie de la fonctionnelle de la densité de l'interaction de l'ion uranyle avec des surfaces de TiO₂ et de NiFe₂O₄. Modélisation et simulation. Université Paris Sud - Paris XI, 2007. Français. NNT : . tel-00179312

HAL Id: tel-00179312

<https://theses.hal.science/tel-00179312>

Submitted on 15 Oct 2007

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE

Présentée

Pour obtenir

Le GRADE de DOCTEUR EN SCIENCES

DE L'UNIVERSITE PARIS 11 ORSAY

PAR

Hadrien PERRON

**Simulation par la théorie de la fonctionnelle de la
densité de l'interaction de l'ion uranyle avec les
surfaces de TiO_2 et de NiFe_2O_4**

Soutenue le mercredi 11 juillet 2007 devant la commission d'examen :

| | |
|----------------|------------------------------------|
| E. Simoni | Directeur de thèse |
| F. Finocchi | Rapporteur |
| H. Toulhoat | Rapporteur |
| I. Demachy | Examinatrice et Présidente du jury |
| J.-J. Ehrhardt | Examineur |
| J. Roques | Examineur |
| C. Domain | Invité |
| H. Catalette | Invité |

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Solange Hubert du groupe de Radiochimie de l'Institut de Physique Nucléaire d'Orsay ainsi que Pascal Mialon, chef du département Matériaux et Mécanique des Composants (MMC) à EDF R&D, pour m'avoir accueilli au sein de leurs unités de recherche.

Je voudrais ensuite remercier Jean-Marie Boursier et Jean-Michel Frund chefs des groupes de Chimie-Corrosion (T29) et de Métallurgie (T27) ainsi que leurs successeurs respectifs Hubert Catalette et Jean-Paul Massoud pour leur accueil dans leurs laboratoires à EDF.

Je souhaiterais également remercier mon directeur de thèse, le Professeur Eric Simoni, pour les opportunités et la confiance qu'il m'a accordé au cours de ces trois années. Sa grande culture scientifique et ses suggestions toujours très précieuses et pertinentes m'ont beaucoup apportées.

Je tiens ensuite à remercier mes encadrants de tous les jours, Christophe Domain (c'est dans la tête !!) et Jérôme Roques pour leurs conseils avisés de simulateurs expérimentés ainsi que Romuald Drot et Hubert Catalette (alors la DFT ?) pour les longues heures de discussion scientifique (entre autres) qu'ils m'ont accordées.

Je suis reconnaissant à Hervé Toulhoat, Fabio Finocchi et Jean-Jacques Ehrhardt d'avoir accepté de juger ce travail en faisant partie de mon jury de thèse ainsi qu'à Isabelle Demachy de l'avoir présidé.

Je voudrais également remercier l'ensemble des membres du groupe de Radiochimie de l'IPN d'Orsay ainsi que ceux des groupes T27 et T29 du département MMC de EDF R&D pour leur accueil et toute la sympathie qu'ils m'ont donnée (la machine à café est un grand lieu de discussion !!).

Je remercie ensuite chaleureusement la très longue liste des thésards, post-docs et stagiaires que j'ai côtoyé aussi bien à EDF qu'à l'IPN. La liste est bien longue et je ne voudrais oublier personne, alors courage à tous pour la suite !

Je remercie enfin les membres de ma famille et mes amis pour leur soutien pendant ces trois années et plus particulièrement Virginie, mon épouse, et Sylvain Queyreau, mon collègue / complice de bureau, pour m'avoir supporté au quotidien.

Sommaire

| | |
|---|-----------|
| Introduction générale..... | 1 |
| Chapitre 1 : Méthodologie..... | 5 |
| Introduction..... | 5 |
| 1.1 Rappels théoriques..... | 6 |
| 1.1.1 Introduction à la mécanique quantique..... | 6 |
| 1.1.2 Méthode de Hartree-Fock..... | 8 |
| 1.1.2.1 Principes..... | 8 |
| 1.1.2.2 Méthodes post Hartree-Fock..... | 10 |
| 1.1.3 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité..... | 11 |
| 1.1.3.1 Principes..... | 11 |
| 1.1.3.2 Méthode de Kohn-Sham..... | 12 |
| 1.1.3.3 Approximation de la densité locale..... | 14 |
| 1.1.3.4 Approximation du gradient généralisé..... | 15 |
| 1.1.3.5 Fonctionnelles hybrides..... | 15 |
| 1.1.4 Méthode MUSIC : application aux surfaces d'oxydes..... | 16 |
| 1.2 Codes de calculs utilisés..... | 19 |
| 1.2.1 Code de DFT périodique : VASP..... | 19 |
| 1.2.1.1 Théorème de Bloch et bases d'ondes planes..... | 20 |
| 1.2.1.2 Intégration de la zone de Brillouin et points k | 21 |
| 1.2.1.3 Densité d'états..... | 22 |
| 1.2.1.4 Approximation des pseudopotentiels..... | 22 |
| 1.2.1.5 Pseudopotentiels utilisés..... | 24 |
| 1.2.2 Code de calcul localisé : Gaussian..... | 25 |
| 1.2.2.1 Types de bases..... | 25 |
| 1.2.2.2 Méthode ONIOM..... | 27 |
| 1.2.3 Comparaison des approches..... | 31 |
| 1.2.4 Moyens de calcul..... | 32 |
| Conclusion..... | 34 |
| Bibliographie..... | 35 |
| Chapitre 2 : Optimisation du modèle de TiO₂..... | 37 |
| Introduction..... | 37 |
| 2.1 Cristal de TiO₂..... | 39 |
| 2.1.1 Phase rutile..... | 39 |
| 2.1.2 Phase anatase..... | 44 |
| 2.1.3 Stabilité relative des phases..... | 46 |
| 2.1.4 Module de compressibilité..... | 49 |
| 2.2 Surfaces de TiO₂ rutile..... | 51 |
| 2.2.1 Face (110)..... | 52 |
| 2.2.1.1 Influence de l'énergie de coupure..... | 54 |
| 2.2.1.2 Influence de l'épaisseur de vide..... | 55 |
| 2.2.1.3 Influence du nombre de couches..... | 56 |
| 2.2.2 Autres faces de TiO ₂ rutile..... | 59 |
| 2.2.3 Energies des surfaces..... | 62 |
| 2.2.4 Contraintes internes..... | 63 |
| 2.2.5 Insaturation de surface et énergies relatives..... | 66 |
| 2.3 Sorption de H₂O sur TiO₂ (110)..... | 68 |
| 2.3.1 MUSIC : Application à la face (110) de TiO ₂ rutile..... | 69 |
| 2.3.2 Description des structures..... | 71 |
| 2.3.3 Influence du nombre de couches..... | 73 |
| 2.3.4 Effet des contraintes internes..... | 76 |

| | | |
|---|--|------------|
| 2.3.5 | Dissociation partielle de la monocouche | 78 |
| 2.3.6 | Effet du taux de recouvrement..... | 80 |
| Conclusion..... | | 83 |
| Bibliographie..... | | 85 |
| | | |
| Chapitre 3 : Sorption de l'uranyle sur TiO₂ (110) | | 87 |
| Introduction..... | | 87 |
| 3.1 | L'ion uranyle en solution..... | 90 |
| 3.1.1 | Approche périodique | 90 |
| 3.1.2 | Approche localisée | 94 |
| 3.1.3 | Structure électronique..... | 95 |
| 3.2 | Sorption de l'uranyle : approche périodique | 96 |
| 3.2.1 | Effet du taux de protonation | 96 |
| 3.2.2 | Ion uranyle non linéaire | 101 |
| 3.2.3 | Structure électronique..... | 103 |
| 3.3 | Sorption de l'uranyle : approche localisée..... | 104 |
| 3.3.1 | Petit cluster | 104 |
| 3.3.2 | Méthode ONIOM | 106 |
| 3.3.2.1 | <i>Optimisation du cluster.....</i> | <i>106</i> |
| 3.3.2.2 | <i>Influence de la méthodologie.....</i> | <i>109</i> |
| 3.3.2.3 | <i>Optimisation des bases</i> | <i>111</i> |
| 3.3.2.4 | <i>Sorption de l'uranyle</i> | <i>113</i> |
| Conclusion..... | | 116 |
| Bibliographie..... | | 118 |
| | | |
| Chapitre 4 : Sorption de l'uranyle sur NiFe₂O₄ | | 119 |
| Introduction..... | | 119 |
| 4.1 | Cristal de NiFe₂O₄..... | 121 |
| 4.1.1 | Description de la structure spinelle..... | 121 |
| 4.1.2 | Optimisation de la structure..... | 125 |
| 4.1.3 | Structure électronique..... | 128 |
| 4.1.4 | Introduction de lacunes..... | 131 |
| 4.2 | Surface (220) de NiFe₂O₄..... | 133 |
| 4.2.1 | Modèle de surface (220)..... | 133 |
| 4.2.2 | MUSIC : Application à NiFe ₂ O ₄ | 138 |
| 4.2.3 | Neutralisation du modèle de surface..... | 139 |
| 4.3 | Sorption de l'eau sur la face (220) | 144 |
| 4.3.1 | Description des structures..... | 144 |
| 4.3.2 | Hydratation de la face (220) | 146 |
| 4.4 | Sorption de l'uranyle sur la face (220)..... | 149 |
| 4.4.1 | Description des structures..... | 149 |
| 4.4.2 | Effet du taux de protonation | 151 |
| Conclusion..... | | 154 |
| Bibliographie..... | | 156 |
| | | |
| Conclusion générale..... | | 157 |
| | | |
| Liste des abréviations utilisées..... | | 163 |
| | | |
| Publications issues de ce travail..... | | 165 |
| | | |
| Table des figures..... | | 167 |
| | | |
| Liste des tableaux..... | | 171 |

Introduction générale

L'adsorption d'ions, de molécules ainsi que les réactions chimiques aux interfaces entre les surfaces d'oxydes et le milieu aqueux occupent une place primordiale parmi de nombreux phénomènes naturels et procédés industriels, notamment en catalyse. Le problème majeur dans la compréhension de ces phénomènes réside essentiellement dans la difficulté à déterminer la répartition des différentes espèces chimiques à l'interface. Cette répartition est de toute première importance car elle reflète des propriétés du milieu comme le pH ou la force ionique qui régissent les processus chimiques à cette même interface. Malgré le fait que les réactions de type acide-base soient les interactions chimiques les plus fondamentales dans la majorité des systèmes naturels, leur accessibilité demeure souvent difficile. Le problème majeur réside en réalité dans la séparation des contributions spécifiques des différents groupes fonctionnels de la solution et de la surface à partir du phénomène total. Autrement dit, on pourra observer expérimentalement la résultante de tous les phénomènes qui s'opèrent mais ce que l'on voudrait c'est pouvoir extraire de cet ensemble la participation de chacun d'eux et comprendre la corrélation qui peut exister entre eux.

Ce travail s'insère dans le cadre d'un projet visant, entre autre, à établir si les méthodes de simulation numérique, et les calculs de type *ab initio* dans ce cas précis, permettent d'obtenir, ou du moins d'évaluer, des paramètres opérationnels d'adsorption. Une telle approche pourrait se révéler utile dans les cas de figures où ces données sont difficiles à obtenir expérimentalement. L'augmentation régulière des puissances de calcul permet d'appréhender des systèmes de plus en plus complexes et réalistes avec des méthodes de plus en plus fines. Ceci, couplé à des appareillages expérimentaux bien résolus, permet une caractérisation toujours plus précise de ces systèmes. L'utilisation conjointe des approches théoriques et expérimentales et la corrélation des résultats obtenus apportent alors une compréhension accrue de ces phénomènes complexes à l'interface.

D'un point de vue théorique, il existe plusieurs modèles plus ou moins empiriques permettant de quantifier le comportement des différentes espèces chimiques au voisinage d'une interface solide / liquide. Ces méthodes, même si elles reposent sur un certain nombre d'approximations, permettent d'estimer des grandeurs intrinsèques telles les pK_a ou le point

de charge nulle d'un solide donné. Ces données peuvent ensuite être intégrées dans des bases de données et servir de paramètres d'entrée à des calculs thermodynamiques de transport ou de géochimie par exemple. Néanmoins, bien que raisonnant au niveau microscopique, ces méthodes ne permettent d'accéder en réalité qu'à des grandeurs plutôt macroscopiques. Elles ne livrent aucune information précise que ce soit sur la structure de l'interface ou sur les énergies mises en jeu. De telles données sont pourtant nécessaires pour une description fine du système et d'autant plus si plusieurs espèces coexistent à l'interface.

Ce type d'information est, par exemple, primordial afin d'étudier la migration éventuelle des radioéléments dans le milieu naturel. L'utilisation conjointe de plusieurs techniques spectroscopiques peut permettre d'accéder à description précise de l'interface. C'est le cas du système $\text{UO}_2^{2+} / \text{TiO}_2$, pour lequel une caractérisation fine en terme de structure et énergie a pu être effectuée [1-4]. Des approches similaires ont par ailleurs permis d'étudier l'interaction de cet ion avec des phosphates [5-7], des oxydes de fer [8-10] ou des argiles [11-14], également présents dans le milieu naturel. Ce type d'étude trouve également son intérêt industriellement. A titre d'exemple, il est important pour EDF de connaître les propriétés de rétention des produits de corrosion dans les centrales nucléaires afin de contrôler la radioactivité [15]. Toutefois, les conditions expérimentales requises pour une caractérisation précise sont souvent très contraignantes et deviennent donc vite un facteur limitant. Le nombre de systèmes répondant à tous ces critères en est donc d'autant plus faible. Dans les cas où ces données sont indispensables, il faut alors se tourner vers d'autres méthodes pour les obtenir. La simulation atomique permet d'effectuer des optimisations de géométrie et des calculs d'énergie qui peuvent venir en support à la démarche expérimentale. Ainsi, l'utilisation des méthodes dites de chimie quantique, plus fines, telle que la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), pourrait permettre d'obtenir ces paramètres structuraux et énergétiques. Le grand nombre de données expérimentales disponibles fait d'autant plus d'éléments à comparer aux résultats des calculs, permettant ainsi de valider la démarche. Ces comparaisons peuvent se faire à chaque degré de complexité afin d'entériner les conclusions et les choix de modélisation faits à chaque étape.

Dans le premier chapitre, les fondements des différentes méthodes de calcul utilisées seront présentés. Les différentes approches et approximations numériques seront comparées et leur domaines d'applications discutés. La validation de ces méthodes se fera en plusieurs étapes avec, dans le second chapitre, l'optimisation d'un modèle de surface hydratée de TiO_2

dans sa phase rutile. Le dioxyde de titane TiO_2 , est abondant dans la croûte terrestre, l'interaction avec des radioéléments accidentellement libérés dans le milieu naturel est donc tout à fait envisageable. De plus, ce substrat présente par ailleurs un certain nombre d'avantages, notamment expérimentaux. Sa grande stabilité chimique et le fait qu'il est possible de se le procurer aussi bien sous forme de poudre que de monocristaux orientés en font un solide modèle de choix. Ainsi, dans le troisième chapitre, le modèle de surface hydratée précédemment optimisé a été utilisé pour étudier l'adsorption de l'ion moléculaire uranyle, système très bien caractérisé expérimentalement grâce à l'utilisation en parallèle de nombreuses techniques expérimentales complémentaires. Cette première partie de l'étude s'inscrit dans le cadre du stockage à long terme des déchets radioactifs à haute activité et / ou à vie longue (HAVL) au sein duquel une partie des recherches se focalise sur la modélisation des phénomènes à long terme. De telles études sont rendues nécessaires dès lors que dans le cas de la perte d'intégrité de la matrice de stockage, l'adsorption occupera une place primordiale parmi les mécanismes de rétention et de migration des radioéléments dans la géosphère *via* les eaux naturelles. La prise en compte de ces phénomènes dans les codes de sûreté est donc indispensable afin de s'assurer de la pérennité du site de stockage.

Cette approche théorique a finalement été appliquée dans le quatrième chapitre de manière prédictive à un système pour lequel très peu de données expérimentales sont disponibles à l'heure actuelle. Le substrat étudié est la ferrite de nickel NiFe_2O_4 qui est un produit de corrosion du circuit primaire des réacteurs à eau pressurisée (REP) des centrales nucléaires. Sur ce second substrat, d'intérêt industriel immédiat, très peu d'études ont été menées. Toutefois, la gestion de la contamination en conditions d'exploitation est aussi un secteur de recherche de toute première importance puisqu'une contamination des circuits internes pourrait entraîner une pollution de l'environnement. Après le dioxyde de titane TiO_2 , substrat modèle des conditions de stockage géologique, la ferrite de nickel s'inscrit, au contraire, en amont du cycle électronucléaire.

Bibliographie

- [1] J. Vandenborre, Thèse de l'Université de Paris 11, 2005.
- [2] C. Den Auwer, R. Drot, E. Simoni, S. D. Conradson, M. Gailhanou, J. Mustre de Leon, *New J. Chem.* 27 (2003) 648-655.
- [3] M. Dossot, S. Cremel, J. Vandenborre, J. Grausem, B. Humbert, R. Drot, E. Simoni, *Langmuir* 22 (2006) 140-147.
- [4] J. Vandenborre, R. Drot, E. Simoni, *Inorg. Chem.* 46 (2007) 1291-1296.
- [5] R. Drot, E. Simoni, M. Alnot, J.-J. Ehrhardt, *J. Coll. Int. Sci.* 205 (1998) 410-416.
- [6] E. Ordoñez-Reagil, R. Drot, E. Simoni, *J. Coll. Int. Sci.* 263 (2003) 391-399.
- [7] E. Ordoñez-Reagil, R. Drot, E. Simoni, J.-J. Ehrhardt, *Langmuir* 18 (2002) 7977-7984.
- [8] T. Missana, M. Garcia-Gutiérrez, V. Fernández, *Geochim. Cosmochim. Acta* 67 (2003) 2543-2550.
- [9] T. Missana, C. Mafiotte, M. Garcia-Gutiérrez, *J. Coll. Int. Sci.* 261 (2003) 154-160.
- [10] J. R. Bargar, R. Reitmeyer, J. J. Lenhardt, J. A. Davis, *Geochim. Cosmochim. Acta* 64 (2000) 2737-2749.
- [11] C. J. Chilsholm-Brause, J. M. Berg, K. M. Little, R. A. Matzner, D. E. Morris, *J. Coll. Int. Sci.* 277 (2004) 366-382.
- [12] C. J. Chilsholm-Brause, J. M. Berg, R. A. Matzner, D. E. Morris, *J. Coll. Int. Sci.* 233 (2001) 38-49.
- [13] E. R. Sylvester, E. A. Hudson, P. G. Allen, *Geochim. Cosmochim. Acta* 64 (2000) 2431-2438.
- [14] U. Gabriel, C. Charlet, W. Schläpfer, J. C. Vial, A. Brachmann, G. Giepel, *J. Coll. Int. Sci.* 239 (2001) 358-368.
- [15] K. Fruzzetti, C. J. Woods, *International Conference on Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems*, 2006.

Chapitre 1 : Méthodologie

| | | |
|------------|---|-----------|
| 1.1 | Rappels théoriques | 6 |
| 1.1.1 | Introduction à la mécanique quantique..... | 6 |
| 1.1.2 | Méthode de Hartree-Fock..... | 8 |
| 1.1.2.1 | Principes..... | 8 |
| 1.1.2.2 | Méthodes post Hartree-Fock..... | 10 |
| 1.1.3 | Théorie de la Fonctionnelle de la Densité..... | 11 |
| 1.1.3.1 | Principes..... | 11 |
| 1.1.3.2 | Méthode de Kohn-Sham..... | 12 |
| 1.1.3.3 | Approximation de la densité locale..... | 14 |
| 1.1.3.4 | Approximation du gradient généralisé..... | 15 |
| 1.1.3.5 | Fonctionnelles hybrides..... | 15 |
| 1.1.4 | Méthode MUSIC : application aux surfaces d'oxydes..... | 16 |
| 1.2 | Codes de calculs utilisés | 19 |
| 1.2.1 | Code de DFT périodique : VASP..... | 19 |
| 1.2.1.1 | Théorème de Bloch et bases d'ondes planes..... | 20 |
| 1.2.1.2 | Intégration de la zone de Brillouin et points k | 21 |
| 1.2.1.3 | Densité d'états..... | 22 |
| 1.2.1.4 | Approximation des pseudopotentiels..... | 22 |
| 1.2.1.5 | Pseudopotentiels utilisés..... | 24 |
| 1.2.2 | Code de calcul localisé : Gaussian..... | 25 |
| 1.2.2.1 | Types de bases..... | 25 |
| 1.2.2.2 | Méthode ONIOM..... | 27 |
| 1.2.3 | Comparaison des approches..... | 31 |
| 1.2.4 | Moyens de calcul..... | 32 |

Introduction

Les méthodes de type *ab initio* sont basées sur la résolution de l'équation de Schrödinger. Ces méthodes permettent de déterminer les grandeurs physiques et chimiques d'un système telles que sa structure électronique, son énergie d'ionisation ou de solvation. La résolution de l'équation de Schrödinger poly-électronique étant très complexe, sa simplification en un système d'équations mono-électroniques est plus aisée à résoudre numériquement, notamment grâce à quelques approximations. Dans ce premier chapitre, les principales méthodes de résolution de ces équations seront brièvement exposées. Dans la suite, les principes d'un modèle empirique permettant d'estimer les constantes d'équilibres acido-basiques d'un substrat seront présentés. Puis, les différentes approches utilisées seront développées avec des compléments d'informations spécifiques à chacune d'elles. Enfin, ces approches seront confrontées et leurs domaines d'application et de validité discutés.

1.1 Rappels théoriques

1.1.1 Introduction à la mécanique quantique

Le rayonnement du corps noir a été un important sujet de recherche de la fin du XIX^{ième} siècle car il était impossible à interpréter avec les théories existantes à cette époque. En 1900, Planck détermine la loi de répartition spectrale du rayonnement thermique du corps noir sans en maîtriser l'interprétation physique : l'énergie émise par les atomes entre les états excités est quantifiée alors que la mécanique classique prédit, *a contrario*, un continuum d'états [1]. En 1905, Einstein expose ses théories révolutionnaires sur la nature corpusculaire de la lumière suite à ses études sur l'effet photoélectrique [2]. Il reprend les travaux de Planck et démontre que la lumière se comporte simultanément comme une onde et un flux de particules. L'effet photoélectrique corrobore ainsi l'hypothèse des quantas énergétiques avancée par Planck quelques années auparavant. Cette dualité onde-corpuscule de la lumière est ensuite généralisée en 1924 par de Broglie à l'ensemble des particules matérielles qui doivent être associées à une onde réelle elle-même reliée à la quantité de mouvement [3]. Cette approche est ensuite généralisée en 1925 par Schrödinger qui introduit alors son équation éponyme [4] :

$$\text{Equation 1.1.1} \quad \hat{H}|\psi(\vec{r}, t)\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(\vec{r}, t)\rangle = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 |\psi(\vec{r}, t)\rangle + \hat{V}(\vec{r}, t) |\psi(\vec{r}, t)\rangle$$

où \hat{H} est l'hamiltonien dépendant du temps, $\psi(\vec{r}, t)$ est la fonction d'onde du système dépendante du temps t et de la position \vec{r} de la particule et $\hat{V}(\vec{r}, t)$ le potentiel auquel elle est soumise. Dans un grand nombre de cas, l'opérateur d'énergie \hat{H} ne dépend pas du temps. L'Equation 1.1.1 se réduit donc à :

$$\text{Equation 1.1.2} \quad \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \hat{V}(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r})$$

où E est l'énergie totale du système.

En posant $-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 = \hat{T}$, l'opérateur énergie cinétique, il vient $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$ et on obtient ainsi l'équation de Schrödinger sous sa forme réduite :

$$\text{Equation 1.1.3} \quad \hat{H}\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$$

Dans le cas d'un système composé de n électrons en interaction avec N noyaux et décrits par la fonction d'onde poly-électronique $\psi = \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$ d'énergie E , l'hamiltonien total du système est défini en unités atomiques par :

$$\begin{aligned} \text{Equation 1.1.4} \quad \hat{H} &= -\frac{1}{2} \left(\sum_i \nabla_i^2 + \sum_A \frac{\nabla_A^2}{M_A} \right) - \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{R_{Ai}} + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A<B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \\ &= \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} \end{aligned}$$

i et j indiquent les électrons, A et B indiquent les noyaux, M_A et Z_A sont respectivement la masse et la charge du noyau considéré, R_{Ai} , r_{ij} et R_{AB} sont respectivement les distances noyau / électron, électron / électron et noyau / noyau.

$\hat{T}_e = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2$ est l'opérateur d'énergie cinétique des électrons,

$\hat{T}_N = -\frac{1}{2} \sum_A \frac{\nabla_A^2}{M_A}$ est l'opérateur d'énergie cinétique des noyaux,

$\hat{V}_{Ne} = -\sum_i \sum_A \frac{Z_A}{R_{Ai}}$ est l'opérateur d'énergie d'attraction noyaux / électrons,

$\hat{V}_{ee} = \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}}$ est l'opérateur d'énergie de répulsion électron / électron et

$\hat{V}_{NN} = \sum_{A<B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$ est l'opérateur d'énergie de répulsion noyau / noyau.

L'Equation 1.1.4 peut ensuite être simplifiée grâce à l'approximation de Born-Oppenheimer (BO) qui découple le mouvement des électrons et des noyaux [5]:

$$\text{Equation 1.1.5} \quad \psi \approx \psi_{BO} = \psi_{elec} \times \psi_{noyaux}$$

En effet, la masse des électrons étant bien plus faibles que celle des protons ($M_p = 1836m_e$), on peut considérer qu'ils se réorganisent instantanément pour une position des noyaux donnée. Ainsi, pour les deux termes de l'Equation 1.1.4 ne dépendant que des noyaux, \hat{T}_N peut être négligé et \hat{V}_{NN} est constant. On peut alors résoudre l'équation de Schrödinger pour cette position des noyaux.

Les hamiltoniens électronique et nucléaire ainsi obtenus s'écrivent :

$$\text{Equation 1.1.6} \quad \hat{H}_{elec} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{R_{Ai}} + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee}$$

$$\text{Equation 1.1.7} \quad \hat{H}_{noyaux} = -\frac{1}{2} \sum_A \frac{\nabla_A^2}{M_A} + \sum_{A<B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} = \hat{T}_N + \hat{V}_{NN} \approx \hat{V}_{NN}$$

Malgré ces simplifications, la résolution de cette équation reste extrêmement ardue car pour un système à n électrons elle dépend de $3n$ coordonnées d'espace et de n coordonnées de spin.

1.1.2 Méthode de Hartree-Fock

1.1.2.1 Principes

En 1927, Hartree propose une méthode permettant de calculer des fonctions d'ondes poly-électroniques approchées en les écrivant sous la forme de produits de fonctions d'ondes mono-électroniques [6]. En 1930, Fock démontre que la méthode de Hartree ne respecte pas le principe d'anti-symétrie de la fonction d'onde [7]. En effet, d'après le principe d'exclusion de Pauli, deux électrons ne peuvent pas être simultanément dans le même état quantique.

La méthode de Hartree-Fock [8] permet une résolution approchée de l'équation de Schrödinger d'un système quantique à n électrons et N noyaux dans laquelle la fonction d'onde poly-électronique ψ_{HF} est écrite sous la forme d'un déterminant de Slater composé de spinorbitales mono-électroniques qui respecte l'antisymétrie de la fonction d'onde :

$$\text{Equation 1.1.8} \quad \psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \cdots & \phi_n(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \cdots & \phi_n(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(n) & \phi_2(n) & \cdots & \phi_n(n) \end{vmatrix}$$

Les spinorbitales $\phi_i(i)$ sont les solutions de l'équation de Hartree-Fock :

$$\text{Equation 1.1.9} \quad \hat{F}\phi_i(i) = \varepsilon_i\phi_i(i)$$

où \hat{F} est l'opérateur de Hartree-Fock défini pour un électron par :

$$\text{Equation 1.1.10} \quad \hat{F}(1) = \hat{T}_e(1) + \hat{V}_{Ne}(1) + \sum_i (\hat{J}_i(1) - \hat{K}_i(1))$$

$\hat{J}_i(1) = \int \phi_i^*(2) \frac{1}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|} \phi_i(2) d\vec{r}_2$ est l'opérateur coulombien et représente le potentiel moyen créé par les autres électrons.

$\hat{K}_i(1)\phi_j(1) = \phi_i(1) \int \phi_i^*(2) \frac{1}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|} \phi_j(2) d\vec{r}_2$ est l'opérateur d'échange défini par son action sur une spinorbitale ϕ_j .

L'Equation 1.1.10 suggère que l'opérateur de Fock dépend explicitement de ses solutions, la résolution se fait donc de manière itérative. L'opérateur de Fock est mis à jour à chaque itération en fonction des spinorbitales calculées à l'itération précédente. Le calcul est considéré comme terminé lorsqu'une convergence jugée suffisante (sur l'énergie, la fonction d'onde, ...) est atteinte. Cette méthode itérative est connue sous le nom de méthode du champ auto-cohérent

(SCF). Toutefois, la méthode de Hartree-Fock souffre d'un inconvénient majeur : dès lors que la répulsion électronique est moyennée, une partie de la corrélation électronique est négligée.

1.1.2.2 Méthodes post Hartree-Fock

Afin de pallier ces désavantages, des méthodes, dites post Hartree-Fock, ont été développées. La corrélation y est traitée comme une perturbation de l'hamiltonien de référence. Dans la méthode de Hartree-Fock classique, seules les orbitales occupées sont considérées dans l'expression de la fonction d'onde. En considérant l'ensemble des états excités on obtient un ensemble fini de configurations qui sont fonctions propres de l'opérateur poly-électronique $\sum F(i)$ différant de l'hamiltonien réel du système par le terme d'interaction électronique. Ces fonctions peuvent ensuite être utilisées pour développer une expression approchée des valeurs propres de l'hamiltonien réel. La fonction d'onde obtenue est différente de ψ_{HF} mais elle prend en compte la corrélation électronique. Le calcul de cette fonction est appelé interaction de configurations.

Le développement de cette fonction donne, à l'ordre zéro, la somme des énergies des orbitales occupées. Le terme de premier ordre corrige cette énergie et donne l'énergie de Hartree-Fock. Les termes suivants apportent les corrections considérées dans la théorie des perturbations de Møller-Plesset [9] notées MP2, MP3, MP4... en fonction de l'ordre du développement. Néanmoins, le temps nécessaire au calcul de ces termes supplémentaires peut être très important, ces méthodes ne peuvent donc être appliquées qu'à de petits systèmes.

Dans la théorie Coupled-Cluster (CC) [10,11], la fonction d'onde est écrite sous forme d'une « ansatz » exponentielle dont le développement donne une combinaison de déterminants de Slater excités. Selon la précision souhaitée, on considèrera un nombre plus ou moins importants d'excitations. On parlera alors d'excitations simples (S), doubles (D), triples (T) et même quadruples (Q) donnant lieu aux calculs CCSD, CCSD(T), CCSDTQ... De même que précédemment, le temps nécessaire au calcul des termes correspondant aux excitations est très important.

L'interaction de configurations quadratiques (QCI) [12] est une extension de l'interaction de configurations qui corrige les erreurs de cohérence dues à la taille du système. Pratiquement,

cela signifie que l'énergie de deux molécules qui n'interagissent pas entre elles sera la somme des énergies de ces deux molécules calculées séparément. De même que précédemment on pourra considérer des excitations de plusieurs ordres : QCISD, QCISD(T)... Les résultats obtenus sont similaires à ceux obtenus avec la méthode Coupled-Cluster.

Ces méthodes post Hartree-Fock sont très performantes, mais demandent des temps de calculs extrêmement importants et ne peuvent donc être raisonnablement utilisées que sur des systèmes ne contenant qu'un nombre restreint d'atomes.

1.1.3 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

1.1.3.1 Principes

Les bases de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ont été élaborées en 1927 par Thomas et Fermi qui calculèrent l'énergie d'un atome en représentant son énergie cinétique en fonction de la densité électronique [13]. En 1928, Dirac [14] introduit le terme d'échange prédit par Hartree mais il n'y a toujours aucune prise en compte de la corrélation électronique qui fût finalement ajoutée par Wigner. Dans ce modèle, les n électrons dépendants de $3n$ coordonnées d'espace sont remplacés par leur densité $\rho(\vec{r})$ qui ne dépend plus que de 3 variables.

L'état fondamental de ce système est décrit par la fonction d'onde $\psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$ qui correspond à une unique densité électronique $\rho_0(\vec{r})$. Cette fonction d'onde, et l'énergie E_0 qui lui est associée, sont déterminées par la minimisation de l'énergie totale du système. Le potentiel externe $\hat{v}_{ext}(\vec{r})$ créé par les N noyaux du système est alors complètement déterminé et fixe donc l'hamiltonien. Ainsi, le nombre d'électron n et le potentiel $\hat{v}_{ext}(\vec{r})$, définissent toutes les propriétés de l'état fondamental.

En 1964, Hohenberg et Kohn (HK) [15] légitiment l'utilisation de la densité électronique comme variable en démontrant qu'à un état fondamental non dégénéré sous un potentiel extérieur $\hat{v}_{ext}(\vec{r})$ donné, on ne peut associer qu'une unique densité électronique $\rho(\vec{r})$. Ainsi, l'énergie de l'état fondamental peut être définie comme une fonctionnelle de $\rho(\vec{r})$, ce qui en principe permet de déterminer toutes les propriétés de l'état fondamental.

Cette énergie peut alors s'écrire :

$$\text{Equation 1.1.11} \quad E[\rho] = \underbrace{\hat{T}[\rho] + \hat{V}_{ee}[\rho]}_{\hat{F}_{HK}[\rho]} + \underbrace{\hat{V}_{Ne}[\rho]}_{\int \rho(\vec{r}) \hat{v}_{ext}(\vec{r}) d\vec{r}}$$

Le terme $\hat{F}_{HK}[\rho]$ est indépendant du potentiel externe $\hat{v}_{ext}(\vec{r})$ et constitue donc la fonctionnelle universelle de la densité $\rho(\vec{r})$. Le terme $\hat{T}[\rho]$ représente l'énergie cinétique des électrons et $\hat{V}_{Ne}[\rho]$ exprime l'interaction électrons / noyaux. Le potentiel $\hat{V}_{ee}[\rho]$ peut être décomposé sous la forme d'une somme d'un terme classique de répulsion coulombienne $\hat{J}[\rho]$ et un terme non-classique d'échange-corrélation très important mais également très difficile à évaluer.

1.1.3.2 Méthode de Kohn-Sham

En 1965, Kohn et Sham (KS) [16] ont proposé une méthode dans laquelle la fonction d'onde ψ_{KS} décrit un système à n électrons sans interaction et soumis à un potentiel effectif $\hat{v}_{eff}(\vec{r})$.

Chacun de ces électrons est décrit par une fonction d'onde mono-électronique qui vérifie :

$$\text{Equation 1.1.12} \quad \hat{h}_{KS} \phi_i = \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + \hat{v}_{eff}(\vec{r}) \right] \phi_i = \varepsilon_i \phi_i$$

L'hamiltonien total de ce système est donc :

$$\text{Equation 1.1.13} \quad \hat{H}_{KS} = \sum_i^n \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) + \sum_i^n \hat{v}_{eff}(\vec{r}_i)$$

La détermination des n valeurs propres les plus basses des hamiltoniens mono-électroniques de l'Equation 1.1.13, permet ensuite d'établir la formulation de la fonction d'onde poly-électronique de l'état fondamental de ce système :

$$\text{Equation 1.1.14} \quad \psi_{KS} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \det[\phi_1 \phi_2 \cdots \phi_n]$$

L'énergie cinétique de ce système est donnée par :

$$\text{Equation 1.1.15} \quad \hat{T}_{KS}[\rho] = \langle \psi_{KS} | \sum_i^n \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) | \psi_{KS} \rangle = \sum_i^n \langle \phi_i | -\frac{1}{2} \nabla_i^2 | \phi_i \rangle$$

La densité électronique associée est donc :

$$\text{Equation 1.1.16} \quad \rho(\vec{r}) = \sum_i^n |\phi_i(\vec{r}, s)|^2$$

A partir de l'Equation 1.1.11 on peut alors écrire :

$$\text{Equation 1.1.17} \quad \hat{F}_{KS}[\rho] = \hat{T}_{KS}[\rho] + \hat{J}[\rho] + \hat{E}_{xc}[\rho]$$

où $\hat{E}_{xc}[\rho] = \hat{T}[\rho] - \hat{T}_{KS}[\rho] + \hat{V}_{ee}[\rho] - \hat{J}[\rho]$ est l'énergie d'échange-corrélation.

Soit, toujours d'après l'Equation 1.1.11 :

$$\text{Equation 1.1.18} \quad \hat{E}[\rho] = \hat{T}_{KS}[\rho] + \hat{J}[\rho] + \hat{E}_{xc}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) \hat{v}_{ext}(\vec{r}) d\vec{r}$$

Toute la difficulté réside désormais dans l'évaluation de l'énergie d'échange-corrélation $\hat{E}_{xc}[\rho]$ dont l'expression exacte n'est connue que pour un gaz d'électrons libres.

1.1.3.3 Approximation de la densité locale

L'approximation la plus utilisée en physique est l'approximation de la densité locale (LDA) dans laquelle l'énergie d'échange-corrélation est évaluée pour un gaz uniforme d'électrons de densité ρ :

$$\text{Equation 1.1.19} \quad \hat{E}_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho) d\vec{r}$$

Cette énergie peut être séparée en deux composantes :

$$\text{Equation 1.1.20} \quad \hat{E}_{xc}^{LDA}[\rho] = E_x^{LDA}(\rho) + E_c^{LDA}(\rho)$$

avec $E_x^{LDA}(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{1/3}$ d'après la fonctionnelle d'échange de Dirac.

Les calculs Monte-Carlo quantiques de Ceperley et Alder [17] ont par ailleurs permis d'obtenir des valeurs précises de $E_c^{LDA}(\rho)$. Ces valeurs ont ensuite été interpolées par Vosko, Wilk et Nusair (VWN) [18] et par Perdew et Zunger [19] pour finalement obtenir une forme analytique de $E_c^{LDA}(\rho)$. Afin de rendre compte des effets de polarisation de spin, le principe de la LDA a été par la suite généralisé pour donner la LSDA :

$$\text{Equation 1.1.21} \quad \hat{E}_{xc}^{LSDA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho_\alpha, \rho_\beta) d\vec{r}$$

où α et β sont les spins des électrons.

La plus grande source d'erreur en L(S)DA provient du calcul de l'énergie d'échange. L'énergie de corrélation est quant à elle surestimée, mais, dès lors qu'elle ne contribue que faiblement à l'énergie totale, l'erreur est petite. La densité électronique étant considérée comme localement uniforme, les systèmes pour lesquels la densité varie brusquement ne peuvent être décrits correctement.

1.1.3.4 Approximation du gradient généralisé

Dans l'approximation du gradient généralisé (GGA), le gradient de la densité $\nabla\rho(\vec{r})$ est introduit afin de rendre compte de la non homogénéité de la densité électronique réelle :

$$\text{Equation 1.1.22} \quad \hat{E}_{xc}^{GGA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int f(\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla\rho_\alpha, \nabla\rho_\beta) d\vec{r}$$

De même que précédemment, on peut séparer les termes d'échange et de corrélation :

$$\text{Equation 1.1.23} \quad \hat{E}_{xc}^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = E_x^{GGA}(\rho, \nabla\rho) + E_c^{GGA}(\rho, \nabla\rho)$$

Plusieurs expressions des énergies d'échange et de corrélation ont été proposées. En principe, il est possible de les conjuguer à volonté mais, en pratique, seules quelques combinaisons sont utilisées. On retiendra plus particulièrement la fonctionnelle de corrélation de Lee, Yang et Par (LYP) [20] et la fonctionnelle d'échange de Becke (B88) [21] ainsi que la fonctionnelle d'échange-corrélation proposée par Perdew et Wang (PW91) [22,23] qui ont été utilisées ici. L'approximation GGA a fait ses preuves dans de très nombreux cas et est connue pour donner de meilleurs résultats que la LDA, notamment pour les systèmes magnétiques. Les systèmes avec des fortes variations de densité électronique sont ainsi décrits plus correctement.

Plus récemment, des améliorations de la GGA ont été proposées afin de mieux décrire les interactions à plus longue distance. En méta-GGA, le second ordre du gradient de la densité électronique est également introduit en tant que paramètre d'entrée [24]. Enfin, en hyper-GGA, l'échange exact est introduit dans le but de permettre un traitement de la corrélation plus fin.

1.1.3.5 Fonctionnelles hybrides

Dans la méthode de Hartree-Fock, le traitement de l'échange est exact mais celui de la corrélation est partiellement omis. Si l'on inclut un terme de corrélation dans le calcul de l'énergie Hartree-Fock, les résultats obtenus sont étonnamment moins bons qu'en GGA où aussi bien l'échange que la corrélation sont traités approximativement. Les fonctionnelles hybrides sont composées d'une somme de terme d'échange et de corrélation et contiennent des paramètres

empiriques déterminés à partir de données expérimentales. La base de données la plus souvent utilisée pour optimiser les fonctionnelles est la base thermochimique G2 qui contient plus d'une cinquantaine d'énergies d'atomisation de petites molécules [25].

La fonctionnelle hybride la plus utilisée est connue sous le nom de B3LYP et a été proposée par Stephens [26] en 1994 :

$$\text{Equation 1.1.24} \quad E_{xc}^{B3LYP} = (1-a)E_x^{LSDA} + aE_{xc}^{\lambda=0} + bE_x^{B88} + cE_c^{LYP} + (1-c)E_c^{LSDA}$$

avec $a = 0,20$, $b = 0,72$ et $c = 0,81$. Le paramètre λ représente la « force du couplage » entre les électrons : $\lambda = 0$ pour un système sans interaction et $\lambda = 1$ pour le système réel. Les trois paramètres a , b et c ont été optimisés en fonction de données expérimentales de la base G2. La fonctionnelle hybride B3LYP est l'une des plus utilisées ces dernières années car elle donne de bons résultats aussi bien sur les énergies d'ionisations et de liaisons que sur les affinités électroniques [27].

1.1.4 Méthode MUSIC : application aux surfaces d'oxydes

La méthode MUSIC [28,29] (Multi Site Complexation) est basée sur le principe de la liaison de valence de Pauling qui stipule que, dans les oxydes, la charge des ions est totalement et intrinsèquement compensée. Le principe d'électroneutralité implique que la charge du cation est compensée par la charge des atomes d'oxygène auxquels il est lié, et réciproquement. La charge totale d'un ion est donc distribuée équitablement sur les différents atomes liés, ce qui mène au principe de la liaison de valence ν introduit par Pauling :

$$\text{Equation 1.1.25} \quad \nu = \frac{z}{CN}$$

où z est la charge formelle de l'ion et CN son nombre de coordination.

On considère ici que la charge est identique sur tous les atomes liés ce qui revient à considérer que, pour un métal donné, toutes les liaisons métal / oxygène sont identiques.

Cependant, dans bon nombre d'oxydes, les polyèdres de coordination ne sont pas réguliers et ces distances sont donc différentes. Il est alors nécessaire d'apporter une correction qui permet de prendre en compte la distorsion de ces polyèdres :

$$\text{Equation 1.1.26} \quad s = \exp\left[\frac{R_0 - R}{b}\right]$$

où s est exprimé en unité de valence, R est la longueur de la liaison considérée (en Å), R_0 est une distance spécifique à un couple cation-anion (en Å) et b est une constante égale à 0,37 Å. Dans le cristal, la valence totale V d'un oxygène est neutralisée par ses premiers voisins, on a donc :

$$\text{Equation 1.1.27} \quad V = -\sum s = -2$$

On considère ensuite que les différences de pK_a des solutions de monomères sont uniquement reliées à la saturation de la valence des atomes d'oxygène (Tableau 1.1.1).

Tableau 1.1.1 : Etat de saturation en fonction de l'indice de valence.

| | |
|---------|-----------------|
| $s = 2$ | Saturation |
| $s > 2$ | Sur-saturation |
| $s < 2$ | Sous-saturation |

La saturation des atomes d'oxygène doit être corrélée avec l'acidité du groupe fonctionnel. Un oxygène sous-saturé aura toujours de la valence disponible pour se lier à un proton et sera donc toujours plus basique qu'un oxygène saturé ou sur-saturé. On associe à chaque type de liaison une unité de valence, $s = 0,8$ pour une liaison O–H covalente et $s = 0,2$ pour une liaison hydrogène. On considère généralement qu'un atome d'oxygène est capable de faire 2 liaisons covalentes et 2 liaisons hydrogène. Le nombre total de liaisons atteignant un atome d'oxygène est donc :

$$\text{Equation 1.1.28} \quad \sum s = \{Ms_M + ms_H + n(1 - s_H)\}$$

où M est le nombre de liaison métal / oxygène, s_M la valence de la liaison métal / oxygène, m le nombre de liaison O–H covalente (O donneur, $s = s_H = 0,8$) et n le nombre de liaison hydrogène (O accepteur, $s = 1 - s_H = 0,2$). Dans tous les cas on aura $M + m + n \leq 4$. Les valeurs de m et n dépendent du système : $m + n = 3$ pour les solutions de monomères, $m + n \leq 2$ pour des atomes d'oxygène de surface. Pour des raisons stériques, $m + n = 2$ pour des atomes d'oxygène de surface simplement coordonnés et, du fait qu'il ne reste plus qu'une seule orbitale disponible, on a $m + n = 1$ pour les atomes d'oxygène triplement coordonnés. Pour les atomes d'oxygène doublement coordonnés on aura $m + n = 1$ ou 2 selon l'environnement.

En traçant ensuite les constantes d'acidités intrinsèques pK_a^{int} en fonction de la sous-saturation de valence des solutions de monomères de complexes hydroxo et oxo on obtient une expression empirique pour pK_a^{int} :

$$\text{Equation 1.1.29} \quad pK_a^{\text{int}} = -A(\sum s + V)$$

où A est une constante égale à 19,8, $\sum s$ est calculé d'après l'Equation 1.1.28 et V est la charge formelle de l'oxygène et vaut -2 . Néanmoins, en surface, du fait de la sous-saturation, l'Equation 1.1.27 n'est plus satisfaite et l'on doit alors écrire d'après l'Equation 1.1.28 :

$$\text{Equation 1.1.30} \quad V \neq -\sum s = -\{Ms_M + ms_H + n(1 - s_H)\}$$

La constante d'affinité protonique intrinsèque est donc directement reliée à l'état de saturation de l'oxygène défini par $-(\sum s + V)$. On peut alors utiliser l'Equation 1.1.29 qui donne le pK_a^{int} en fonction de la sous-saturation des atomes d'oxygène. A partir des pK_a^{int} calculés pour les orientations cristallographiques présentes dans la poudre, on peut ensuite évaluer le point de charge nulle du solide.

1.2 Codes de calculs utilisés

1.2.1 Code de DFT périodique : VASP

Le code VASP [30-33] (Vienna *ab initio* Simulation Package), est un code permettant d'effectuer des calculs de DFT en utilisant l'approche périodique. Dans cette approche, le système est défini par une supercellule répliquée à l'infini dans les trois directions de l'espace. Cette approche est parfaitement adaptée pour les solides et les surfaces car elle permet de simuler des systèmes infinis et résout, par la même occasion, le problème des effets de bords.

Le calcul est effectué de manière itérative et auto-cohérente, c'est à dire que les données de sortie du pas $n - 1$ servent de données d'entrée au pas n (Figure 1.2.1). Le point de départ est donné par un ensemble de fonctions d'onde d'entrée de densité ρ_0 . La construction et la résolution de l'hamiltonien de Kohn-Sham (Equation 1.1.13) permet de construire un nouveau jeu de fonctions d'ondes dont les occupations donnent une nouvelle densité ρ_1 . Ces deux densités sont ensuite mélangées et la résultante ρ_2 est soumise aux tests de convergence.

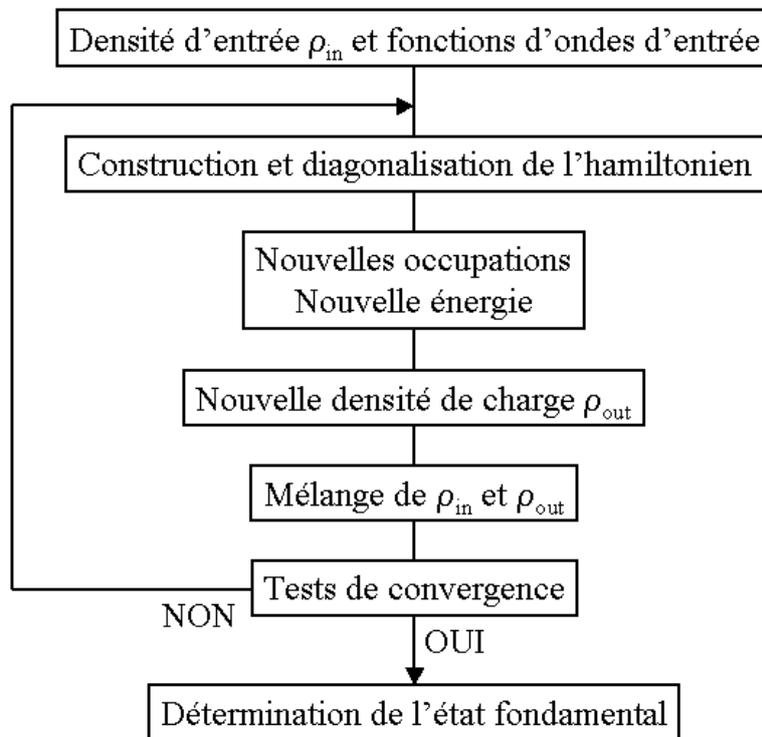


Figure 1.2.1 : Principe du cycle auto-cohérent de VASP.

Tant que la différence n'est pas inférieure au critère de convergence, on considère que l'état fondamental n'est pas atteint. Ainsi, si le test est négatif, ρ_2 est réinjectée dans le cycle auto-cohérent en tant que densité d'entrée. La procédure est répétée jusqu'à ce que le mélange des densités satisfasse les tests de convergence. Ce mélange des densités permet une convergence plus rapide car il atténue les fluctuations d'un cycle à l'autre et évite donc, *a priori*, de fortes variations dans l'énergie totale du système.

1.2.1.1 Théorème de Bloch et bases d'ondes planes

Le théorème de Bloch [34] énonce que la fonction d'onde d'un électron dans un potentiel périodique est le produit d'une onde plane et d'une fonction périodique f_i de même périodicité que le potentiel cristallin :

$$\text{Equation 1.2.1} \quad \phi_i(\vec{r}) = f_i(\vec{r}) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})$$

où \vec{k} est un vecteur d'onde de la première zone de Brillouin (ZB) du potentiel périodique. La fonction f_i peut ensuite être décomposée par transformée de Fourier sur une base d'ondes planes de vecteurs d'ondes \vec{G} et telles que :

$$\text{Equation 1.2.2} \quad f_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} a_i \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r})$$

En remplaçant par cette expression dans l'Equation 1.2.1 on obtient la fonction d'onde mono-électronique écrite comme une somme d'ondes planes :

$$\text{Equation 1.2.3} \quad \phi_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} a_i \exp(i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r})$$

Pour décrire une fonction d'onde mono-électronique, il faudrait logiquement un nombre infini d'ondes planes.

Néanmoins, en pratique, ce nombre est limité par une énergie de coupure notée E_{cut} . Cette énergie de coupure permet de limiter la base aux ondes planes dont le vecteur d'onde $\vec{k} + \vec{G}$ vérifie :

$$\text{Equation 1.2.4} \quad \frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2 < E_{cut}$$

où m est la masse de l'électron. Plus E_{cut} est grande, plus la base est étendue mais plus le temps de calcul est important.

1.2.1.2 Intégration de la zone de Brillouin et points k

Le théorème de Bloch a permis de simplifier un système infini d'équations en un système fini mais pour un nombre infini de points k . Pour calculer l'énergie du système, il faut intégrer la zone de Brillouin (ZB). Pour une intégration précise, il faut échantillonner la ZB le plus finement possible. Ceci nécessite l'utilisation d'un maillage très dense, ce qui allonge considérablement les temps de calcul. Pour diminuer le nombre de points d'intégration, on peut utiliser les symétries du système. La méthode d'échantillonnage la plus répandue est celle proposée par Monkhorst et Pack [35] qui permet d'obtenir une grille uniforme de points k de dimension choisie.

En pratique, le choix du maillage en points k est un point crucial de chaque calcul. Ces points appartiennent au réseau réciproque dont la taille est inversement proportionnelle au réseau direct. Donc, plus ce dernier est grand moins le réseau réciproque l'est, le nombre de points k nécessaire pour un bon échantillonnage est donc plus faible. Par contre, dans le cas où le réseau direct est de petite dimension, le réseau réciproque sera grand et le nombre de points k devra donc être plus important pour intégrer la ZB correctement. De plus, le nombre de points k dans une direction de l'espace doit également être proportionnel à celui des autres directions. Par exemple, si dans une direction la maille est deux fois plus grande que dans une autre il faudra deux fois moins de points k . Tout ceci pour garder une répartition spatiale des points k la plus uniforme possible.

1.2.1.3 Densité d'états

La densité d'états (DOS) comptabilise le nombre d'états électroniques ayant une énergie donnée. Cette densité a été obtenue en intégrant la ZB avec la méthode des tétraèdres [36]. La densité d'états totale permet, par exemple, d'avoir accès aux propriétés de conduction électronique d'un matériau. De plus, pour chaque atome, on définit une sphère de rayon donné à l'intérieur de laquelle on projette la densité électronique sur des harmoniques sphériques de type s , p , d ou f . On obtient ainsi les densités d'états partielles qui permettent de déterminer la structure des liaisons chimiques entre les atomes d'un cristal ou d'une molécule. Les projections de la densité d'états totale dépendent des rayons des sphères sur lesquelles sont projetées les densités d'états partielles et ne donnent donc accès qu'à une information qualitative. Pour tous les calculs de DOS effectués avec VASP, le rayon choisi pour un atome sera le rayon de Wigner-Seitz tel qu'il est défini dans le pseudopotentiel.

1.2.1.4 Approximation des pseudopotentiels

La majeure partie des propriétés chimiques et physiques d'un solide ou d'une molécule ne dépendent quasi-exclusivement que des électrons de valence des atomes qui les composent. Les électrons les plus internes, appelés électrons de cœur, ne participent pas aux liaisons chimiques. Dès lors que ces électrons ne sont pas directement impliqués dans la cohésion globale du système, leur description explicite est inutile puisque l'on pourra considérer, en première approximation, qu'ils restent dans leur état fondamental, comme dans l'atome isolé. De plus, ces électrons, proches du noyau, sont décrits par des fonctions d'ondes ayant de grandes variations d'amplitude, nécessitant un grand nombre d'ondes planes pour être décrites, ce qui accroît la taille de la base nécessaire et donc le temps de calcul.

L'approximation des pseudopotentiels consiste à considérer que les électrons de valence sont en interaction avec le potentiel créé par le noyau et les électrons de cœur. La région de cœur, qui contient plus ou moins d'électrons, est définie lors de la construction du pseudopotentiel par un rayon de coupure. En dehors de cette région de cœur, le pseudopotentiel agit comme le potentiel réel sur les électrons de valence (Figure 1.2.2).

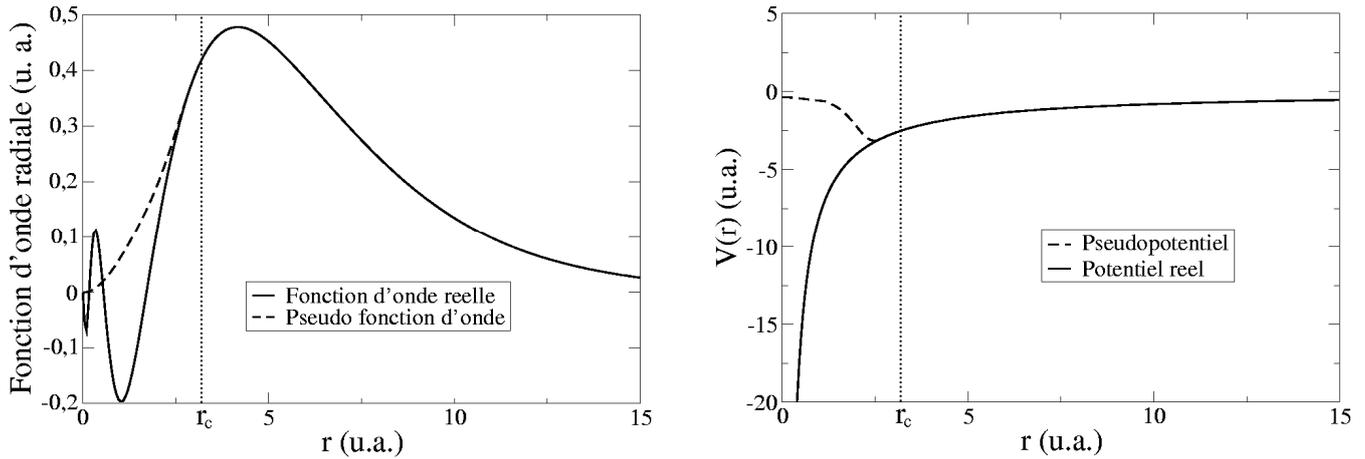


Figure 1.2.2 : Exemple de pseudisation d'une fonction d'onde réelle et du potentiel associé. Les courbes coïncident parfaitement après le rayon de coupure ($r_c = 3,2$ u.a.).

Il existe plusieurs formalismes de pseudopotentiels qui diffèrent de par la conservation ou non de la charge dans la région de cœur. Les pseudopotentiels ne conservant pas cette norme sont appelés ultra-doux (ultra-soft). La première génération de pseudopotentiels ultra-doux a été proposée par Vanderbilt [37], ce sont les pseudopotentiels appelés USPP. Leurs avantages principaux, par rapport à ceux à norme conservée, sont une convergence bien plus rapide avec un nombre d'ondes planes inférieur et donc une énergie de coupure (Equation 1.2.4) également très inférieure. Par contre, leur construction est plus complexe et leur utilisation dans un code de calcul nécessite des routines supplémentaires et donc un temps et une complexité de programmation accrus. Par la suite, Blöchl [38] a introduit la méthode PAW (Projector Augmented Wave) qui permet également de générer des pseudopotentiels ultra-doux mais pour lesquels la grille utilisée pour reconstruire la densité autour de chaque atome est radiale. Bien que les pseudopotentiels USPP permettent d'obtenir une très bonne précision, les pseudopotentiels PAW sont plus performants, notamment pour les systèmes magnétiques [39]. Cette efficacité accentuée provient du fait que la fonction d'onde de valence reconstruite par les pseudopotentiels PAW est exacte, avec tous les nœuds dans la région de cœur, et ceci pour des rayons de coupure inférieurs.

Plus le rayon de coupure est petit, plus l'intervalle de concordance entre le pseudopotentiel et le potentiel réel est grand mais plus le nombre d'ondes planes nécessaires est important. Le choix d'un rayon de coupure faible augmentera la transférabilité du pseudopotentiel c'est-à-dire sa capacité à rester le plus efficace possible dans un large domaine d'application. Il a été mentionné précédemment que les électrons de cœur sont décrits par des fonctions d'ondes

avec d'importantes variations d'amplitudes qui nécessitent un grand nombre d'ondes planes pour être décrites correctement. Avec un grand rayon de coupure, la pseudo fonction d'onde sera décrite par peu d'ondes planes ce qui permettra une convergence plus rapide et un lissage dans la zone de cœur, on parlera alors de pseudopotentiel « doux ». Mais, toutes les fonctions radiales étant gelées jusqu'au rayon de coupure, y compris celles des électrons de valence qui sont eux traités explicitement, elles ne pourront pas toujours être adaptées en fonction de l'environnement de l'atome. La transférabilité du pseudopotentiel sera donc diminuée. Ainsi, l'utilisation d'un pseudopotentiel plus « dur », c'est à dire avec un rayon de coupure plus petit, pourra être nécessaire dans certains cas pour bien décrire le système.

1.2.1.5 Pseudopotentiels utilisés

Tous les pseudopotentiels utilisés dans les calculs VASP ont été pris dans la bibliothèque fournie avec le code. Pour une espèce donnée, plusieurs pseudopotentiels ont parfois été utilisés et comparés. Les résultats de ces comparaisons seront discutés dans les chapitres 2, 3 et 4. Les principales caractéristiques de ces pseudopotentiels sont regroupées dans le Tableau 1.2.1 et ont été utilisés aussi bien en LDA qu'en GGA (PW91).

Tableau 1.2.1 : Caractéristiques principales des pseudopotentiels utilisés dans VASP.

| Espèce atomique | Méthode | Valence | Notation ^a |
|-----------------|------------|----------------------------|-----------------------|
| U | PAW | $6s^2 6p^6 7s^2 5f^3 6d^1$ | U _{soft} |
| | PAW | $6s^2 6p^6 7s^2 5f^3 6d^1$ | U _{hard} |
| Ni | PAW | $4s^2 3d^8$ | Ni |
| Fe | PAW | $4s^2 3d^6$ | Fe |
| Ti | USPP | $3p^6 4s^2 3d^2$ | US10 |
| | PAW | $3p^6 4s^2 3d^2$ | PAW10 |
| | PAW | $4s^2 3d^2$ | PAW4 |
| O | USPP & PAW | $2s^2 2p^4$ | O _{soft} |
| | PAW | $2s^2 2p^4$ | O _{hard} |
| H | USPP & PAW | $1s^1$ | H |

^a pour U et O, les pseudopotentiels diffèrent par les rayons de coupure.

Pour les atomes d'uranium et d'oxygène, des pseudopotentiels de dureté différentes ont été utilisés : le premier, plutôt dur sera noté « hard » ; le second plus mou, sera noté « soft ». Les effets relativistes sont pris en compte et directement inclus dans l'expression de la fonctionnelle comme suggéré par McDonald [40].

1.2.2 Code de calcul localisé : Gaussian

Le code de calcul Gaussian [41] permet d'effectuer des calculs de type localisé. Dans cette approche, le système est modélisé par un agrégat d'atomes isolé en phase gaz. Cette approche est donc particulièrement bien adaptée pour l'étude des systèmes moléculaires. Cette dernière est qualifiée d'approche localisée en opposition à l'approche périodique utilisée dans VASP.

1.2.2.1 Types de bases

Dans cette approche, le système n'étant pas infini mais isolé en phase gaz, les électrons sont localisés sur le système et non plus délocalisés dans l'ensemble de la supercellule de calcul comme avec l'approche périodique. Ainsi, pour décrire ces électrons, on choisira plutôt des bases localisées centrées sur les atomes.

Les premières fonctions proposées furent les orbitales de Slater (STO) basées sur l'expression des fonctions hydrogénoïdes :

$$\text{Equation 1.2.5} \quad \phi_{\text{Slater}} = NY_{lm}(\theta, \varphi)r^{n-1}e^{-\zeta r}$$

où N est un facteur de normalisation, Y_{lm} l'harmonique sphérique dépendante des nombres quantiques l et m , r est la distance électron / noyau et ζ est une constante reliée à la charge effective de l'atome. Néanmoins, l'utilisation de ces fonctions implique des difficultés mathématiques dans le calcul des intégrales.

Dans la pratique, on préférera utiliser des fonctions gaussiennes pour représenter la partie radiale :

$$\text{Equation 1.2.6} \quad Ne^{-\alpha r^2}$$

Ces fonctions ayant une décroissance plus rapide et un comportement à l'origine différent, on les utilisera plutôt sous forme de combinaisons linéaires :

$$\text{Equation 1.2.7} \quad \sum_i a_i e^{-\alpha_i r^2}$$

Plus le nombre de gaussiennes sera important meilleure sera la description mais avec un temps de calcul d'autant plus long. Les bases minimales ainsi générées sont appelées STO-XG avec une combinaison linéaire de X gaussiennes par orbitale atomique, la plus utilisée étant la STO-3G. Ces bases sont d'une qualité limitée mais permettent des calculs rapides.

Afin d'obtenir une meilleure description, des bases plus étendues ont été développées. Ces bases ont été optimisées en considérant une séparation de l'espace en trois zones : une zone interne dans laquelle les électrons sont proches du noyau et qui génèrent un potentiel quasiment sphérique ; une zone de valence, très sensible car c'est là que s'établissent les liaisons chimiques, la symétrie n'est donc plus du tout sphérique ; une zone diffuse, éloignée des noyaux, qui retend à devenir sphérique, qui est rendue nécessaire pour étudier les interactions à plus longue distance de type van der Waals.

La région la plus sensible étant la zone de valence, c'est celle qui a été plus particulièrement développée. Pour mieux décrire ces orbitales on peut utiliser plusieurs fonctions de bases (chacune étant une combinaison linéaire, ou contraction, de plusieurs gaussiennes) et ainsi obtenir les bases multiples zêta de valence, double (DZ), triple (TZ)... Une base double zêta de valence sera notée X-YZg avec une contraction de X gaussiennes pour décrire le cœur et deux de Y et Z gaussiennes pour la valence. On peut également donner plus de souplesse à la densité électronique en ajoutant des fonctions dites de polarisation. Ces fonctions correspondent le plus souvent à des orbitales vacantes avec un nombre quantique secondaire l supérieur pour permettre de nouvelles symétries. A titre d'exemple, on ajoutera des orbitales de type p à un atome d'hydrogène et de type d à un atome d'oxygène. Les bases auxquelles on a ajouté des orbitales de

polarisations sont suivies d'une signe « * ». Pour les effets à plus longue distance du type liaisons de van der Waals, l'introduction d'orbitales diffuses est nécessaire et sera mentionné par un signe « + ». L'ajout de ces orbitales diffuses est par exemple indispensable pour décrire correctement des anions. Ces notations permettent de mieux comprendre les dénominations des bases d'orbitales atomiques courantes : 3-21g, 3-21g*, 6-31g*, 6-31+g**, 6-311g*...

De même que dans VASP, il est possible de décrire les atomes par des pseudopotentiels permettant ainsi d'économiser des fonctions de base utilisées pour décrire les électrons de cœur. Il existe dans Gaussian plusieurs types de pseudopotentiels optimisés par différentes équipes. On retiendra plus particulièrement les séries lanl2dz [42] (Los Alamos) et MWB [43] (Stuttgart) qui ont été utilisées dans cette étude.

Les différentes bases et pseudopotentiels utilisés ici sont regroupés dans le Tableau 1.2.2. Pour l'atome d'uranium, le pseudopotentiel MWB60 est composé d'un cœur de 60 électrons $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14}$, la valence explicitement décrite est $5s^2 5p^6 6s^2 5d^{10} 6p^6 7s^2 5f^3 6d^1$, les effets relativistes sont inclus dans le pseudopotentiel. Dans le pseudopotentiel lanl2dz utilisé pour décrire les atomes de titane, le cœur contient 10 électrons $1s^2 2s^2 2p^6$ et la valence 12 électrons $3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$.

Tableau 1.2.2 : Bases et pseudopotentiels utilisés dans Gaussian.

| | |
|----|------------------------------|
| U | MWB60 |
| Ti | STO-3G, lanl2dz |
| O | STO-3G, 3-21g, 6-31g, 6-31g* |
| H | STO-3G, 6-31g |

1.2.2.2 Méthode ONIOM

Malgré les progrès significatifs en matière de méthodologie et de puissance de calcul, le traitement théorique de grosses molécules ou des gros clusters restent souvent difficile à entreprendre. Pour parer à ce problème deux possibilités sont envisageables. Tout d'abord on peut réduire le système au maximum en ne considérant que le centre réactif. On peut également choisir de traiter l'ensemble du système mais avec une méthode de calculs moins coûteuse de type

empirique, semi-empirique ou de mécanique moléculaire. L'utilisation de l'une ou l'autre de ces possibilités dépend des propriétés recherchées aux dépens des autres. En modélisant le système par un tout petit agrégat, on perdra toutes les interactions à plus longues distances aussi bien électroniques que stériques alors qu'en choisissant de traiter l'ensemble du système avec une méthode moins coûteuse on perdra en précision et en qualité.

Dans les années 90, les méthodes de calculs dites « mixtes », couplant mécanique quantique (QM) et mécanique moléculaire (MM), ont fait leur apparition sous le nom de méthodes QM / MM. L'intérêt de ces approches et de traiter simultanément, mais selon des méthodes distinctes, les différentes parties d'un système en fonction des propriétés recherchées. A titre d'exemple, si l'on souhaite étudier le site actif d'une protéine ou d'une surface pour la catalyse, on pourra considérer que seuls les atomes les plus proches de ce site auront un effet électronique tandis que le reste du système n'aura qu'un effet stérique et / ou électrostatique. Ainsi, on pourra séparer le système en deux parties : i) le site actif nécessitant une description fine sera traité par chimie quantique ; ii) le reste du système sera quant à lui traité par mécanique moléculaire pour introduire les effets stériques et électrostatiques. Différents procédés ont été mis au point et la méthode ONIOM [44] (« our own N-layered integrated molecular orbital + molecular mechanics »), plus générale, est implémentée dans le code commercial Gaussian. Cette méthode permet de traiter un système en deux (ONIOM2) ou trois (ONIOM3) niveaux de théories différents. La principale nouveauté par rapport aux méthodes précédentes est de pouvoir traiter autrement le système que selon le schéma QM / MM en utilisant des découpages QM / QM ou QM / QM / MM, par exemple.

Dans le cas d'un système à deux niveaux (ONIOM2), le système complet (la protéine toute entière) sera le système « réel » tandis que le centre actif sera le « modèle ». Le système *réel* sera traité en niveau « bas », on parlera alors de partie basse. Le système *modèle* qui nous intéresse plus particulièrement sera quant à lui traité avec un « haut » niveau de théorie, on parlera donc ici de partie haute. Ce système *modèle* sera également traité en niveau *bas*, le but final étant d'extrapoler l'énergie du système *réel* en niveau *haut* de théorie, comme représenté sur la Figure 1.2.3.

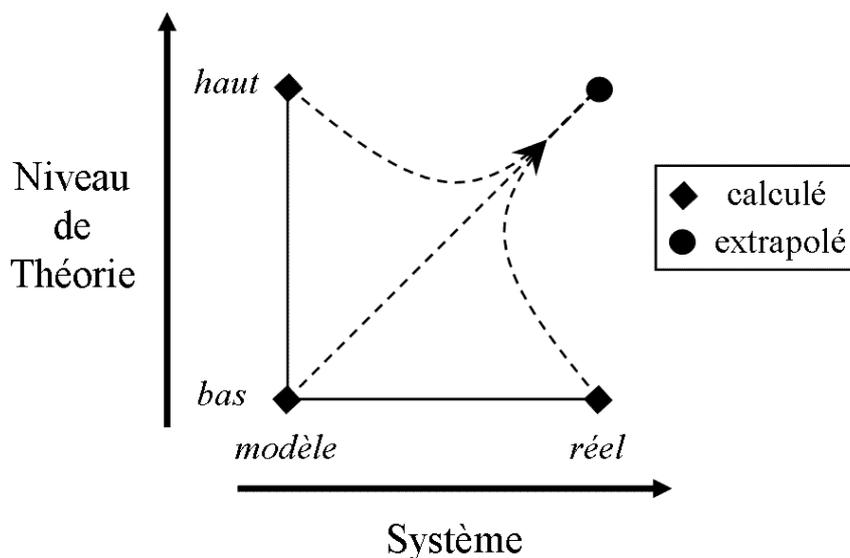


Figure 1.2.3 : Schématisation de la méthode ONIOM2.

L'énergie totale de ce système est ainsi déterminée à partir de trois calculs indépendants :

$$\text{Equation 1.2.8} \quad E^{ONIOM2} = E_{\text{modèle}}^{\text{haut}} + E_{\text{réel}}^{\text{bas}} - E_{\text{modèle}}^{\text{bas}}$$

où $E_{\text{modèle}}^{\text{haut}}$, $E_{\text{réel}}^{\text{bas}}$ et $E_{\text{modèle}}^{\text{bas}}$ sont les énergies des systèmes réellement calculés et E^{ONIOM2} est une approximation de l'énergie extrapolée du système réel en niveau haut $E_{\text{réel}}^{\text{haut}}$.

La partie la plus délicate du calcul est le traitement des zones frontières entre la partie haute et la partie basse. Lorsque les calculs sur la partie haute sont effectués, la partie basse est absente et l'on peut donc créer artificiellement des liaisons pendantes. Afin de contourner le problème de ce système chimiquement non réaliste, des atomes d'hydrogène sont ajoutés afin de saturer le *modèle*.

On obtient ainsi quatre types d'atomes (Figure 1.2.4) : les atomes de type 1 présents à la fois dans la partie haute et dans la partie basse ; les atomes de type 2 qui sont les atomes d'hydrogène ajoutés pour saturer le *modèle*; les atomes de type 3 qui remplacent ceux de type 2 dans le système *réel* ; enfin, les atomes de type 4, présents uniquement dans le système *réel*.

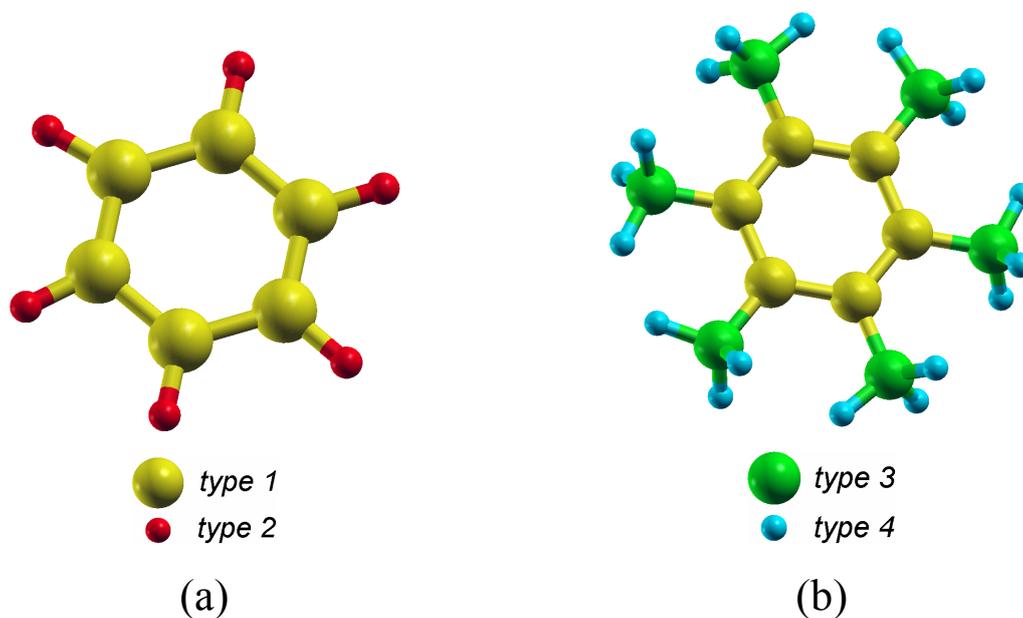


Figure 1.2.4 : Les différents types d'atomes ONIOM2, (a) Système modèle et (b) Système réel.

L'énergie du système *réel* ne dépend que des coordonnées R_1 , R_3 et R_4 des atomes de type 1, 3 et 4, respectivement :

$$\text{Equation 1.2.9} \quad E^{\text{ONIOM}2} = E^{\text{ONIOM}2}(R_1, R_3, R_4)$$

L'énergie du système *modèle* dépend des coordonnées R_1 et R_2 des atomes de type 1 et des atomes de lien de type 2, respectivement. Cependant, les atomes de type 2 étant introduits pour remplacer les liaisons covalentes correspondantes entre les atomes de type 1 et ceux de type 3, ils doivent suivre le mouvement de ces derniers. Ainsi, si un atome (1) de type 1 est lié à un atome (3) de type 3, l'hydrogène (2) de type 2 qui le remplacera sera placé de telle manière que les directions des liaisons (1)–(3) et (1)–(2) soient confondues. La distance (1)–(2) est par ailleurs fixée proportionnellement à la longueur de la liaison (1)–(3). Lors de l'optimisation de géométrie, les forces subies par les atomes de type 2 sont projetées sur les atomes de type 1 et de type 3. Ceci permettra, entre autres, d'accéder aux intensités des modes de vibrations IR et Raman.

Dès lors que le calcul ONIOM considère séparément la partie haute et la partie basse avec des niveaux de théorie différents, on ne peut pas définir de fonction d'onde cohérente avec l'énergie ONIOM extrapolée. Par contre, la densité électronique correspondant au point extrapolé

peut être exprimée en fonction des densités des points calculés d'une manière tout à fait semblable à l'énergie dans l'Equation 1.2.8 :

$$\text{Equation 1.2.10} \quad \rho^{ONIOM2} = \rho_{mod\ \acute{e}le}^{haut} + \rho_{r\acute{e}el}^{bas} - \rho_{mod\ \acute{e}le}^{bas}$$

Tout l'intérêt de cette méthode réside dans le choix du découpage entre partie haute et partie basse et des niveaux de théories. Le but étant que le temps nécessaire pour effectuer les trois calculs ONIOM soit inférieur à celui qu'il faudrait pour calculer le système *réel* en *haut* niveau de théorie. L'utilisation de cette méthode permet de travailler sur des systèmes plus importants, limitant ainsi les effets de taille ou de bords, mais tout en contrôlant le temps de calcul.

1.2.3 Comparaison des approches

Le code VASP, du fait de son approche périodique, est tout à fait adapté à l'étude des solides et des surfaces. Les conditions aux limites périodiques permettent de travailler sur des systèmes infinis en ne considérant, par exemple, que la maille élémentaire dans le cas d'un cristal. Le grand intérêt de cette approche périodique est de s'affranchir des effets de bord. Il est également aisé d'étudier l'influence du taux de recouvrement sur une surface ou celle de la densité d'un défaut dans un cristal. Un des désavantages de VASP provient de la méthodologie par ondes planes qui rend difficile la localisation électronique. Les ondes planes présentent l'inconvénient de décrire moins efficacement des orbitales très localisées. L'estimation des charges atomiques peut se faire par une analyse topologique fine de la liaison de type Bader, ou par l'intégration de la densité à l'intérieur d'une sphère de rayon arbitraire. Néanmoins, le calcul des charges atomiques ainsi que l'évaluation des transferts restent délicats dans les cas complexes. Par contre, VASP permet d'étudier correctement cristaux et surfaces avec des temps de calcul raisonnables grâce aux ondes planes et à la parallélisation. De plus, et bien que ce code soit *a priori* plutôt adressé à des physiciens, il permet également d'étudier de manière avérée des processus chimiques. Enfin, les optimisations de géométries obtenues avec VASP sont rapides et de bonne qualité.

L'approche localisée utilisée dans le code Gaussian permet par contre de situer plus précisément les électrons dans l'espace. Dès lors que les électrons évoluent dans des orbitales atomiques centrées sur les atomes, on peut plus aisément avoir accès à la population d'une orbitale donnée et, par extension, aux transferts de charges entre atomes. Malheureusement, l'approche localisée étant bien plus « gourmande » en temps de calcul et en mémoire, la taille des systèmes est vite limitée si l'on souhaite un bon niveau de précision, d'autant plus que la parallélisation du code Gaussian n'est pas très efficace au-delà de quatre processeurs. On se retrouve alors avec un problème devant lequel il est souvent difficile de trancher. On peut étudier ce système à un haut niveau de théorie mais sur un modèle contenant peu d'atomes, des effets de taille ou de bords peuvent donc être artificiellement introduits. Sinon, on peut choisir d'étudier un système le plus réaliste possible mais cela sera forcément au détriment du niveau de précision qui sera inévitablement abaissé. Néanmoins, l'utilisation de la méthode ONIOM permet d'accroître la taille du système d'étude à moindre coût. L'approche localisée reste quoi qu'il en soit la technique la plus adaptée pour les systèmes moléculaires et son efficacité, pour étudier des mécanismes chimiques localisés sur des surfaces par exemple, est également reconnue.

Ces deux codes de calcul ont été utilisés en parallèle pour leur complémentarité. VASP permet une optimisation rapide et précise d'un cristal et des surfaces associées alors que Gaussian n'est pas du tout adapté à ce type de calcul. En revanche, la méthodologie ondes planes utilisée dans VASP rend difficile la localisation des électrons qui est grandement facilitée par l'utilisation de fonctions gaussiennes pour décrire les orbitales atomiques dans Gaussian. En plus de cet aspect complémentaire, l'utilisation conjointe de ces deux approches radicalement différentes permet de vérifier la cohérence des résultats entre eux.

1.2.4 Moyens de calcul

Les moyens de calcul mis à disposition pendant ce travail ont été assez conséquents et ont permis de s'orienter vers des systèmes de plus en plus importants en termes de taille et de précision. Dans un premier temps le cluster de l'IN2P3 à Lyon a servi à une exploration du problème sur des systèmes avec peu d'atomes. A l'époque où ces calculs avaient été effectués, le parc informatique était composé d'un millier de processeurs environ, de puissances très disparates, avec 256 Mo de RAM chacun. Malheureusement, le calcul parallèle n'étant pas

implémenté, les systèmes contenant un grand nombre d'atomes n'ont pu être traités sur cette machine.

La totalité des calculs VASP suivants a été réalisée sur les machines du centre de calcul du CEA (CCRT) à Bruyères-le-Châtel dont EDF dispose d'une partie du temps machine. La première machine, *nickel-chrome*, dont l'exploitation a cessé en janvier 2007 était composée de 840 processeurs ALPHA EV68 cadencé à 1,25 GHz avec 1 Go de RAM chacun. La seconde machine, *tantale*, toujours en exploitation, est composée de 216 processeurs OPTERON à 1,8 GHz avec 1 Go de RAM et de 296 autres processeurs OPTERON cadencés à 2,4 GHz avec également 1 Go de RAM chacun. Sur ces deux machines, le calcul massivement parallèle était possible et a permis de calculer des systèmes contenant un grand nombre d'atomes avec un haut niveau de précision. Le code VASP étant très bien parallélisé, des calculs utilisant jusqu'à 64 processeurs simultanément ont pu être effectués sur ces machines.

Les calculs utilisant le code Gaussian ont été effectués en utilisant parallèlement les machines de l'IDRIS et celle de l'IPN d'Orsay. Pour l'IDRIS, la machine *zahir* est composée de 1024 processeurs Power4(+) cadencés à 1,3 GHz, la mémoire RAM et le nombre de processeurs utilisés peuvent être ajustés selon les besoins. Enfin, la grille de calcul de l'IPN d'Orsay a profité d'une forte croissance au cours de ces trois années puisque inexistante au début de la thèse, elle est depuis février 2007 dotée de près d'une centaine de processeurs d'architecture et de puissance hétérogènes. Le calcul en parallèle y est également implémenté mais, contrairement à VASP, il n'est pas avantageux d'utiliser Gaussian sur plus de 4 processeurs simultanément.

L'arrivée en fin de thèse de quatre supercalculateurs IBM *Blue Gene* (4×2048 processeurs cadencés à 1,25 GHz avec 512 Mo de RAM chacun) achetés par EDF n'a permis leur utilisation que pour quelques calculs VASP très ciblés mais sur 256 processeurs en parallèle.

L'utilisation conjointe de ces différentes machines ainsi que les calculs massivement parallèles ont permis de totaliser environ 600000 heures de calcul monoprocesseur au cours de ces trois années.

Conclusion

Dans ce premier chapitre, les différentes méthodes de calcul utilisées ont été introduites. Les codes VASP et Gaussian ont été présentés et leur domaine d'application et de validité discutés. La méthode empirique MUSIC servira, quant à elle, plus à informer sur le comportement général des espèces chimiques des différents systèmes. Dans la suite, les points critiques discutés ici comme les approximations ou les bases utilisées, l'énergie de coupure ou le maillage en points k , feront l'objet de nombreuses vérifications. Le but de tout ceci étant de trouver le meilleur compromis entre une description fine des systèmes, en termes de modèle et de méthodologie, et des temps de calcul raisonnables, permettant ainsi une exploration plus vaste du problème étudié.

Bibliographie

- [1] M. Planck, *Ann. Physik*, 4 (1901) 553-563.
- [2] A. Einstein, *Ann. Physik* 17 (1905) 132-148.
- [3] L. de Broglie, Thèse de la Faculté des Sciences de Paris, 1924.
- [4] E. Schrödinger, *Ann. Physik* 79 (1926) 361-376.
- [5] M. Born, J. R. Oppenheimer, *Ann. Physik* 84 (1927) 457-484.
- [6] D. R. Hartree, *Proc. Camb. Phil. Soc.* 24 (1928) 89 ; *ibid* 24 (1928) 111.
- [7] V. Fock, *Z. Physik* 61 (1930) 126-148.
- [8] J.-L. Rivail, *Eléments de chimie quantique à l'usage des chimistes*, 2ième éd., CNRS Edition (1999).
- [9] C. Möller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* 46 (1934) 618-622.
- [10] J. A. Pople, R. Krishnan, H. B. Schlegel, J. S. Binkley, *Int. J. Quant. Chem.* 14 (1978) 545-560.
- [11] R. J. Bartlett, G. D. Purvis, *Int. J. Quant. Chem.* 14 (1978) 561-581.
- [12] J. A. Pople, M. Head-Gordon, K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.* 15 (1987) 5968-5975.
- [13] (a) L. H. Thomas, *Proc. Camb. Phil. Soc.* 23 (1927) 542. (b) E. Fermi, *Z. Physik* 48 (1928) 73-79.
- [14] (a) P. A. M. Dirac, *Proc. Roy. Soc. London A*117 (1928) 610-624. (b) P. A. M. Dirac, *Proc. Roy. Soc. London A*118 (1928) 351-361.
- [15] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* 136 (1964) 864-871.
- [16] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* 140 (1965) 1133-1138.
- [17] D. M. Ceperley, B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* (1980) 566-569.
- [18] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* 58 (1980) 1200-1211.
- [19] J. P. Perdew, A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23 (1981) 5048-5079.
- [20] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 785-789.
- [21] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* 38 (1988) 3098-3100.
- [22] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 13244-13249.
- [23] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 6671-6687.
- [24] J. P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan, P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* 82 (1999) 2544-2547.
- [25] L. A. Curtiss, K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* 94 (1991) 7221-7230.
- [26] P. J. Stephens, J. F. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 11623-11627.
- [27] W. Koch, M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, 2nd ed., Wiley-VCH (2001).
- [28] T. Hiemstra, W. H. Van Riemsdijk, *J. Colloid Interf. Sci.* 179 (1996) 488-508.
- [29] T. Hiemstra, P. Venema, W. H. Van Riemsdijk, *J. Colloid Interf. Sci.* 184 (1996) 680-692.
- [30] G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 558-561.
- [31] G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 14251-14269.
- [32] G. Kresse, J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* 6 (1996) 15-50.
- [33] G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 11169-11186.
- [34] F. Bloch, *Z. Physik* 52 (1928) 555-600.
- [35] H. J. Monkhorst, D. J. Pack, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188-5192.
- [36] P. E. Blöchl, O. Jepsen, O. K. Anderson, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 16223-16233.
- [37] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 7892-7895.

- [38] P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 17953-17979.
- [39] G. Kresse, D. Joubert, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 1758-1775.
- [40] A. H. MacDonald, S. H. Vosko, *J. Phys. C* 12 (1979) 2977-2990.
- [41] Gaussian 03, Revision C.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- [42] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 270-283.
- [43] W. Kuechle, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *J. Chem. Phys.* 100 (1994) 7535-7542.
- [44] M. Svensson, S. Humbel, R. D. J. Froese, T. Matsubara, S. Sieber, K. Morokuma, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 19357-19363.

Chapitre 2 : Optimisation du modèle de TiO₂

| | | |
|------------|---|-----------|
| 2.1 | Cristal de TiO₂ | 39 |
| 2.1.1 | Phase rutile | 39 |
| 2.1.2 | Phase anatase..... | 44 |
| 2.1.3 | Stabilité relative des phases..... | 46 |
| 2.1.4 | Module de rigidité volumique | 49 |
| 2.2 | Surfaces de TiO₂ rutile | 51 |
| 2.2.1 | Face (110)..... | 52 |
| 2.2.1.1 | <i>Influence de l'énergie de coupure</i> | 54 |
| 2.2.1.2 | <i>Influence de l'épaisseur de vide</i> | 55 |
| 2.2.1.3 | <i>Influence du nombre de couches</i> | 56 |
| 2.2.2 | Autres faces de TiO ₂ rutile | 59 |
| 2.2.3 | Energies des surfaces..... | 62 |
| 2.2.4 | Contraintes internes | 63 |
| 2.2.5 | Insaturation de surface et énergies relatives | 66 |
| 2.3 | Adsorption de H₂O sur TiO₂ (110) | 68 |
| 2.3.1 | MUSIC : Application à la face (110) de TiO ₂ rutile..... | 69 |
| 2.3.2 | Description des structures | 71 |
| 2.3.3 | Influence du nombre de couches | 73 |
| 2.3.4 | Effet des contraintes internes..... | 76 |
| 2.3.5 | Dissociation partielle de la monocouche | 78 |
| 2.3.6 | Effet du taux de recouvrement | 80 |

Introduction

Le dioxyde de titane TiO₂ existe sous trois formes allotropiques principales : rutile, anatase et brookite. Néanmoins, dans des conditions de pression et de température particulières, quatre autres formes (columbite, baddeleyite, fluorite et pyrite) ont été observées ou sont théoriquement envisageables [1]. Les deux phases les plus représentées sont les phases rutile et anatase pour lesquelles un grand nombre de travaux, aussi bien expérimentaux que théoriques, ont été menés. D'un point de vue pratique, le dioxyde de titane est chimiquement stable dans une large gamme de *pH*. Il est également simple à se procurer, aussi bien sous forme de poudre que de monocristaux orientés. Sur le plan théorique, sa maille cristalline assez simple en fait un solide méthodologique de choix.

D'après Jones et Hockey [2,3], la poudre de TiO₂ rutile est composée de trois orientations cristallographiques largement majoritaires : (110) à 60%, (100) et (101) à 20% chacune. Les faces (001) et (111), bien que très minoritaires, sont également observées expérimentalement et des monocristaux orientés peuvent être stabilisés. Il existe dans la

littérature un nombre important de travaux expérimentaux et théoriques sur les faces de TiO_2 rutile. Les propriétés de relaxation et de reconstruction des surfaces parfaites sont en partie connues, notamment pour la face (110). La chimie de ces surfaces stables a été largement explorée au travers de la croissance de couches métalliques, d'oxydes ou de molécules organiques et inorganiques. L'ensemble de ces résultats a d'ailleurs fait l'objet d'un article de revue très complet de Diebold [4].

L'utilisation récente et massive des techniques dites de chimie quantique a permis une exploration au niveau atomique de ces phénomènes. Ainsi, les données structurales et énergétiques, qui pouvaient être souvent très difficiles à mesurer auparavant, peuvent être ici *a priori* déterminées. La complémentarité des données expérimentales et théoriques ainsi acquises, profite à une meilleure caractérisation des systèmes et une compréhension accrue de ces phénomènes physico-chimiques.

2.1 Cristal de TiO₂

Les calculs DFT ont été effectués en utilisant les fonctionnelles de la densité LDA et GGA. Les pseudopotentiels notés US10, PAW10 et PAW4 pour le titane ont été utilisés avec les pseudopotentiels O_{soft} et O_{hard} de l'oxygène (§ 1.2.1.5). Toutes les optimisations du cristal ont été effectuées en deux étapes : la première à volume fixe afin d'optimiser les positions atomiques dans la maille ; la seconde, à volume non contraint afin d'optimiser les paramètres de maille et d'affiner la position des atomes.

2.1.1 Phase rutile

La maille élémentaire de la phase rutile (Figure 2.1.1) est de symétrie tétragonale D_{4h}^{14} P4₂/mm, groupe d'espace No. 136 des Tables Internationales de Cristallographie [5]. Les atomes de titane occupent les positions $2a$ et ceux d'oxygène les positions $4f$ selon les notations de Wyckoff [6] (Tableau 2.1.1), la maille élémentaire contient donc deux unités formulaires.

Tableau 2.1.1 : Positions atomiques de Wyckoff de la phase de TiO₂ rutile.

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

Les paramètres de maille mesurés par diffraction de neutrons à 15 K sont les suivants : $a = b = 4,587 \text{ \AA}$, $c = 2,954 \text{ \AA}$, paramètre interne $x = 0,305$ et $c/a = 0,644$ [1]. Enfin, la phase rutile est isolante avec une bande interdite de 3,0 eV [7,8].

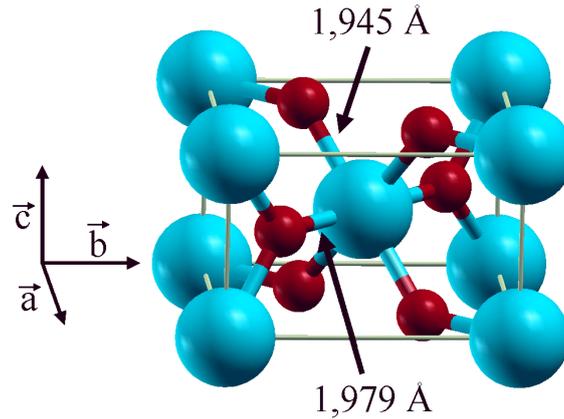


Figure 2.1.1 : Maille élémentaire de TiO_2 rutile (Ti en bleu, O en rouge).

Dans cette structure, chaque atome de titane est au centre d'un octaèdre légèrement distordu d'atomes d'oxygène avec quatre liaisons équatoriales Ti–O courtes (1,945 Å) et deux liaisons apicales plus longues (1,979 Å). L'enchaînement de ces octaèdres se fait soit par des arrêtes soit par des sommets. Les atomes d'oxygène sont, quant à eux, tous liés à trois atomes de titane (deux liaisons courtes et une liaison longue).

La première étape de cette étude a consisté à optimiser le maillage en points k et l'énergie de coupure afin de déterminer les paramètres de maille ainsi que les énergies de référence qui serviront par la suite. Le but ici n'est pas de retrouver exactement les paramètres mesurés expérimentalement mais plutôt « ceux de la méthode » afin de ne pas contraindre artificiellement le système en l'éloignant trop de sa position d'équilibre. Bien entendu, les paramètres calculés doivent tout de même être très proches des valeurs expérimentales, confirmant ainsi la bonne description du système. Les résultats discutés ci-dessous ont été obtenus en GGA avec le jeu de pseudopotentiels PAW10 + O_{soft} pour décrire les atomes de titane et d'oxygène respectivement.

La Figure 2.1.2-a représente l'évolution de l'énergie absolue d'une maille de TiO_2 rutile en fonction de l'énergie de coupure pour différents maillage en points k . Pour un maillage donné, on remarque que les évolutions en fonction de l'énergie de coupure sont équivalentes. L'augmentation du maillage en points k a pour effet de diminuer l'énergie totale de la supercellule. Néanmoins, la différence d'énergie absolue obtenue entre les maillages $5 \times 5 \times 5$ et $6 \times 6 \times 6$ n'est que de l'ordre de 10^{-4} eV par atome. Les paramètres de maille ne varient quant à eux que de $5 \cdot 10^{-4}$ Å environ entre ces deux maillages. On remarque ici que,

quelle que soit l'énergie de coupure, un maillage en points k $5 \times 5 \times 5$ est suffisant pour obtenir une bonne convergence. Des conclusions identiques ont été faites à partir des résultats obtenus en GGA avec les deux autres pseudopotentiels du titane (US10 et PAW4) ainsi qu'en LDA.

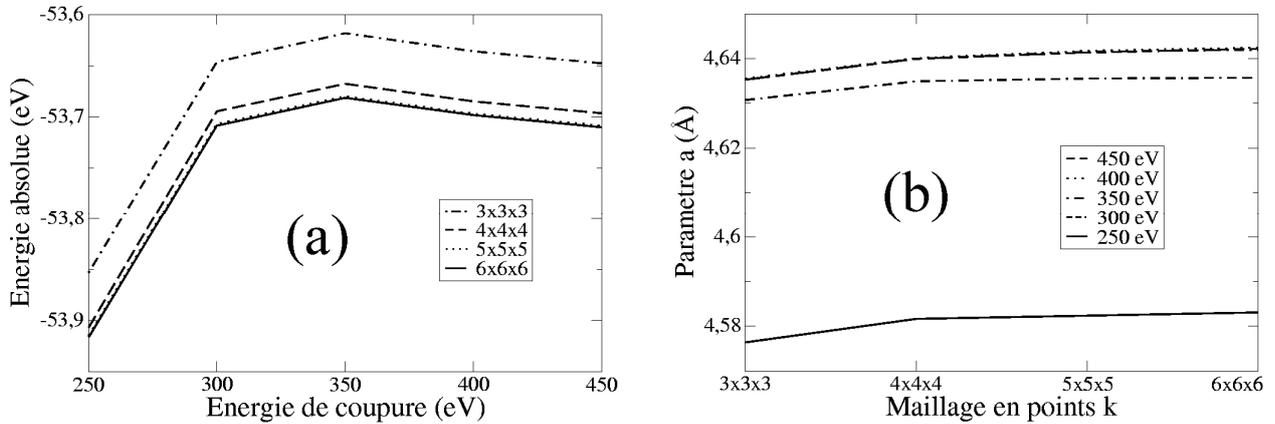


Figure 2.1.2 : a) Evolution de l'énergie absolue en fonction du maillage en points k pour différentes énergies de coupure ; b) Influence de l'énergie de coupure sur le paramètre de maille a pour différents maillages en points k. Les résultats présentés ont été obtenus en GGA avec les pseudopotentiels PAW10 et O_{soft} .

Si l'on analyse ensuite l'influence de l'énergie de coupure (Figure 2.1.2-b) en fonction du maillage en points k sur le paramètre de maille a , il s'avère que les valeurs optimisées pour 350, 400 et 450 eV ne diffèrent entre elles que de 10^{-4} Å environ. Par contre, l'écart avec celles optimisées à 250 eV est nettement plus prononcé (environ $6 \cdot 10^{-2}$ Å) et ceci quel que soit le maillage en points k. Ensuite, les valeurs obtenues pour 300 eV ne diffèrent que de $5 \cdot 10^{-3}$ Å environ avec celle optimisée à 350 eV et plus. Une évolution identique a été observée sur le paramètre c . Il semble donc ici qu'une énergie de coupure de 350 eV soit suffisante pour modéliser ce système en GGA avec les pseudopotentiels PAW10 et O_{soft} . Une analyse analogue des résultats obtenus avec les pseudopotentiels du titane US10 et PAW4 mène à la même conclusion. Par contre, une énergie de 400 eV est requise en LDA pour une convergence similaire aussi bien avec les pseudopotentiels US10 que PAW4 et PAW10.

Après avoir optimisé le maillage en points k et l'énergie de coupure avec le pseudopotentiel O_{soft} , le pseudopotentiel O_{hard} a été utilisé. Il ressort de ces simulations qu'un maillage $5 \times 5 \times 5$ permet une convergence semblable à ci-dessus mais avec une énergie de coupure largement supérieure de 550 eV en GGA au lieu de 350 eV avec O_{soft} . L'utilisation

de ce pseudopotentiel plus dur et d'une telle énergie de coupure nécessite un grand nombre d'ondes planes supplémentaires ce qui allonge significativement le temps de calcul. L'utilisation du pseudopotentiel O_{hard} n'est donc pas justifiée ici puisque O_{soft} donne des résultats semblables pour des temps de calcul bien inférieurs. Dans ce cas, bien qu'ayant un rayon de coupure plus grand que O_{hard} , le pseudopotentiel O_{soft} reste dans son domaine de validité et donc de transférabilité. Dans la suite, pour simplifier les notations, on ne précisera que le pseudopotentiel utilisé pour le titane (US10, PAW10, PAW4) tandis que pour l'oxygène, l'utilisation de O_{soft} sera sous-entendue pour la description de tous les atomes d'oxygène dans TiO₂.

Dans la suite, tous les paramètres optimisés (Tableau 2.1.2) et les différences d'énergie présentées ont été obtenus avec un maillage en points k $5 \times 5 \times 5$ et des énergies de coupure de 350 eV en GGA et de 400 eV en LDA respectivement avec US10, PAW10 et PAW4 indifféremment.

Tableau 2.1.2 : Paramètres expérimentaux et calculés de la maille de TiO₂ rutile.

| | | a (Å) | c (Å) | x | c/a | Bande interdite (eV) |
|------|---------|---------|---------|-------|-------|----------------------|
| | US10 | 4,639 | 2,983 | 0,305 | 0,643 | 1,9 |
| GGA | PAW10 | 4,642 | 2,973 | 0,305 | 0,640 | 1,8 |
| | PAW4 | 4,649 | 2,972 | 0,304 | 0,640 | 1,7 |
| | US10 | 4,554 | 2,937 | 0,304 | 0,645 | 1,9 |
| LDA | PAW10 | 4,554 | 2,927 | 0,304 | 0,643 | 1,8 |
| | PAW4 | 4,561 | 2,929 | 0,303 | 0,642 | 1,7 |
| Exp. | [1,7,8] | 4,587 | 2,954 | 0,305 | 0,644 | 3,0 |

Pour une approximation de la fonctionnelle de la densité donnée, LDA ou GGA, les écarts entre les valeurs optimisées avec les différents pseudopotentiels sont faibles ($\leq 0,01$ Å). Ceci montre que pour les atomes de titane, la description explicite des quatre électrons de valence les plus externes ($4s^2 3d^2$) est suffisante pour décrire correctement le cristal de TiO₂. Par contre, on remarque que les différences entre LDA et GGA sont plus importantes, la LDA semble sous-estimer légèrement les valeurs expérimentales de l'ordre de 0,03 Å tandis que la GGA les surestime d'environ 0,05 Å. On obtient ainsi un encadrement des valeurs

expérimentales par la LDA et la GGA. Malgré ces écarts, les paramètres optimisés sont en bon accord avec les valeurs expérimentales puisque l'erreur maximale est de l'ordre de 1%. De plus, les valeurs du paramètre interne x et du rapport c/a sont également très proches des données expérimentales. Les structures optimisées sont légèrement comprimées en LDA et légèrement dilatées en GGA par rapport à la structure expérimentale. Les bandes interdites calculées selon les différentes approximations et les différents pseudopotentiels sont cohérentes entre elles mais sont toutes sous-estimées de 1,1 à 1,3 eV par rapport à la valeur expérimentale. D'après ces valeurs, la phase rutile devrait être considérée comme semi-conductrice alors qu'elle est plutôt isolante. Néanmoins, la DFT étant basée sur la description de l'état fondamental, il n'est pas étonnant que l'évaluation de la largeur de la bande interdite soit erronée. Ce phénomène est connu et provient du fait que le potentiel effectif de Kohn-Sham exact est inconnu à cause des discontinuités de l'énergie d'échange-corrélation par rapport au nombre d'électrons [9-12].

On trouve également dans la littérature un grand nombre de travaux sur la phase rutile. Dans le Tableau 2.1.3, sont regroupés les paramètres de maille optimisés obtenus avec différentes méthodologies et différents types de bases.

Tableau 2.1.3 : Paramètres structuraux de la maille de TiO₂ rutile selon différentes méthodes.

| Réfs | Méthode | a (Å) | c (Å) | x | c/a |
|------|-------------------|---------|---------|-------|-------|
| [1] | Exp. | 4,587 | 2,954 | 0,305 | 0,644 |
| [1] | HF (LCAO) TVAE** | 4,579 | 2,989 | 0,306 | 0,653 |
| [1] | LDA (LCAO) TVAE** | 4,548 | 2,944 | 0,305 | 0,647 |
| [1] | GGA (LCAO) TVAE** | 4,623 | 2,987 | 0,306 | 0,646 |
| [1] | LDA (PW) 380 eV | 4,562 | 2,920 | 0,304 | 0,640 |
| [1] | GGA (PW) 380 eV | 4,641 | 2,958 | 0,305 | 0,637 |
| [13] | GGA-PW91 (PW) | 4,609 | 2,972 | 0,305 | 0,645 |
| [14] | GGA-PW91 (PW) | 4,69 | 2,99 | 0,306 | 0,64 |
| [15] | PBE (PW) | 4,634 | 2,963 | – | 0,639 |
| [15] | LDA (PW) | 4,546 | 2,925 | – | 0,643 |
| [15] | BLYP (PW) | 4,679 | 2,985 | – | 0,638 |

A la vue de ces valeurs, on remarquera que, globalement, les différences entre LDA et GGA sont les mêmes que mentionnées ci-dessus. Les paramètres optimisés par la méthode de Hartree-Fock sous-estiment également les valeurs expérimentales et donnent des résultats très semblables à ceux obtenus en LDA. Enfin, l'utilisation de bases localisées permet d'obtenir des résultats semblables à ceux obtenus par ondes planes mais pour des temps de calcul probablement très supérieurs.

2.1.2 Phase anatase

La structure de la maille de la phase anatase (Figure 2.1.3) est plus complexe que celle de la phase rutile. La maille élémentaire est toujours tétragonale D_{4h}^{19} I4₁/amd, groupe d'espace No. 141. Les atomes de titane occupent les positions de Wyckoff notées $4a$ et les atomes d'oxygène les positions $8e$ (Tableau 2.1.4), la maille élémentaire contient donc quatre unités formulaires. Les coordonnées des positions équivalentes dans la maille sont $\left(0,0,0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$.

Tableau 2.1.4 : Positions atomiques de Wyckoff de la phase de TiO₂ anatase.

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

Les paramètres cristallins mesurés par diffraction de neutrons à 15 K sont les suivants : $a = b = 3,782 \text{ \AA}$, $c = 9,502 \text{ \AA}$, paramètre interne $z = 0,208$ et $c/a = 2,512$ [1]. Les distances dans le cristal sont très légèrement raccourcies par rapport à la phase rutile : quatre liaisons quasi-équatoriales courtes (1,933 Å) et deux liaisons apicales longues (1,978 Å) 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 eV [7,8].

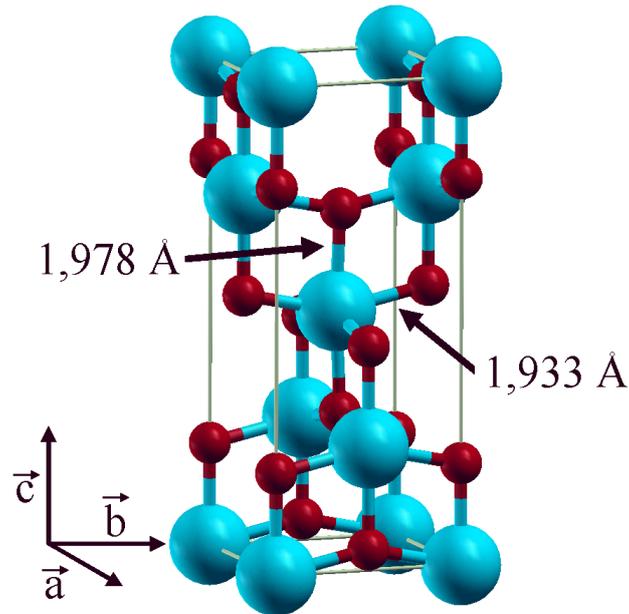


Figure 2.1.3 : Maille élémentaire de TiO_2 anatase (Ti en bleu, O en rouge).

Cette structure consiste également en un arrangement d'octaèdres distordus d'atomes d'oxygènes centrés sur des atomes de titane. La maille élémentaire a été optimisée avec les mêmes paramètres de calcul que pour la phase rutile avec des énergies de coupure de 350 eV en GGA et de 400 eV en LDA, avec les pseudopotentiels US10, PAW10 et PAW4 et un maillage en points k $5 \times 5 \times 5$. Les résultats sont reportés dans le Tableau 2.1.5.

Tableau 2.1.5 : Paramètres expérimentaux et calculés de la maille de TiO_2 anatase.

| | a (Å) | c (Å) | z | c/a | Bande interdite (eV) |
|--------------|---------|---------|-------|-------|----------------------|
| US10 | 3,794 | 9,822 | 0,205 | 2,589 | 2,3 |
| GGA PAW10 | 3,804 | 9,724 | 0,206 | 2,557 | 2,1 |
| PAW4 | 3,810 | 9,726 | 0,206 | 2,552 | 1,9 |
| US10 | 3,751 | 9,498 | 0,208 | 2,532 | 2,2 |
| LDA PAW10 | 3,747 | 9,488 | 0,208 | 2,532 | 2,0 |
| PAW4 | 3,756 | 9,497 | 0,208 | 2,528 | 1,9 |
| Exp. [1,7,8] | 3,782 | 9,502 | 0,208 | 2,512 | 3,2 |

Les valeurs obtenues sont globalement meilleures en LDA qu'en GGA. On remarque de nouveau que la LDA a tendance à sous-estimer légèrement les valeurs expérimentales tout en gardant un bon rapport c/a et un paramètre interne z identique à celui observé

expérimentalement. Le paramètre c est systématiquement sur-estimé de l'ordre de 0,2–0,3 Å en GGA ce qui affecte légèrement le rapport c/a et le paramètre interne z . Néanmoins le pourcentage d'erreur reste faible avec une valeur maximale de l'ordre de 3%. De même que précédemment pour la phase rutile, les largeurs des bandes interdites calculées sous-estiment la valeur expérimentale de 0,9 à 1,3 eV selon la méthode et le pseudopotentiel utilisés.

On trouve dans la littérature des résultats obtenus lors d'autres études (Tableau 2.1.6).

Tableau 2.1.6 : Paramètres de la maille de TiO₂ anatase selon différentes méthodes.

| Réfs | Méthode | a (Å) | c (Å) | z | c/a |
|------|-------------------|---------|---------|-------|-------|
| [1] | Exp. | 3,782 | 9,502 | 0,208 | 2,512 |
| [1] | HF (LCAO) TVAE** | 3,780 | 9,716 | 0,203 | 2,570 |
| [1] | LDA (LCAO) TVAE** | 3,729 | 9,695 | 0,204 | 2,600 |
| [1] | GGA (LCAO) TVAE** | 3,801 | 9,719 | 0,206 | 2,557 |
| [1] | LDA (PW) 380 eV | 3,746 | 9,480 | 0,208 | 2,531 |
| [1] | GGA (PW) 380 eV | 3,777 | 9,818 | 0,205 | 2,600 |
| [15] | PBE (PW) | 3,786 | 9,737 | – | 2,572 |
| [15] | LDA (PW) | 3,735 | 9,534 | – | 2,553 |
| [15] | BLYP (PW) | 3,828 | 9,781 | – | 2,555 |

On retrouve l'écart d'environ 0,2 Å sur le paramètre c selon s'il est optimisé en GGA ou en LDA alors que la différence sur le paramètre a est moins importante. Dans ce cas, la méthode de Hartree-Fock donne des paramètres de maille intermédiaires entre ceux optimisés en LDA et ceux obtenus en GGA.

2.1.3 Stabilité relative des phases

Les phases rutile et anatase coexistent dans les conditions de température et de pression du laboratoire et leur proportion relative dépend des conditions de préparation. A température ambiante, les différentes tentatives pour déterminer la stabilité relative entre rutile et anatase donnent des résultats contradictoires avec des enthalpies allant de –121 meV

à +4 meV [1] par unité formulaire. Sur le plan théorique, bien que toutes les études décrivent correctement les structures observées, leur stabilité relative semble être fortement sensible au traitement de la fonctionnelle d'échange-corrélation [16].

Pour calculer la stabilité relative de ces deux phases, il faut calculer leurs énergies de cohésion et les comparer. L'énergie de cohésion, E_{coh} , est calculée à partir des états de référence des atomes à l'aide de l'Equation 2.1.1.

$$Equation\ 2.1.1 \quad E_{coh} = \frac{E_0 - N_{Ti}E_{Ti(hc)} - N_O \frac{E_{O_2(gaz)}}{2}}{N_{TiO_2}}$$

où E_0 est l'énergie totale de la maille, N_{Ti} le nombre d'atomes de titane contenu dans cette maille, $E_{Ti(hc)}$ l'énergie de référence d'un atome de titane dans un cristal pur hexagonal compact (hc), N_O le nombre d'atomes d'oxygène, $E_{O_2(gaz)}$ l'énergie de référence de l'oxygène sous forme gazeuse et N_{TiO_2} le nombre de motifs TiO₂ contenus dans la maille. Ces énergies de cohésion seront négatives puisque ces cristaux sont stables. Les différences d'énergies calculées avec les différents pseudopotentiels et les approximations LDA et GGA sont reportées dans le Tableau 2.1.7.

Tableau 2.1.7 : Stabilité relative des phases rutile et anatase (en meV).

| | | $\Delta E = E_{coh}(rutile) - E_{coh}(anatase)$ |
|-----|-------|---|
| | US10 | -86 |
| GGA | PAW10 | -83 |
| | PAW4 | -75 |
| | US10 | -24 |
| LDA | PAW10 | -24 |
| | PAW4 | -11 |

La différence de stabilité entre les phases rutile et anatase dépend du formalisme utilisé. L'écart entre les énergies calculées en GGA et en LDA est de l'ordre de 60 meV pour les trois pseudopotentiels. On remarquera également que les pseudopotentiels US10 et PAW10 donnent des résultats similaires tandis que le troisième, PAW4, donne des énergies plus hautes d'environ 10 meV, aussi bien en GGA qu'en LDA. Toutefois, la phase rutile est toujours caractérisée comme étant plus stable que la phase anatase. Cette différence de stabilité entre ces phases peut être reliée au fait que le volume d'une unité formulaireire de TiO₂ est plus faible dans la structure rutile (62,154 Å³) que dans la structure anatase (67,956 Å³). La phase rutile est donc plus compacte que la phase anatase.

Ces résultats sont cohérents avec ceux recensés dans la littérature (Tableau 2.1.8). On remarque à nouveau que la différence d'énergie est plus importante en GGA qu'en LDA et ceci que les atomes soient décrits par des bases d'ondes planes ou des bases de gaussiennes. Les calculs effectués par la méthode de HF avec des bases de gaussiennes donnent des résultats intermédiaires.

Tableau 2.1.8 : Stabilité relative des phases rutile anatase (en meV).

| Réfs | Méthode | $\Delta E = E_{coh}(rutile) - E_{coh}(anatase)$ |
|------|-------------------|---|
| [1] | HF (LCAO) TVAE** | -44 |
| [1] | LDA (LCAO) TVAE** | -19 |
| [1] | GGA (LCAO) TVAE** | -79 |
| [1] | LDA (PW) 380 eV | -22 |
| [1] | GGA (PW) 380 eV | -100 |
| [15] | PBE (PW) | -100 |
| [15] | LDA (PW) | -20 |
| [15] | BLYP (PW) | -120 |

2.1.4 Module de rigidité volumique

Le module de rigidité volumique, ou bulk modulus, mesure la réponse en pression, ou la résistance à une compression ou à une dilatation uniforme, due à un changement du volume de la maille par rapport à celui de l'équilibre :

$$\text{Equation 2.1.2} \quad B = -V \frac{\partial P}{\partial V} = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}$$

où E est l'énergie de la supercellule fonction de son volume V , P est la pression et B est le module de rigidité volumique évalué au minimum de E . Le volume de la supercellule est contraint à des compressions et des dilatations uniformes, en ne tenant donc pas compte de l'anisotropie du système, de -3% à $+3\%$ (par pas de 1%) selon les 3 axes. Une régression quadratique est ensuite effectuée à partir des énergies en fonction des volumes contraints et une approximation du module de rigidité volumique peut ensuite être calculé (Tableau 2.1.9). Le calcul de cette grandeur physique constitue un élément supplémentaire permettant de valider la méthodologie et les approximations faites.

Tableau 2.1.9 : Module de rigidité volumique B des phases rutile et anatase (en GPa).

| | | Rutile | Anatase |
|------|-------|--------|---------|
| GGA | US10 | 218 | 191 |
| | PAW10 | 217 | 189 |
| | PAW4 | 225 | 199 |
| LDA | US10 | 254 | 219 |
| | PAW10 | 256 | 219 |
| | PAW4 | 263 | 226 |
| HF | [1] | 202 | – |
| Exp. | [1] | 210 | 180 |

Les valeurs calculées en GGA surestiment légèrement les valeurs expérimentales de l'ordre de 10-20 GPa selon la phase considérée. Les valeurs calculées en LDA sont, quant à elles, surestimées d'environ 40-50 GPa par rapport aux valeurs mesurées expérimentalement.

De même que pour les énergies de cohésion, on remarquera que les pseudopotentiels US10 et PAW10 donnent des résultats similaires tandis que le pseudopotentiel PAW4 se démarque avec des valeurs supérieures d'environ 10 GPa.

Ces premières simulations portant sur le cristal du dioxyde de titane TiO₂ sous deux formes allotropiques, rutile et anatase, ont permis de vérifier la validité de la méthode et des approximations faites. Au travers des paramètres de maille optimisés pour ces deux phases, de leur stabilité relative et de leur module de rigidité volumique, il apparaît que la DFT, avec les approximations LDA et GGA et des bases développées sur des ondes planes, décrit correctement ces solides et donnent des résultats en bon accord avec les observations expérimentales et d'autres travaux théoriques. On notera que la description explicite des quatre électrons de valence les plus externes des atomes de titane, avec le pseudopotentiel noté PAW4, semble suffisante. Néanmoins, d'autres calculs doivent être effectués avant d'adopter définitivement l'un ou l'autre des pseudopotentiels pour décrire ces atomes.

2.2 Surfaces de TiO₂ rutile

Dans cette seconde partie, les faces (110), (100), (101) et (001) parfaites, c'est-à-dire sans reconstruction ni lacune, ont été étudiées. Pour un formalisme et un pseudopotentiel donnés, les calculs sont effectués à volume constant avec les paramètres de maille optimisés précédemment. Dans tous les cas, un modèle de surface sera caractérisé par son nombre de couches de matière, noté nL , défini comme le nombre de plan contenant des atomes de titane et d'oxygène et dont l'écart dépend de la face considérée (Tableau 2.2.1). Par la suite, on appellera feuillet la partie de matière représentant la surface tandis que le terme de supercellule inclura l'ensemble du système, c'est-à-dire le feuillet et le vide. Chaque face sera associée à sa surface élémentaire de référence. Après optimisation de la structure, l'énergie de surface peut être calculée à l'aide de l'Equation 2.2.1.

$$\text{Equation 2.2.1} \quad E_{surf} = \frac{E_0 - E_{TiO_2} N_{TiO_2}}{2S}$$

où E_0 est l'énergie totale de la supercellule considérée, E_{TiO_2} l'énergie d'un motif TiO₂ dans le cristal, N_{TiO_2} le nombre de motif contenus dans la supercellule et S l'aire élémentaire de la face considérée (Tableau 2.2.1). Le facteur multiplicatif 2 provient du fait que chaque feuillet contient deux faces identiques.

Dans les calculs suivants, le maillage en points k utilisé a été établi à partir de celui utilisé pour le cristal (5×5×5) et diffère selon la face considérée (Tableau 2.2.1). A titre d'exemple, pour la face (110) : le plan de la surface est selon (x,z), il n'y a donc qu'un seul point k selon l'axe y car la supercellule est très allongée dans cette direction; la dimension de la supercellule selon l'axe z est toujours c , on garde donc 5 points k comme pour le cristal ; par contre, selon l'axe x , le facteur multiplicatif $\sqrt{2}$ implique une diminution de 5 à 3 points k . Le maillage résultant est donc 3×1×5.

Tableau 2.2.1 : Surfaces élémentaires de référence, écarts entre les couches et maillages en points *k* associés pour les faces (110), (100), (101) et (001) de TiO₂ rutile.

| | Surface élémentaire | Maillage en points <i>k</i> ^a | Distance inter-couches |
|-------|-----------------------------|--|------------------------|
| (110) | $a\sqrt{2} \times c$ | 3×1×5 | $(a\sqrt{2})/2$ |
| (100) | $a \times c$ | 1×5×5 | $a/2$ |
| (101) | $\sqrt{a^2 + c^2} \times a$ | 4×5×1 | c |
| (001) | $a \times a$ | 5×5×1 | $c/2$ |

^a Il n'y a qu'un seul point *k* dans la direction normale à la surface.

Les calculs sur la face (110) sont effectués dans le but d'optimiser un modèle de surface pour étudier l'adsorption de l'eau puis de l'uranyle. Parallèlement, l'étude des faces (100), (101) et (001) est effectuée afin de veiller à la cohérence des résultats entre eux, notamment au niveau de la stabilité relative entre ces différents plans cristallographiques.

2.2.1 Face (110)

La face (110) de TiO₂ rutile (Figure 2.2.1) est la face majoritaire dans les poudres (60 % [2,3]) et présente des atomes de coordinences différentes par rapport au cristal. Premièrement, il y a deux sortes d'oxygènes : un oxygène de surface, noté O_s, qui garde la structure tricoordinée du cristal et se situe dans le plan de la surface ; un oxygène pontant, noté O_b pour « bridging oxygen », seulement bicoordiné et qui se situe environ à 1 Å au dessus du plan de la surface. On observe également sur cette surface deux types d'atomes de titane : un titane hexacoordiné, noté Ti(6), qui garde la structure du cristal et non directement accessible puisqu'il se trouve sous les rangées d'oxygènes pontants ; un titane pentacoordiné, noté Ti(5), dont une des liaisons apicales a été supprimée et qui se situe dans le plan de la surface en rangées parallèles et alternées avec celles des O_b.

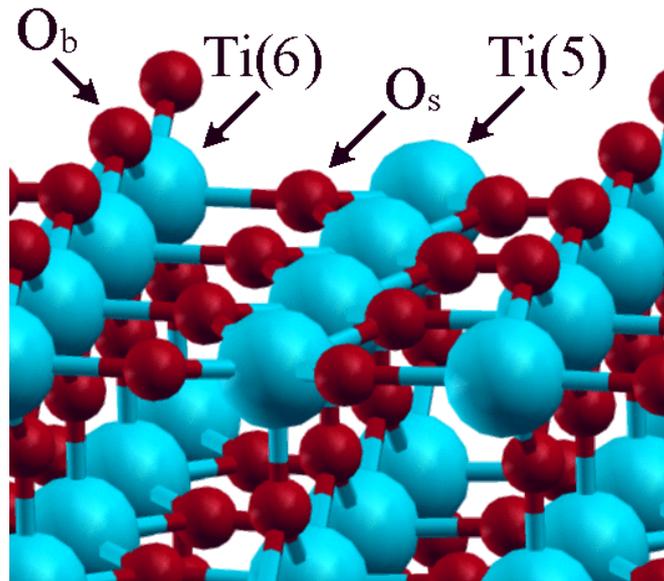


Figure 2.2.1 : Face (110) de TiO_2 rutile (Ti en bleu, O en rouge).

Du fait des valences insatisfaites des Ti(5) et des O_b , la face (110) de TiO_2 rutile relaxe. Les déplacements atomiques en surface ont pu être déterminés par des mesures de diffraction des rayons X en surface (SXRD) [17] et de diffraction d'électrons de basse énergie (LEED) [18]. Les déplacements les plus importants sont observés pour les Ti(5), qui s'enfoncent dans la surface et les O_b , dont les liaisons avec les Ti(6) sous-jacents se raccourcissent. Les repositionnements des autres atomes sont d'amplitudes plus faibles et se font quasi-exclusivement selon la direction normale à la surface. Bien que la face (110) soit très stable, elle comporte un certain nombre de défauts ponctuels. Ceux-ci consistent notamment en des lacunes d'oxygènes (O_b manquants) dont la concentration peut être modifiée par des traitements préalables de la surface (thermique ou bombardement d'ions) ou bien en modifiant la teneur en oxygène du milieu. De ce fait, il existe des phénomènes de reconstruction, notamment (1×2) , pour cette surface [4]. Néanmoins, des observations de monocristaux par microscopie à effet tunnel (STM) [19] ont révélé une surface relativement plane avec de larges terrasses, de l'ordre de la centaine d'angströms de largeur en moyenne, séparées par des marches d'environ 3,2 Å de hauteur se faisant préférentiellement selon les directions $[1\bar{1}1]$ et $[001]$. On pourra donc considérer localement de larges étendues de surface parfaitement plane.

2.2.1.1 Influence de l'énergie de coupure

Les valeurs de l'énergie de coupure optimisées pour le cristal (350 eV en GGA et 400 eV en LDA) impliquent un temps de calcul relativement important et difficilement utilisable pour une étude systématique. Ainsi, l'influence de cette énergie de coupure sur l'énergie de surface a été étudiée sur un système à cinq couches de face (110) afin de déterminer s'il était possible de la diminuer. Ce système a été relaxé à volume constant avec les paramètres de maille optimisés précédemment. Les résultats obtenus en LDA et GGA avec le pseudopotentiel PAW4 pour le titane et O_{soft} pour l'oxygène sont présentés dans la Figure 2.2.2.

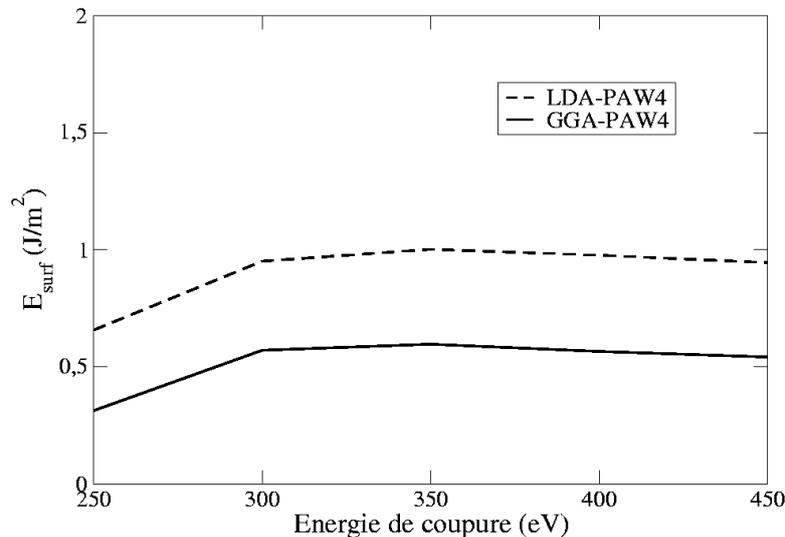


Figure 2.2.2 : Influence de l'énergie de coupure (en eV) sur l'énergie de surface (en J/m^2) d'un modèle à 5 couches.

L'évolution des énergies de surface calculées en LDA et en GGA est similaire bien qu'elles diffèrent l'une de l'autre d'environ $0,3\text{-}0,4 \text{ J/m}^2$. Il apparaît clairement qu'une énergie de coupure de 250 eV n'est pas suffisante. Par contre, dès 300 eV un plateau est atteint et, bien que l'énergie de surface diminue ensuite légèrement pour 400 et 450 eV, la différence absolue par rapport à 300 eV n'est que de l'ordre de $0,02 \text{ J/m}^2$. On pourra donc considérer par la suite qu'une énergie de coupure de 300 eV est suffisante pour obtenir une bonne convergence des énergies de surface. Ceci reste vrai même si les paramètres de maille utilisés pour ces relaxations à volume constant sont ceux qui ont été optimisés pour des énergies de coupure supérieures. Les résultats obtenus avec les pseudopotentiels US10 et PAW10 pour le titane sont cohérents avec ceux reportés ci-dessus aussi bien en LDA qu'en GGA.

2.2.1.2 Influence de l'épaisseur de vide

Ensuite, il a fallu déterminer l'épaisseur de vide nécessaire entre les surfaces de manière à ce qu'elles n'interagissent pas entre elles. Ces calculs ont été effectués sur des systèmes allant de 1 couche (1L) à 4 couches (4L) avec des vides de $a\sqrt{2}$ (noté v1), soit environ 6,5 Å, et de $2a\sqrt{2}$ (noté v2) correspondant à 13 Å environ. Les calculs ont été effectués en LDA et GGA avec les trois jeux de pseudopotentiels (US10, PAW10 et PAW4 avec O_{soft}) pour comparaisons. Les énergies de surface ainsi calculées sont reportées dans le Tableau 2.2.2.

Tableau 2.2.2 : Energie de la face (110) en fonction de l'épaisseur de vide pour différentes épaisseurs du feuillet (en J/m²).

| | GGA | | | LDA | | |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | US10 | PAW10 | PAW4 | US10 | PAW10 | PAW4 |
| 1L_v1 | 1,804 | 1,739 | 1,694 | 2,214 | 2,150 | 2,079 |
| 1L_v2 | 1,773 | 1,707 | 1,663 | 2,180 | 2,114 | 2,078 |
| 2L_v1 | 0,384 | 0,334 | 0,350 | 0,741 | 0,682 | 0,727 |
| 2L_v2 | 0,385 | 0,335 | 0,350 | 0,741 | 0,681 | 0,727 |
| 3L_v1 | 0,806 | 0,739 | 0,735 | 1,174 | 1,101 | 1,070 |
| 3L_v2 | 0,804 | 0,739 | 0,735 | 1,174 | 1,100 | 1,071 |
| 4L_v1 | 0,480 | 0,419 | 0,436 | 0,872 | 0,801 | 0,845 |
| 4L_v2 | 0,481 | 0,419 | 0,437 | 0,873 | 0,803 | 0,844 |

Le cas 1L mis à part, on remarque que les différences d'énergie calculées pour les épaisseurs de vide v1 et v2 sont très faibles (0,002 J/m² au maximum). Cette observation est en accord avec les travaux de Bates *et al.* [20] qui ont montré que l'énergie de surface est convergée à 0,01 J/m² à partir de 4 Å de vide. Ainsi, une épaisseur de $a\sqrt{2}$ ($\approx 6,5$ Å) est donc largement suffisante pour pouvoir négliger l'interaction entre les faces de deux feuillets. On remarque aussi que les énergies de surface calculées en LDA sont toujours supérieures à celles évaluées en GGA de l'ordre de 0,4 J/m² environ. Les trois pseudopotentiels donnent des résultats similaires et on note, à nouveau, qu'entre les deux pseudopotentiels PAW, les différences sont faibles. Par contre, des différences significatives apparaissent en fonction du

nombre de couches utilisé pour décrire le système. Au vu des faibles épaisseurs de matière utilisées ici, l'énergie de surface n'est pas encore convergée, l'utilisation d'un nombre de couches plus important est donc nécessaire pour décrire correctement le système.

2.2.1.3 Influence du nombre de couches

Afin d'obtenir la convergence de l'énergie de surface, des calculs sur des systèmes plus importants (nL plus grand) ont été effectués. De même que précédemment, les calculs sont effectués en LDA et en GGA avec les différents jeux de pseudopotentiels, une énergie de coupure de 300 eV et un maillage en points k $3 \times 1 \times 5$ (Figure 2.2.3).

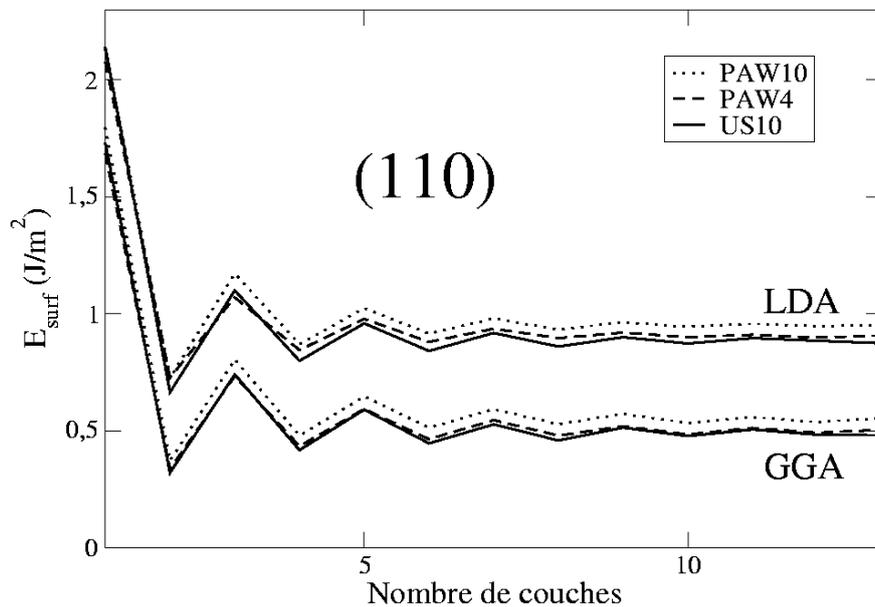


Figure 2.2.3 : Energie de la surface (110) en fonction du nombre de couches (en J/m^2).

Comme observé ci-dessus, l'énergie de surface oscille avec le nombre de couches. Néanmoins, l'amplitude de ces oscillations diminue au fur et à mesure que le nombre de couches augmente jusqu'à convergence (à $0,02 \text{ J/m}^2$ près) pour des systèmes à 10-12 couches. Cette oscillation de l'énergie de surface en fonction de l'épaisseur de matière utilisée avait déjà été observée par Bates *et al.* [20], Ramamoorthy *et al.* [21] et Albaret *et al.* [22] sur des systèmes allant de 2 à 7 couches. On remarque à nouveau une différence nette entre les énergies calculées en GGA et en LDA d'environ $0,4 \text{ J/m}^2$ mais, par contre, pour un formalisme donné, les trois jeux de pseudopotentiels donnent des résultats équivalents.

Les déplacements atomiques en surface dus à la relaxation sont d'amplitudes légèrement différentes selon le nombre de couches, mais sont tous en accord avec les données expérimentales [17,18] et de précédentes études théoriques [20-24]. Du fait de la liaison supprimée par rapport au cristal, l' O_b a ses deux liaisons restantes qui se raccourcissent significativement de 0,12 Å en GGA(PAW4). De la même manière, le Ti(5), dont une des liaisons apicales a été supprimée, s'enfonce dans la surface ce qui mène à un raccourcissement de la liaison apicale restante de 0,14 Å en GGA(PAW4). Les énergies de surface recensées dans la littérature sont toujours supérieures à nos valeurs en GGA (0,73 [20], 0,81 [25] et 0,84 [26] J/m²) tandis qu'un meilleur accord est observé en LDA (0,84 [15], 0,89 [21] et 0,66 [22] J/m²). Les différences observées proviennent des pseudopotentiels, des maillages en points k et des codes de calculs utilisés.

Pour expliquer l'évolution oscillatoire de l'énergie de surface et son atténuation avec un nombre de couches grandissant, une étude géométrique en fonction de la parité du nombre de couches a été effectuée. Sur la Figure 2.2.4-a, est représentée la relaxation expérimentale de la première couche de la face (110) [17,18] à comparer aux positions atomiques dans le cristal (en clair). Comme cela a été mentionné précédemment, le titane pentacoordiné Ti(5) s'enfonce dans le plan, la surface adopte ainsi un profil en « dents-de-scie ». Cet effet de « rumpling », ou froissage, est dû à l'existence de forces d'amplitudes différentes qui agissent sur les anions et les cations de la surface ainsi formée [27]. L'amplitude de la relaxation s'atténue de moitié environ pour la couche atomique suivante.

Si l'on calcule la relaxation d'un système à deux couches (Figure 2.2.4-b), on remarque que les relaxations propres de chacune des faces concordent parfaitement. Ainsi, la relaxation de chaque côté n'étant aucunement entravée par celle de l'autre, on assiste à ce que l'on pourrait qualifier de « sur-relaxation » par rapport à la surface réelle. L'amplitude de la relaxation est ici trop importante ce qui amène à une énergie de surface très basse pour ce système à deux couches (Figure 2.2.3). Ensuite, pour un système à trois couches (Figure 2.2.4-c), il se pose un problème pour la couche centrale qui ne peut satisfaire à la fois le sens de relaxation des deux côtés du feuillet. De ce fait, la couche centrale ne relaxe pas ce qui se répercute sur l'amplitude des déplacements atomiques des couches de surface, qui sont donc plus faibles (Figure 2.2.4-d). A l'inverse du système à deux couches, on observe dans ce cas un phénomène de « sous-relaxation » de la surface aboutissant à une énergie de surface plus

importante (Figure 2.2.3). Ainsi, l'énergie de surface est directement liée à l'amplitude de la relaxation et à la contrainte subie par la couche centrale du feuillet.

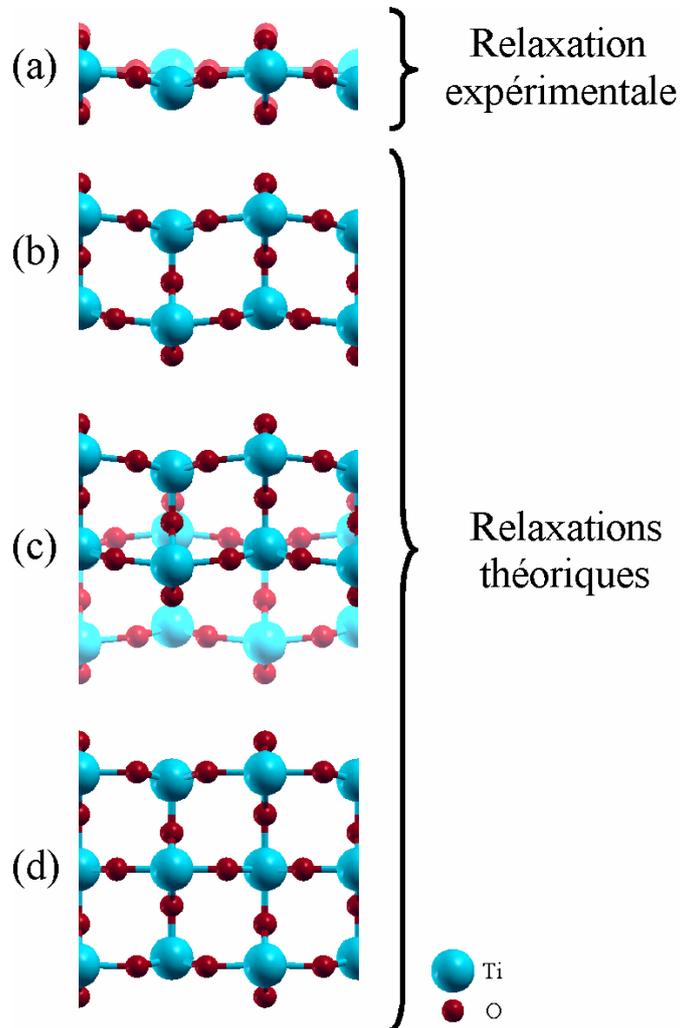


Figure 2.2.4 : Schéma de relaxation de la face (110) de TiO_2 rutile (Ti en bleu, O en rouge).

Bien entendu, au fur et à mesure que le système devient plus épais les relaxations propres de chacun des côtés sont de moins en moins corrélées. Ainsi, pour les systèmes avec un nombre de couches pair, l'effet précédemment qualifié de « sur-relaxation » s'amenuise progressivement tandis que l'énergie de surface augmente (Figure 2.2.3). Ensuite, pour les systèmes avec un nombre de couches impair, la couche centrale est de moins en moins comprimée par les couches externes dont l'amplitude de relaxation augmente ce qui tend à faire diminuer l'énergie de surface (Figure 2.2.3). Au fur et à mesure que le nombre de couches augmente, les effets de sur et de sous-relaxation induits par l'épaisseur du modèle de surface utilisé disparaissent et l'énergie de surface peut ainsi converger jusqu'à ne plus en

dépendre. Cette dépendance de l'énergie de surface en fonction du nombre de couches du système provient du fait que les feuillets ne sont pas suffisamment épais pour recréer la dureté du cristal d'un système infini.

Suite à ces observations, plusieurs éléments doivent être soulignés. Premièrement, les énergies de surface calculées dépendent fortement du formalisme utilisé (LDA ou GGA) mais très peu du pseudopotentiel (PAW4, PAW10 ou US10). En accord avec ce qui avait été conclu dans le paragraphe associé à l'étude du cristal, les quatre électrons de valence explicitement décrits par le pseudopotentiel PAW4 donnent des résultats tout à fait cohérents et semblent donc suffisants pour décrire correctement ce type de systèmes. Enfin, l'énergie de surface diffère selon le nombre de couches utilisées dans le modèle à cause d'une relaxation corrélée des deux faces du feuillet mais tend à converger lorsque le système est suffisamment épais.

2.2.2 Autres faces de TiO_2 rutile

La face (100) (Figure 2.2.5-a) contribue à hauteur d'environ 20 % dans les orientations de la poudre naturelle de TiO_2 rutile. Cette face adopte un profil en dents-de-scie et présente en surface exactement les quatre mêmes espèces atomiques que la face (110). Les atomes de titane $\text{Ti}(6)$ sont par ailleurs encore moins accessibles que sur la face (110). La face (101) (Figure 2.2.5-b) est la troisième naturellement présente dans les poudres (20 % également). Cette face présente une allure crénelée composée de trois types d'atomes de surface. De même que sur les deux faces précédentes, on retrouve un titane pentacoordiné $\text{Ti}(5)$ et un oxygène de surface O_s . Il y a également un oxygène bicoordiné légèrement différent des atomes d'oxygène pontants précédents puisque les deux liaisons $\text{Ti}-\text{O}$ qu'il forme ne sont pas égales, on le notera donc $\text{O}(2)$. Enfin, et bien que la face (001) (Figure 2.2.5-c) ne soit pas naturellement présente dans la poudre de TiO_2 rutile, on trouve dans la littérature de nombreux travaux aussi bien expérimentaux [4,28] que théoriques [21,29-31] à son sujet. Cette dernière face ne présente en surface que deux types d'atomes : un atome d'oxygène $\text{O}(2)$ semblable à celui observé sur la face (101) ainsi qu'un atome de titane qui n'est que quatre fois coordonné, noté $\text{Ti}(4)$, et qui présente donc une grande insaturation de sa valence par rapport à son environnement structural dans le cristal.

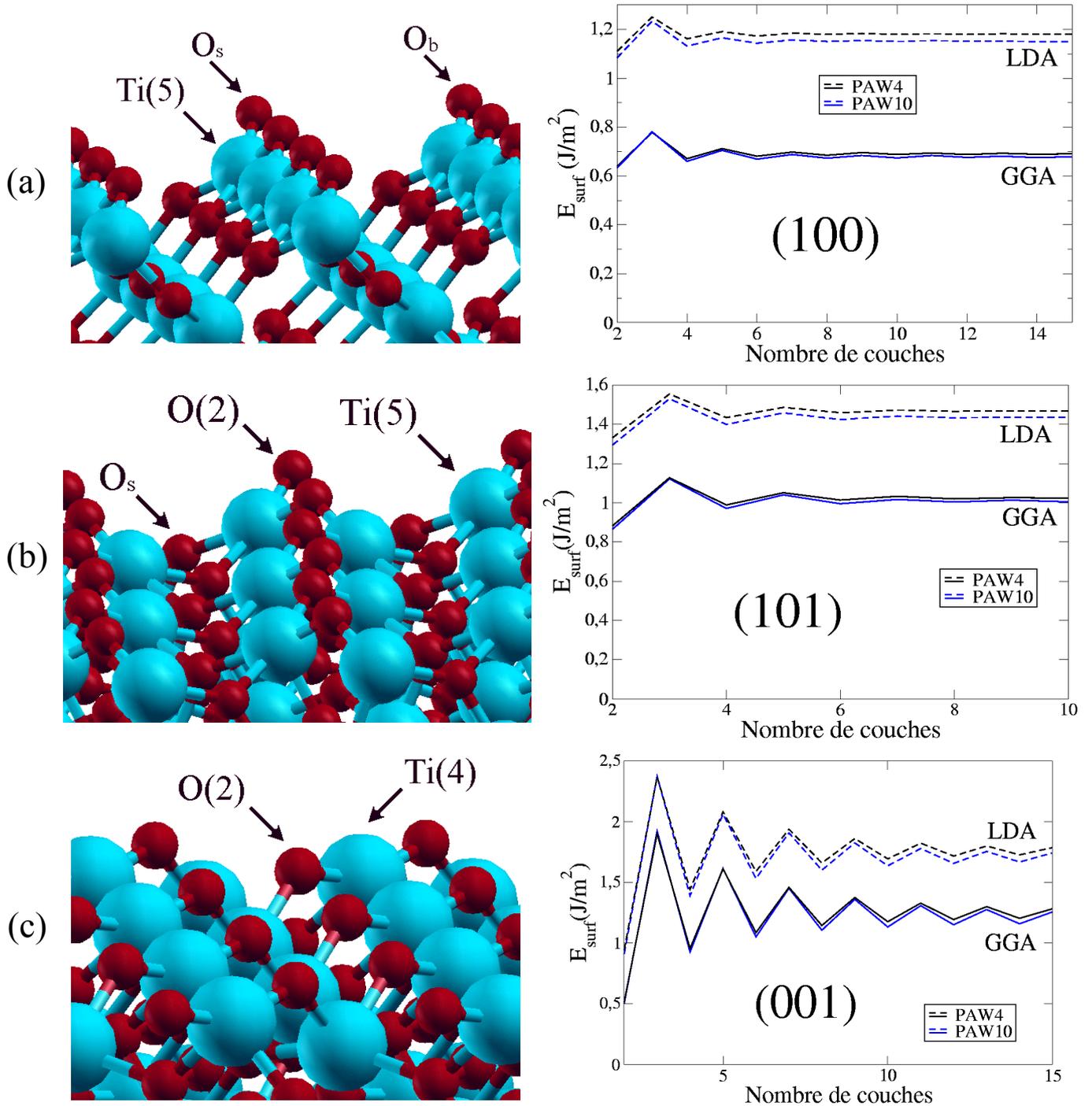


Figure 2.2.5 : Autres faces de TiO_2 rutile : (a) (100), (b) (101) et (c) (001) et leurs énergies de surface (en J/m^2). Ti en bleu, O en rouge.

Les observations faites précédemment sur la face (110) à propos de l'épaisseur de vide nécessaire pour obtenir une bonne convergence de l'énergie de surface ont été prises en compte ici. Bien que les trois jeux de pseudopotentiels utilisés donnent des résultats similaires, les calculs ont été effectués avec les deux pseudopotentiels PAW (PAW4 et PAW10). Ceci afin de s'assurer que les différences d'énergie calculées entre ces quatre plans

cristallographiques sont indépendantes du pseudopotentiel utilisé. Toujours dans un souci de comparaison entre les formalismes et de cohérence des résultats entre eux, ces calculs ont été effectués en LDA et en GGA. Les maillages en points k utilisés sont ceux reportés dans le Tableau 2.2.1 et les paramètres de maille sont ceux précédemment optimisés (Tableau 2.1.2). De manière similaire à ce qui a été fait pour la face (110), une étude sur la convergence de l'énergie de surface en fonction de l'épaisseur du feuillet a été effectuée et un certain nombre d'observations sont communes avec la face (110). Bien que les énergies calculées avec les deux pseudopotentiels soient très proches, le pseudopotentiel PAW4 donne systématiquement des valeurs légèrement supérieures. Ensuite, les valeurs calculées en LDA et GGA diffèrent toujours significativement de l'ordre de 0,4 à 0,5 J/m² pour un système équivalent.

L'amplitude des oscillations de l'énergie de la face (100) (Figure 2.2.5-a) est bien moins faible que pour la face (110), la convergence est donc atteinte plus rapidement. On notera que, quels que soient le formalisme et le pseudopotentiel utilisés, la face (100) est toujours calculée moins stable que la face (110) de l'ordre de 0,2–0,3 J/m² ce qui est en accord avec la proportion relative de ces deux faces dans la poudre. La convergence à 0,01 J/m² est atteinte pour des systèmes avec des épaisseurs à 8–10 couches. Les valeurs obtenues sont en bon accord avec celles calculées par Muscat *et al.* [32] (1,30 et 0,69 J/m² en LDA et GGA, respectivement) et par Ramamoorthy *et al.* [21] avec 1,12 J/m² en LDA. Du fait de leur ressemblance, les relaxations atomiques observées sur la face (100) sont similaires à celles de la face (110).

Les oscillations de l'énergie de surface (101) (Figure 2.2.5-b) avec le nombre de couches sont importantes pour des systèmes peu épais et la convergence, à 0,01 J/m² près, est atteinte pour des systèmes à 6–8 couches. On notera que les énergies de surface calculées sont également supérieures à celles obtenues pour la face (110) toujours en accord avec la répartition de ces faces. On observe une relaxation des atomes de surface et donc une modification de longueurs des liaisons Ti–O par rapport à celles du cristal (1,95 et 1,97 Å en GGA(PAW4)) : raccourcissements de 0,11 et 0,08 Å pour les atomes d'oxygène O(2) tandis que pour les O_s, des allongements de 0,12 et de 0,15 Å sont relevés. L'énergie de surface ainsi optimisée est en accord avec la valeur calculée par Ramamoorthy *et al.* de 1,39 J/m² en LDA [21].

Enfin, pour la face (001), la convergence atteinte pour 13–15L n'est que de 0,1 J/m² (Figure 2.2.5-c). Ceci peut s'expliquer par une différence géométrique significative de cette face par rapport aux trois précédentes. Si l'on regarde la distance entre les plans atomiques de cette face (Tableau 2.2.1), on remarque que pour les faces (110), (100) et (101) cet espace est de l'ordre de 3 Å tandis que pour la face (001) il n'est plus que de 1,5 Å. Ainsi, pour un nombre de couches de matière égal, le feuillet (001) sera environ deux fois moins épais que ceux des trois autres faces. La convergence nécessite donc un nombre de couches plus conséquent. Néanmoins, le temps de calcul nécessaire à l'optimisation de ces systèmes devenant très important, il n'a pas été effectué de calculs sur des feuillets de plus de quinze couches de matière. L'énergie de surface obtenue pour les systèmes les plus épais est supérieure à celles des trois autres faces en accord avec le fait que cette orientation a une contribution mineure dans la poudre de TiO₂ rutile. Ces résultats sont par ailleurs également en accord avec la valeur LDA de 1,65 J/m² calculée par Ramamoorthy *et al.* [21]. La sous-saturation des atomes de surface entraîne des raccourcissements significatifs des liaisons Ti–O. Chaque atome de titane de type Ti(4) est lié à deux atomes d'oxygènes O(2) à 1,91 Å et deux autres à 1,81 Å.

2.2.3 Energies des surfaces

Bien que l'étude systématique en fonction du nombre de couches n'est pas été faite avec le pseudopotentiel US10 pour les faces (100), (101) et (001), des simulations ont été effectuées sur les systèmes les plus épais afin d'obtenir les énergies de surface convergées (Tableau 2.2.3).

Tableau 2.2.3 : Energies des surfaces calculées en GGA (en J/m²).

| | E_{surf}^{PAW10} | E_{surf}^{PAW4} | E_{surf}^{US10} |
|-------|--------------------|-------------------|-------------------|
| (110) | 0,48 | 0,50 | 0,54 |
| (100) | 0,67 | 0,69 | 0,76 |
| (101) | 1,01 | 1,03 | 1,08 |
| (001) | 1,21 | 1,25 | 1,32 |

On remarque que quelle que soit la face considérée, les énergies calculées sont toujours dans le même ordre : $E_{surf}^{PAW10} < E_{surf}^{PAW4} < E_{surf}^{US10}$, mais les valeurs obtenues avec les deux pseudopotentiels PAW sont très proches. Des résultats identiques sont obtenus en LDA. En regardant plus attentivement la face (100) (Figure 2.2.5-a) on remarque que, du fait de son profil dentelé, cette face est composée de microfacettes larges de $(a\sqrt{2})/2$ orientées selon les directions [110] et [$\bar{1}\bar{1}0$]. Ainsi, on pourra considérer, en première approximation, que la face (100) est équivalente à la face (110) avec un facteur multiplicatif de $\sqrt{2}$ dans la surface élémentaire (Tableau 2.2.1). Cet écart est par ailleurs retrouvé presque exactement dans le rapport des énergies de surface de ces deux faces (Tableau 2.2.3).

L'ensemble des résultats sur les quatre faces étant tous cohérents entre eux et, suite aux premières conclusions sur la validité des résultats donnés par le pseudopotentiel PAW4 faite pour le cristal et la face (110), ce dernier sera le seul pseudopotentiel utilisé par la suite pour décrire les surfaces de TiO₂ rutile. On rappelle que la notation PAW4 inclut également le pseudopotentiel O_{soft} pour décrire les atomes d'oxygène.

2.2.4 Contraintes internes

Il a été démontré dans les paragraphes 2.2.1 et 2.2.2 que les relaxations propres des deux faces d'un feuillet de faible épaisseur sont corrélées, ce qui influe fortement sur l'énergie de surface. La façon la plus simple de retrouver la dureté du cristal, qui fait défaut ici, serait de travailler sur des systèmes très épais pour lesquels les deux faces seraient isolées l'une de l'autre. Pour des raisons évidentes de temps de calcul, cette solution n'est pas raisonnable. Afin de recréer artificiellement cette dureté du cristal, des contraintes internes ont été introduites dans ces systèmes. Ces contraintes consistent à geler aux positions du cristal les atomes des couches centrales afin de réduire la dépendance à l'épaisseur du feuillet et d'obtenir une convergence pour des systèmes moins épais. On introduit ainsi artificiellement une sorte d'effet « tampon » qui isolera l'une de l'autre les deux faces du feuillet. De manière pratique, lors du processus d'optimisation des surfaces, ces atomes ne seront pas autorisés à se déplacer. A titre d'exemple, si l'on considère un système à cinq couches, si la couche centrale est gelée, les deux couches les plus externes de chaque côté du feuillet pourront être

optimisées mais si les trois couches les plus internes sont gelées, seule la couche la plus externe de chaque côté pourra être relaxée. Ces systèmes contraints seront notés nL_m avec m le nombre de couches pouvant être optimisées en ne considérant qu'un seul côté. Ainsi, les deux systèmes décrits précédemment seront notés $5L_2$ et $5L_1$ respectivement. Ci-dessus, il a été discuté de la singularité de la face (001) quant à l'écart entre deux plans atomiques qui est inférieur de moitié environ à celui des autres faces (§ 2.2.2). De ce fait, dans les systèmes contraints de la face (001), seuls les systèmes ayant un nombre pair de couches capables de relaxer de chaque côté du feuillet ont été considérés (nL_2 , nL_4 et nL_6). Ainsi, l'épaisseur de matière relaxée devient équivalente en distance à celle des trois autres faces bien que le nombre de plans atomiques soit doublé. Une étude systématique de contraintes portant sur les faces (110), (100), (101) et (001) a été effectuée avec le pseudopotentiel PAW4 en GGA uniquement. A titre de comparaison, les énergies de surface pour des systèmes totalement contraints (sans aucune relaxation) ont également été calculées.

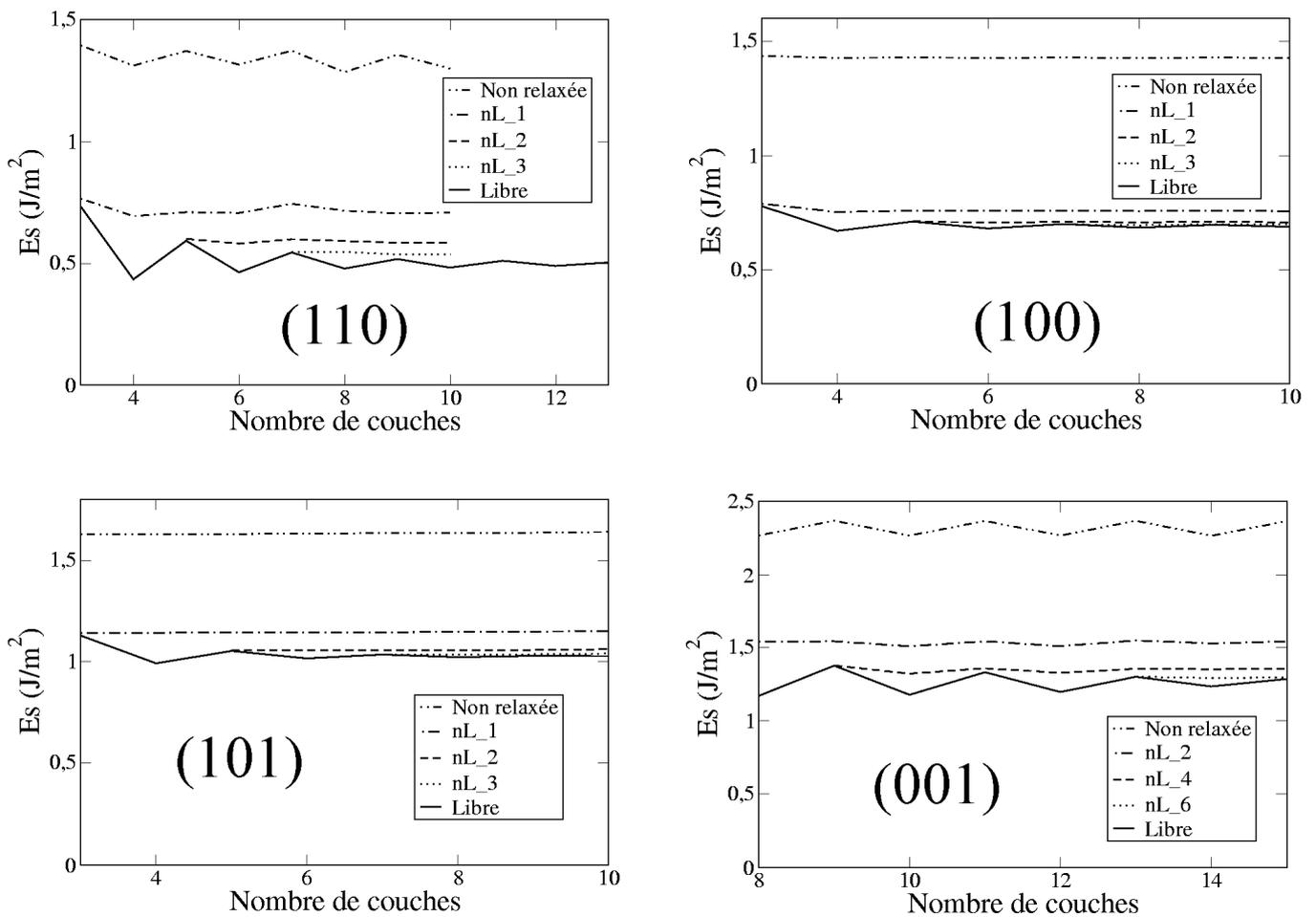


Figure 2.2.6 : Energies des faces (110), (100), (101) et (001) contraintes (en J/m^2).

Pour la face (110) (Figure 2.2.6), l'énergie des systèmes totalement contraints (« Non_relaxée ») est supérieure d'environ 0,8–0,9 J/m² par rapport aux systèmes totalement relaxés (« Libre »). On observe également une oscillation avec nL mais d'amplitude constante. Si l'on décontraint légèrement ces systèmes en laissant une couche de chaque côté du feuillet relaxer (nL_1), l'énergie diminue significativement d'environ 0,6–0,7 J/m² et l'amplitude des oscillations en fonction de nL devient plus faible. En laissant relaxer à nouveau une couche supplémentaire de chaque côté (nL_2), l'énergie de surface diminue d'environ 0,1 J/m² et reste quasiment invariante avec nL. Enfin, en passant aux systèmes avec la contrainte minimale (nL_3) on n'observe pas de différence significative avec les systèmes nL_2. Pour les trois systèmes contraints nL_m, l'énergie de surface converge à 0,02 J/m² pour des épaisseurs de 5–8 couches tout en restant supérieure à celle des systèmes totalement relaxés. Avec une énergie de surface de 0,60 J/m², à comparer à l'énergie convergée de 0,50 J/m², le système 5L_2 semble être un bon compromis puisqu'il permet une bonne description de la face (110) avec un feuillet de taille raisonnable et donc un temps de calcul acceptable.

Les calculs sur des systèmes contraints de la face (100) ont également été effectués (Figure 2.2.6). L'énergie du système totalement contraint est environ 0,8 J/m² supérieure à l'énergie convergée mais ne dépend pas du nombre de couches. Un comportement similaire est observé pour les trois systèmes avec les contraintes intermédiaires (nL_1, nL_2 et nL_3) avec une évolution linéaire presque parfaite de l'énergie de surface. Son évolution au fur et à mesure que l'on relâche la contrainte est d'ailleurs la même que pour la face (110). De même que précédemment, le système 5L_2 avec une énergie de 0,71 J/m² très proche de celle du système totalement relaxé avec 0,69 J/m² apparaît comme un bon compromis pour modéliser cette face.

Les mêmes remarques que dans les deux cas précédents peuvent être faites sur les systèmes contraints de la face (101) (Figure 2.2.6). Les énergies calculées pour tous les systèmes contraints sont linéaires et ne dépendent donc plus du nombre de couches. L'énergie convergée du système totalement relaxé de 1,03 J/m² est presque identique à celle du système contraint 5L_2 avec 1,05 J/m², ce qui en fait un bon candidat pour modéliser la face (101) de TiO₂ rutile.

Enfin, l'effet des contraintes internes a été étudié sur les modèles de la face (001) (Figure 2.2.6). Ces calculs ont été effectués sur des modèles de 8–15 couches équivalents en

épaisseur à des systèmes 4–8 couches des trois faces précédentes. L'évolution avec les contraintes est identique aux autres faces : énergie de surface élevée pour le système totalement contraint ($2,3 \text{ J/m}^2$) ; baisse significative ($0,8 \text{ J/m}^2$ environ) dès les systèmes nL_2 et perte presque totale du phénomène d'oscillations ; à nouveau baisse d'énergie (de $0,1 \text{ J/m}^2$) pour les systèmes nL_4 qui montrent peu de différence avec les systèmes nL_6. Ainsi, avec une énergie de surface de $1,38 \text{ J/m}^2$ contre $1,25 \text{ J/m}^2$ pour l'énergie convergée, le système 9L_4 semble être un bon modèle pour étudier la face (001).

Grâce à l'utilisation de ces contraintes internes, la dépendance de l'énergie de surface à la parité du nombre de couches a été fortement minimisée. Bien que légèrement supérieures à celles des systèmes totalement relaxés, les énergies de surface calculées ici sont stables avec le nombre de couches et les relaxations propres de chacun des côtés des feuillets sont désormais indépendantes. De plus, les déplacements atomiques dus à la relaxation de la surface sont en accord avec ceux observés sur les systèmes non contraints ce qui mène à conclure que ces modèles décrivent correctement ces faces. Ainsi, pour modéliser les faces (110), (100) et (101), des systèmes à cinq couches avec la couche centrale gelée aux positions atomiques du cristal (5L_2) ont été déterminés comme étant de bons compromis entre un temps de calcul raisonnable et des modèles de surface performants. Enfin, un système à neuf couches avec une contrainte équivalente (9L_4) a de même été sélectionné pour la face (001).

2.2.5 Insaturation de surface et énergies relatives

Bien que ces surfaces exhibent des espèces de surface semblables, leurs énergies sont assez différentes. Ces différences peuvent être reliées à leur insaturation définie comme la densité, par nm^2 , de liaisons supprimées par rapport au cristal soit six pour les atomes de titane et trois pour ceux d'oxygène (Tableau 2.2.4).

La face (110) est celle dont la densité d'insaturation est la plus basse, elle est également la face la plus stable. Viennent ensuite la face (100) puis la face (101) avec deux insaturations comparables d'environ 15 sites insaturés par nm^2 . Cependant, les déplacements atomiques en surface induisent sur la face (101) des différences dans les longueurs des liaisons Ti–O plus importantes relativement au cristal que sur la face (100) ce qui pourrait

expliquer l'écart dans les énergies de surface. Enfin, avec la densité d'insaturation la plus grande et des raccourcissements des liaisons Ti–O de surface parmi les plus importants, la face (001) a l'énergie de surface la plus haute.

Tableau 2.2.4 : Energie de surface des modèles (en J/m²), densité d'insaturation (en nm⁻²) et longueurs des liaisons en surface (déviations par rapport au cristal entre parenthèses).

| | $E_{surf}^{contrainte}$ | Insaturation | O _b / O(2) | O _s |
|-------|-------------------------|--------------|------------------------------|------------------------------|
| (110) | 0,60 | 10,23 | 1,85 (-0,12) | 2,06 (+0,06) |
| (100) | 0,71 | 14,47 | 1,86 (-0,11) | 2,06 (+0,06) |
| (101) | 1,05 | 15,59 | 1,83 (-0,14) 1,90 (-0,10) | 2,05 (+0,08) 2,12 (+0,12) |
| (001) | 1,38 | 18,50 | 1,88 (-0,09) 1,90 (-0,10) | 1,82 (-0,15) |

On remarquera que pour les trois premières faces les liaisons Ti–O_b / Ti–O(2) se raccourcissent et les liaisons Ti–O_s s'allongent, tandis que pour la face (001), toutes ces longueurs sont réduites. Cette différence provient du fait que pour les faces (110), (100) et (001) les atomes de titane accessibles en surface sont pentacoordinés tandis que pour la face (001) ils ne sont plus que tétracoordinés. On observe ainsi une corrélation presque linéaire de l'énergie de ces surfaces en fonction de leur densité d'insaturation. Ces observations sont également tout à fait valables pour les systèmes non contraints (Tableau 2.2.3).

Cette étude systématique des faces (110), (100), (101) et (001) de TiO₂ rutile a été effectuée dans plusieurs buts : vérifier la validité de la méthode ; vérifier la cohérence des résultats théoriques entre eux, d'une part, et avec les résultats expérimentaux, d'autre part ; optimiser un modèle de surface (110) pour étudier l'adsorption de l'eau puis de l'ion uranyle. Le pseudopotentiel PAW4 donnant systématiquement des résultats en bon accord avec les deux autres, c'est celui-ci qui sera utilisé avec le pseudopotentiel O_{soft} pour décrire la surface (110) de TiO₂ rutile sur laquelle l'adsorption de l'eau va être étudiée.

2.3 Adsorption de H_2O sur TiO_2 (110)

On considère généralement deux mécanismes pour l'adsorption de l'eau : un mécanisme moléculaire (Figure 2.3.1-a) dans lequel la molécule d'eau se sorbe sur un Ti(5) tout en gardant son entité moléculaire ; un mécanisme dissociatif (Figure 2.3.1-b) dans lequel un des protons est transféré sur un oxygène de la surface proche du site d'adsorption. Dans les deux cas, l'adsorption de l'eau induit la création d'une liaison plus ou moins covalente entre le Ti(5) et l'atome d'oxygène qui devient alors une nouvelle espèce de surface que l'on notera par la suite O_t pour « oxygène terminal ».

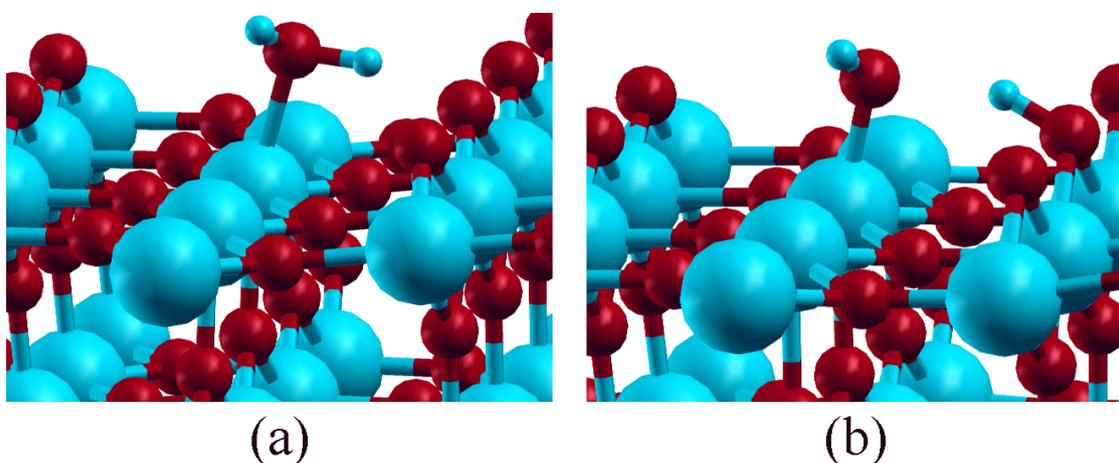


Figure 2.3.1 : Les deux modes d'adsorption de H_2O sur TiO_2 (110) : (a) association moléculaire et (b) dissociative (une seule molécule d'eau est représentée pour la clarté).

Sur le plan expérimental, les expériences de vaporisation d'eau contrôlée [33-35] montrent que pour des taux de recouvrement faibles ($\approx 2\%$), la forme dissociée est favorisée. Mais, lorsque le taux de recouvrement augmente, la part d'eau sous forme dissociée arrive à saturation au profit de l'association moléculaire qui devient alors le phénomène majoritaire. Il a été déduit de ces résultats que l'association dissociative était favorisée à bas taux de recouvrement car elle avait notamment lieu sur les défauts de la surface sèche (lacunes d' O_b essentiellement). Ces éléments sont confirmés par les spectres de thermodésorption en température programmée (TPD) qui montrent 4 pics de désorption successifs attribués à la multicouche, la double-couche, la monocouche et enfin à la recombinaison des hydroxyles formés sur ces défauts. Bien que le mécanisme exact de formation des hydroxyles ne soit pas totalement élucidé, toutes les données expérimentales s'accordent sur le fait que la

dissociation de l'eau se produit mais reste un phénomène minoritaire sur la face (110) de TiO₂ rutile. Par ailleurs, l'énergie d'adsorption de l'eau moléculaire a pu être évaluée à 0,74-0,82 eV / molécule par TPD [36] et à 0,61-1,04 eV par des mesures de faisceaux modulés [37]. Malheureusement, l'énergie associée à l'adsorption sous forme dissociée n'a pu être mesurée. Néanmoins, la présence de bandes IR hydroxyles caractéristiques [38,39] confirme la dissociation de l'eau. La part de la monocouche qui se dissocie a par ailleurs pu être évaluée à 10-25% [37].

D'un point de vue théorique, l'adsorption de l'eau a longtemps été un sujet de controverse. Dans un certain nombre de travaux [23,40-42], la dissociation de l'eau est calculée comme spontanée, même sur une surface sans défaut, et ceci quel que soit le taux de recouvrement. A l'inverse, l'adsorption moléculaire de l'eau est décrite par d'autres auteurs [23,24,43-46] comme se faisant préférentiellement sur ce composé à haut taux de recouvrement, en accord avec les observations expérimentales. A fort taux de recouvrement, les calculs sur clusters favorisent la forme moléculaire [23,45,46] tandis que l'approche périodique donne des résultats plus contradictoires. En comparant l'ensemble de ces études, il apparaît que les résultats obtenus dépendent très fortement des modèles et de la méthodologie utilisés pour traiter le système. Les paramètres qui ont le plus d'influence semble être le taux de recouvrement [23,24,43], l'orientation des liaisons hydrogène [26,44] et le nombre de couches de matière dans le système [23]. Néanmoins, aucune étude systématique faisant varier ces différents paramètres tout en utilisant la même méthodologie n'ayant été effectuée, il est délicat de conclure clairement sur l'influence de chacun d'eux. Enfin, d'un point de vue dynamique, il semblerait que la forme moléculaire soit favorisée à température ambiante (vers 300-320 K) [47,48] tandis qu'à 500 K, la molécule d'eau se dissocie spontanément [49]. Ce dernier résultat suggère que l'agitation thermique serait suffisante pour activer la dissociation de l'eau.

2.3.1 MUSIC : Application à la face (110) de TiO₂ rutile

Dans un premier temps, la méthode MUSIC, détaillée dans le paragraphe 1.1.4, a été appliquée à TiO₂ rutile, et plus particulièrement à la face (110), afin de déterminer le comportement acido-basique des différents types d'oxygène qui y sont présents.

On rappelle que dans le cristal de TiO₂ rutile, chaque oxygène est lié à trois atomes de titane, deux sont à une distance de 1,945 Å (R_1) et le dernier est à 1,979 Å (R_2) (§ 2.1.1). D'après les Equations 1.1.26 et 1.1.27, et en rappelant que $b = 0,37$ Å, on doit alors écrire pour la compensation des charges :

$$\text{Equation 2.3.1} \quad \sum s = -V = 2 \exp\left[\frac{R_0 - R_1}{b}\right] + \exp\left[\frac{R_0 - R_2}{b}\right] = 2$$

La résolution donne $R_0 = 1,806$ Å.

On peut ensuite calculer l'indice de valence du métal s_M avec l'Equation 1.1.26 et comparer aux valeurs que l'on obtient en utilisant le principe de Pauling donné dans l'Equation 1.1.25 (Tableau 2.3.1).

Tableau 2.3.1 : Indices de valence selon Pauling et MUSIC dans le cas de TiO₂ rutile.

| | $R_1 = 1,945$ | $R_2 = 1,979$ |
|-------|---------------|---------------|
| ν | 0,67 | 0,67 |
| s_M | 0,69 | 0,62 |

On remarque que bien que les rayons R_1 et R_2 soient peu différents, les valeurs de s_M calculées diffèrent et encadrent la valeur moyenne calculée par la méthode de Pauling. Cette différenciation va permettre de séparer les sites en fonction de leur réactivité.

Une fois que les valeurs de $\sum s$ sont déterminées, on peut calculer les pK_a dans l'eau à l'aide des Equations 1.1.29 et 1.1.30 pour les différentes espèces présentes sur la face (110) (Tableau 2.3.2). Ces résultats montrent plusieurs choses intéressantes : quel que soit le pH, l'O_t sera toujours au moins une fois protoné contrairement à l'O_s qui ne le sera jamais. Ensuite, la seconde protonation de l'O_t est favorable mais la troisième est impossible dans l'eau. Enfin, la seconde protonation de l'O_b n'a pas lieu. Ces résultats sont d'ailleurs totalement cohérents avec les mécanismes d'adsorption moléculaire (O_t doublement protoné) et dissociatif (O_t et O_b simplement protonés) de l'eau.

Tableau 2.3.2 : Etats de protonation selon MUSIC pour la face (110) de TiO₂ rutile.

| | Σs | pK_a | Résultat |
|---|------------|--------|--|
| Première protonation de l'O _t | 1,02 | 19,40 | Toujours protoné |
| Seconde protonation de l'O _t | 1,62 | 7,52 | Protonation possible |
| Troisième protonation de l'O _t | 2,22 | -4,36 | 3 ^{ième} protonation impossible |
| Première protonation de l'O _s | 2,20 | -3,96 | Pas de protonation possible |
| Première protonation de l'O _b ^a | 1,78 | 4,36 | Protonation possible |
| Seconde protonation de l'O _b ^a | 2,38 | -7,52 | 2 ^{nde} protonation impossible |

^a ici on a $m + n = 2$ car l'orientation des doublets est favorable.

2.3.2 Description des structures

Dans ce qui suit, seule la première couche de solvation, qui est la plus fortement liée, a été considérée. Suite aux divers résultats recensés dans la littérature, l'influence du modèle utilisé pour représenter la surface (nombre de couches) ainsi que la structure elle-même de cette première couche d'eau (réseaux de liaisons hydrogène) ont été soigneusement étudiées. Ainsi, en plus des modes d'adsorption moléculaire et dissociatif, on considèrera pour chacun d'eux trois structures différant par le nombre de liaisons hydrogène. Ces structures ont été notées X_n avec X = M ou D, pour une association moléculaire ou dissociative, respectivement, et n = 0, 1 ou 2, le nombre de liaisons hydrogène associées. Les liaisons hydrogène sont connues pour avoir des effets stabilisateurs relativement importants (≈ 20 kJ/mol ou 0,2 eV) et leur prise en compte est donc indispensable.

Avant de décrire plus en détails ces six structures, quelques notations doivent être définies (Figure 2.3.2). L'atome d'oxygène de la molécule d'eau ajoutée sera noté O_t qu'il soit doublement (H₂O toujours moléculaire) ou simplement protoné (H₂O dissociée). Pour les atomes d'hydrogène, ils seront notés H_w s'ils sont toujours liés à l'O_t et H_b s'ils ont été transférés sur des O_b voisins.

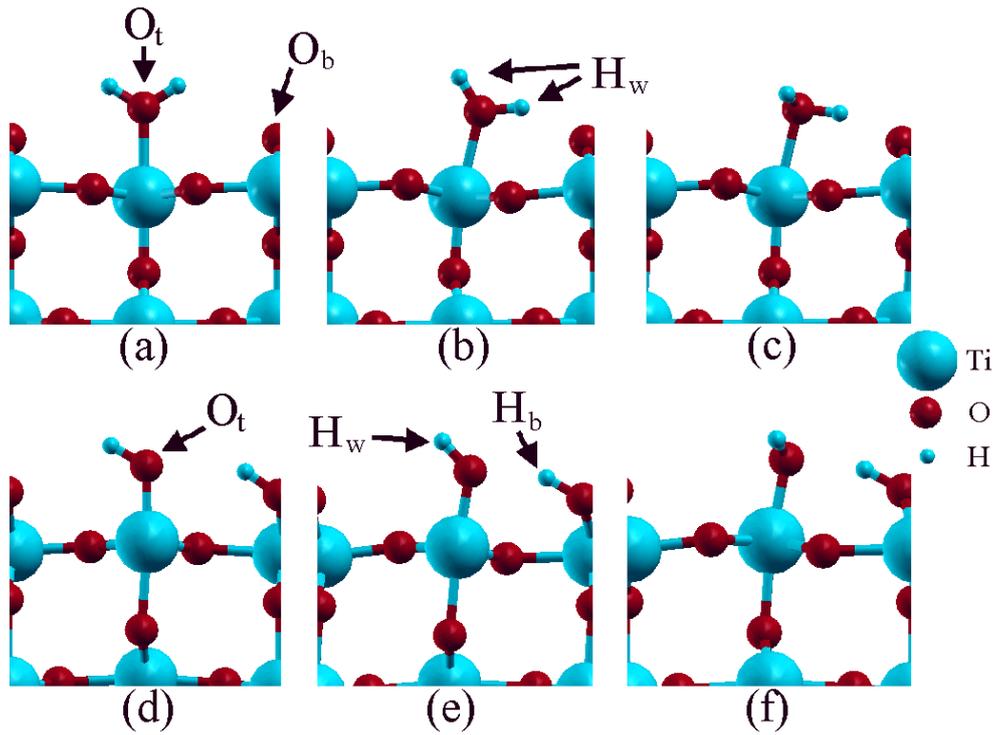


Figure 2.3.2 : Les six modes d'adsorption de l'eau sur TiO₂ (110) : (a) M₀, (b) M₁, (c) M₂, (d) D₀, (e) D₁, et (f) D₂.

Dans la structure M₀ (Figure 2.3.2-a), le plan de la molécule d'eau est perpendiculaire à celui de la surface et la distance entre les H_w et les O_b est grande ($d > 2,60 \text{ \AA}$). En cassant la symétrie, une première liaison hydrogène s'établit avec un O_b voisin, on obtient ainsi la structure M₁ (Figure 2.3.2-b). Une seconde liaison hydrogène peut ensuite être formée en sortant le second atome d'hydrogène de ce plan, c'est la structure M₂ (Figure 2.3.2-c). Les trois configurations avec des molécules d'eau dissociées correspondantes, D₀, D₁ et D₂ (Figure 2.3.2-d, e et f) ont été construites de la même manière. La molécule d'eau n'est introduite que d'un seul côté du feuillet.

Pour toutes ces structures, les énergies d'adsorption seront calculées à l'aide de l'Equation 2.3.2.

$$\text{Equation 2.3.2} \quad E_{\text{adsorption}}^{H_2O} = E_{\text{surface}}^{\text{sèche}} + E_{H_2O}^{\text{isolée}} - E_{\text{surface}}^{\text{hydratée}}$$

avec $E_{surface}^{sèche}$ l'énergie totale de la surface sans molécule d'eau, $E_{H_2O}^{isolée}$ l'énergie de référence pour une molécule d'eau isolée et $E_{surface}^{hydratée}$ l'énergie totale du système surface avec eau sorbée. En suivant cette définition, une énergie positive sera favorable.

De même que pour l'étude des surfaces sèches, une étude en fonction du nombre de couches et des contraintes internes a été effectuée. Ces paramètres ayant une grande influence sur les énergies de surface (§ 2.2.1.3 et 2.2.4) on peut raisonnablement s'attendre à un impact sur les énergies d'adsorption de l'eau. Ces études sont menées de manière à optimiser un modèle de surface hydratée pour étudier l'adsorption de l'uranyle.

Tous les calculs ont été effectués en GGA sur des surfaces (1×1) conduisant à un taux de couverture de $\theta = 1$. Le maillage en points k utilisé est 3×1×5 comme pour les surfaces sèches (Tableau 2.2.1). En ce qui concerne la description des atomes d'oxygène des molécules d'eau, il a été décidé d'utiliser O_{soft} . Dès lors que les atomes d'oxygène O_t saturent les Ti(5) de la surface, se positionnant ainsi dans la continuité de la maille cristalline, il a semblé logique de les décrire avec le même pseudopotentiel que les autres atomes d'oxygène, ceci afin de garder une homogénéité autour des atomes de titane. Par ailleurs, l'optimisation d'une molécule d'eau isolée avec les pseudopotentiels O_{soft} et O_{hard} donnent des résultats similaires et très proches des données expérimentales. Le pseudopotentiel O_{soft} est donc encore ici tout à fait transférable.

2.3.3 Influence du nombre de couches

Dans un premier temps, les six structures présentées ci-dessus (Figure 2.3.2) ont été relaxées sur des feuillets contenant de 2L à 7L et non contraints. Les énergies d'adsorption calculées selon l'Equation 2.3.2. Toutes les configurations M ont pu être caractérisées contrairement aux trois configurations D sur 2L et à la structure D_2 sur 4L.

A première vue (Figure 2.3.3), on remarque que le nombre de liaisons hydrogène a bien l'effet stabilisateur escompté car, pour un mode d'adsorption donné, plus ce nombre est important plus l'énergie d'adsorption est grande. Les effets sont différents selon les structures

et le nombre de couches : stabilisation de 0,1-0,2 eV de M_0 à M_1 et 0,05-0,15 eV entre D_0 et D_1 ; stabilisation plus importante de 0,30 et 0,25 eV environ entre M_1 / M_2 , d'une part, et D_1 / D_2 , d'autre part.

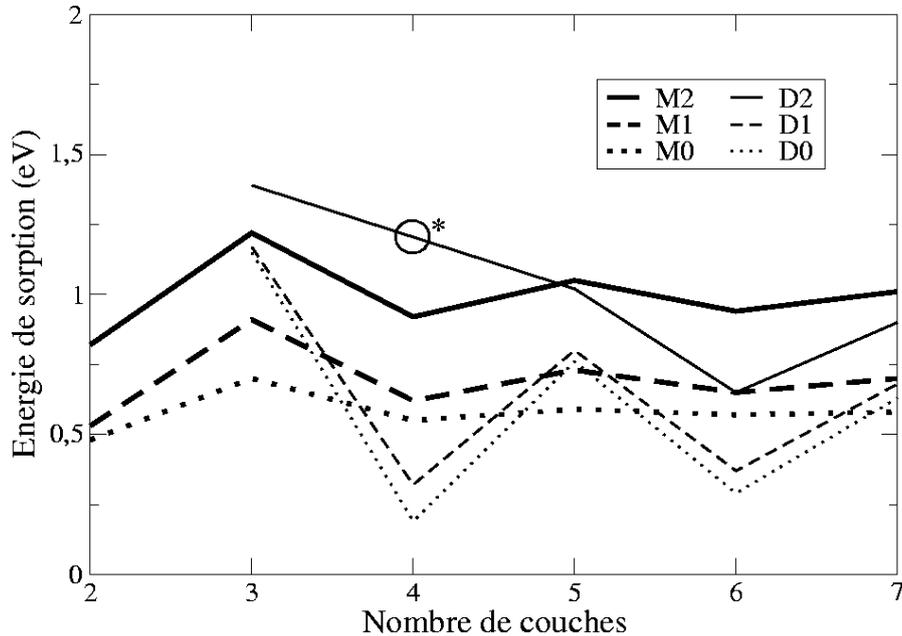


Figure 2.3.3 : Energie d'adsorption de l'eau (en eV) pour les configurations M_0 , M_1 , M_2 , D_0 , D_1 et D_2 pour des systèmes non contraints de 2L à 7L. * structure D_2 instable sur 4L.

Pour les quatre configurations dissociées qui n'ont pu être caractérisées (D_0 , D_1 et D_2 sur 2L et D_2 sur 4L), le système a spontanément évolué vers une structure moléculaire. On constate également que pour 4L, les deux structures dissociées qui ont pu être caractérisées (D_0 et D_1) sont moins stables que les formes moléculaires correspondantes. Ceci est totalement l'inverse de ce qui est observé sur le système à 3L pour lequel les formes dissociées sont systématiquement plus stables que leurs équivalents moléculaires. On retrouve ainsi une dépendance à la parité du nombre de couches comme déjà observée pour les énergies de surface (§ 2.2.1.3). Si l'on regarde ensuite les résultats pour des systèmes plus épais, toutes les structures ont pu être caractérisées pour 5L, 6L et 7L avec toujours une dépendance à la parité de nL . Pour les structures avec 0 et 1 liaison hydrogène sur 5L et 7L, les structures dissociées sont presque toujours plus stables que les moléculaires. Tandis que pour 6L, ce sont les formes moléculaires (M_0 et M_1) qui sont les plus favorables. Par contre, la structure M_2 est toujours plus stable que la structure D_2 pour les systèmes allant de quatre à sept couches de matière.

L'effet de la parité du nombre de couches est également visible lorsque l'on compare les énergies pour une configuration donnée. Les énergies calculées sur des systèmes avec un nL impair sont toujours supérieures à celles obtenues avec des nL pairs. Ces différences sont liées aux phénomènes de « sous » et de « sur » relaxation évoqués pour expliquer les différences entre les énergies de surface (§ 2.2.1.3). Lors de la formation de la surface sèche, une des six liaisons Ti–O est supprimée et le Ti(5) est donc sous-coordiné. Néanmoins, l'effet de sur-relaxation qui s'opère pour les systèmes à nL pair conduit à des Ti(5) « moins insatisfaits » que ceux présents sur les systèmes à nL impair qui subissent eux, par contre, une sous-relaxation et sont donc plus réactifs. Pour une configuration donnée, les différences d'énergie calculées, en fonction de nL, sont donc liées à la relaxation de la surface : plus la relaxation est faible, plus les Ti(5) sont réactifs et donc plus les énergies d'adsorption sont élevées. Néanmoins, et de même que pour les énergies de surface, cet effet s'estompe au fur et à mesure que nL augmente. Les configurations M semblent cependant se stabiliser plus rapidement que les configurations D (Figure 2.3.3).

A ce point, on peut cependant conclure que l'eau, sous forme moléculaire ou dissociée, se sorbera préférentiellement en établissant 2 liaisons hydrogène (structures M₂ et D₂). De plus, on remarque que dès 5L, et bien que la forme dissociée soit énergiquement stable, la forme moléculaire est toujours la plus favorable, en accord avec les données expérimentales. Enfin, ces résultats sont cohérents avec les prédictions du modèle MUSIC (Tableau 2.3.2) : le proton labile est plus stable en tant que seconde protonation de l'O_t qu'en tant que première protonation de l'O_b en accord avec les valeurs des pK_a calculés de 7,52 et 4,36 respectivement pour ces deux espèces. Ainsi, l'ordre relatif des protonations permet de remonter à celui des constantes d'acidité.

Après avoir étudié l'évolution des énergies d'adsorption, il est également intéressant de regarder les effets sur les géométries de ces structures. Dans les configurations moléculaires M₀ et M₁, l'angle de la molécule d'eau se situe entre 111 et 116° tandis que pour la configuration M₂ il se localise entre 105 et 107°, ce qui est très proche de la valeur observée dans l'eau libre (104,5°). Ceci montre que l'état d'hybridation de l'atome d'oxygène n'est pas le même entre ces structures : plutôt sp^2 dans M₀ et M₁ et sp^3 dans M₂. Dans les formes dissociées, les distances Ti(5)–O_t se situent entre 1,90 et 1,99 Å de 2L à 4L et convergent rapidement vers $1,95 \pm 0,02$ Å pour des épaisseurs supérieures. Une évolution

similaire est observée pour les configurations moléculaires avec des distances $Ti(5)-O_t$ entre 2L et 4L de 2,16 à 2,34 Å qui se stabilisent ensuite à $2,25 \pm 0,02$ Å. La différence de longueur de liaison entre les structures M et D est directement liée à la coordinence des atomes d'oxygène : trois liaisons dans les structures M mais seulement deux dans les structures D, la liaison $Ti(5)-O_t$ est plus forte, et donc plus courte, dans le cas dissocié.

2.3.4 Effet des contraintes internes

De même qu'observé sur les énergies de surface (§ 2.2.4), l'ajout de contraintes internes dans le modèle devrait stabiliser les énergies d'adsorption et limiter la dépendance au nombre de couches. Ainsi, les deux structures les plus probables, M_2 et D_2 , ont été étudiées sur des systèmes contraints de 3L à 10L. Les énergies d'adsorption associées sont reportées dans la Figure 2.3.4.

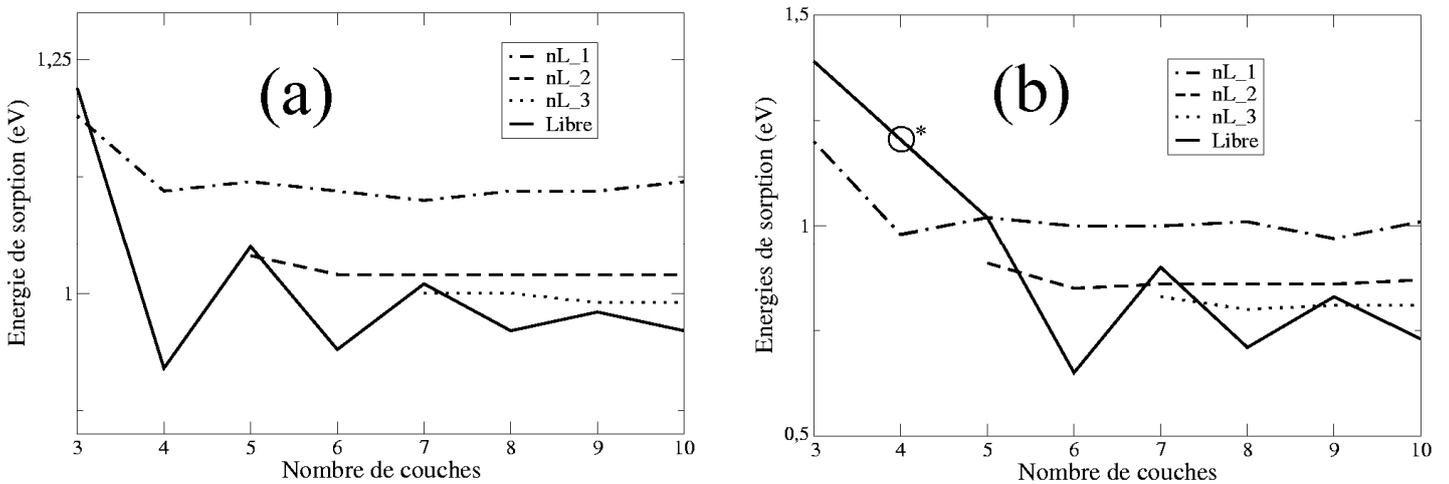


Figure 2.3.4 : Énergie d'adsorption (en eV) pour des feuillets de 3L à 10L avec contraintes internes pour les structures (a) M_2 et (b) D_2 . * structure D_2 instable sur 4L.

Comme il a été précédemment observé sur des systèmes totalement relaxés, les énergies d'adsorption oscillent avec le nombre de couches. Néanmoins, l'amplitude de ces oscillations diminue au fur et à mesure que nL augmente. Cependant, même dans le cas de la structure M_2 qui semble converger plus vite que la structure D_2 , la différence d'énergie entre 9L et 10L (0,08 eV) reste trop importante pour pouvoir considérer que le système est stable.

L'introduction des contraintes internes est alors totalement justifiée car elles devraient permettre une convergence plus rapide.

En examinant plus précisément ces effets sur la structure M₂ (Figure 2.3.4), on remarque qu'avec l'introduction de la contrainte la plus forte (systèmes nL_1), l'effet est très important. On observe ainsi une très forte diminution de l'oscillation mais une surestimation des énergies d'environ 0,15 eV par rapport aux systèmes totalement libres. Pour les systèmes avec une contrainte moindre, nL_2 et nL_3, les énergies d'adsorption sont quasiment linéaires avec nL et surestiment de 0,05 eV au maximum la valeur convergée sur le système non contraint. D'un point de vue géométrique, pour une contrainte donnée, les longueurs de liaison Ti(5)–O_t ne diffèrent que de 0,02 Å ce qui est deux fois moindre que pour des systèmes sans contrainte de 5L et plus (§ 2.3.3). Enfin, l'évolution des énergies (Figure 2.3.4-b) et des longueurs de liaisons avec la contrainte pour la structure D₂ sont tout à fait comparables à ce qui vient d'être énoncé pour M₂.

L'introduction des contraintes a permis de minimiser l'influence du nombre de couches sur les énergies d'adsorption ainsi que sur les longueurs de liaisons optimisées. En accord avec les données expérimentales, la structure moléculaire est caractérisée comme étant la plus favorable énergétiquement à un taux de recouvrement de $\theta = 1$. Néanmoins, la configuration dissociée est également possible ce qui reste compatible avec les bandes hydroxyles caractérisées par IR sur ce système [38,39]. Ainsi, le système 5L_2 qui avait été suggéré comme un bon modèle de surface après l'étude des surfaces sèches (§ 2.2.4) semble également ici être un bon candidat pour le modèle de surface hydratée. L'énergie d'adsorption calculée pour le mode M₂ de 1,04 eV reste en accord avec les mesures de faisceaux modulés (0,61-1,04 eV / molécule [37]) et les valeurs théoriques calculées par Lindan *et al.* (0,99 eV [43]) ou Bates *et al.* (1,13 eV [44]) sur des systèmes équivalents. De plus, l'énergie d'adsorption en mode D₂ n'est que 0,13 eV moins stable, ce qui n'exclut pas que la monocouche d'eau puisse être partiellement dissociée, notamment grâce à une forte stabilisation par liaisons hydrogène. Ces résultats, qui ont tous été obtenus sur des systèmes périodiques, sont également en accord avec les travaux sur clusters de Stefanovich *et al.* [45,46]. Dans ces simulations, la forme moléculaire est également toujours favorisée par rapport à la forme dissociée, mais avec un écart énergétique bien plus important de l'ordre de 0,5-1,0 eV.

2.3.5 Dissociation partielle de la monocouche

Tous les calculs précédents ont été effectués sur des surfaces (1×1) ce qui permet uniquement d'étudier les configurations M₂ et D₂ pour des taux de couverture de $\theta = 1$. Or, les données expérimentales suggèrent une dissociation partielle de la monocouche avec des proportions allant de 10 à 25% de molécules dissociées. De ce fait, pour étudier les effets d'une dissociation progressive de cette première couche de solvation en fonction de l'énergie totale du système, une supercellule (2×3), de dimension $2a\sqrt{2} \times 3c$, basée sur le modèle de surface 5L_2, a été construite. Tous les calculs ont été effectués au point Γ et la supercellule avec six molécules d'eau en configuration M₂ a été prise comme référence énergétique. Ces molécules ont ensuite été progressivement dissociées et, dans les cas où plusieurs arrangements étaient possibles, seule la plus favorable, pour un rapport M₂ / D₂ donné, a été considérée. L'énergie moyenne de déstabilisation due à la dissociation partielle a été calculée à partir de l'Equation 2.3.3.

$$\text{Equation 2.3.3} \quad E_{\text{déstabilisation}}^{\text{moyenne}} = \frac{E_{\text{réf}} - E_{\text{supercellule}}}{N_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{dissociée}}}$$

avec $E_{\text{déstabilisation}}^{\text{moyenne}}$ l'énergie de déstabilisation par molécule d'eau dissociée, $E_{\text{réf}}$ l'énergie totale de la supercellule de référence, $E_{\text{supercellule}}$ l'énergie totale de la supercellule considérée et $N_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{dissociée}}$ le nombre de molécule(s) d'eau dissociée(s). La déstabilisation due à chaque molécule d'eau dissociée peut également être calculée à l'aide de l'Equation 2.3.4.

$$\text{Equation 2.3.4} \quad E_{\text{déstabilisation}}^n = E_{\text{supercellule}}^{n-1} - E_{\text{supercellule}}^n$$

où $E_{\text{déstabilisation}}^n$ est l'énergie de déstabilisation due à la $n^{\text{ième}}$ dissociation, $E_{\text{supercellule}}^{n-1}$ est l'énergie totale de la supercellule avec $n-1$ molécules d'eau dissociées et $E_{\text{supercellule}}^n$ est l'énergie totale de la supercellule avec n molécules d'eau dissociées. Les énergies calculées à l'aide de ces deux équations (Tableau 2.3.3) seront toujours négatives, donc défavorables, car la configuration M₂ est plus stable que la configuration D₂ à ce taux de recouvrement.

Tableau 2.3.3 : Energies de déstabilisation (en eV) en fonction du taux de dissociation.

| | | | | | | | |
|---------------------------------|-------|-------|--------------|-------|-------|-------|-------|
| M ₂ / D ₂ | 6 / 0 | 5 / 1 | 4 / 2 | 3 / 3 | 2 / 4 | 1 / 5 | 0 / 6 |
| % dissoc. | 0 | 17 | 33 | 50 | 66 | 83 | 100 |
| $E_{déstabilisation}^{moyenne}$ | 0,00 | -0,03 | -0,02 | -0,06 | -0,08 | -0,11 | -0,13 |
| $E_{déstabilisation}^n$ | 0,00 | -0,03 | -0,01 | -0,14 | -0,13 | -0,23 | -0,25 |

Parmi les différents taux de dissociation de la première couche de solvation, la plus petite énergie moyenne est obtenue dans le cas 4 / 2 (Figure 2.3.5). Sur cette surface, deux molécules d'eau dissociées sont stabilisées grâce aux liaisons hydrogène avec les quatre autres toujours moléculaires.

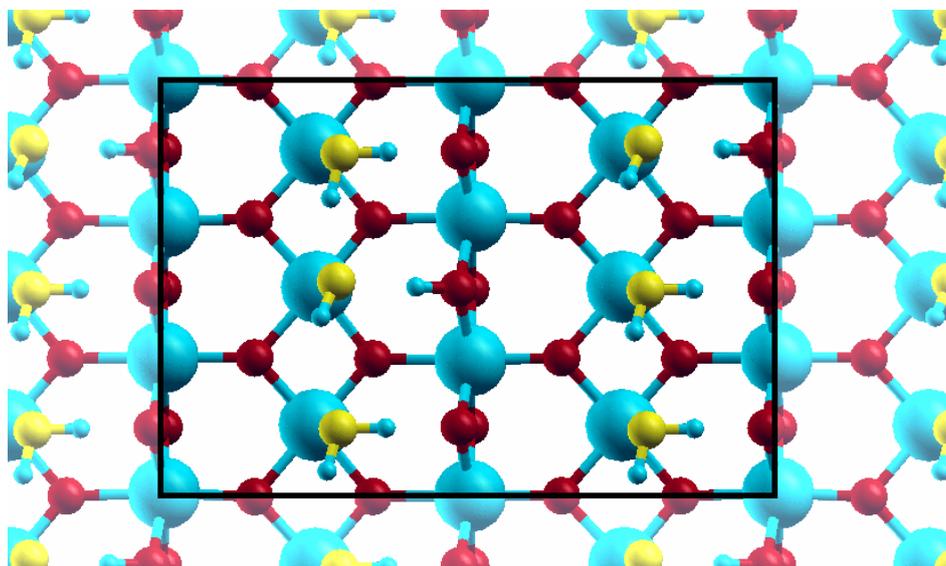


Figure 2.3.5 : Vue de dessus de la supercellule (2×3) dans le cas 4 / 2. Les atomes d'oxygène des molécules d'eau sont représentés en jaune pour la clarté.

L'énergie totale de déstabilisation n'est que de 0,04 eV par rapport à la référence, ce qui revient à seulement 0,02 eV par molécule d'eau. La dissociation de la seconde molécule d'eau, en passant de 5 / 1 à 4 / 2, ne déstabilise le système que de 0,01 eV, à comparer à la différence entre les configurations M₂ et D₂ de 0,13 eV (§ 2.3.4). Par ailleurs, l'énergie moyenne obtenue dans le cas 0 / 6 (0,13 eV) est identique à celle obtenue sur la surface (1×1).

Ces résultats montrent que, bien que la configuration M₂ soit énergiquement plus favorable que la configuration D₂, une dissociation partielle de la première couche de

solvatation est tout à fait envisageable, notamment grâce à une forte stabilisation par liaisons hydrogène. Ainsi, une surface avec un taux de dissociation allant jusqu'à 33% semble tout à fait envisageable d'un point de vue énergétique. Ceci est par ailleurs en accord avec l'estimation expérimentale de 10 à 25 % [37]. Malgré cette forte stabilisation grâce aux liaisons hydrogène, la stabilité relative entre les structure D₂ et M₂ n'est pas renversée, l'ordre des pK_a n'est donc pas modifié.

Cette stabilisation des molécules d'eau dissociées par les non dissociées a également été observée par Harris *et al.* [50] sur des systèmes (1×2) correspondants à une répartition 50 % / 50 %. Par contre, dans les travaux de Lindan *et al.* [43], cette configuration mixte est caractérisée comme la plus favorable. Enfin, l'étude des surfaces de TiO₂ anatase à différents taux de recouvrement d'eau effectuée par Arrouvel *et al.* [51], a également démontré la possibilité de stabiliser simultanément les formes moléculaire et dissociée. Ceci confirme à nouveau la très grande importance des réseaux de liaisons hydrogène.

2.3.6 Effet du taux de recouvrement

Les observations expérimentales suggèrent, qu'à bas taux de recouvrement, l'eau se dissocierait spontanément [33-35]. Jusqu'à présent, seul un taux de recouvrement de $\theta = 1$ (monocouche) a été envisagé. Il a été démontré précédemment le rôle important joué par les liaisons hydrogène dans la stabilisation des diverses structures mais il est difficile de prévoir l'évolution du système une fois ces liaisons perdues. De ce fait, une étude à plus bas taux de recouvrement a également été effectuée afin d'en étudier l'influence sur la stabilité relative entre les formes moléculaire et dissociée.

Ces calculs ont été réalisés sur les deux structures les plus stables (M₂ et D₂) pour des taux de recouvrement $\theta = 1/2, 1/3, 1/4, 1/6, 1/8, 1/10$ et $1/12$. Dans tous les cas, la supercellule a été construite de manière à ce que la molécule d'eau sorbée soit le plus loin possible de ses images. A titre d'exemple, pour le taux de recouvrement $\theta = 1/4$, il y a deux possibilités pour construire la surface : (1×4) ou (2×2). Dans le premier cas, la distance

minimale est de $a\sqrt{2}$ ($\approx 6,5$ Å), contre seulement $2c$ ($\approx 5,9$ Å) dans le second. C'est donc la surface (1×4) qui a été utilisée.

La stabilité relative entre les structures M₂ et D₂ (Tableau 2.3.4) est calculée par comparaison directe des énergies totales à partir de l'Equation 2.3.5.

$$\text{Equation 2.3.5} \quad \Delta E = E_{D_2} - E_{M_2}$$

avec E_{D_2} et E_{M_2} les énergies totales des supercellules avec la molécule d'eau en structure D₂ et M₂, respectivement. Avec cette définition, si $\Delta E > 0$ la structure M₂ est plus stable que la structure D₂ et réciproquement.

Tableau 2.3.4 : Effet du taux de recouvrement sur la stabilité relative entre les structures M₂ et D₂ (en eV).

| θ | 1 | 1/2 | 1/3 | 1/4 | 1/6 | 1/8 | 1/10 | 1/12 |
|-----------------|------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|
| ΔE (eV) | 0,13 | 0,07 | 0,08 | 0,03 | -0,01 | -0,10 | -0,14 | -0,12 |

On remarque qu'une inversion de stabilité se produit entre $\theta = 1/4$ et $\theta = 1/6$. De $\theta = 1$ à $\theta = 1/3$, la forme moléculaire est favorisée d'environ 0,1 eV par rapport à la forme dissociée. Par contre, à partir de $\theta = 1/8$, cet écart est renversé en faveur de la forme dissociée. Il y a deux plateaux correspondants à $\pm 0,1$ eV et une zone de transition, comprise entre $\theta = 1/3$ et $\theta = 1/8$, dans laquelle l'inversion s'opère. On voit donc qu'à haut taux de recouvrement ($\theta \geq 1/3$), la forme moléculaire est favorisée de 0,1 eV environ, tandis qu'à plus bas taux de recouvrement ($\theta \leq 1/8$) c'est la forme dissociée qui est la plus stable de 0,1 eV. Les liaisons hydrogènes ne semblent pas être à l'origine de cette inversion car la liaison hydrogène avec l'O_t voisin est perdue dès $\theta = 1/2$, et ceci pour les deux configurations. Ces résultats en accord avec les données expérimentales confirment à nouveau l'efficacité du modèle de surface 5L₂.

Cette inversion de stabilité avait précédemment été observée par Bandura *et al.* [24] sur des systèmes périodiques à 3L en GGA(PW91), mais dès un recouvrement de $\theta = 1/2$. Ces résultats sont également cohérents avec les calculs sur clusters de Bredow *et al.* [52] effectués

avec des taux de recouvrements de 1/3, 1/9 et 1/15 dans lesquels la forme dissociée est systématiquement caractérisée comme la plus stable. Il manque malheureusement le recouvrement de $\theta = 1$ pour voir si la forme moléculaire était initialement favorisée.

Dans cette dernière étape de l'optimisation du modèle de TiO₂, l'interaction avec l'eau a été étudiée. L'analyse des résultats révèle une forte structuration de la première couche de solvation articulée par un important réseau de liaisons hydrogène fortement stabilisateur. De même que lors de l'étude des surfaces sèches (§ 2.2), le nombre de couches influe d'une manière non négligeable sur les énergies d'adsorption de l'eau ainsi que sur la stabilité relative entre les différentes conformations moléculaires et dissociées. Le modèle de surface (110) optimisé (5L_2) donne des résultats cohérents entre eux et surtout en bon accord avec les données expérimentales.

Conclusion

Dans ce deuxième chapitre, le modèle de surface (110) hydraté de TiO₂ rutile, qui servira par la suite à l'étude de l'adsorption de l'uranyle, a été optimisé. Dans un premier temps, l'étude des cristaux de rutile et d'anatase a été effectuée et a permis de déterminer les paramètres de calcul, en termes de maillage en points k et d'énergie de coupure, nécessaires pour obtenir des résultats convergés. Ainsi, les paramètres de ces structures cristallines (§ 2.1.1 et 2.1.2) ont pu être optimisés avec une bonne concordance aux données expérimentales. D'autres paramètres physiques intrinsèques tels la stabilité relative entre ces phases (§ 2.1.3) ou le module de rigidité volumique (§ 2.1.4) ont également été calculés et démontrent la capacité des méthodes de la fonctionnelle de la densité à décrire ces systèmes.

L'étude s'est focalisée par la suite sur les trois plans cristallographiques les plus stables de la phase rutile de TiO₂, (110), (100) et (101), ainsi que sur la face (001) qui peut être stabilisée expérimentalement. Il a été démontré l'influence de l'épaisseur du modèle choisi sur l'énergie de la surface considérée (§ 2.2.1.3 et 2.2.2). Après avoir identifié la cause de cette dépendance (§ 2.2.1.3), une solution, consistant à introduire des contraintes internes, visant à recréer la dureté du cristal, a été envisagée puis validée pour finalement permettre d'optimiser des modèles de surface stables (§ 2.2.4). Ces contraintes ont permis de stabiliser les énergies de surface et les relaxations atomiques pour des épaisseurs inférieures à celles nécessaires pour un système totalement relaxé.

Enfin, l'adsorption de l'eau sur la face (110) de TiO₂ rutile a été explorée. De même que pour les énergies de surface, l'épaisseur du modèle de surface choisi se répercute sur l'énergie d'adsorption de l'eau, allant même jusqu'à modifier la stabilité relative entre les différentes conformations (§ 2.3.3). Néanmoins, les surfaces non hydratées ayant pu être stabilisées par l'introduction de contraintes internes mimant la dureté du cristal, la même méthode a été appliquée avec succès pour l'adsorption de l'eau. Ainsi, un modèle de surface (110) hydratée de TiO₂ rutile a pu être optimisé. La validité de ce modèle de surface a ensuite été vérifiée *via* la dissociation partielle de la monocouche (§ 2.3.5) et l'effet du taux de recouvrement (§ 2.3.6). Les résultats ainsi obtenus sont en bon accord avec les observations expérimentales et cohérents avec de précédentes études théoriques. Ceci a finalement pu

confirmer que ce modèle de surface hydratée 5L_2 est performant et qu'il pourra donc être utilisé pour étudier l'adsorption de l'ion uranyle.

Au début de ce chapitre, trois pseudopotentiels pour décrire les atomes de titane et deux pour les atomes d'oxygènes ont été proposés. Les études systématiques sur le cristal et les surfaces qui ont été menées ont permis d'aboutir à la sélection d'un jeu de pseudopotentiels PAW4 + O_{soft}. Enfin, le système étant composé d'une interface complexe, les variations de la densité électronique sont importantes, la GGA a donc été jugée plus apte à décrire correctement ce système. De plus, la GGA est connue pour donner des énergies plus fiables que la LDA, ce formalisme a par conséquent été choisi pour la suite de l'étude.

Bibliographie

- [1] J. Muscat, V. Swamy, N. M. Harrison, *Phys. Rev. B* 65 (2002) 224112.
- [2] P. Jones, J. A. Hockey, *Trans. Faraday Soc.* (1971) 2669-2678.
- [3] P. Jones, J. A. Hockey, *Trans. Faraday Soc.* (1971) 2679-2685.
- [4] U. Diebold, *Surf. Sci. Rep.* 48 (2003) 53-229.
- [5] The International Union of Crystallography, The Kinoch Press (1969), Birmingham, England.
- [6] R. Wyckoff, *Crystal Structures* 2nd ed., Intersciences (1964), New York, Vol. 1.
- [7] V. Eliet, Thèse de l'Université de Paris 11, 1996.
- [8] L. Kavan, M. Gratzel, S. E. Gilbert, C. Klemenz, H. J. Scheel, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 6716-6723.
- [9] J. P. Perdew, R. G. Parr, M. Levy, *Phys. Rev. Lett.* 23 (1982) 1691-1694.
- [10] J. P. Perdew, M. Levy, *Phys. Rev. Lett.* 51 (1983) 1884-1887.
- [11] L. J. Sham, M. Schlüter, *Phys. Rev. Lett.* 51 (1983) 1888-1891.
- [12] L. J. Sham, M. Schlüter, *Phys. Rev. B* 32 (1985) 3883-3889.
- [13] S. P. Bates, M. J. Gillan, *Surf. Sci.* 385 (1997) 386-394.
- [14] P. J. D. Lindan, N. M. Harrison, *Surf. Sci.* 479 (2001) L375-L381.
- [15] M. Lazzeri, A. Vittadini, A. Selloni, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 155409.
- [16] A. Fahmi, C. Minot, B. Silvi, M. Causà, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 11717-11724.
- [17] G. Charlton, P. B. Howes, C. L. Nicklin, P. Steadman, J. S. G. Taylor, C. A. Muryn, S. P. Harte, J. Mercer, R. McGrath, D. Norman, T. S. Turner, G. Thornton, *Phys. Rev. Lett.* 78 (1997) 495-198.
- [18] R. Lindsay, A. Wander, B. Montanari, G. Thornton, N. M. Harrison, *Phys. Rev. Lett.* 94 (2005) 246102.
- [19] U. Diebold, J. Lehman, T. Mahmoud, M. Kuhn, G. Leonardelli, W. Hebenstreit, M. Schmid, P. Varga, *Surf. Sci.* 411 (1998) 137-153.
- [20] S. P. Bates, M. J. Gillan, *Surf. Sci.* 385 (1997) 386-394.
- [21] M. Ramamoorthy, D. Vanderbilt, R. D. King-Smith, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 16721-16727.
- [22] T. Albaret, Thèse de l'Université de Paris 11, 2000.
- [23] A. V. Bandura, D. G. Sykes, V. Shapovalov, T. N. Truong, J. D. Kubicki, R. A. Evarestov, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 7844-7853.
- [24] A. V. Bandura, J. D. Kubicki, *J. Phys. Chem. B* 107 (2004) 11072-11081.
- [25] P. J. D. Lindan, N. M. Harrison, M. J. Gillan, J. A. White, *Phys. Rev. B* 55 (1997) 15919-15927.
- [26] J. Goniakowski, M. J. Gillan, *Surf. Sci.* 350 (1996) 145-158.
- [27] C. Noguera, *Physics and Chemistry at Oxide Surfaces*, Cambridge University Press (1996), p. 59.
- [28] R. Tero, K.-I. Fukui, Y. Iwasawa, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 3207-3214.
- [29] S. Munnix, M. Schmeits, *Phys. Rev. B* 30 (1984) 2202-2211.
- [30] W. C. Mackrodt, E.-A. Simon, N. M. Harrison, *Surf. Sci.* 384 (1997) 192-200.
- [31] J. Muscat, N. M. Harrison, *Surf. Sci.* 446 (2000) 119-127.
- [32] J. Muscat, N. M. Harrison, G. Thornton, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 2320-2326.
- [33] M. A. Henderson, *Langmuir* 12 (1996) 5093-5098.
- [34] M. A. Henderson, *Surf. Sci.* 355 (1996) 151-166.
- [35] M. A. Henderson, *Surf. Sci. Rep.* 46 (2002) 1-308.
- [36] M. B. Hugen Schmidt, L. Gamble, C. T. Campbell, *Surf. Sci.* 302 (1994) 329-340.

- [37] D. Brinkley, M. Dietrich, T. Engel, P. Farrall, G. Gantner, A. Schafer, A. Szuchmacher, *Surf. Sci.* 395 (1998) 292-306.
- [38] T. Bezrodna, G. Puchkovska, V. Shymanovska, J. Baran, H. Ratajczak, *J. Mol. Struct.* 700 (2004) 175-181.
- [39] M. Primet, P. Pichat, M.-V. Mathieu, *J. Phys. Chem.* 75 (1971) 1216-1220.
- [40] M. Menetrey, A. Markovits, C. Minot, *Surf. Sci.* 524 (2003) 49-62.
- [41] J. Ahdjoudj, A. Markovits, C. Minot, *Catal. Today* 50 (1999) 541-555.
- [42] M. Catalayud, A. Markovits, M. Menetrey, B. Mguig, C. Minot, *Catal. Today* 85 (2003) 125-143.
- [43] P. J. D. Lindan, N. M. Harrison, M. J. Gillan, *Phys. Rev. Lett.* 80 (1998) 762-765.
- [44] S. P. Bates, G. Kresse, M. J. Gillan, *Surf. Sci.* 409 (1998) 336-349.
- [45] V. Shapovalov, E. V. Stefanovich, T. N. Truong, *Surf. Sci.* 498 (2002) L103-L108.
- [46] E. V. Stefanovich, T. N. Truong, *Chem. Phys. Lett.* 299 (1999) 623-629.
- [47] W. Langel, *Surf. Sci.* 496 (2002) 141-150.
- [48] M. Předota, A. V. Bandura, P. T. Cummings, J. D. Kubicki, D. J. Wesolowski, A. A. Chialvo, M. L. Machesky, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 12049-12060.
- [49] P. J. D. Lindan, N. M. Harrison, J. M. Holender, M. J. Gillan, *Chem. Phys. Lett.* 261 (1996) 246-252.
- [50] L. A. Harris, A. A. Quong, *Phys. Rev. Lett.* 93 (2004) 086105.
- [51] C. Arrouvel, M. Digne, M. Breysse, H. Toulhoat, P. Raybaud, *J. Catal.* 222 (2004) 152-166.
- [52] T. Bredow, K. Jug, *Surf. Sci.* 327 (1995) 398-408.

Chapitre 3 : Adsorption de l'uranyle sur TiO₂ (110)

| | | |
|------------|--|------------|
| 3.1 | L'ion uranyle en solution..... | 90 |
| 3.1.1 | Approche périodique..... | 90 |
| 3.1.2 | Approche localisée..... | 94 |
| 3.1.3 | Structure électronique..... | 95 |
| 3.2 | Adsorption de l'uranyle : approche périodique | 96 |
| 3.2.1 | Effet du taux de protonation..... | 96 |
| 3.2.2 | Ion uranyle non linéaire..... | 101 |
| 3.2.3 | Structure électronique..... | 103 |
| 3.3 | Adsorption de l'uranyle : approche localisée..... | 104 |
| 3.3.1 | Petit cluster..... | 104 |
| 3.3.2 | Méthode ONIOM..... | 106 |
| 3.3.2.1 | Optimisation du cluster..... | 106 |
| 3.3.2.2 | Influence de la méthodologie..... | 109 |
| 3.3.2.3 | Optimisation des bases..... | 111 |
| 3.3.2.4 | Adsorption de l'uranyle..... | 113 |

Introduction

L'uranium peut être observé en solution sous quatre degrés d'oxydation (de +III à +VI) en fonction des conditions expérimentales. La forme U(VI) est celle qui est usuellement observée en milieu aqueux oxydant. D'après le diagramme de spéciation de l'uranium (Figure 3.1.1), l'ion uranyle UO₂²⁺ est la forme largement majoritaire jusqu'à $pH \approx 4$.

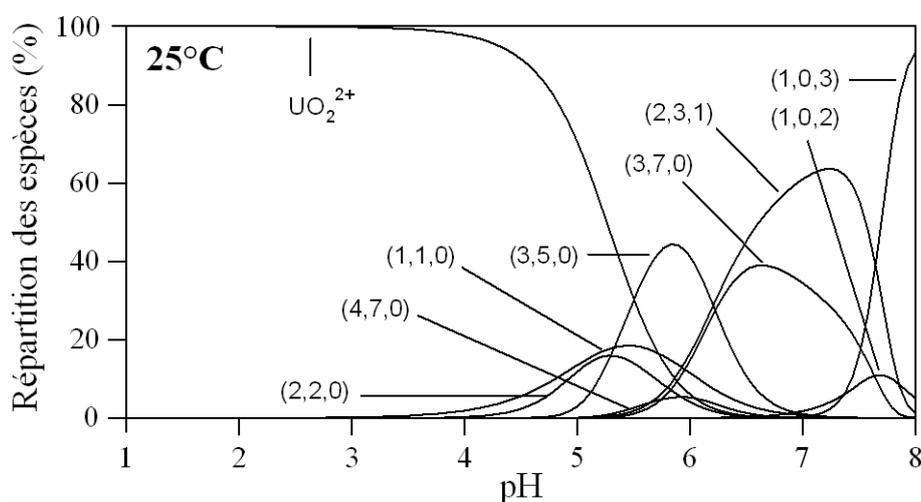


Figure 3.1.1 Diagramme de spéciation de l'uranium [1]. Les espèces notées (a, b, c) sont de formule brute $[(UO_2)_a(OH)_b(CO_3)_c]^{2(a-c)-b}$. $[U] = 6 \cdot 10^{-5}$ mol/L, force ionique 0,5 mol/L (NaClO₄), pression atmosphérique, précipitation exclue.

La chimie de cet ion en solution est de toute première importance pour la compréhension des phénomènes de rétention et de migration des radioéléments ainsi que lors des processus de séparation poussée dans les cadres respectifs du stockage et du retraitement des déchets nucléaires.

L'interaction de l'ion uranyle avec des surfaces minérales a fait l'objet de nombreuses études expérimentales. Un nombre important de substrats ont ainsi été étudiés et l'on retiendra plus particulièrement les études menées dans notre laboratoire sur les poudres et les monocristaux de TiO_2 rutile [1-4]. L'utilisation conjointe d'un grand nombre de techniques de caractérisation, telles EXAFS, DRIFT, SSHG ou TRLFS, a permis de déterminer la nature des complexes de surface formés.

Grâce à la spectroscopie EXAFS [2], la structure géométrique de l'ion uranyle en solution et sorbé sur des monocristaux orientés de TiO_2 (110) a pu être déterminée. Il a ainsi pu être démontré que l'ion uranyle se liait de manière bidentate sur cette surface avec un mécanisme de sphère interne (avec la création de deux liaisons uranium-oxygène de surface) et qu'il n'y avait pas de phénomène d'agrégation. La première couche de solvatation de l'ion est ensuite complétée par trois molécules d'eau.

Ensuite, les courbes d'adsorption effectuées sur des suspensions de poudres [1], ont montré que le taux d'adsorption de l'uranyle augmentait avec le pH . Les mesures de TRLFS [1,4] ont par ailleurs révélé que deux complexes de surface coexistaient et que le pH influait sur leur stabilité relative. Néanmoins, cette technique ne permettait pas de conclure sur le nombre de sites d'adsorption et sur la nature des espèces sorbées. La seule certitude était qu'il s'agissait de complexes d'U(VI) puisque les autres degrés d'oxydation de l'uranium ne fluorescent pas. Cependant, deux autres éléments permettaient de conclure quant à la nature des espèces sorbées : d'après le diagramme de spéciation de l'uranium [1], l'ion uranyle est l'espèce largement majoritaire dans la gamme de pH considérée ici ; la structure vibronique caractéristique de l'ion uranyle a été observée. De plus, les échantillons n'ayant pas été mis à l'abri de l'air, ils ont été oxydés et l'uranium ne peut donc se trouver que sous forme d'U(VI). De ce fait, il a été possible de conclure que les deux complexes observés correspondent à deux modes d'adsorption différents de l'ion uranyle sur la surface (110). Dès lors que plusieurs

types d'oxygène sont présents en surface, il n'est pas étonnant que l'ion uranyle puissent se lier à plusieurs d'entre eux.

Enfin, les mesures de DRIFT [1], de SSHG [1,3] et la modélisation du saut d'adsorption [1] ont finalement permis de déterminer quelles étaient les espèces d'oxygène de surface auxquelles était lié l'ion uranyle dans les deux sites d'adsorption observés. En plus des distances interatomiques fournies par l'EXAFS, la nature des atomes liés a également pu être déterminée.

Après avoir optimisé le modèle de surface hydraté dans le chapitre précédent, cette nouvelle étape constitue la phase de validation avec une confrontation systématique des résultats théoriques aux données expérimentales. Tout ceci permettra de déterminer si les calculs DFT effectués ici sont en mesure de rendre compte, aussi bien sur un plan structural qu'énergétique, des propriétés de ces systèmes complexes.

3.1 L'ion uranyle en solution

Le spectre d'émission IR de l'ion uranyle UO_2^{2+} en solution est connu depuis relativement longtemps [5,6] et l'utilisation plus récente de techniques spectroscopiques poussées (notamment EXAFS) a permis de déterminer sa structure avec une grande précision [2,7-9]. De ces différentes études il ressort que cet ion adopte une géométrie linéaire avec une distance U=O de l'ordre de $1,77 \pm 0,02 \text{ \AA}$. En solution, il s'entoure de cinq molécules d'eau, qui viennent se placer dans son plan équatorial à une distance d'environ $2,42 \pm 0,02 \text{ \AA}$, pour former l'ion uranyle pentahydraté $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ (Figure 3.1.1).

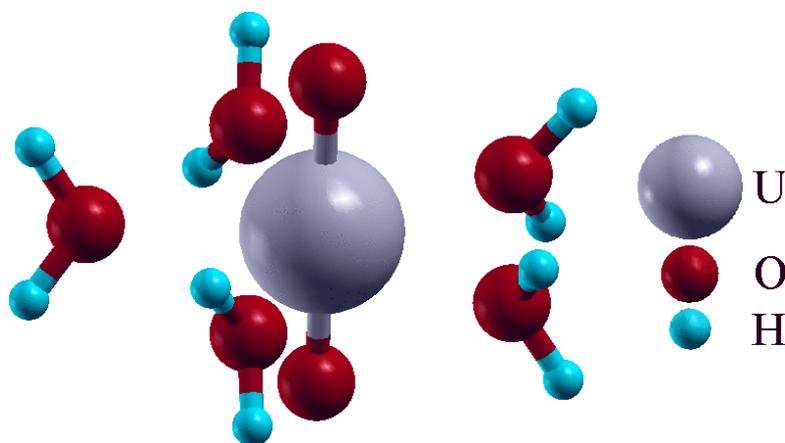


Figure 3.1.1 : Structure de l'ion uranyle pentahydraté $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$.

3.1.1 Approche périodique

Dans un premier temps, des calculs ont été effectués avec les différents pseudopotentiels pour les atomes d'uranium et d'oxygène présentés dans le paragraphe 1.2.1.5, afin de déterminer quelle combinaison décrit le mieux cet ion moléculaire. Dans le bâtonnet d'uranyle UO_2^{2+} , la nature chimique des atomes d'oxygène est très différente de celles rencontrées jusqu'à maintenant, il est donc nécessaire de voir si le pseudopotentiel O_{soft} est transférable à ce cas particulier ou bien si il faut utiliser O_{hard} . Tous ces calculs ont été effectués à partir de la structure expérimentale $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ afin de pouvoir comparer les données géométriques optimisées. Pour l'atome d'uranium, deux pseudopotentiels ont été

comparés. Le premier, noté U_{soft} , est plutôt mou avec un rayon de coupure assez grand et le second, noté U_{hard} , est plus dur avec un rayon de coupure plus faible. Ces deux pseudopotentiels ont été comparés bien que les développeurs du code VASP recommandent plutôt l'utilisation du plus dur des deux, soit U_{hard} . Ces simulations sont effectuées dans une boîte cubique de 10 Å de côté, l'énergie de coupure est de 450 eV et le maillage en points k est $1 \times 1 \times 1$. Les résultats des optimisations complètes de géométrie sont regroupés dans le Tableau 3.1.1.

Tableau 3.1.1 : Effets des pseudopotentiels sur la géométrie d'équilibre de $[UO_2(H_2O)_5]^{2+}$. Distances moyennes en Å et angles en degrés.

| | | Tous O_{soft} | H_2O hard UO_2^{2+} soft | H_2O soft UO_2^{2+} hard | Tous O_{hard} |
|------------|-----------------------|-----------------|---------------------------------|---------------------------------|-----------------|
| U_{soft} | d(U=O) | 1,83 | 1,83 | 1,81 | 1,81 |
| | $\theta(O=U=O)$ | 179,6 | 179,7 | 179,7 | 179,8 |
| | d(U-OH ₂) | 2,46 | 2,46 | 2,46 | 2,46 |
| U_{hard} | d(U=O) | 1,80 | 1,80 | 1,78 | 1,78 |
| | $\theta(O=U=O)$ | 179,7 | 179,7 | 179,7 | 179,8 |
| | d(U-OH ₂) | 2,46 | 2,46 | 2,46 | 2,46 |

Exp. : d(U=O) = $1,77 \pm 0,02$ Å, $\theta(O=U=O)$ = 180° et d(U-OH₂) $2,42 \pm 0,02$ Å.

On constate que quelle que soit la combinaison de pseudopotentiels utilisée pour les atomes d'uranium et d'oxygène il n'y a aucun effet sur l'angle O=U=O et sur la distance U-OH₂. Par contre, pour un pseudopotentiel de l'uranium donné, le passage de O_{soft} à O_{hard} entraîne un raccourcissement de la liaison U=O de 0,02 Å. De même, pour un pseudopotentiel de l'oxygène donné, le passage de U_{soft} à U_{hard} produit un raccourcissement de 0,03 Å. Si l'on compare ces différentes longueurs de liaisons optimisées aux données expérimentales, il apparaît que la combinaison U_{hard} / O_{hard} donne les meilleurs résultats. Néanmoins, l'effet du pseudopotentiel étant nul sur la distance U-OH₂, ces derniers atomes d'oxygène peuvent être décrits avec le pseudopotentiel O_{soft} plutôt que O_{hard} . Les données géométriques ainsi obtenues sont en bon accord avec les valeurs expérimentales ainsi qu'avec les résultats obtenus par d'autres méthodes de calcul (Tableau 3.1.2).

Tableau 3.1.2 : Paramètres géométriques optimisés du modèle de [UO₂(H₂O)₅]²⁺ et comparaison à la littérature (distances en Å).

| Réf | Méthode | d(U=O) | d(U-OH ₂) |
|---------|------------|-------------|-----------------------|
| [2] | Exp. EXAFS | 1,77 ± 0,02 | 2,42 ± 0,02 |
| § 3.1.1 | GGA (PW91) | 1,78 | 2,46 |
| § 3.1.2 | B3LYP | 1,75 | 2,49 |
| [10] | HF | 1,69 | 2,55 |
| [10] | B3LYP | 1,80 | 2,52 |
| [11] | LDA (VWN) | 1,76 | 2,42 |
| [12] | MP2 | 1,77 | 2,46 |

Après avoir optimisé les paramètres de calcul, l'hydratation progressive de l'ion uranyle nu UO₂²⁺ a été effectuée pour vérifier que la modélisation utilisée permet de retrouver la structure expérimentale pentahydratée [UO₂(H₂O)₅]²⁺ comme étant effectivement la plus stable. Ces simulations ont été menées sur des complexes [UO₂(H₂O)_n]²⁺ avec *n* compris entre 0 et 6. Pour *n* allant de 4 à 6, des structures supplémentaires, pour lesquelles une seconde sphère de solvation est introduite, ont été optimisées. Ces structures sont notées *n1+n2* (= *n*) avec *n1* / *n2* le nombre de molécules d'eau en première / seconde sphère d'hydratation, respectivement. Les *n2* molécules d'eau sont introduites de manière à maximiser les interactions de type liaisons hydrogène avec les molécules *n1*. Ces complexes ont tous été construits sans symétrie particulière afin de laisser une totale liberté d'optimisation et ainsi ne pas converger vers des états métastables. Dans chaque cas, l'énergie moyenne de solvation ainsi que l'énergie de stabilisation due à la dernière molécule d'eau introduite ont été calculées en utilisant les Equations 3.1.1 et 3.1.2 respectivement.

$$\text{Equation 3.1.1} \quad E_{\text{solvation}}^{\text{moyenne}} = \frac{E_{\text{uranyle}}^{\text{isolé}} + nE_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{isolée}} - E([\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+})}{n}$$

$$\text{Equation 3.1.2} \quad E_{\text{solvation}}^n = E([\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_{n-1}]^{2+}) + E_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{isolée}} - E([\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+})$$

où, dans l'Equation 3.1.1, $E_{\text{solvation}}^{\text{moyenne}}$ est l'énergie de solvation moyenne par molécule d'eau, $E([\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+})$ est l'énergie totale du complexe [UO₂(H₂O)_n]²⁺, $E_{\text{uranyle}}^{\text{isolé}}$ est l'énergie de

référence de l'ion uranyle UO₂²⁺ isolé et $E_{H_2O}^{isolée}$ est l'énergie de référence d'une molécule d'eau isolée. Ensuite, dans l'Equation 3.1.2, $E_{solvation}^n$ est l'énergie de stabilisation due à la $n^{ième}$ molécule d'eau introduite et $E([UO_2(H_2O)_{n-1}]^{2+})$ est l'énergie totale du complexe $[UO_2(H_2O)_{n-1}]^{2+}$. Les énergies ainsi calculées seront d'autant plus favorables qu'elles seront positives. Pour chaque complexe, les distances U=O et U–OH₂ moyennes ainsi que les énergies correspondantes sont reportées dans le Tableau 3.1.3.

Tableau 3.1.3 : Longueurs des liaisons optimisées (distances moyennes en Å) et énergies de solvation (en eV) des complexes $[UO_2(H_2O)_n]^{2+}$ ($0 \leq n \leq 6$).

| $n / nI+n2$ | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 4+1 | 5 | 4+2 | 5+1 | 6 |
|------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| d(U=O) | 1,73 | 1,74 | 1,76 | 1,77 | 1,78 | 1,78 | 1,78 | 1,78 | 1,79 | 1,79 |
| d(U–OH ₂) ^a | – | 2,27 | 2,33 | 2,37 | 2,39 | 2,41 | 2,46 | 2,42 | 2,46 | 2,58 |
| $E_{solvation}^{moyenne}$ | – | 3,20 | 2,79 | 2,70 | 2,43 | 2,16 | 2,18 | 1,94 | 1,99 | 1,85 |
| $E_{solvation}^n$ | – | 3,20 | 2,38 | 2,52 | 1,61 | 1,08 | 1,20 | 0,86 | 1,03 | 0,18 |

^a En ne considérant que la première couche de solvation.

La longueur de la liaison U=O converge rapidement avec n tandis qu'un effet plus important est observé sur la distance moyenne U–OH₂. La distance U=O s'allonge de 0,05 Å pour n allant de 0 à 5, la distance U–OH₂ moyenne augmente dans le même temps de près de 0,2 Å. Cet éloignement de la première sphère d'hydratation est principalement dû à la répulsion entre les molécules d'eau. Pour les structures avec des molécules d'eau en seconde sphère d'hydratation, l'introduction de celles-ci ne perturbe que très légèrement la première couche. D'un point de vue énergétique, toutes les valeurs diminuent lorsque n augmente. La seule analyse de l'énergie de solvation moyenne $E_{solvation}^{moyenne}$ ne permet pas de conclure clairement quand au nombre de molécules d'eau en première couche, entre les complexes «4+1» et «5», même si l'énergie de stabilisation due à l'introduction de la 5^{ième} molécule semble favoriser la forme pentahydratée. Ceci est confirmé à l'analyse de l'énergie de stabilisation $E_{solvation}^n$ due à la 6^{ième} molécule d'eau qui désigne le complexe «5+1» (1,03 eV) comme étant effectivement bien plus favorable que les deux structures «4+2» et «6» (0,86 et 0,18 eV respectivement). Comme observé expérimentalement et dans d'autres travaux

théoriques [12,13], la structure pentahydratée [UO₂(H₂O)₅]²⁺ a été caractérisée par cette approche DFT périodique comme étant la structure la plus stable.

3.1.2 Approche localisée

Des simulations utilisant l'approche localisée ont également été effectuées sur UO₂²⁺ et [UO₂(H₂O)₅]²⁺ (Tableau 3.1.4). Ces calculs permettent d'évaluer les transferts de charges ainsi que de comparer les résultats obtenus par l'approche périodique. Ces calculs ont été effectués en DFT avec la fonctionnelle hybride B3LYP. Les bases utilisées sont celles qui ont été décrites dans le paragraphe 1.2.2.1 : 6-31g* pour O et H et le pseudopotentiel MWB60 pour U.

Tableau 3.1.4 : Paramètres géométriques optimisés (distances moyennes en Å) et population de Mulliken (en e⁻) d'après des calculs localisés B3LYP.

| | d(U=O) | d(U-OH ₂) | q(U) | q(=O) | q(UO ₂ ²⁺) | q(H ₂ O) |
|--|--------|-----------------------|------|-------|-----------------------------------|---------------------|
| UO ₂ ²⁺ | 1,70 | – | 2,52 | -0,26 | 2,00 | – |
| [UO ₂ (H ₂ O) ₅] ²⁺ | 1,75 | 2,49 | 1,97 | -0,44 | 1,09 | 0,18(2) |

De même qu'observé avec l'approche périodique, l'ajout des cinq molécules d'eau induit une élongation de la liaison U=O de 0,05 Å. Les longueurs de liaisons optimisées sont en bon accord avec les données EXAFS et les calculs de DFT périodique. Pour la forme pentahydratée [UO₂(H₂O)₅]²⁺, l'analyse de population électronique de Mulliken montre un transfert de 0,18 e⁻ de chaque molécule d'eau vers l'uranyle correspondant à un transfert total de 0,91 e⁻ provenant de la première couche de solvation. Plus localement, on note une baisse de la charge nette de 0,55 e⁻ sur l'atome d'uranium entre l'ion nu et la forme pentahydratée tandis que, parallèlement, la charge négative des atomes d'oxygène =O augmente de 0,18 e⁻. A l'aide de l'Equation 3.1.1, l'énergie moyenne de solvation par molécule d'eau est évaluée à 2,38 eV en accord avec la valeur calculée avec l'approche DFT périodique de 2,18 eV et les valeurs trouvées dans la littérature de 2,10–2,17 eV [12] et 2,22 eV [13].

3.1.3 Structure électronique

La structure électronique de l'ion uranyle pentahydraté a ensuite été étudiée avec ces deux approches. Dans un premier temps, l'analyse des densités d'états (DOS) obtenues par l'approche périodique, a permis de déterminer la nature des liaisons U=O. Celles-ci sont majoritairement dues à l'interaction entre les orbitales $2p$ des atomes d'oxygènes et $6d$ de l'atome d'uranium très légèrement hybridées avec les orbitales $5f$. Les molécules d'eau de la première couche de solvation sont quant à elles essentiellement liées de manière électrostatique, bien qu'une légère interaction entre les orbitales $2p$ de l'oxygène et $6d$ de l'uranium ait été décelée.

Ensuite, une analyse de population électronique de type NBO [14-21] a été effectuée avec l'approche localisée. Cette analyse permet de déterminer précisément la composition des orbitales moléculaires. Suite à cette analyse, les conclusions sont identiques à celles faites sur les DOS issues de l'approche périodique.

L'influence des pseudopotentiels sur la structure d'équilibre du complexe $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ a été étudiée et un jeu de pseudopotentiels performant a été déterminé pour l'approche périodique. L'étude de l'hydratation progressive de l'ion uranyle a ensuite été effectuée et la structure pentahydratée a été caractérisée comme étant la plus stable, en accord avec les données expérimentales ainsi qu'avec de précédentes études théoriques. Enfin, les transferts de charges ont pu être obtenus grâce à l'approche localisée et montrent l'importance de la première couche de solvation. Cette bonne corrélation entre ces résultats théoriques et les travaux précédemment effectués, montre que l'approche DFT périodique est également tout à fait apte à décrire ces systèmes moléculaires, et ceci avec un bon niveau de précision. Cette approche pourra donc être utilisée pour l'étude de l'adsorption de l'ion uranyle sur des surfaces de TiO₂ rutile.

3.2 Adsorption de l'uranyle : approche périodique

3.2.1 Effet du taux de protonation

Dès lors que l'approche DFT périodique permet de décrire correctement la face (110) de TiO_2 rutile hydratée (chapitre 2) ainsi que l'ion uranyle solvaté (§ 3.1), leur interaction peut désormais être étudiée. Tous ces calculs ont été effectués sur le modèle de surface hydratée optimisé dans le chapitre 2 noté 5L_2. Ce modèle est composé de cinq couches de matière et la couche centrale est gelée aux positions du cristal. Pour limiter les interactions latérales introduites par les conditions aux limites périodiques, la cellule de référence est composée d'une surface (2×3) de dimension $2a\sqrt{2} \times 3c$ ($\approx 117 \text{ \AA}^2$). En EXAFS [2], aucune interaction U-U n'a été détectée ce qui laisse présager qu'il n'y a pas de processus d'agrégation. Ainsi, sur le modèle de surface (2×3) utilisé, la distance minimale entre deux atomes d'uranium est de 9 Å environ, l'ion uranyle pourra donc y être considéré comme isolé. On rappelle également que les complexes de surface détectés étaient bidentates. L'énergie de coupure est de 450 eV et le maillage en points k $1 \times 1 \times 1$. L'épaisseur de vide est suffisante pour qu'il n'y ait pas d'interaction entre les adsorbats et le feuillet du dessus. En plus de la première couche d'hydratation, tous les atomes d'oxygène pontant O_b sont protonés une fois afin de saturer la surface (Figure 3.2.1).

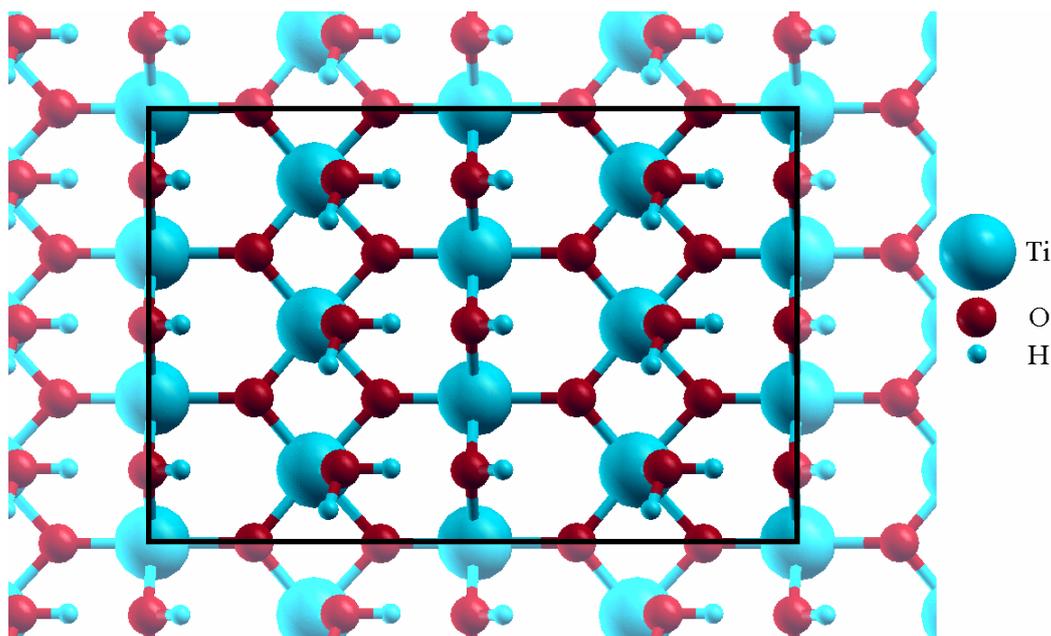


Figure 3.2.1 : Vue de dessus de la surface de référence hydratée et saturée en protons.

D'un point de vue purement cristallographique, trois sites d'adsorption bidentates de haute symétrie peuvent être envisagés pour l'uranyle sur la face (110) hydratée de TiO_2 rutile : un site pontant-pontant, noté bb , pour lequel l'ion uranyle est sorbé entre deux atomes d'oxygène O_b (Figure 3.2.2-a) ; un site terminal-terminal, noté tt , où l'uranyle se sorbe entre deux atomes d'oxygène O_t issus de l'adsorption de l'eau (Figure 3.2.2-b) ; enfin, un site mixte pontant-terminal, noté bt , dans lequel l'uranyle est lié à un O_t et à un O_b (Figure 3.2.2-c). Afin de garder la coordination pentadentate dans le plan équatorial, l'uranyle sera saturé par trois molécules d'eau.

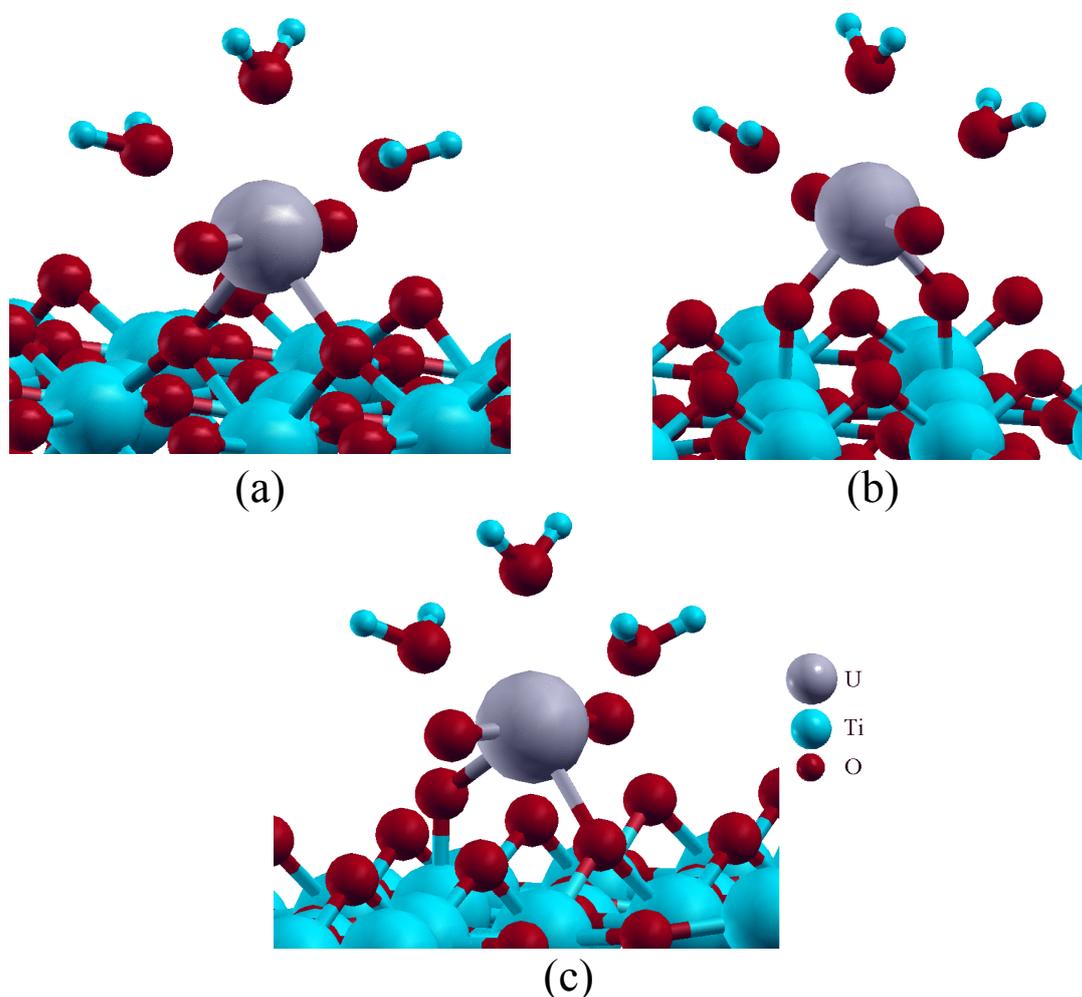


Figure 3.2.2 : Les trois sites d'adsorption bidentate de l'uranyle sur la face (110) de TiO_2 rutile, (a) pontant-pontant bb , (b) terminal-terminal tt et (c) pontant-terminal bt . Par souci de clarté, les molécules d'eau et les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés sur la surface.

Grâce à la méthode MUSIC (§ 1.1.4), les affinités protoniques des différents atomes d'oxygène de la face (110) hydratée de TiO_2 rutile ont pu être déterminées (§ 2.3.1). Néanmoins, cette méthode ne permet aucunement de déterminer les états de protonation de

ces atomes en présence d'uranyle. Les premières études d'adsorption ont été effectuées sur la surface hydratée et saturée en protons (2 H par O_t et 1 par O_b) telle qu'elle est représentée dans la Figure 3.2.1 et selon les trois sites présentés sur la Figure 3.2.2. Aucun de ces calculs n'a convergé vers une structure stable. Ceci implique qu'un O_b en interaction avec l'uranyle ne peut plus être protoné et que, de même, les O_t en interaction avec l'uranyle doivent être déprotonés au moins une fois. Ainsi, les trois structures présentées dans la Figure 3.2.2 amènent à considérer six configurations différentes : trois structures, notées *bb*, *bt* et *tt*, sans atome d'hydrogène sur les oxygènes liés à l'uranyle ; deux autres avec l'uranyle lié à un groupe $\text{O}_t\text{-H}$, notées *b(t-H)* et *t(t-H)* ; une avec deux groupes $\text{O}_t\text{-H}$ notée *(H-t)(t-H)* qui est représentée sur la Figure 3.2.3. Expérimentalement, les deux complexes de surface observés sont les configurations *bb* et *bt*. A bas *pH*, la structure *bb* est majoritaire et, lorsque le *pH* augmente, on observe une modification de leur proportion relative [1,4].

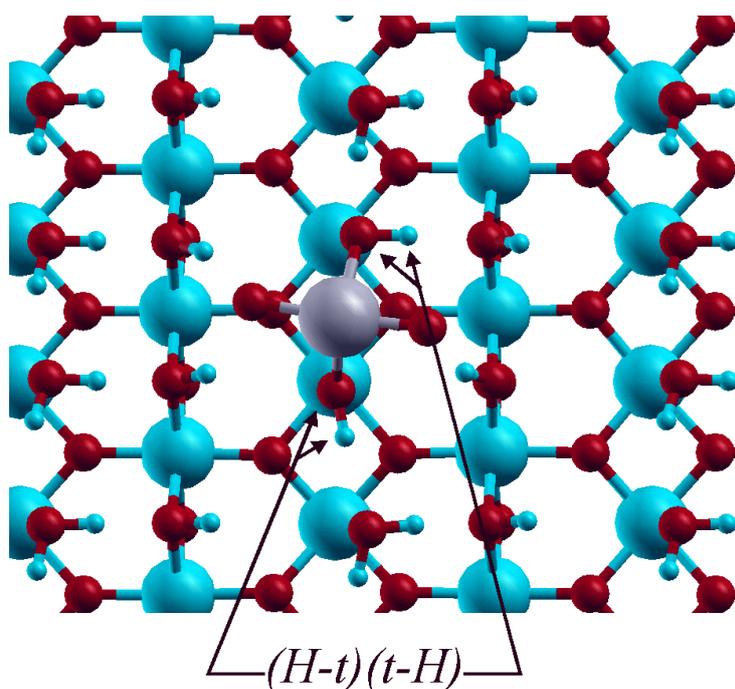


Figure 3.2.3 : Vue de dessus de la configuration *(H-t)(t-H)* sur une surface saturée en protons. La sphère d'hydratation de l'uranyle n'est pas représentée pour la clarté.

Ces six structures ont été optimisées sur une surface dont les O_b qui n'étaient pas en interaction avec l'uranyle ont été saturés par des protons pour simuler un milieu acide. Une telle modélisation a déjà été utilisée dans la littérature sur l'alumine α [22] et sur des surfaces de TiO_2 [23,24] et donne des résultats cohérents avec les données expérimentales. Après

optimisation de la géométrie, les énergies d'adsorption de l'uranyle pour les six structures ont été calculées (Tableau 3.2.1).

La première chose à voir et probablement la plus importante, est que la structure bb , prise comme référence énergétique, est calculée comme étant la plus stable sur la surface saturée. Elle est suivie de la structure bt moins stable de 85 meV mais qui reste énergétiquement favorable. Parmi les six structures possibles, les deux plus stables sont celles qui sont observées expérimentalement et avec la bonne stabilité relative. La troisième structure, tt , est moins stable de près de 100 meV supplémentaires, ce qui peut expliquer qu'elle ne soit pas observée expérimentalement. Si l'on regarde plus en détail les énergies, on remarque que la configuration bt est plus stable d'environ 200 meV par rapport à son équivalent protoné $b(t-H)$. Un comportement similaire est relevé entre les configurations tt et $(H-t)(t-H)$ tandis que l'écart entre tt et $t(t-H)$ est inférieur à 20 meV. Néanmoins, dans tous les cas les structures avec l'uranyle sorbé sur un ou deux groupements $\text{O}_t\text{-H}$ ($b(t-H)$, $t(t-H)$ et $(H-t)(t-H)$) sont moins stables que leurs équivalents non protonés (bt et tt).

D'un point de vue structural, les distances U=O et U-OH_2 sont plus longues que celles mesurées par EXAFS. Une partie de cette élongation est probablement due au formalisme de la GGA. Néanmoins, la GGA donne, *a priori*, des énergies plus pertinentes que la LDA et a donc été préférentiellement utilisée ici. Ces différences peuvent également être reliées à l'absence des effets du solvant. Si l'on regarde la distance entre l'uranyle et la surface, $\text{U-O}_{\text{surface}}$, la distance moyenne de $2,31 \pm 0,02$ Å déterminée par EXAFS est cohérente avec presque toutes les distances calculées ici. Entre les structures bt et $b(t-H)$, on note un allongement de 0,15 Å de la longueur de la liaison U-O_t , très certainement dû à la valence ajoutée sur l' O_t . Le même phénomène est d'ailleurs observé entre la structure tt et ses équivalents protonés avec une élongation de 2,17 à 2,29 Å de la distance U-O_t moyenne. Enfin, on constate que l'ion uranyle n'est pas linéaire, contrairement à ce qui est observé en solution (§ 3.1). Ceci avait déjà été observé lors d'une étude théorique [22] sur de l'alumine α et avait été exploité pour expliquer l'élongation de la liaison U=O . Cette torsion diminue le recouvrement des orbitales de l'uranium et des deux atomes d'oxygène ce qui influe sur la longueur des liaisons associées. Celle-ci est expliquée par la basse fréquence de torsion calculée par Clavaguéra-Sarrio *et al.* [12,25] entre 100 et 180 cm^{-1} selon la fonctionnelle d'échange-corrélation utilisée.

Tableau 3.2.1 : Paramètres géométriques principaux (distances en Å, angles en degrés) des six structures de l'uranyle sur des surfaces saturées en proton (Surf. sat.) et sans O_b initialement protoné (Non prot.). Les énergies relatives sont également reportées (en meV).

| | d(U=O) ^a | θ(O=U=O) | d(U–O _{surface}) ^a | d(U–OH ₂) ^a | E _{relative} ^b |
|-------------------|---------------------|----------|---|------------------------------------|------------------------------------|
| Surf. sat. | | | | | |
| <i>bb</i> | 1,91 | 166,1 | 2,30 | 2,60 | 0,0 |
| <i>bt</i> | 1,90 | 172,3 | 2,21 / 2,28 ^c | 2,62 | -85 |
| <i>b(t-H)</i> | 1,90 | 171,6 | 2,20 / 2,43 ^c | 2,62 | -274 |
| <i>tt</i> | 1,86 | 176,1 | 2,17 | 2,64 | -175 |
| <i>t(t-H)</i> | 1,86 | 174,7 | 2,26 | 2,66 | -190 |
| <i>(H-t)(t-H)</i> | 1,85 | 176,5 | 2,29 | 2,67 | -417 |
| EXAFS [2] | 1,78 ± 0,02 | 180 | 2,31 ± 0,02 | 2,46 ± 0,02 | – |
| Non prot. | | | | | |
| <i>bb</i> | 1,90 | 166,1 | 2,22 | 2,62 | +795 |
| <i>bt</i> | 1,86 | 168,9 | 2,22 / 2,24 ^c | 2,62 | +903 |

^a Distances moyennes. ^b La structure *bb* est la plus stable sur la surface saturée et a été prise comme référence, les énergies sont d'autant plus favorables qu'elles sont positives. ^c Pour O_b et O_t respectivement.

D'après les mesures de TRLFS [1,4], les deux complexes de surface caractérisés à très bas *pH* sont les mêmes qui sont détectés pour des *pH* moins acides. De ce fait, les deux structures *bb* et *bt* ont été à nouveau optimisées mais cette fois sur une surface avec des O_b initialement non protonés pour s'approcher de ces conditions de *pH* moins acides (Tableau 3.2.1). On remarque de faibles différences dans les géométries optimisées, seules les distances U=O et U–O_{surface} sont légèrement plus courtes.

Expérimentalement, le taux d'adsorption augmente avec le *pH* ce qui est une évolution classique pour un cation dès lors que la surface est globalement de moins en moins chargée positivement. Cet effet est visible sur les distances de l'uranyle à la surface, qui sont légèrement plus courtes que sur la surface saturée, car comme elle est moins positive, l'ion uranyle peut s'en approcher davantage. Les mesures de TRLFS [1,4] ont montré que la proportion relative des deux complexes de surface, *bb* et *bt*, était modifiée lorsque le *pH* augmentait. Les énergies d'adsorption reportées dans le Tableau 3.2.1 sur la surface initialement non protonée ont été calculées en utilisant comme référence la structure *bb* sur la

surface saturée afin d'examiner leurs évolutions. Ces énergies sont nettement plus favorables d'environ 800 meV ce qui est cohérent avec le fait que le taux d'adsorption augmente car plus l'énergie d'adsorption est importante plus le taux d'adsorption augmente. Ce gain peut être partiellement attribué au raccourcissement des liaisons uranium–surface qui contribue à un meilleur recouvrement des orbitales entre l'uranium et les atomes d'oxygène de la surface. Enfin, on remarque que initialement moins stable de 85 meV par rapport à la structure *bb*, la configuration *bt* se trouve désormais être plus stable de 100 meV sur cette surface moins protonée. Il n'y a malheureusement aucune évidence expérimentale de cette inversion de stabilité entre les deux complexes.

La stabilité relative entre ces sites peut être expliquée d'après les valeurs des pK_a calculé par la méthode MUSIC pour les différentes espèces d'oxygène (Tableau 2.3.2). En partant d'un *pH* très acide, les premières déprotonations qui ont lieu sont celles des O_b , le site *bb* est donc favorisé. Mais, au fur et à mesure que le *pH* augmente, la première déprotonation de l' O_t est de moins en moins défavorable permettant ainsi une augmentation du nombre de sites *bt*. Néanmoins, la déprotonation des O_t est un phénomène très minoritaire à bas *pH* et donc très isolé, ce qui pourrait expliquer que la structure *tt* ne soit pas observée.

Enfin, comme précédemment sur la surface saturée, l'ion uranyle sorbé n'est plus linéaire. Or, expérimentalement, il a toujours été supposé comme restant linéaire. Afin de clarifier cet aspect, des calculs supplémentaires ont été effectués.

3.2.2 Ion uranyle non linéaire

En solution, l'ion uranyle est connu pour adopter une structure linéaire pentahydratée. D'un point de vue énergétique, la structure linéaire du bâtonnet est confirmée par des simulations dans lesquelles l'ion uranyle pentahydraté est contraint à se tordre mais où tous les autres paramètres géométriques peuvent être optimisés (Tableau 3.2.2). On observe de très légères elongations des liaisons $\text{U}=\text{O}$ (0,01 Å) et $\text{U}-\text{OH}_2$ (0,03 Å) pour un angle $\text{O}=\text{U}=\text{O}$ compris entre 180 et 150 degrés. Sur le plan énergétique, la déstabilisation est par contre très importante ce qui est cohérent avec la structure linéaire observée expérimentalement.

Tableau 3.2.2 : Géométries optimisées (distances en Å, angles en degrés) et énergies relatives (en meV) de l'ion uranyle en solution et sorbé en fonction de l'angle de torsion O=U=O.

| | $\theta(\text{O}=\text{U}=\text{O})$ | $d(\text{U}=\text{O})^a$ | $d(\text{U}-\text{OH}_2)^a$ | E_{relative}^b |
|-------------|--------------------------------------|--------------------------|-----------------------------|-------------------------|
| En solution | 180 | 1,78 | 2,46 | 0,0 |
| | 170 | 1,78 | 2,47 | -41 |
| | 160 | 1,79 | 2,48 | -178 |
| | 150 | 1,79 | 2,49 | -409 |
| Sorbé | 166 | 1,91 | 2,60 | 0,0 |
| | 172 | 1,91 | 2,60 | -27 |
| | 177 | 1,90 | 2,60 | -138 |

^a Distances moyennes. ^b les énergies sont d'autant plus défavorables qu'elles sont négatives.

Par contre, lorsque l'uranyle est en interaction avec la surface, l'effet est totalement inverse puisqu'il se coude spontanément. Pour la structure totalement relaxée la plus stable (*bb*) (Tableau 3.2.1), l'angle d'équilibre se trouve à 166 degrés environ. Dans le but d'évaluer l'énergie gagnée grâce à cette torsion, deux simulations additionnelles portant sur cette structure sur la surface saturée en protons ont été menées. Ainsi, l'angle de l'uranyle O=U=O a été contraint à 172 et 177 degrés mais avec tous les autres paramètres géométriques libres de relaxer (Tableau 3.2.2). L'ion uranyle est ainsi contraint à être de plus en plus linéaire et, comme on pouvait s'y attendre, ces structures sont moins stables : plus l'uranyle est linéaire, plus l'énergie de déstabilisation est importante. Quoiqu'il en soit, les énergies mises en jeu ici sont largement inférieures à celles du processus d'adsorption lui-même et ne doivent donc avoir finalement qu'un effet très limité. De plus, le phénomène de torsion étant observé pour toutes les structures, leur stabilité relative ne doit pas être modifiée.

Enfin, des simulations de spectre EXAFS [26] ont montré que jusqu'à un angle de torsion de 20 degrés, le signal caractéristique de l'ion uranyle était toujours visible. La structure calculée correspond à un minimum d'énergie et, en réalité, le bâtonnet d'uranyle oscille autour de sa position d'équilibre.

3.2.3 Structure électronique

Des calculs de densités d'états locales (DOS) ont ensuite été effectués sur les trois structures *bb*, *bt* et *tt* afin de déterminer la nature de la liaison avec la surface. Contrairement à précédemment (§ 3.1.3), les états électroniques ne sont pas clairement séparés les uns des autres car il y a un grand nombre d'atomes et d'interactions entre eux. L'analyse des DOS est très complexe et la nature de chaque liaison est donc plus délicate à déterminer. Toutefois, il semblerait que les différentes liaisons $\text{U-O}_{\text{surface}}$ soient formées à partir d'une hybridation des orbitales *6d* et *5f* de l'uranium en interaction avec les *2p* des atomes d'oxygène. Dans ce cas, et contrairement aux liaisons U=O (cf. § 3.1.3), la participation des orbitales *6d* et *5f* semble être plus équilibrée. Néanmoins, l'interaction entre l'uranium et les atomes d'oxygène de surface est nettement marquée par rapport à celle avec les molécules d'eau. Les liaisons $\text{U-O}_{\text{surface}}$ sont donc iono-covalente avec un caractère covalent marqué.

3.3 Adsorption de l'uranyle : approche localisée

3.3.1 Petit cluster

Dans le paragraphe 3.1.2, il a été démontré que l'approche localisée permettait de décrire correctement l'ion uranyle solvaté. L'intérêt principal ici est que l'on a pu évaluer les transferts de charge ce qui est extrêmement délicat avec l'approche périodique utilisée dans le paragraphe 3.2. Ainsi, afin de déterminer avec plus de précision la nature des liaisons uranyle-surface, l'étude de l'interaction entre l'uranyle et la surface (110) de TiO_2 rutile a également été envisagée avec cette seconde approche.

Toutefois, l'approche localisée est très gourmande en temps de calcul et en mémoire à quoi il faut ajouter une parallélisation du code Gaussian peu efficace. Ainsi, la surface doit être modélisée par un cluster de taille la plus limitée possible pour garder des temps de calculs raisonnables. Par contre, cela se fait au détriment de la qualité de la modélisation car des effets de bord totalement artificiels sont introduits. Tous les calculs ont été effectués sur le mode d'adsorption *bb* qui est le plus stable à bas *pH* (Figure 3.3.1).

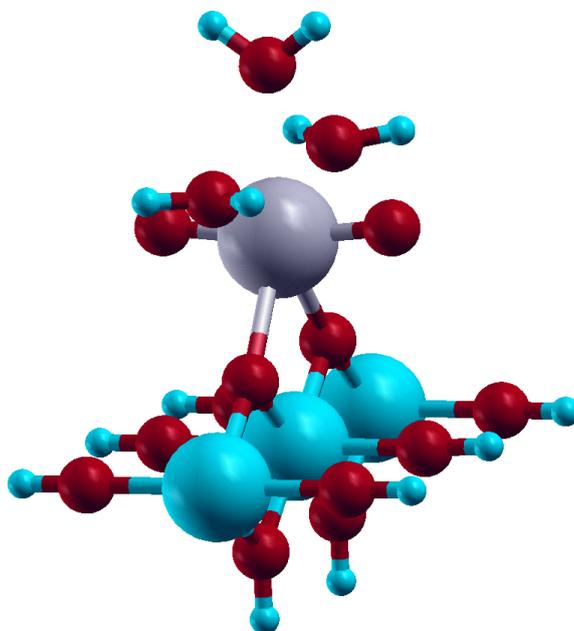


Figure 3.3.1 : Ion uranyle sorbé en configuration *bb* sur le modèle cluster $\text{Ti}_3\text{O}_{10}\text{H}_8$.

Afin de saturer les liaisons pendantes par rapport au volume, des atomes d'hydrogène ont été ajoutés. Lors de la relaxation, seuls les deux O_b, l'ion uranyle et les trois molécules d'eau complétant sa première sphère de solvation ont été libres de relaxer tandis que le reste du cluster a été figé. Les paramètres de calculs sont les mêmes que ceux utilisés dans le paragraphe 3.1.2 lors de l'étude de l'uranyle solvato. Les principales caractéristiques de cette structure optimisée sont regroupées dans le Tableau 3.3.1.

Tableau 3.3.1 : Principales caractéristiques de l'ion uranyle sorbé en configuration bb sur le cluster Ti₃O₁₀H₈ (distances moyennes en Å, angle en degrés, charges en électrons).

| d(U=O) | θ(O=U=O) | d(U-O _b) | d(U-OH ₂) | q(UO ₂ ²⁺) | q(H ₂ O) |
|--------|----------|----------------------|-----------------------|-----------------------------------|---------------------|
| 1,75 | 171 | 2,55 | 2,50 | 1,06 | 0,19 |

On remarque que la distance U=O optimisée ici est plus courte que celle obtenue avec l'approche périodique de 0,15 Å environ. Cette différence entre les approches localisée et périodique était bien moins marquée pour l'uranyle pentahydraté avec seulement 0,03 Å d'écart (Tableau 3.1.2). On remarque également que l'ion uranyle s'écarte de la surface de 0,2 Å environ par rapport à l'approche périodique (Tableau 3.2.1) et aux données expérimentales [2]. Ceci peut être expliqué par le fait qu'il n'y a aucune interaction stabilisante de type liaison hydrogène entre les atomes d'oxygène de l'uranyle et les molécules d'eau sorbées sur la surface. Par contre, les trois molécules d'eau de la première couche de solvation restent à une distance tout à fait équivalente. Ensuite, si l'on compare les charges sur le bâtonnet et les molécules d'eau et qu'on les compare à celle obtenues pour la forme pentahydratée (Tableau 3.1.4) on remarque qu'il n'y a que de légères différences. Le transfert de charge des deux O_b du site d'adsorption vers l'ion uranyle reste tout à fait équivalent à celui des molécules d'eau (≈ 0,19 e⁻). On notera, par ailleurs, que les distances U-OH₂ et U-O_b sont très semblables.

Toutefois, lors de l'étude avec l'approche périodique, il a été mis en évidence l'importance des liaisons hydrogène et du taux de protonation de la surface sur la stabilité relative entre les complexes ainsi que sur leurs géométries d'équilibre. Du fait de la petite taille du cluster, aucun effet latéral n'est pris en compte et des effets de bord sont artificiellement introduits. Le résultat final s'en trouve donc forcément faussé. Néanmoins, pour inclure ses effets latéraux, l'augmentation significative de la taille du cluster qui serait

nécessaire allongerait considérablement les temps de calcul et n'est donc raisonnablement pas envisageable.

3.3.2 Méthode ONIOM

La méthode ONIOM (§ 1.2.2.2) va permettre ici d'introduire à moindre coût ces effets latéraux tout en limitant les temps de calcul. La procédure à suivre dans ce cas est donc de considérer des clusters de taille plus importante mais de n'en décrire avec un haut niveau de précision qu'une partie de taille équivalente au petit cluster précédent (§ 3.3.1). Cette partie centrale (« partie haute »), contenant le site d'adsorption, sera traitée de la même manière que dans les calculs précédents (« niveau haut ») tandis que le reste du cluster (« partie basse ») sera décrit avec un niveau de théorie moindre (« niveau bas »). Néanmoins, afin d'assurer un niveau suffisant de précision aux résultats, la partie basse sera également traitée par chimie quantique mais au niveau Hartree-Fock avec la base minimale STO-3G.

De même qu'avec l'approche périodique, le modèle de surface doit être optimisé avant d'étudier l'adsorption de l'uranyle. Les éléments principaux auxquels il faut faire attention sont la taille du cluster, l'équilibre entre la partie haute et la partie basse, les bases utilisées pour décrire les atomes. Une fois de plus, toute la difficulté réside dans le fait de trouver le meilleur compromis entre un modèle performant et des temps de calcul modérés. La partie haute doit être suffisamment grande pour décrire correctement le site d'adsorption mais pas trop étendue pour limiter le temps de calcul. D'un autre côté, la partie basse doit être elle aussi assez large pour effectivement limiter les effets de bords tout en restant de taille convenable car bien qu'elle soit moins finement traitée que la partie haute, l'incidence sur le temps de calcul ne sera, au final, pas négligeable.

3.3.2.1 *Optimisation du cluster*

La première phase d'optimisation a consisté à déterminer l'influence de la taille de la partie basse. Ces premiers calculs ont été effectués sur un modèle avec une partie haute minimale incluse dans une partie basse qui est progressivement étendue (Figure 3.3.2).

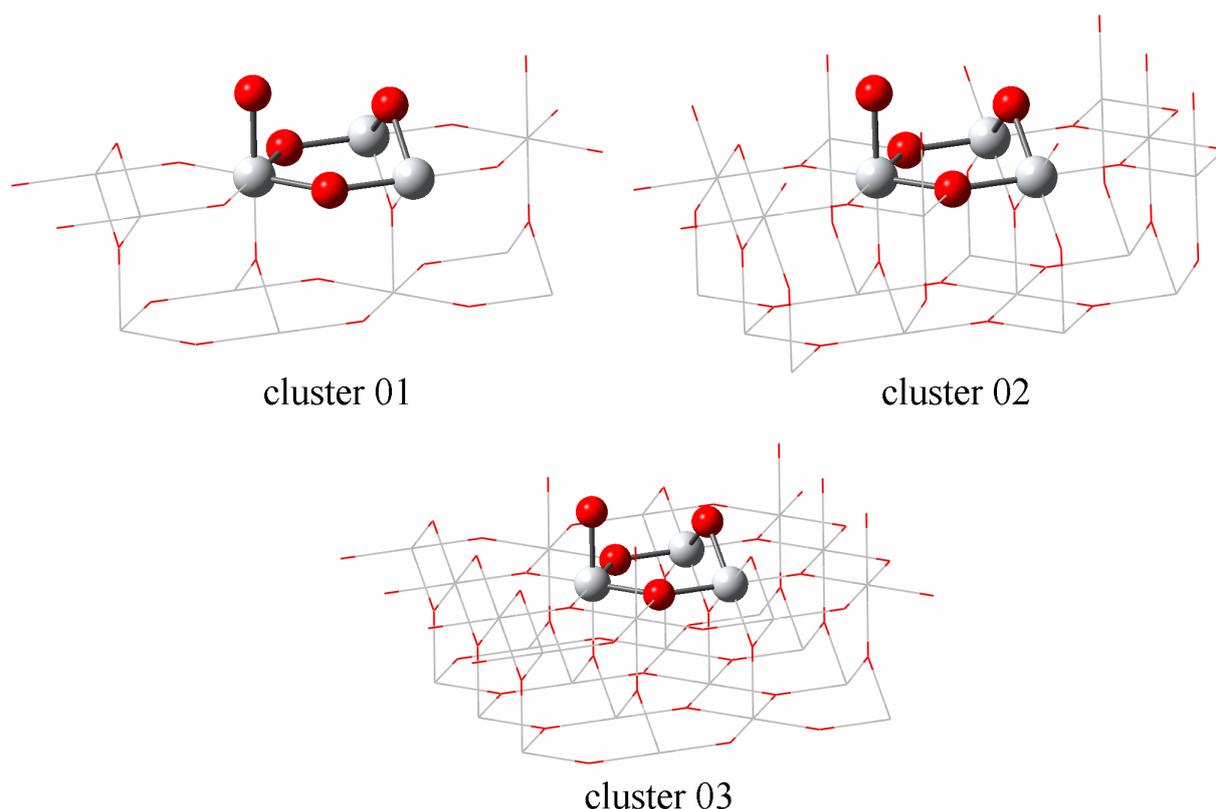


Figure 3.3.2 : Etude de l'influence de la taille de la partie basse.

Les bases utilisées dans la partie haute sont 6-31g* pour les atomes d'oxygène et d'hydrogène et le pseudopotentiel lanl2dz avec sa base associée pour les atomes de titane. Dans tous ces calculs, les atomes sont gelés à leur position dans le cristal. La relaxation ayant également un effet non négligeable sur les charges atomiques, il aurait été difficile d'extraire l'impact seul de la taille de la partie basse. Cette dernière a été élargie jusqu'à convergence des charges atomiques des atomes de la partie haute (Figure 3.3.3).

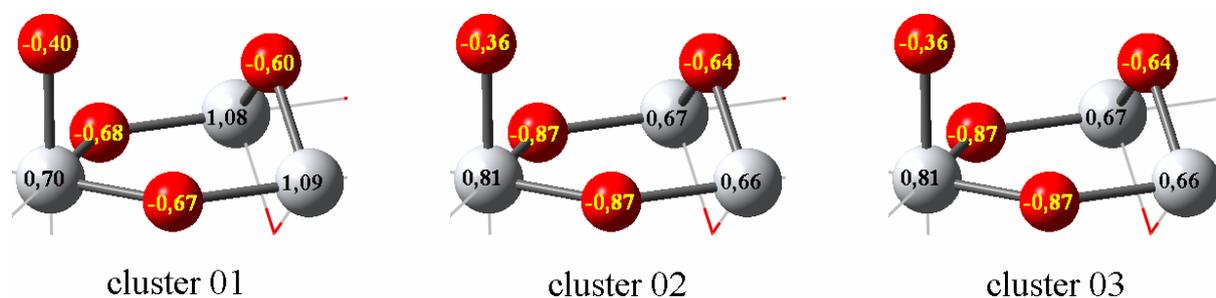


Figure 3.3.3 : Evolution des charges atomiques de la partie haute en fonction de la taille de la partie basse (en e^-).

Dans le cluster 01, un certain nombre d'atomes de la partie haute ont une coordinence inférieure à celle qu'ils devraient avoir. Par contre dès le cluster 02, tous les atomes de la partie haute sont saturés et on remarque alors qu'il n'y a plus aucun changement dans les charges quand on passe au cluster 03. Ceci montre que dès que les atomes de la partie haute sont saturés, leurs charges ne varient plus. Bien entendu, il n'est pas dit que les charges ainsi obtenues sont représentatives mais l'on retire tout de même une information utile pour la construction des clusters suivants.

Dans un second temps, c'est la partie haute qui a été étendue. Le cluster 04 (Figure 3.3.4) a été construit à partir du cluster 03 de manière à ce que tous les premiers voisins des atomes du site d'adsorption soient saturés par des atomes appartenant eux aussi à la partie haute.

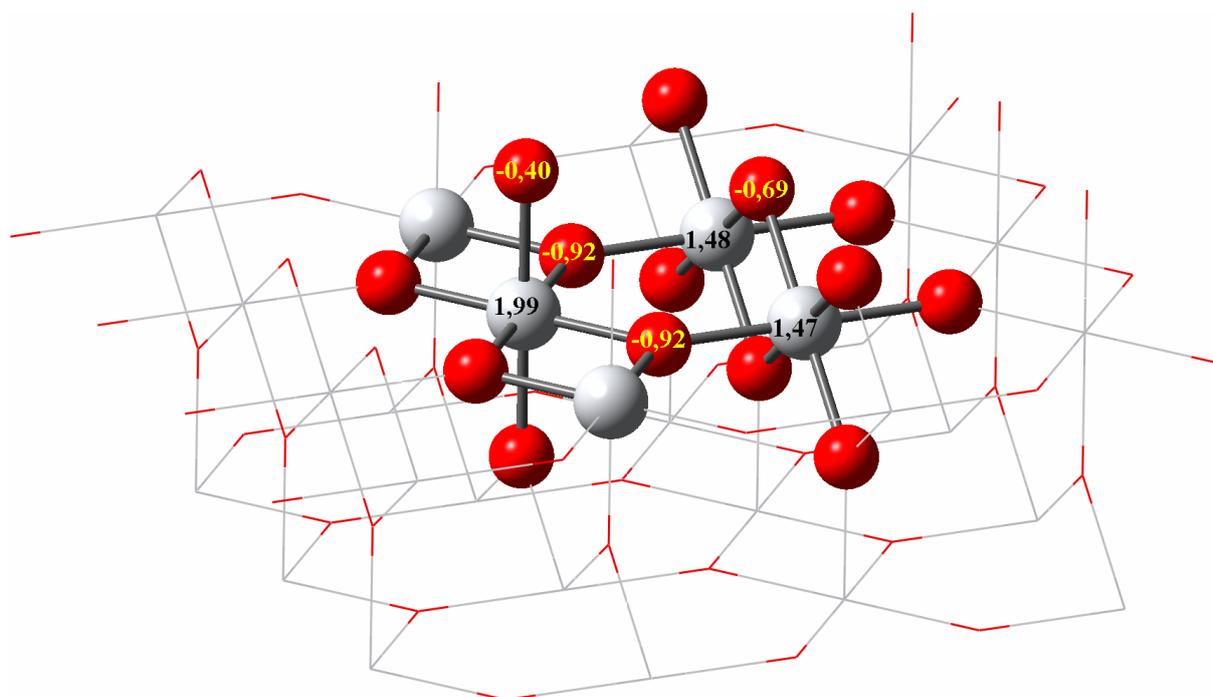


Figure 3.3.4 : Cluster 04.

L'effet est significatif par rapport au cluster 03 pour les atomes de titane dont la charge nette positive augmente fortement. Par contre, les écarts sont moins importants pour les atomes d'oxygène. Dans le cluster 03, l' O_b et l' O_t sont déjà saturés en partie haute contrairement aux deux O_s . Enfin, les trois atomes de titane sont quant à eux largement sous saturés en partie haute avec seulement deux liaisons sur six, il n'est donc pas étonnant d'observer de telles variations de charges.

Ces premiers calculs ont apporté deux informations importantes pour la construction des clusters ONIOM : les premiers voisins des atomes du site d'adsorption doivent être saturés en partie haute ; tous les atomes de la partie haute doivent être saturés au moins par la partie basse.

3.3.2.2 Influence de la méthodologie

Dans cette seconde partie, l'influence de la méthode ONIOM elle-même a été étudiée. Les calculs n'ont été effectués que sur le cluster *bb* (Figure 3.3.5) qui servira par la suite à étudier l'interaction avec l'ion uranyle en configuration pontant-pontant. Les résultats seront transposés aux deux autres clusters (*bt* et *tt*) du fait de leur grande similarité.

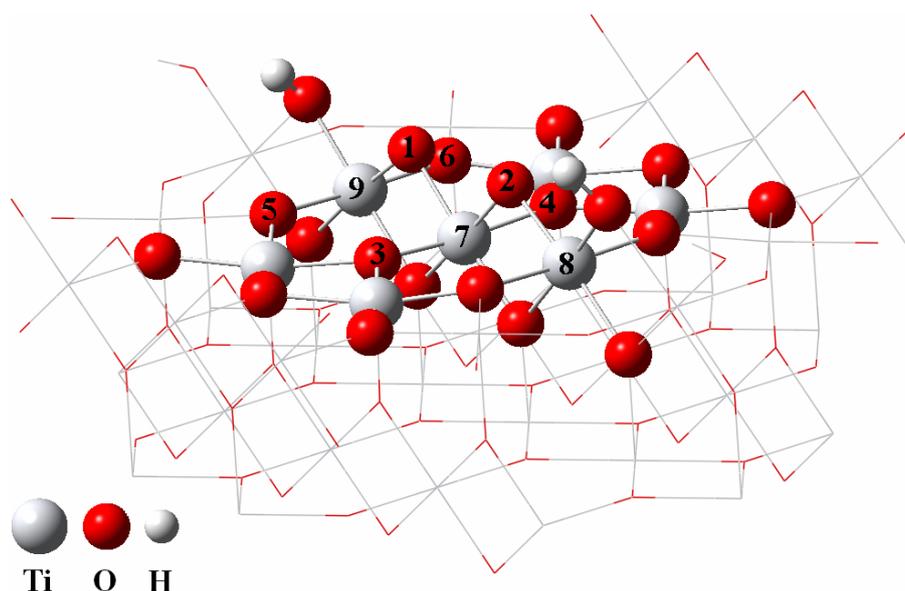


Figure 3.3.5 : Cluster *bb*.

Deux calculs ont été effectués : le premier, noté « Full », avec l'ensemble du cluster traité au niveau Hartree-Fock (HF) avec la base minimale STO-3G sans découpage ONIOM ; le second, avec le découpage ONIOM mais avec la partie haute et la partie basse traitées toutes les deux au niveau HF avec la base STO-3G. Dans ces calculs la partie basse est gelée mais la partie haute est autorisée à relaxer. L'influence du découpage ONIOM a été étudiée sur les charges des atomes (Tableau 3.3.2) et les longueurs de liaisons (Tableau 3.3.3).

Tableau 3.3.2 : Influence de la méthodologie ONIOM sur les charges atomiques (en e⁻). Voir la Figure 3.3.5 pour la légende.

| | Full HF / STO-3G | ONIOM HF / STO-3G |
|--------------------|------------------|-------------------|
| O _b (1) | -0,44 | -0,46 |
| O _b (2) | -0,44 | -0,46 |
| O _s (3) | -0,43 | -0,41 |
| O _s (4) | -0,43 | -0,41 |
| O _s (5) | -0,43 | -0,42 |
| O _s (6) | -0,43 | -0,42 |
| Ti(7) | 0,84 | 0,86 |
| Ti(8) | 0,89 | 0,91 |
| Ti(9) | 0,89 | 0,91 |

Il est rassurant de voir que le fait de traiter le système avec la méthode ONIOM n'a qu'une légère influence sur les charges des atomes autour du site d'adsorption. Lors de la découpe, la partie haute étant saturée par des atomes d'hydrogène, on aurait pu s'attendre à une répercussion plus importante sur leurs proches voisins.

Tableau 3.3.3 : Influence de la méthodologie ONIOM sur les longueurs de liaisons (en Å). Voir la Figure 3.3.5 pour la légende.

| | Full HF / STO-3G | HF / STO-3G ONIOM |
|--------------------------|------------------|-------------------|
| Ti(7)–O _b (1) | 1,79 | 1,79 |
| Ti(7)–O _b (2) | 1,79 | 1,79 |
| Ti(7)–O _s (3) | 2,05 | 2,05 |
| Ti(7)–O _s (4) | 2,05 | 2,05 |
| Ti(8)–O _b (1) | 1,80 | 1,79 |
| Ti(9)–O _b (2) | 1,80 | 1,80 |

Les observations faites sur les charges sont également valables pour les longueurs des liaisons. La comparaison de ces deux calculs montre que le découpage ONIOM n'a qu'un impact très limité sur la géométrie et les propriétés électroniques autour du site d'adsorption. Cette méthode pourra donc être utilisée pour la suite de cette étude.

3.3.2.3 Optimisation des bases

Dans tous les calculs la partie basse sera toujours traitée au niveau HF avec la base STO-3G pour modéliser l'environnement du site d'adsorption, tandis que la partie haute sera traitée en DFT avec la fonctionnelle hybride B3LYP. Les bases utilisées pour décrire les atomes de la partie haute ont été augmentées au fur et à mesure vers des bases de plus en plus étendues. L'influence de ces bases sur les charges atomiques (Tableau 3.3.4) et les longueurs de liaisons (Tableau 3.3.5) a été analysée.

Tableau 3.3.4 : Influence des bases sur les charges atomiques (en e^-). Voir la Figure 3.3.5 pour la légende.

| Base Ti | STO-3G | lanl2dz | lanl2dz | lanl2dz | lanl2dz | lanl2dz | lanl2dz |
|---------------------|--------|---------|---------|----------------|---------|-----------------|---------|
| Base O ^a | STO-3G | STO-3G | 3-21g | 3-21g 6-31g | 6-31g | 6-31g 6-31g* | 6-31g* |
| O _b (1) | -0,45 | -0,13 | -0,45 | -0,72 | -0,71 | -0,74 | -0,75 |
| O _b (2) | -0,45 | -0,13 | -0,45 | -0,72 | -0,71 | -0,74 | -0,75 |
| O _s (3) | -0,42 | -0,15 | -0,41 | -0,65 | -0,90 | -0,92 | -0,93 |
| O _s (4) | -0,42 | -0,14 | -0,41 | -0,65 | -0,89 | -0,92 | -0,93 |
| O _s (5) | -0,42 | -0,15 | -0,42 | -0,67 | -0,91 | -0,86 | -0,90 |
| O _s (6) | -0,42 | -0,16 | -0,42 | -0,67 | -0,91 | -0,86 | -0,90 |
| Ti(7) | 0,86 | 0,02 | 0,87 | 1,23 | 1,58 | 1,65 | 1,59 |
| Ti(8) | 0,91 | -0,09 | 0,89 | 1,06 | 1,44 | 1,26 | 1,23 |
| Ti(9) | 0,91 | -0,09 | 0,89 | 1,06 | 1,44 | 1,26 | 1,23 |

^a Dans les cas où deux bases sont indiquées, la plus étendue est attribuée aux atomes d'oxygène O_b(1) et O_b(2) correspondant au site d'adsorption.

Lorsque les atomes sont décrits par la base minimale STO-3G on remarque une grande similitude avec les résultats obtenus dans le Tableau 3.3.2. Ceci montre qu'avec cette base minimale l'influence de la méthode, HF ou DFT, est très limitée, car elle est trop petite pour décrire correctement les atomes.

La description explicite de tous les électrons pour les atomes de titane n'étant pas nécessaire, le pseudopotentiel lanl2dz a été introduit. L'effet est très marqué et plus particulièrement sur les atomes de titane eux-mêmes qui portent alors des charges quasi-nulle

voir même négatives. Ceci provient de la mauvaise description des atomes d'oxygène avec la base STO-3G.

Si l'on augmente donc la base sur ces derniers en passant à 3-21g, on note à nouveau des différences significatives. En étendant encore la base des atomes d'oxygène à 6-31g, mais seulement ceux du site d'adsorption $O_b(1)$ et $O_b(2)$ (Figure 3.3.5), leurs charges varient encore fortement avec un transfert plus important des atomes de titane qui se répercutent également sur les atomes de surface O_s . Les différences entre 3-21g et 6-31g étant encore significatives, la base 6-31g est ensuite utilisée pour décrire tous les atomes d'oxygènes de la partie haute. Les charges des deux O_b ne varient quasiment pas et le transfert des atomes de titane vers les O_s augmente.

En ajoutant ensuite des orbitales de polarisation aux O_b du site d'adsorption avec la base 6-31g*, on observe une légère augmentation de leur charge négative. Ceci est couplé à une augmentation de la charge positive de l'atome de titane Ti(7) et une baisse de celle des deux autres. L'effet sur les atomes d'oxygène de surface O_s est limité. En passant finalement à une description de tous les atomes d'oxygène par la base 6-31g* on ne remarque qu'un effet modeste sur l'ensemble de ces atomes. Toutefois, cela augmente significativement le nombre de fonctions de base ainsi que le temps de calcul.

Il semble donc que l'utilisation du pseudopotentiel lanl2dz pour décrire les atomes de titane et des bases 6-31g / 6-31g* pour les atomes d'oxygène, respectivement, soit suffisante pour obtenir une bonne convergence des charges atomiques.

Il est également intéressant d'évaluer l'impact de ces changements de bases sur les longueurs des liaisons dans lesquelles ces atomes sont impliqués (Tableau 3.3.5). D'un point de vue général, l'amplitude de variation est bien moindre ici par rapport aux charges. On remarque que ces longueurs de liaisons sont convergées avec le jeu de bases lanl2dz pour les atomes de titane et 6-31g / 6-31g* pour les O_s / O_b . Cette conclusion est la même que celle effectuée ci-dessus à propos des charges.

Tableau 3.3.5 : Influence des bases sur les longueurs des liaisons (en Å). Voir la Figure 3.3.5 pour la légende.

| Base Ti | STO-3G | lanl2dz | lanl2dz | lanl2dz | lanl2dz | lanl2dz | lanl2dz |
|--------------------------|--------|---------|---------|----------------|---------|-----------------|---------|
| Base O ^a | STO-3G | STO-3G | 3-21g | 3-21g 6-31g | 6-31g | 6-31g 6-31g* | 6-31g* |
| Ti(7)–O _b (1) | 1,81 | 1,85 | 1,81 | 1,81 | 1,82 | 1,79 | 1,80 |
| Ti(7)–O _b (2) | 1,81 | 1,85 | 1,81 | 1,81 | 1,82 | 1,79 | 1,80 |
| Ti(7)–O _s (3) | 2,08 | 2,02 | 2,05 | 2,04 | 2,03 | 2,07 | 2,08 |
| Ti(7)–O _s (4) | 2,07 | 2,11 | 2,05 | 2,04 | 2,04 | 2,08 | 2,08 |
| Ti(8)–O _b (1) | 1,82 | 1,73 | 1,79 | 1,80 | 1,79 | 1,84 | 1,84 |
| Ti(9)–O _b (2) | 1,82 | 1,73 | 1,79 | 1,80 | 1,79 | 1,84 | 1,83 |

^a Dans les cas où deux bases sont indiquées, la plus étendue est attribuée aux atomes d'oxygène O_b(1) et O_b(2) correspondant au site d'adsorption.

Ces premiers calculs utilisant la méthode ONIOM ont permis d'optimiser la taille des clusters d'études, la répartition entre la partie haute et la partie basse ainsi que les différentes bases à utiliser pour décrire les atomes. Dès lors que la partie basse est décrite au niveau HF avec la base STO-3G, le temps de calcul sera significativement moins important que si l'ensemble du cluster *bb* avait été traité en DFT avec la fonctionnelle hybride B3LYP et des bases plus étendues. L'intérêt et la validité de la méthode ONIOM sont donc ici démontrés.

3.3.2.4 Adsorption de l'uranyle

En plus du cluster *bb* (Figure 3.3.5), deux autres clusters, correspondants aux deux autres sites d'adsorption, *bt* et *tt*, ont été construits en tenant compte des résultats précédents. Sur ces trois clusters, l'ion uranyle a été sorbé et sa première couche de solvation saturée par trois molécules d'eau (Figure 3.3.6). D'autres molécules d'eau ont été introduites afin de saturer les Ti(5) et ainsi rendre partiellement compte de l'hydratation de la surface. Ces molécules d'eau permettent également d'introduire les effets latéraux stabilisateurs qui faisaient défaut sur le petit cluster Ti₃O₁₀H₈ (§ 3.3.1).

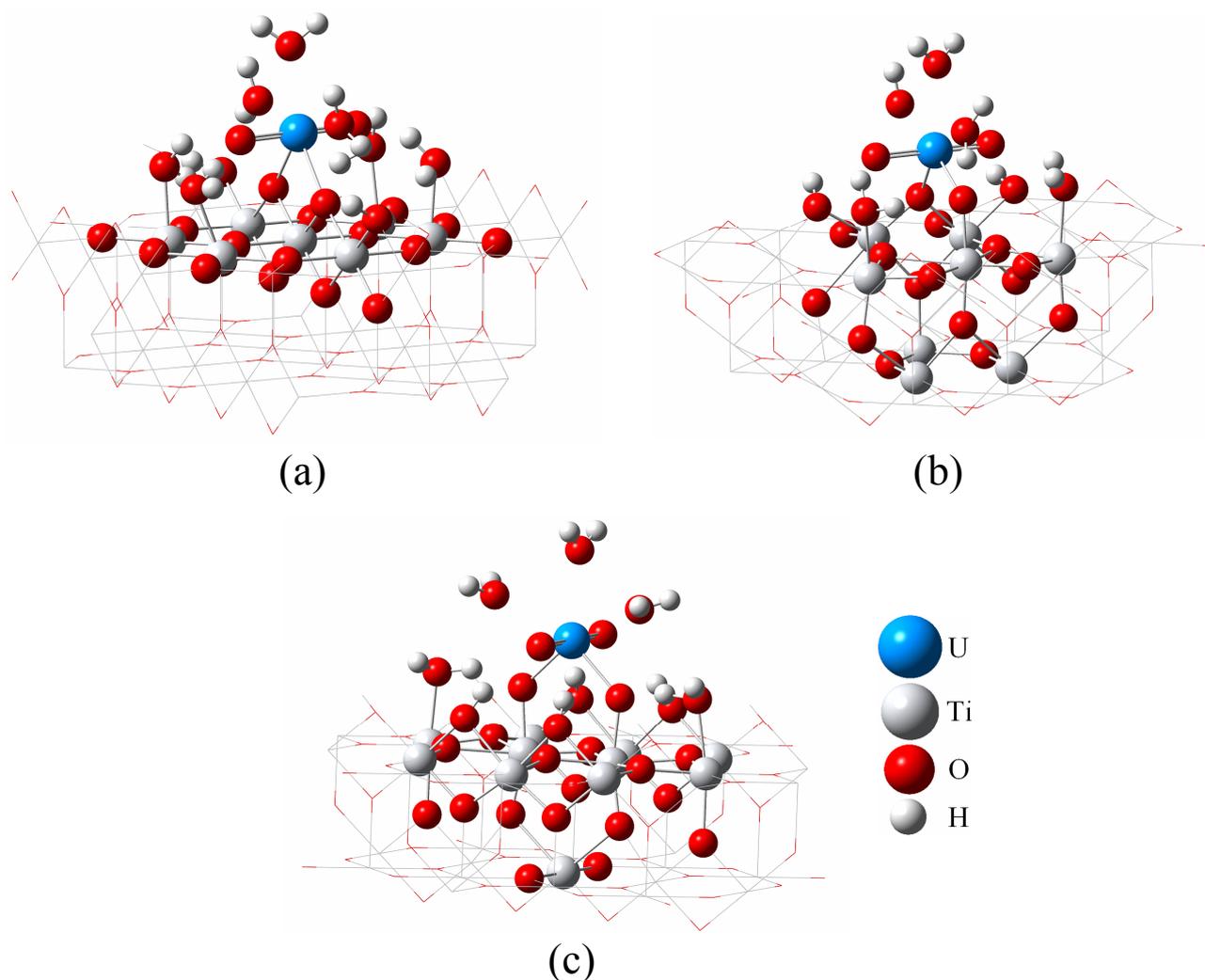


Figure 3.3.6 : Les trois clusters ONIOM (a) *bb*, (b) *bt* et (c) *tt* avec ion uranyle sorbé et sa première couche de solvation.

Dans un premier temps, les trois structures ONIOM ont été optimisés mais sans succès car il a été impossible de les faire converger avec une précision suffisante. Ainsi les calculs de charges ont été effectués en utilisant les géométries optimisées obtenues à partir de l'approche périodique (§ 3.2.1). Les résultats sont reportés dans le Tableau 3.3.6.

Tableau 3.3.6 : Charges nettes obtenues sur les atomes des clusters ONIOM pour les trois sites d'adsorption à partir des géométries optimisées avec VASP (en électrons).

| | <i>bb</i> | <i>bt</i> | <i>tt</i> |
|--------------------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| $q(\text{UO}_2^{2+})$ | +0,83 | +0,86 | +0,74 |
| $q(\text{H}_2\text{O})^a$ | +0,16 | +0,17 | +0,16 |
| $q(\text{O}_{\text{surface}})^{a,b}$ | -0,94 | -0,99 / -0,86 ^c | -0,86 |

^a charges moyennes. ^b du site d'adsorption. ^c pour O_b et O_t respectivement.

Si l'on compare les charges des molécules d'eau à celles obtenues pour la forme pentahydratée ($0,18 e^-$), on remarque qu'elles sont quasiment identiques. Si l'on compare ensuite les charges des atomes correspondant au site d'adsorption, on remarque que les O_b sont toujours plus négatifs que les O_t . Cette différence provient probablement du fait que les O_b sont impliqués dans trois liaisons ($2 \text{ Ti} + \text{U}$) alors que les O_t ne sont que bicoordinés ($\text{Ti} + \text{U}$). La charge nette positive sur le bâtonnet d'uranyle sorbé ($\approx +0,8$) sur la surface est moins importante que dans le cas de la forme pentahydratée ($\approx +1,1$). Ce transfert électronique de l'ordre de 0,35 électron par liaison traduit un caractère iono-covalent de la liaison comme précédemment suggéré avec l'analyse des DOS (§ 3.2.3).

Ce transfert est très proche de ceux calculés par Giordano *et al.* pour des atomes de cuivre et d'argent sorbés dans une configuration de type *bb* de 0,64 et 0,67 électron, respectivement [27]. Dans ce cas, la liaison avec la surface se fait entre les orbitales $2p$ des atomes d'oxygène et $3d$ des atomes de cuivre et d'argent. Les longueurs des liaisons associées de 2,19 et 2,41 Å pour Cu et Ag, respectivement, sont semblables à celle calculée ici pour le site *bb* de 2,30 Å (Tableau 3.2.1).

Conclusion

Dans ce troisième chapitre le modèle de surface construit et optimisé dans le chapitre 2 a été utilisé pour étudier l'adsorption de l'ion uranyle. Dans un premier temps, l'ion uranyle en solution a été étudié (§ 3.1) et, aussi bien l'approche périodique (§ 3.1.1) que l'approche localisée (§ 3.1.2), donnent des résultats en accord avec les données expérimentales ainsi qu'avec d'autres études théoriques. La structure pentahydratée $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ est caractérisée comme la plus stable avec des paramètres géométriques en bon accord avec les données EXAFS.

Dès lors que le substrat et le soluté sont correctement décrits par l'approche périodique, leur interaction a pu être envisagée (§ 3.2). D'un point de vue cristallographique, trois sites d'adsorption étaient envisageables alors que seulement deux sont observées expérimentalement. Les différentes structures possibles ont été optimisées sur une surface saturée en protons et leurs énergies relatives calculées (§ 3.2.1). Ainsi, la structure calculée comme étant la plus stable, *bb*, se trouve être l'espèce majoritaire à bas *pH*. La seconde configuration la plus stable, *bt*, se trouve par ailleurs être l'autre structure observée expérimentalement. Enfin la troisième structure, *tt*, est défavorisée par rapport aux deux précédentes ce qui est corrélé avec le fait qu'elle n'est pas observée expérimentalement. Les deux structures les plus stables ont ensuite été optimisées sur une surface où les atomes d'oxygène de type pontant étaient initialement non protonés pour rendre compte de conditions de *pH* moins acides. Les énergies relatives calculées révèlent deux choses importantes. D'une part, les énergies d'adsorption augmentent ce qui est en accord avec les courbes d'adsorption qui ont montré que le taux d'adsorption augmentait avec le *pH*. D'autre part, la proportion relative entre ces deux structures est inversée ce qui est en accord avec les spectres de TRIFS qui montraient un changement de proportions.

L'approche localisée (§ 3.3) a ensuite été utilisée afin de déterminer les transferts de charge. Un premier calcul a été effectué sur un petit cluster mais il est vite apparu que le modèle de surface utilisé n'était pas suffisamment étendu (§ 3.3.1). Les effets latéraux stabilisateurs des liaisons hydrogènes ne pouvaient pas être introduits car les temps de calculs nécessaires à l'optimisation de clusters suffisamment grands auraient été bien trop importants. La méthodologie ONIOM a donc été utilisée afin d'introduire, à moindre coût, ces effets

latéraux en étendant les clusters autour des sites d'adsorption (§ 3.3.2). De plus, l'extension de la taille du cluster permettait de minimiser les effets de bords. Après avoir optimisé la taille et la forme des clusters (§ 3.3.2.1) ainsi que les bases à utiliser pour décrire les différents atomes (§ 3.3.2.3), l'adsorption de l'uranyle a pu être effectuée (§ 3.3.2.4). Il a malheureusement été impossible de faire converger ces structures avec une précision suffisante. Ainsi, les géométries optimisées avec l'approche DFT périodique ont été utilisées afin de déterminer les transferts de charge. Ceci a permis de montrer que la liaison entre l'uranyle et la surface est partiellement covalente.

Dès que cela a été possible, tous les résultats des simulations ont été confrontés aux données expérimentales. De tout ceci, il ressort, d'une part, que d'un point de vue structural, les différentes longueurs de liaisons optimisées sont en accord avec celles déterminées expérimentalement. D'autre part, d'un point de vue énergétique, la structure de l'ion uranyle en solution ou la stabilité relative entre les différents sites d'adsorption sur la face (110) de TiO₂ rutile sont également cohérentes avec les observations expérimentales. La comparaison systématique des résultats théoriques obtenus avec les données expérimentales disponibles a permis de valider l'approche utilisée pour modéliser ces systèmes complexes. Cette démarche pourra donc être utilisée comme un outil prédictif sur d'autres systèmes peu étudiés expérimentalement.

Bibliographie

- [1] J. Vandendorre, Thèse de l'Université de Paris 11, 2005.
- [2] C. Den Auwer, R. Drot, E. Simoni, S. D. Conradson, M. Gailhanou, J. Mustre de Leon, *New J. Chem.* 27 (2003) 648-655.
- [3] M. Dossot, S. Creml, J. Vandendorre, J. Grausem, B. Humbert, R. Drot, E. Simoni, *Langmuir* 22 (2006) 140-147.
- [4] J. Vandendorre, R. Drot, E. Simoni, *Inorg. Chem.* 46 (2007) 1291-1296.
- [5] L. M. Thot, G. M. Begun, *J. Phys. Chem.* 85 (1981) 547-549.
- [6] B. Guillaume, G. M. Begun, R. L. Hahn, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 1159-1166.
- [7] P. G. Allen, J. J. Bucher, D. K. Shu, N. M. Edelstein, T. Reich, *Inorg. Chem.* 36 (1997) 4676-4683.
- [8] M. Aaberg, D. Ferri, J. Glaser, I. Grenthe, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 3986-3989.
- [9] U. Wahlgren, H. Moll, I. Grenthe, B. Schimmelpfennig, L. Maron, V. Vallet, O. Gropen, *J. Phys. Chem. A* 103 (1999) 8257-8264.
- [10] P. J. Hay, R. L. Martin, G. Schreckenbach, *J. Phys. Chem. A* 104 (2000) 6259-6270.
- [11] L. V. Moskaleva, S. Krüger, A. Spörl, N. Rösch, *Inorg. Chem.* 43 (2004) 4080-4090.
- [12] C. Clavaguéra-Sarrio, V. Brenner, S. Hoyau, C. J. Marsden, P. Millié, J.-P. Dognon, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 3051-3060.
- [13] S. Spencer, L. Gagliardi, N. C. Handy, A. G. Ioannou, C.-K. Skylaris, A. Willetts, A. M. Simper, *J. Phys. Chem. A* 103 (1999) 1831-1837.
- [14] J. E. Carpenter, F. Weinhold, *J. Mol. Struct.* 169 (1988) 41-62.
- [15] J. E. Carpenter, PhD thesis, University of Wisconsin, 1987.
- [16] J. P. Foster, F. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 7211-7218.
- [17] A. E. Reed, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* 78 (1983) 4066-4073.
- [18] A. E. Reed, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* 83 (1985) 1736-1740.
- [19] A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* 83 (1985) 735-746.
- [20] A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* 88 (1988) 899-926.
- [21] F. Weinhold, J. E. Carpenter, *Plenum* (1988) 227-236.
- [22] L. V. Moskaleva, V. A. Nasluzov, N. Rösch, *Langmuir* 22 (2006) 2141-2145.
- [23] A. S. Barnard, P. Zapol, L. A. Curtiss, *Surf. Sci.* 582 (2005) 173-188.
- [24] A. S. Barnard, P. Zapol, *Phys. Rev. B* 70 (2004) 235403.
- [25] C. Clavaguéra-Sarrio, N. Ismail, C. J. Marsden, D. Bégué, C. Pouchan, *Chem. Phys.* 302 (2004) 1-11.
- [26] E. Simoni, C. Den Auwer, communication personnelle.
- [27] L. Giordano, G. Pacchioni, T. Bredow, J. F. Sanz, *Surf. Sci.* 471 (2001) 21-31.

Chapitre 4 : Adsorption de l'uranyle sur NiFe₂O₄

| | | |
|------------|--|------------|
| 4.1 | Cristal de NiFe₂O₄ | 121 |
| 4.1.1 | Description de la structure spinelle | 121 |
| 4.1.2 | Optimisation de la structure..... | 125 |
| 4.1.3 | Structure électronique..... | 128 |
| 4.1.4 | Introduction de lacunes | 131 |
| 4.2 | Surface (220) de NiFe₂O₄ | 133 |
| 4.2.1 | Modèle de surface (220)..... | 133 |
| 4.2.2 | MUSIC : Application à NiFe ₂ O ₄ | 138 |
| 4.2.3 | Neutralisation du modèle de surface | 139 |
| 4.3 | Adsorption de l'eau sur la face (220) | 144 |
| 4.3.1 | Description des structures | 144 |
| 4.3.2 | Hydratation de la face (220)..... | 146 |
| 4.4 | Adsorption de l'uranyle sur la face (220) | 149 |
| 4.4.1 | Description des structures | 149 |
| 4.4.2 | Effet du taux de protonation..... | 151 |

Introduction

Parmi les composés d'intérêt nucléaire, les oxydes à base de fer adoptant une structure de type spinelle constituent une part importante des produits de corrosion du système de refroidissement du circuit primaire des réacteurs à eau pressurisée (REP). On trouve ces oxydes sous deux formes principales : déposé sur les parois de la tuyauterie et des différents composants du circuit primaire ; en solution, sous forme de colloïdes pouvant être activés suite à leur passage près du cœur du réacteur. Ces colloïdes peuvent en outre retenir des ions de la solution également radioactifs. Une gaine de combustible peut également être rompue et, par lixiviation des pastilles, une faible quantité d'uranium peut être libéré dans le circuit primaire qui pollue ainsi le milieu. Cet uranium pourrait donc éventuellement interagir dans la solution avec les colloïdes de ferrite de nickel. Il est donc fondamental de déterminer et de comprendre les propriétés physico-chimiques de ce type de composé afin de contrôler la radioactivité dans le circuit primaire. Il est donc important pour EDF de déterminer ce qu'il adviendrait de ces polluants afin de mettre en place dans les centrales nucléaires les dispositifs nécessaires pour les récupérer. Dans ce sens, des études sont menées afin de comprendre et de modéliser leurs propriétés de rétention.

Du fait de ses applications technologiques, la ferrite de nickel NiFe₂O₄ a été le sujet d'un certain nombre de travaux expérimentaux traitant entre autres des techniques de synthèse de films ultra-fins [1] ou de poudres substituées [2,3]. Un intérêt plus important est par ailleurs accordé aux propriétés optiques et magnétiques de nanoparticules [4-6] synthétisées selon différentes méthodes [7-9]. D'un point de vue théorique, quelques études ont été menées sur les spinelles, mais seul un nombre très limité concerne directement la ferrite de nickel [10-12] et traitent exclusivement de ses propriétés magnétiques.

Cette quatrième et dernière partie constitue la phase d'expérimentation de la démarche mise au point sur TiO₂. Les mêmes étapes avec des degrés de complexification croissants seront envisagées avec, dans un premier temps, l'étude du cristal puis la construction d'un modèle de surface. L'interaction de l'eau avec ce modèle sera ensuite étudiée pour finalement introduire l'ion uranyle. A l'heure actuelle, il n'y a aucune étude expérimentale sur ce sujet qui a été menée, l'aspect prédictif de la simulation est donc ici concrètement mis en avant.

4.1 Cristal de NiFe₂O₄

4.1.1 Description de la structure spinelle

La structure spinelle est basée sur un réseau cubique à faces centrées (cfc) d'anions O²⁻ de formule générale AB₂O₄, où A et B sont des cations divalents et trivalents, respectivement. Dans la structure spinelle dite directe, les cations A²⁺ occupent 1/8 des sites tétraédriques (T_d) du réseau cfc tandis les cations trivalents B³⁺ occupent la moitié des sites octaédriques (O_h). La formule générale de ce composé peut être écrite de la manière suivante : [A_{T_d}²⁺][B_{O_h}³⁺]₂[O²⁻]₄. Expérimentalement, il est également observé une structure spinelle inverse dans laquelle la moitié des cations B³⁺ sont intervertis avec les cations A²⁺. Dans ce cas, la maille élémentaire est octuple par rapport à la spinelle directe et la formule générale peut s'écrire : [B_{T_d}³⁺][A_{O_h}²⁺B_{O_h}³⁺][O²⁻]₄. La ferrite de nickel NiFe₂O₄ (Figure 4.1.1) adopte une structure spinelle inverse.

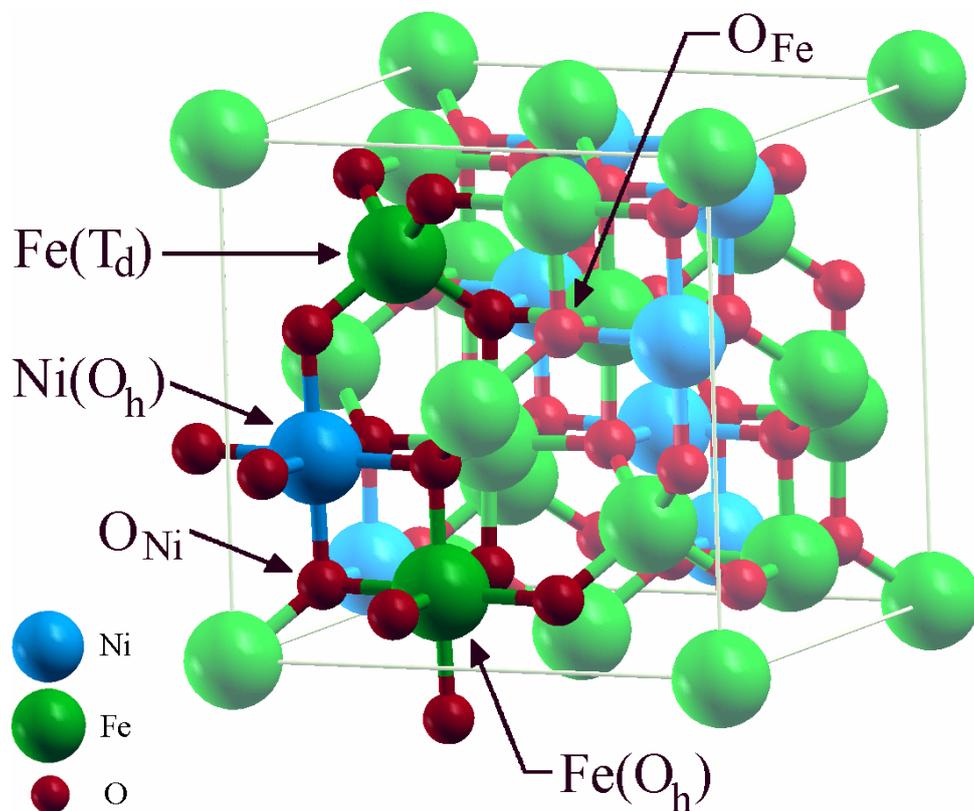


Figure 4.1.1 : Maille élémentaire de la structure spinelle inverse de NiFe₂O₄.

Dans cette structure, les cations trivalents Fe³⁺ sont également répartis sur les sites octaédriques, notés Fe(O_h), et tétraédriques, notés Fe(T_d) tandis que les cations divalents Ni²⁺ sont tous en environnement octaédriques, notés Ni(O_h). La maille octuple complète (Ni₈Fe₁₆O₃₂) cristallise dans le système cubique O_h^7 de groupe d'espace 227 des Tables Internationales de Cristallographie [13]. Les atomes d'oxygènes occupent les positions 32e, les Ni(O_h) et les Fe(O_h) sont répartis sur les positions 16d et les Fe(T_d) sur les positions 8a, selon les notations de Wyckoff [14] (Tableau 4.1.1). Les coordonnées des positions atomiques équivalentes sont $\left(0,0,0; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$.

Tableau 4.1.1 : Positions atomiques de Wyckoff de la maille de NiFe₂O₄.

| | |
|-----|--|
| 8a | 0,0,0; $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ |
| 16d | $\frac{5}{8}, \frac{5}{8}, \frac{5}{8}; \frac{5}{8}, \frac{7}{8}, \frac{7}{8}; \frac{7}{8}, \frac{5}{8}, \frac{7}{8}; \frac{7}{8}, \frac{7}{8}, \frac{5}{8}$ |
| 32e | $x, x, x; \frac{1}{4} - x, \frac{1}{4} - x, \frac{1}{4} - x; x, \bar{x}, \bar{x}; \frac{1}{4} - x, \frac{1}{4} + x, \frac{1}{4} + x$ $\bar{x}, x, \bar{x}; \frac{1}{4} + x, \frac{1}{4} - x, \frac{1}{4} + x; \bar{x}, \bar{x}, x; \frac{1}{4} + x, \frac{1}{4} + x, \frac{1}{4} - x$ |

Les paramètres cristallins ont été mesurés par diffraction des rayons X : $a = 8,35 \text{ \AA}$ et $x = 0,38$ [3,15]. Cette structure présente deux types d'atomes d'oxygène : la première, notée O_{Fe}, est liée à trois atomes de fer et un de nickel ; la seconde, notée O_{Ni} est liée à deux atomes de fer et deux atomes de nickel. La maille cristalline contient 56 atomes dont 32 anions oxygènes et 24 cations métalliques. Cette structure présente un ordre magnétique et le moment résultant a été mesuré entre 1,5 et 2,4 μ_B [2,15].

D'après la théorie du champ cristallin, les configurations électroniques des éléments métalliques peuvent être déduites. Les atomes de fer(III) Fe³⁺ sont formellement d^5 et présents en environnements T_d et O_h où ils peuvent adopter des configurations haut spin (HS) et bas spin (BS) comme représenté sur la Figure 4.1.2. On remarque que pour une configuration de spin donnée (HS ou BS), le spin total des atomes de fer est le même que l'on soit en environnement tétraédrique ou octaédrique.

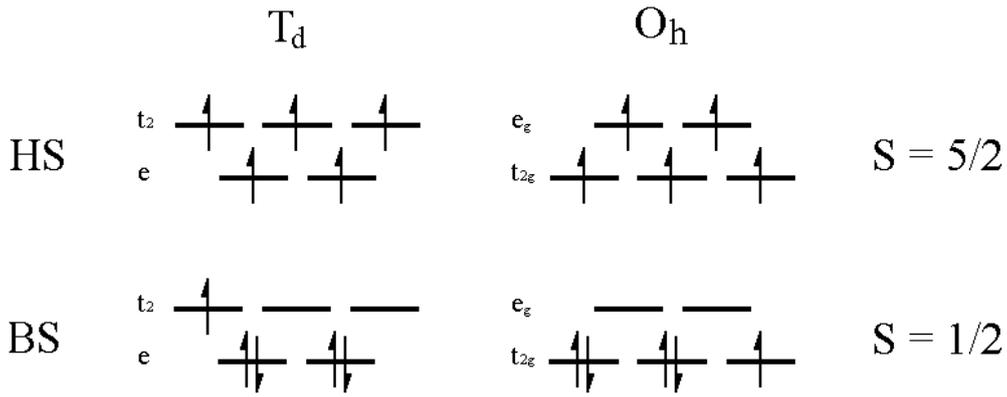


Figure 4.1.2 : Blocs d des cations métalliques Fe³⁺ en environnements T_d et O_h en configurations haut et bas spin (HS et BS).

Par contre, pour les espèces Ni²⁺, le degré d'oxydation formel d^8 amène dans tous les cas à deux électrons non appariés dans les niveaux t_2 ou e_g pour les symétries T_d et O_h, respectivement.

La ferrite de nickel présente deux sous-réseaux magnétiques [1] : le premier est composé des espèces Fe(T_d) de moment magnétique local $5 \mu_B$ (d^5) et tous parallèles entre eux; le second contient les Fe(O_h) (d^5) et les Ni(O_h) (d^8) avec un arrangement ferromagnétique et des moments locaux de $5 \mu_B$ et de $2 \mu_B$, respectivement. Ces deux sous-réseaux sont antiparallèles l'un par rapport à l'autre, le moment magnétique théorique résultant peut être calculé avec l'Equation 4.1.1.

Equation 4.1.1
$$\mu_{tot} = \frac{8\mu_{Ni(O_h)} + 8\mu_{Fe(T_d)} + 8\mu_{Fe(O_h)} + 32\mu_O}{8}$$

Les atomes d'oxygène ne présentant pas de moment magnétique local, la valeur théorique pour ce composé est donc de $2 \mu_B$, en accord avec les mesures expérimentales [2,15].

Dès lors que ces espèces présentent des moments magnétiques locaux non nuls, leur prise en compte explicite dans les calculs est indispensable. Par la suite, afin de simplifier les notations, il ne sera plus considéré que la configuration électronique propre à chaque espèce métallique. Le spin résultant pour chacun de ces atomes sera donc globalement up (\uparrow) ou

down (↓). Ainsi, différentes configurations de spin pourront être envisagées pour les spinelles directe et inverse, comme reporté dans le Tableau 4.1.2.

Tableau 4.1.2 : Les différents arrangements de spin possibles pour les structures directes (Ni(T_d) / Fe(O_h)) et inverse (Ni(O_h) / Fe(T_d) / Fe(O_h)).

| Directe | Fe(T _d) ↑ | Fe(T _d) ↓ |
|-----------------------|---|---|
| Ni(T _d) ↑ | ↑↑ | ↑↓ |
| Ni(T _d) ↓ | ↓↑ | ↓↓ |
| Inverse | Fe(T _d) ↑ / Fe(O _h) ↑ | Fe(T _d) ↓ / Fe(O _h) ↑ |
| Ni(O _h) ↑ | ↑↑↑ (1) | ↑↓↑ (4) |
| Ni(O _h) ↓ | ↓↑↑ (2) | ↓↓↑ (3) |

Dans le cas de la spinelle directe, par symétrie les configurations ↑↑ et ↓↓ sont identiques de même que ↑↓ et ↓↑, il n'y a donc que deux configurations différentes : une ferromagnétique dans laquelle tous les spins sont parallèles ; une configuration ferrimagnétique dans laquelle les moments locaux des atomes de nickel, Ni(T_d), et de fer, Fe(O_h), sont antiparallèles. Pour la structure inverse, il y a également des arrangements équivalents par symétrie. Par simplification, on obtient finalement les quatre structures reportées dans le Tableau 4.1.2.

En ce qui concerne le pseudopotential de l'oxygène utilisé, les calculs effectués montrent exactement la même chose qu'avec TiO₂. L'utilisation de O_{hard} nécessite une énergie de coupure largement supérieure corrélée à des temps de calculs bien plus longs qu'avec O_{soft} et ceci pour des résultats équivalents. Le pseudopotential O_{soft} a donc été utilisé pour décrire les atomes d'oxygènes dans NiFe₂O₄. Dans le cas des atomes de nickel et de fer, seuls les électrons les plus externes ont été considérés comme dans le cas du titane (§ 1.2.1.5). L'énergie de coupure qui a été utilisée est de 350 eV. Les valences explicitement traitées sont donc 4s² 3d⁸ pour les atomes de nickel et 4s² 3d⁶ pour les atomes de fer.

4.1.2 Optimisation de la structure

Les premiers calculs ont été effectués en LSDA mais il est vite apparu que ce formalisme n'était pas adapté pour décrire ce composé (Tableau 4.1.3).

Tableau 4.1.3 : Paramètres géométriques de la structure la plus stable optimisée en LSDA avec un maillage en points k $2 \times 2 \times 2$.

| | Structure | a (Å) | x | μ_{tot} (μ_B) |
|------|-----------|---------|------|--------------------------------|
| LSDA | directe | 7,92 | 0,39 | 4,0 |
| Exp. | inverse | 8,35 | 0,38 | 1,5–2,4 |

La structure directe était caractérisée comme plus stable que la spinelle inverse avec des paramètres de maille et un moment magnétique très éloignés des valeurs expérimentales. De ce fait, toute la suite des simulations a été effectuée avec la fonctionnelle de la densité GGA uniquement.

Les arrangements de spin possibles présentés dans le Tableau 4.1.2 ont été pris comme points de départ et optimisés. Ces calculs ont été effectués avec des maillages en points k $2 \times 2 \times 2$ et $3 \times 3 \times 3$ afin de vérifier la convergence des paramètres de maille, de moments magnétiques locaux et des énergies relatives.

De même que pour le volume de TiO₂, les optimisations des mailles cristallines sont effectuées en deux étapes : la première à volume fixe afin d'optimiser les positions atomiques dans la maille ; la seconde, à volume non contraint afin d'optimiser les paramètres de maille et d'affiner la position des atomes dans celle-ci.

Les résultats des simulations effectuées avec un maillage en point k $2 \times 2 \times 2$ sont reportés dans le Tableau 4.1.4, ceux obtenus avec le maillage $3 \times 3 \times 3$ sont quasiment identiques. A titre de comparaison, des calculs sans prise en compte de la polarisation de spin ont été effectués afin de déterminer les effets de la polarisation de spin sur la structure d'équilibre.

Tableau 4.1.4 : Paramètres de maille optimisés pour les structures directe et inverse. Calculs GGA avec un maillage en points k $2 \times 2 \times 2$.

| Structure | Etat initial | a (Å) | x | μ_{tot} (μ_B) | ΔE (eV/atome) ^a | Etat final (μ_B) |
|-------------------|----------------|---------|------|--------------------------------|------------------------------------|---|
| Directe | | | | | | Ni(T _d) / Fe(O _h) |
| | Ferro. ↑↑ | 8,12 | 0,39 | 4,0 | -0,05 | +1,08 / +1,31 |
| | Ferri. ↑↓ | 8,14 | 0,39 | 3,2 | -0,07 | -0,69 / +1,92 |
| | Non magn. | 8,09 | 0,39 | | | |
| Inverse | | | | | | Ni(O _h) / Fe(T _d) / Fe(O _h) |
| | (1) ↑↑↑ | 8,22 | 0,38 | 4,0 | -0,04 | (2) -1,11 / +3,51 / +1,37 |
| | (2) ↓↑↑ | 8,22 | 0,38 | 4,0 | -0,04 | (2) -1,11 / +3,51 / +1,37 |
| | (3) ↓↓↑ | 8,35 | 0,38 | 2,0 | -0,05 | (3) -1,43 / -3,58 / +3,51 |
| | (4) ↑↓↑ | 8,32 | 0,38 | 2,0 | 0,00 | (4) +1,33 / -3,40 / +3,70 |
| | Non magn. | 8,08 | 0,38 | | | |
| Exp. ^b | ↑↓↑ | 8,35 | 0,38 | 1,5–2,4 | | Arrangement type (4) |

^a La structure la plus stable est prise comme référence en énergie à 0. ^b références [2,3,15].

Les deux configurations de spin en structure directe ont été caractérisées. Les paramètres de maille optimisés a sont plus courts d'environ 0,2 Å par rapport à la valeur expérimentale et aucune de ces deux structures n'a été caractérisée comme étant la plus stable énergétiquement. Parmi les quatre configurations de spin possibles pour la structure inverse, seule la forme **(1)** ferromagnétique n'a pu être obtenue. Par rapport à la structure directe, les paramètres de maille optimisés sont plus longs de 0,1 Å pour la configuration **(2)** et de 0,2 Å pour les configurations **(3)** et **(4)**. De plus, la structure **(4)** est caractérisée comme la plus stable énergétiquement avec des paramètres de maille et un moment magnétique en bon accord avec les données expérimentales. Dans cette structure, les atomes de fer adoptent des configurations haut spin avec des moments magnétiques locaux de $-3,40$ et $+3,70 \mu_B$ pour les Fe(T_d) et les Fe(O_h) respectivement. Les moments magnétiques locaux sont de $+1,33 \mu_B$ et de $+0,10 \mu_B$ sur les atomes de nickel Ni(O_h) et d'oxygène (O_{Ni} et O_{Fe}), respectivement.

Si l'on compare ensuite les résultats obtenus sans prise en compte de la polarisation de spin, les paramètres de maille sont très courts et presque identiques pour les structures directe et inverse. Par ailleurs, la structure inverse est déterminée comme étant énergétiquement

moins stable que la directe. Ceci montre la réelle importance de tenir compte des propriétés magnétiques car elles peuvent influencer d'une manière non négligeable le résultat final.

Contrairement à la LSDA, la GGA a permis de décrire correctement ce composé : d'un point de vue magnétique, d'une part, avec un ordre de spin identique à celui observé expérimentalement ; d'un point de vue énergétique, d'autre part, puisque le calcul retrouve bien que la ferrite de nickel adopte une structure spinelle inverse ; finalement, d'un point de vue structural, qui résulte des deux points précédents, avec des paramètres de maille en accord avec les données de diffraction des rayons X.

Dès lors que l'approximation GGA permet une description correcte de ce solide, d'autres simulations visant à optimiser les paramètres de calculs ont été effectuées. Ainsi, des simulations avec des maillages en points k plus importants de 4×4×4 et 5×5×5, sur la structure **(4)** uniquement, ont été effectuées. En parallèle, le module de compressibilité (§ 2.1.4) a été calculé à partir de compressions et de dilatations uniformes du volume de 0,5%, 1% et 1,5% pour cette même structure **(4)** en fonction du maillage en points k. L'ensemble de ces résultats est reporté dans le Tableau 4.1.5.

Tableau 4.1.5 : Paramètres de maille optimisés et module de compressibilité en fonction du maillage en points k. Calculs effectués en GGA sur la structure inverse **(4)**.

| Maillage | a (Å) | x | μ_{tot} (μ_B) | Moments magnétiques locaux (μ_B) Ni(O _h) / Fe(T _d) / Fe(O _h) / O | B (GPa) |
|----------|---------|------|--------------------------------|---|-----------|
| 2×2×2 | 8,32 | 0,38 | 2,03 | +1,33 / -3,40 / +3,70 / +0,10 | 182 |
| 3×3×3 | 8,32 | 0,38 | 2,04 | +1,34 / -3,40 / +3,70 / +0,10 | 179 |
| 4×4×4 | 8,32 | 0,38 | 2,03 | +1,34 / -3,40 / +3,69 / +0,10 | 179 |
| 5×5×5 | 8,32 | 0,38 | 2,04 | +1,34 / -3,40 / +3,70 / +0,10 | 179 |

Le paramètre de maille a , le paramètre interne x , les moments magnétiques locaux et le moment magnétique résultant sont quasiment inchangés entre les maillages 2×2×2 et 5×5×5. Par contre, pour le maillage 2×2×2, le module de compressibilité semble ne pas être tout à fait convergé. Mais, à la vue de la faible différence de 3 GPa seulement avec les maillages plus fins, il pourra être considéré par la suite qu'un maillage 2×2×2 est un bon compromis entre des résultats précis et convergés et des temps de calculs raisonnables. D'un

point de vue expérimental, le module de compressibilité de la ferrite de nickel n'a pas été déterminé mais il est connu que les composés adoptant des structures de type spinelle ont généralement des modules de compressibilité compris entre 180 et 200 GPa [16]. Ainsi, les valeurs calculées ici sont en bon accord avec les résultats expérimentaux.

4.1.3 Structure électronique

Les densités d'états partielles des atomes ont ensuite été étudiées afin de déterminer la structure électronique de chaque espèce. Pour les atomes d'oxygène, les densités up et down sont pratiquement symétriques, ce qui conduit à un moment magnétique local quasi-nul de $0,1 \mu_B$. Ensuite, pour les espèces métalliques, seules les bandes d up et down ont été considérées puisqu'elles représentent la majeure partie des états électroniques autour du niveau de Fermi.

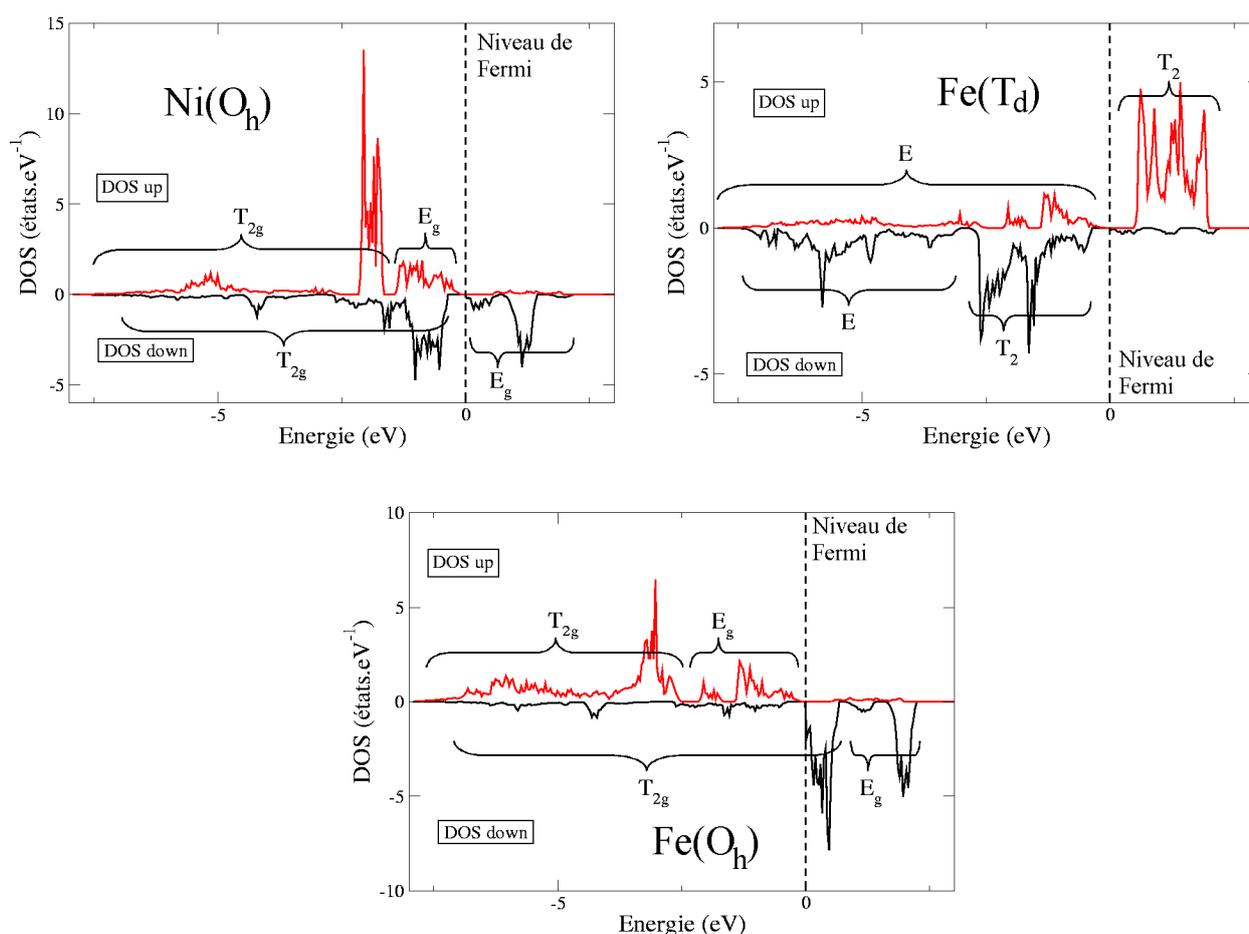


Figure 4.1.3 : Densités d'états partielles de $Ni(O_h)$, $Fe(T_d)$ et $Fe(O_h)$.

A partir de ces densités d'états, une corrélation avec les structures des blocs d issues de la théorie du champ cristallin (Figure 4.1.2) a été effectuée. Ces identifications, plus qualitatives que quantitatives, ont été réalisées afin de faire des comparaisons avec les moments magnétiques locaux calculés. Ces densités d'états sont représentées sur la Figure 4.1.3.

Pour les atomes de nickel $\text{Ni}(\text{O}_h)$, toute la DOS up est située avant le niveau de Fermi et est donc occupée, tandis que pour la DOS down, seule la bande T_{2g} est occupée. Cette structure électronique correspond à un moment magnétique local calculé de $+1,34 \mu_B$ en accord avec la configuration d^8 donnée par la théorie du champ cristallin. En effet, le décompte purement formel des électrons d'après la théorie du champ cristallin donne 5 électrons up et 3 électrons down, soit 8 électrons dont 2 up sont non appariés.

Ensuite, pour les atomes de fer en environnement tétraédrique $\text{Fe}(\text{T}_d)$, toute la DOS down est située avant le niveau de Fermi ainsi que la bande E de la DOS up. Le moment magnétique local calculé de $-3,40 \mu_B$ révèle que cette espèce adopte une configuration haut spin en accord avec la théorie du champ cristallin (Figure 4.1.2).

Enfin, pour les atomes de fer en environnement octaédrique $\text{Fe}(\text{O}_h)$, toute la DOS up est localisée avant le niveau de Fermi ainsi qu'une petite partie de la bande T_{2g} down. Le moment magnétique calculé de $+3,70 \mu_B$ et est cohérent avec une configuration haut spin.

La carte de déformation de charge (Figure 4.1.4) a ensuite été calculée en soustrayant la densité de charge de chaque atome isolé à la densité totale du système. Cette carte montre la déformation de la structure électronique par rapport au cas idéal dans lequel les atomes sont sphériques et isolés. Elle permet d'avoir un accès qualitatif aux variations de la densité électronique lors de la formation du cristal.

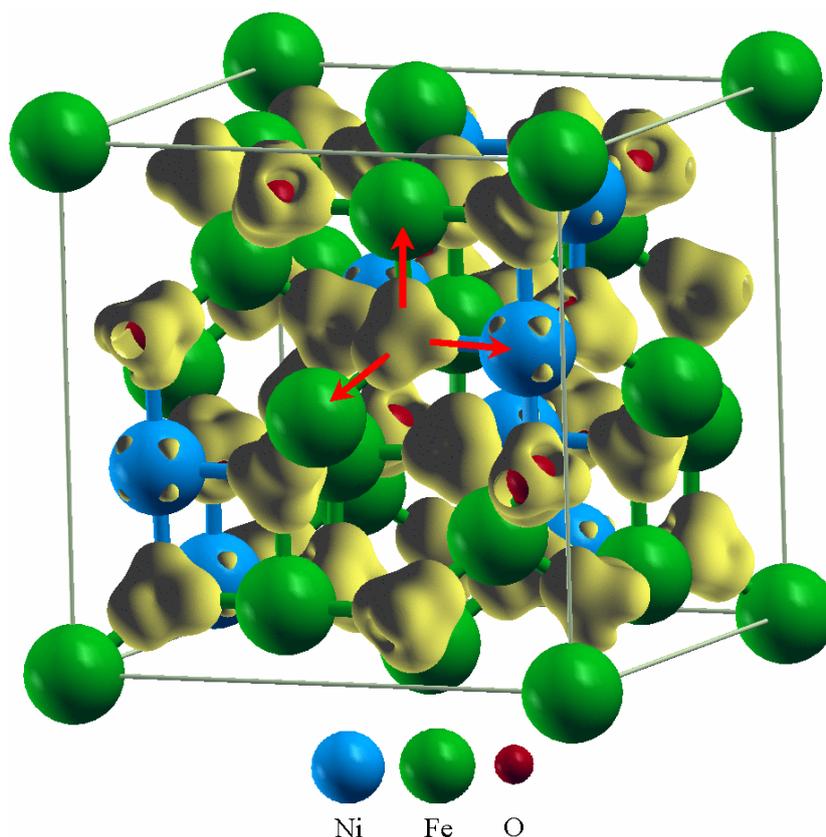


Figure 4.1.4 : Carte de déformation de charge de la structure d'équilibre de NiFe_2O_4 .
L'isosurface (en jaune) représente un excès de 0,1 électron par Å^3 .

Après analyse de cette carte de déformation, on remarque qu'un excès électronique est localisé sur les atomes d'oxygène tandis qu'un défaut d'électrons est situé sur les atomes métalliques. Ceci est directement lié aux électronégativités de ces atomes (1,8 pour Ni et Fe, et 3,5 pour O d'après l'échelle de Pauling) : les atomes d'oxygène sont réduits tandis que les éléments de transition sont oxydés. De plus, les excès d'électrons autour des atomes d'oxygènes sont plus particulièrement localisés selon les axes des quatre liaisons métal-oxygène (flèches rouges sur la Figure 4.1.4), preuve d'un caractère partiellement covalent de ces liaisons. A l'inverse de l'excès électronique, les zones de défauts d'électrons localisées autour des éléments de transition montrent des déformations également développées selon les axes des liaisons rendant compte de leurs environnements octaédriques et tétraédriques respectifs.

4.1.4 Introduction de lacunes

Dans une dernière partie, des lacunes métalliques ont été introduites dans les structures directe et inverse. Les énergies relatives de ces lacunes devraient rendre compte de la différence de stabilité entre ces deux structures et justifier le fait que NiFe₂O₄ adopte une structure inverse plutôt que directe. Ainsi des lacunes de Ni(T_d) et de Fe(O_h), notées $V_{Ni(T_d)}$ et $V_{Fe(O_h)}$ respectivement, ont été introduites dans la structure directe. Dans la structure inverse, il y a deux types de lacunes de Fe selon l'environnement T_d ou O_h notées $V_{Fe(T_d)}$ et $V_{Fe(O_h)}$, et un seul type de lacune de Ni notée $V_{Ni(O_h)}$. L'énergie de formation de ces lacunes (Tableau 4.1.6) est calculée selon l'Equation 4.1.2.

$$\text{Equation 4.1.2} \quad E_V = E_{cell}^{V_M} + E_{ref}^M - E_{cell}$$

avec E_V l'énergie de la lacune considérée, $E_{cell}^{V_M}$ l'énergie totale de la maille élémentaire de cristal relaxée avec une lacune V de cation métallique M , E_{ref}^M l'énergie de référence d'un atome M obtenue à partir du cristal pur et E_{cell} l'énergie totale de la maille élémentaire de référence sans lacune.

Tableau 4.1.6 : Energies de formation (en eV) des lacunes métalliques.

| | Ni(T _d) | Ni(O _h) | Fe(T _d) | Fe(O _h) |
|---------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| Directe | 0,52 | – | – | 1,56 |
| Inverse | – | 1,12 | 3,81 | 2,71 |

Les énergies de formation des lacunes de fer sont toujours plus importantes que celles du nickel, ce qui montre que les liaisons Fe–O sont plus fortes que les liaisons Ni–O. Si l'on regarde les énergies de formation des lacunes dans les structures directe et inverse $V_{Ni(T_d)}$ (0,52 eV) et $V_{Ni(O_h)}$ (1,12 eV) respectivement, on peut conclure que les atomes de nickel sont plus stables de 0,60 eV dans la structure inverse. De plus, pour les atomes de fer en sites O_h, l'énergie de formation de la lacune $V_{Fe(O_h)}$ augmente entre la structure directe (1,56 eV) et la

structure inverse (2,71 eV). Enfin, la plus importante énergie de formation est observée dans la structure inverse pour les lacunes de fer en environnement tétraédrique $V_{\text{Fe}(T_d)}$ (3,81 eV).

Les évolutions des énergies de formation des lacunes sont cohérentes avec le fait que la structure inverse est plus stable que la structure directe comme observé expérimentalement pour NiFe_2O_4 .

Cette étude préliminaire du cristal de la ferrite de nickel NiFe_2O_4 a permis de vérifier l'aptitude de la GGA à décrire correctement cette structure magnétique. Après l'optimisation des paramètres de calculs et la détermination des paramètres de maille, la seconde étape, avec la construction des surfaces, peut être entreprise.

4.2 Surface (220) de NiFe_2O_4

La caractérisation par diffraction des rayons X de poudres de NiFe_2O_4 révèle plusieurs bandes intenses (Figure 4.2.1). On remarque que parmi celles-ci, aucun plan de bas indices de type (001), (110) ... n'apparaît. D'un point de vue purement pratique, les plans cristallographiques à hauts indices sont difficiles à traiter théoriquement car leurs grandes surfaces élémentaires nécessitent des supercellules importantes et des calculs d'autant plus longs. De ce fait, les deux raies les plus intenses correspondants aux faces (311) et (440) n'auraient pu être raisonnablement traitées ici. Notre choix s'est arrêté sur la troisième bande correspondant à la face (220) car elle représente un bon compromis entre une surface de taille raisonnable et suffisamment stable pour une éventuelle étude expérimentale.

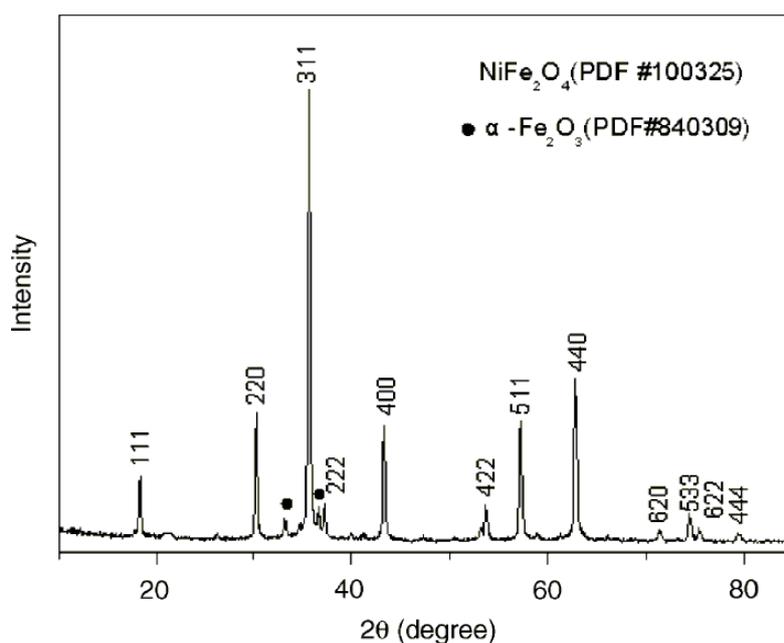


Figure 4.2.1 : Spectre de diffraction des rayons X de la poudre de NiFe_2O_4 [8].

4.2.1 Modèle de surface (220)

La surface (220) de la ferrite de nickel NiFe_2O_4 présente trois espèces d'oxygène et un type d'atome métallique en surface (Figure 4.2.2). Dans le cristal, tous les atomes d'oxygène

sont tétracoordinés, par contre, en surface, des liaisons sont supprimées et certains atomes présentent alors des coordinences inférieures. Tout d'abord, il y a deux types d'oxygène tricoordinés dans le plan de la surface : le premier est lié à trois atomes de fer, et sera noté $O_s(Fe)$; le second, est lié à deux atomes de fer et un de nickel, et sera noté $O_s(Ni)$. De même que sur la face (110) de TiO_2 rutile, il y a un oxygène doublement coordonné, noté O_b , qui ponte entre un atome de fer et un atome de nickel. Enfin, la seule espèce métallique accessible est un atome de fer initialement tétraédrique dont une des liaisons a été supprimée et qui sera donc noté $Fe(3)$. L'aire élémentaire de cette surface est de $a\sqrt{2}/2 \times a$ ($\approx 49 \text{ \AA}^2$) et présente deux unités de chacune des espèces énoncées ci-dessus.

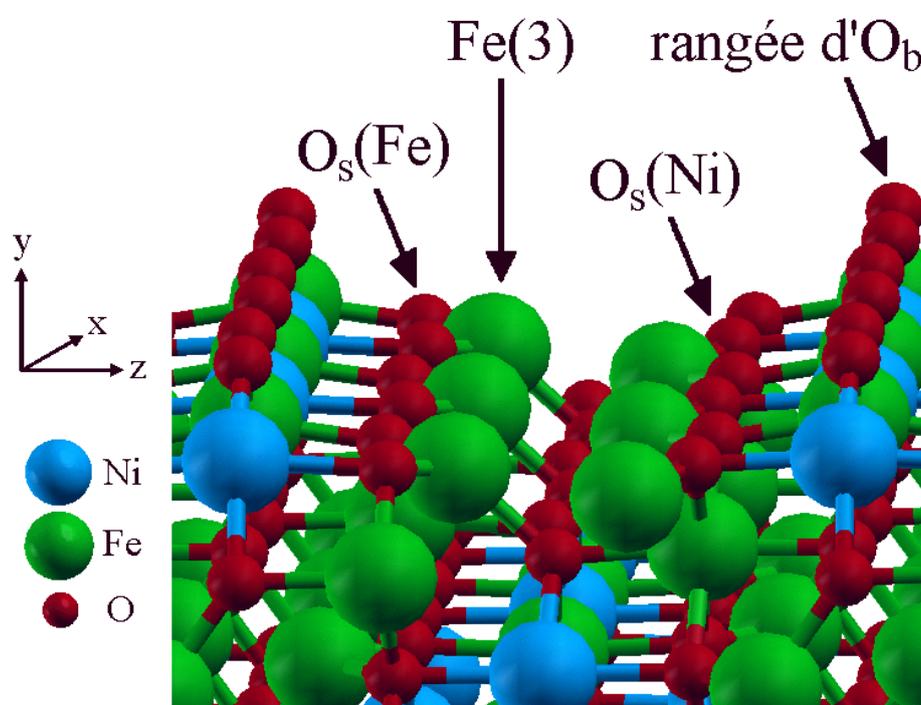


Figure 4.2.2 : Surface (220) de $NiFe_2O_4$.

Après avoir décrit cette surface, différents modèles ont été construits, et, de même que précédemment, plusieurs épaisseurs du feuillet sont possibles. Cependant, la maille cristalline de ce composé étant bien plus complexe que celle de TiO_2 , l'épaisseur nécessaire pour avoir des surfaces identiques des deux côtés du feuillet devient vite considérable. Le nombre de possibilités pour construire le modèle de surface est donc limité. De plus, aucun des modèles construits n'est stœchiométrique ce qui empêche de calculer l'énergie de la surface et donc de vérifier la convergence en fonction de l'épaisseur du feuillet. Enfin, la prise en compte des

effets magnétiques étant indispensables ici, les temps de calculs sont fortement allongés. Il est donc nécessaire de limiter au mieux le nombre d'atomes dans les supercellules.

Les principales caractéristiques des modèles de surface qui ont été construits sont reportées dans le Tableau 4.2.1. De même que pour l'étude du volume, l'énergie de coupure est fixée à 350 eV. La supercellule est construite de manière à ce que la surface soit dans le plan (x, z) , le maillage en points k résultant est donc $2 \times 1 \times 2$ pour rester cohérent avec celui utilisé pour le cristal ($2 \times 2 \times 2$).

Tableau 4.2.1 : Caractéristiques principales des modèles de surface optimisés.

| nL | 2L | 3L | 4L | 5L | 6L | 7L |
|------------------|---|--|--|--|---|---|
| Formule chimique | Ni ₂ Fe ₈ O ₁₆ | Ni ₅ Fe ₁₁ O ₂₄ | Ni ₆ Fe ₁₆ O ₃₂ | Ni ₉ Fe ₁₉ O ₄₀ | Ni ₁₀ Fe ₂₄ O ₄₈ | Ni ₁₃ Fe ₂₇ O ₅₈ |
| Symétrique | oui | non | oui | non | oui | non |

Par la suite, on définira une couche L comme un plan atomique contenant simultanément des atomes de nickel et de fer. Ces plans sont séparés par une distance de $a\sqrt{2}/4$, et d'autres plans atomiques contenant soit des atomes de nickel soit des atomes de fer s'insèrent entre eux. L'inclusion de ces autres plans atomiques induit une dissymétrisation des feuillets ayant un nombre de couches impair, comme représenté dans la Figure 4.2.3.

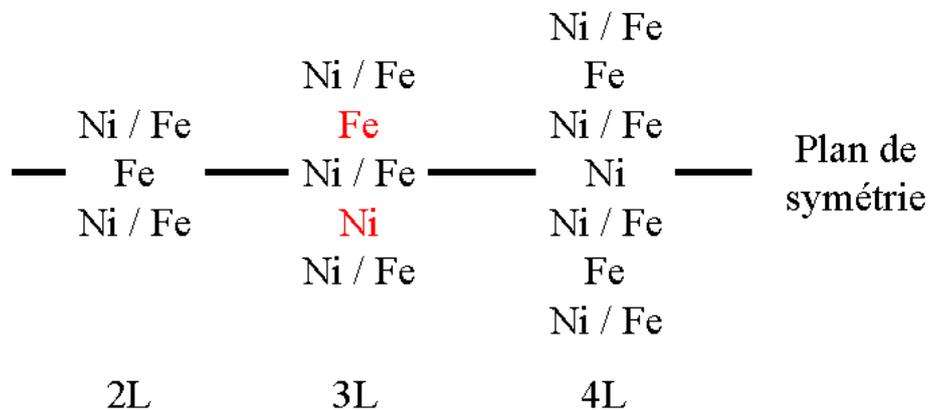


Figure 4.2.3 : Enchaînement des plans atomiques en fonction du nombre de couches. Le feuillet composé de 3L n'est pas symétrique.

Dès lors qu'il n'est pas possible de calculer l'énergie de surface, l'influence de l'épaisseur du feuillet sur les longueurs des liaisons de surface a été étudiée. Mais, les relaxations en surface selon la composition (nickel ou fer) de la couche sous-jacente ne seront pas les mêmes. Ainsi, dans les cas où le nombre de couches est impair, les longueurs des liaisons considérées correspondent au côté du feuillet « au-dessus » d'un plan contenant des atomes de fer afin de pouvoir comparer l'évolution des longueurs sur l'ensemble des épaisseurs. Ce choix est justifié par le fait que le plan cristallographique (220) se trouve au-dessus d'une couche contenant des atomes de fer et non pas de nickel.

Les feuillets n'étant pas stœchiométriques, les systèmes associés ne sont chimiquement pas neutres. Deux possibilités peuvent alors être envisagées : soit on juge que la charge n'aura pas d'incidence et on considère alors le système neutre ; soit on introduit la charge afin d'assurer au système un certain sens physique et chimique et on le traite alors avec une charge formelle. Ces deux solutions ont été considérées en parallèle afin de déterminer l'influence de la charge (Figure 4.2.4) sur les relaxations des atomes en surface.

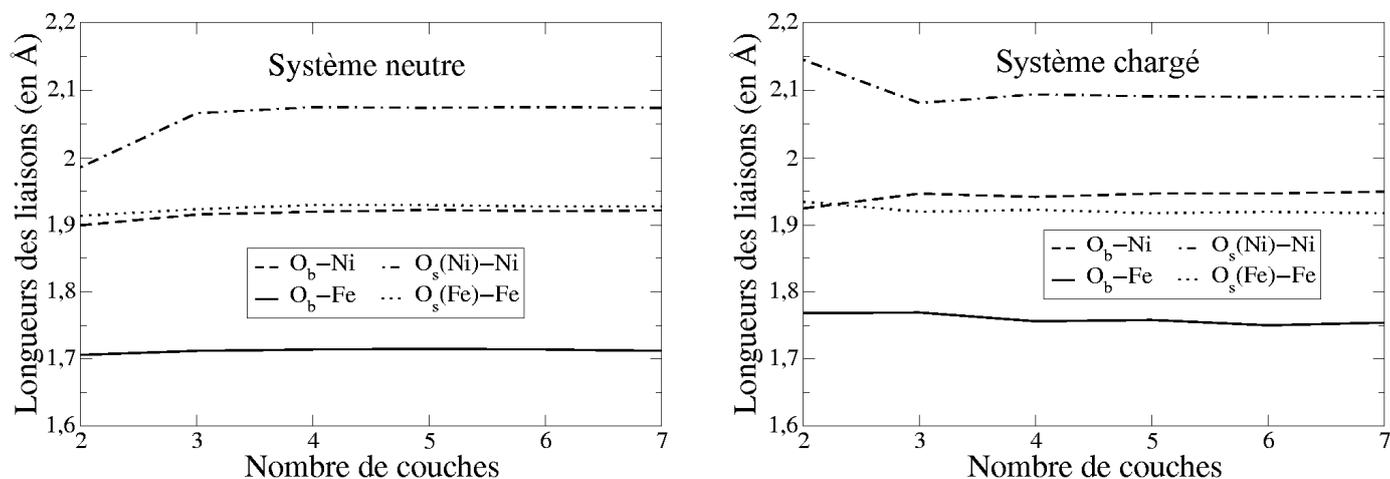


Figure 4.2.4 : Evolution des longueurs des liaisons de surface (en Å) en fonction du nombre de couches pour les systèmes neutres et chargés.

Pour un système donné, on remarque que les différences les plus importantes sont observées entre 2L et 3L. Pour 3L et plus, les longueurs des différentes liaisons en surface se stabilisent bien que les valeurs convergées soient différentes pour les systèmes chargé et neutre (Tableau 4.2.2).

Tableau 4.2.2 : Longueurs moyennes des liaisons de surface (en Å) pour les systèmes neutres et chargés de trois couches et plus.

| | Neutre | Chargé |
|------------------------|--------|--------|
| O _b -Fe | 1,71 | 1,75 |
| O _b -Ni | 1,92 | 1,95 |
| O _s (Fe)-Fe | 1,93 | 1,92 |
| O _s (Ni)-Ni | 2,07 | 2,09 |

Quels que soient le système (neutre ou chargé) et l'épaisseur du feuillet ($> 2L$) considérés, les liaisons Ni-O sont toujours plus longues que les liaisons Fe-O. L'effet de la charge est très visible et induit des différences relativement importantes (jusqu'à 0,04 Å) entre les longueurs des liaisons et donc dans la relaxation globale de la surface elle-même. Néanmoins, dès 3 couches, ces longueurs sont convergées. Mais, afin que le système soit symétrique (Figure 4.2.3), le choix d'un feuillet contenant au moins 4 couches semble plus judicieux. Ceci permettra également de ne pas introduire artificiellement d'effets de polarisation dans la supercellule. Le problème de la charge évoqué ci-dessus demeure cependant un problème de taille : les systèmes neutres contiennent toujours trop d'électrons par rapport au système chimique réel. Avec l'approche périodique, l'introduction d'une charge formelle dans la supercellule est délicate. Les conditions aux limites périodiques imposent une charge nulle car sinon, après réplification, le système aura une charge infinie. Ainsi, lors du calcul, cette charge formelle est compensée *via* l'introduction d'une charge de fond uniformément répartie dans la supercellule de simulation. Ce procédé, connu sous le nom de modèle du jellium, peut induire des effets artificiels dans le système. En effet, la contre-charge étant uniformément répartie dans l'ensemble de la boîte de simulation, une partie de celle-ci est située dans le vide et non pas uniquement sur les atomes. Ainsi, une partie de la charge sensée neutraliser le cristal est finalement utilisée pour en introduire une dans le vide, qui devrait être neutre.

A la vue de ces premiers résultats, il semble que la relaxation de la surface soit convergée dès trois couches de matière. Toutefois, le modèle de surface choisit, de formule chimique [Ni₆Fe₁₆O₃₂]⁴⁻, est composé de quatre couches afin que le système soit symétrique. Néanmoins, il faut s'affranchir du problème de la charge résiduelle afin que le modèle de

surface soit chimiquement neutre. La méthode proposée ici consiste à le neutraliser avec quatre protons pour obtenir le système Ni₆Fe₁₆O₃₂H₄.

4.2.2 MUSIC : Application à NiFe₂O₄

Afin de déterminer les affinités protoniques des différentes espèces d'atomes d'oxygène sur la face (220) de NiFe₂O₄, la méthode MUSIC a été appliquée (§ 1.1.4). En rappelant qu'il y a deux types d'atomes d'oxygène dans le cristal notés O_{Fe} et O_{Ni} (Figure 4.1.1), on a trois types de liaisons métal / oxygène différentes (Tableau 4.2.3).

Tableau 4.2.3 : Longueurs expérimentales des liaisons métal / oxygène dans le cristal (en Å).

| | | |
|-------|-----------------------|------|
| R_1 | Ni(O _h)–O | 2,04 |
| R_2 | Fe(T _d)–O | 1,90 |
| R_3 | Fe(O _h)–O | 2,04 |

En utilisant les Equations 1.1.26 et 1.1.27, les conditions d'électroneutralité doivent s'écrire séparément pour les deux types d'oxygène.

$$\underline{Q}_{Fe} : \quad \sum s = -V = \exp\left[\frac{R_{Ni} - R_1}{b}\right] + \exp\left[\frac{R_{Fe} - R_2}{b}\right] + 2 \cdot \exp\left[\frac{R_{Fe} - R_3}{b}\right] = 2$$

$$\underline{Q}_{Ni} : \quad \sum s = -V = 2 \cdot \exp\left[\frac{R_{Ni} - R_1}{b}\right] + \exp\left[\frac{R_{Fe} - R_2}{b}\right] + \exp\left[\frac{R_{Fe} - R_3}{b}\right] = 2$$

Ce système de deux équations à trois inconnues est *a priori* insoluble sauf si l'on remarque que $R_1 = R_3$ (Tableau 4.2.3), la résolution donne finalement $R_{Ni} = R_{Fe} = 1,743$ Å. On peut ensuite calculer les indices de valence des trois types de liaisons associées aux métaux : $s_{Ni(O_h)} = s_{Fe(O_h)} = 0,45$ et $s_{Fe(T_d)} = 0,65$.

Une fois tous les paramètres d'entrée connus, il est possible de calculer les affinités protoniques des différentes espèces de surface (Tableau 4.2.4).

Tableau 4.2.4 : Etats de protonation selon MUSIC pour la face (220) de NiFe₂O₄.

| | $\sum s$ | pK_a | Résultat |
|---|----------|--------|--|
| Première protonation de l'O _s (Ni) | 1,75 | 4,95 | Protonation possible |
| Première protonation de l'O _s (Fe) | 1,75 | 4,95 | Protonation possible |
| Première protonation de l'O _b ^a | 1,30 | 13,86 | Presque toujours protoné |
| Seconde protonation de l'O _b ^a | 1,90 | 1,98 | 2 ^{nde} protonation possible |
| Première protonation de l'O _t | 1,05 | 18,81 | Toujours protoné |
| Seconde protonation de l'O _t | 1,65 | 6,93 | 2 ^{nde} protonation possible |
| Troisième protonation de l'O _t | 2,25 | -4,95 | 3 ^{ième} protonation impossible |

^a ici on a $m + n = 2$ car l'orientation des doublets est favorable.

De même que sur TiO₂, l'interaction avec l'eau induit la création d'une nouvelle espèce d'oxygène en surface noté O_t pour oxygène terminal. Ces atomes d'oxygène terminaux sont liés aux Fe(3) qui retrouvent ainsi leur coordinence du cristal. L'adsorption de l'eau proprement dite sera traitée par la suite dans le paragraphe 4.3. Dans ce modèle, les espèces O_s(Ni) et O_s(Fe) sont considérées comme identiques alors qu'il n'y a *a priori* aucune raison chimique qu'elles le soient dès lors que leur environnement est différent. Ces deux espèces continueront donc à être traitées séparément par la suite.

4.2.3 Neutralisation du modèle de surface

Maintenant que les affinités protoniques des espèces d'oxygène de surface sont connues, la neutralisation peut être faite. Avant de commencer, il est important de préciser que cette neutralisation est effectuée sur un feuillet de surface « sèche », et qu'il n'y a donc pas de molécule d'eau sorbée sur les Fe(3) et donc pas d'O_t. Les espèces considérées ici sont donc : O_b, O_s(Ni) et O_s(Fe). Cette neutralisation a été faite de manière progressive, en ajoutant les protons un à un, afin d'être sûr à chaque fois d'avoir le système le plus stable. Chaque

feuillelet contenant deux faces, ces protonations ont été effectuées sur la face « inférieure » de manière à laisser libre la face « supérieure » pour les études d'adsorption de l'eau puis de l'uranyle qui seront traitées par la suite. Plusieurs possibilités ont ainsi été envisagées et les énergies de chacune de ces structures ont été calculées de manière relative et pour un nombre de protons donné (Equation 4.2.1).

$$\text{Equation 4.2.1} \quad \Delta E = E_0 - E$$

avec E_0 l'énergie totale de la configuration la plus stable pour un nombre de protons donné et E l'énergie totale de la configuration considérée. Les énergies relatives ainsi calculées seront d'autant plus défavorables qu'elles seront négatives. On rappelle qu'une unité de surface (220) présente deux unités de chaque type d'oxygène.

Pour la première protonation, les trois possibilités ont été considérées (Tableau 4.2.5).

Tableau 4.2.5 : Energies relatives de la première protonation (en eV).

| Première protonation | ΔE |
|----------------------|-------------|
| O_b | 0,00 |
| O _s (Ni) | -0,68 |
| O _s (Fe) | -0,77 |

La protonation de l'O_b est nettement plus favorable que celle des deux O_s. Ceci est tout à fait en accord avec les résultats du modèle MUSIC (§ 4.2.2) puisque l'O_b doit être quasiment toujours protoné dans l'eau (Tableau 4.2.4). On remarque par ailleurs que les espèces O_s(Ni) et O_s(Fe) ne sont effectivement pas identiques avec une différence de 0,09 eV. Elles continueront donc par la suite à être traitées séparément.

La seconde protonation a été effectuée à partir des trois configurations optimisées précédemment. L'ensemble des combinaisons possibles mènent à six structures différentes (Tableau 4.2.6).

Tableau 4.2.6 : Energies relatives de la seconde protonation (en eV).

| Seconde protonation | ΔE |
|---|-------------|
| O_b + O_b | 0,00 |
| O _b + O _s (Ni) | -0,60 |
| O _b + O _s (Fe) | -0,66 |
| O _s (Ni) + O _s (Ni) | -1,40 |
| O _s (Ni) + O _s (Fe) | -1,45 |
| O _s (Fe) + O _s (Fe) | -1,47 |

La protonation est à nouveau la plus favorable sur l'O_b en accord avec les prédictions du modèle MUSIC. Les O_s(Ni) et O_s(Fe) ne sont toujours pas équivalents et l'adsorption sur ces atomes mènent à des configurations largement défavorisées. A ce stade, les deux O_b de la surface élémentaire sont déjà protonés une fois chacun. A la vue des fortes valeurs de ΔE obtenues pour les configurations autres que O_b + O_b, seule cette dernière a été prise comme point de départ pour la troisième protonation (Tableau 4.2.7).

Tableau 4.2.7 : Energies relatives de la troisième protonation (en eV).

| Troisième protonation | ΔE |
|--|-------------|
| O_b + O_b + O_s(Ni) | 0,00 |
| O _b + O _b + O _s (Fe) | -0,04 |
| O _b + O _b (2H) | -0,27 |

D'après les résultats obtenus dans les étapes précédentes, la structure la plus stable O_b + O_b + O_s(Ni) était prévisible car la protonation sur O_s(Ni), même si elle était largement moins favorable que sur O_b, venait toujours en seconde position. Néanmoins, on remarque que l'écart avec la configuration O_b + O_b + O_s(Fe) n'est que de 0,04 eV. Cet écart est à comparer au 0,09 eV que l'on avait entre O_s(Ni) et O_s(Fe) pour la première protonation (Tableau 4.2.5) et au 0,06 eV pour la seconde (Tableau 4.2.6). La configuration O_b + O_b(2H) dans laquelle un des deux O_b est doublement protoné est clairement moins stable que les deux autres. Ce résultat est cohérent avec les valeurs relatives des pK_a calculées avec MUSIC. La

seconde protonation de l'O_b est possible mais celui-ci est plus acide que les O_s (O_s(Ni) ou O_s(Fe) indifféremment). Seule la configuration la plus stable a été retenue pour la dernière étape avec la quatrième protonation (Tableau 4.2.8).

Tableau 4.2.8 : Energies relatives de la quatrième protonation (en eV).

| Quatrième protonation | ΔE |
|--|-------------|
| O_b + O_b + O_s(Ni) + O_s(Ni) | 0,00 |
| O _b + O _b + O _s (Ni) O _s (Fe) | -0,01 |

D'après les résultats précédents, ce résultat était également prévisible mais on remarque que la différence avec l'O_s(Fe) a encore diminuée et n'est est ici plus que de 0,01 eV. Cette diminution progressive de l'écart O_s(Ni) / O_s(Fe) observée au fur et à mesure des protonations tend vers le résultat donné par MUSIC : plus le taux de protonation est important plus les comportements des O_s(Ni) et des O_s(Fe) se rapprochent. Ainsi, sur une surface saturée leur réactivité vis-à-vis du proton devient identique.

Ces quatre protonations effectuées, la neutralisation du modèle [Ni₆Fe₁₆O₃₂]⁴⁻ en Ni₆Fe₁₆O₃₂H₄ est terminée. Ces protonations ayant été effectuées sur la face inférieure, les longueurs des liaisons sur la face supérieure ont été relevées afin de les comparer à celles obtenues sur les modèles neutre Ni₆Fe₁₆O₃₂ et chargé [Ni₆Fe₁₆O₃₂]⁴⁻ (Tableau 4.2.9).

Tableau 4.2.9 : Longueurs de liaisons (en Å) des trois modèles de surface (220).

| | Ni ₆ Fe ₁₆ O ₃₂ | [Ni ₆ Fe ₁₆ O ₃₂] ⁴⁻ | Ni ₆ Fe ₁₆ O ₃₂ H ₄ |
|------------------------|--|---|---|
| O _b -Fe | 1,71 | 1,76 | 1,72 |
| O _b -Ni | 1,92 | 1,94 | 1,92 |
| O _s (Fe)-Fe | 1,93 | 1,92 | 1,93 |
| O _s (Ni)-Ni | 2,07 | 2,09 | 2,07 |

On remarque qu'il n'y a que très peu de différences entre les deux modèles neutres Ni₆Fe₁₆O₃₂ et Ni₆Fe₁₆O₃₂H₄. On peut en déduire que la protonation de la face inférieure n'a quasiment aucun effet géométrique sur la relaxation de la face supérieure. Ainsi, la neutralisation va permettre de travailler sur un modèle chimiquement plus réaliste,

contrairement à $\text{Ni}_6\text{Fe}_{16}\text{O}_{32}$, tout en s'affranchissant du problème de la charge résiduelle de $[\text{Ni}_6\text{Fe}_{16}\text{O}_{32}]^{4-}$. De ce fait, c'est ce modèle à quatre couches neutralisé $\text{Ni}_6\text{Fe}_{16}\text{O}_{32}\text{H}_4$ (Figure 4.2.5) qui a été retenu pour effectuer l'étude de l'adsorption de l'eau et de l'uranyle.

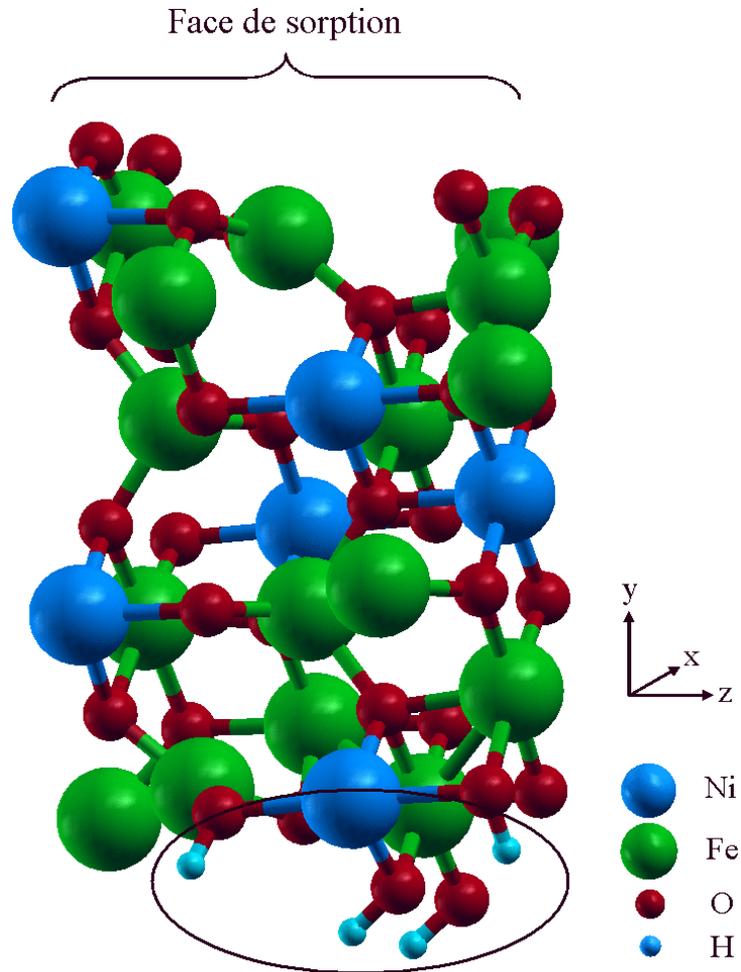


Figure 4.2.5: Modèle de surface (220) neutralisé $\text{Ni}_6\text{Fe}_{16}\text{O}_{32}\text{H}_4$.

4.3 Adsorption de l'eau sur la face (220)

Maintenant que le modèle de surface a été optimisé, l'adsorption de l'eau peut être étudiée. On a vu précédemment (§ 4.2.2) que l'adsorption de l'eau avait lieu sur les Fe(3) qui retrouvent alors leur coordinence tétraédrique du cristal. De même que sur TiO₂, on envisagera plusieurs configurations pour les molécules d'eau sorbées car il a été démontré la grande influence que peuvent avoir les réseaux de liaisons hydrogène. De plus, le modèle MUSIC a prédit que les atomes d'oxygène terminaux O_t ainsi formés sont au moins une fois protoné mais peuvent également l'être une seconde fois (Tableau 4.2.4). En conséquence, plusieurs configurations qui diffèrent par le nombre de liaisons hydrogène mais aussi selon le fait que la molécule d'eau soit dissociée (O_t protoné une fois) ou moléculaire (O_t doublement protoné) peuvent être envisagées. Tous les calculs ont été effectués avec les mêmes paramètres que lors de l'optimisation du modèle de surface à savoir une énergie de coupure de 350 eV et un maillage en points k 2×1×2. On rappelle que la supercellule élémentaire de surface (220) contient deux Fe(3), on sorbera donc deux molécules d'eau à chaque fois mais dans des configurations identiques, ceci afin de calculer précisément l'énergie d'adsorption associée à chaque configuration avec l'Equation 4.3.1.

$$\text{Equation 4.3.1} \quad E_{\text{adsorption}}^{H_2O} = \frac{E_{\text{surface}}^{\text{sèche}} + 2E_{H_2O}^{\text{isolée}} - E_{\text{surface}}^{\text{hydratée}}}{2}$$

avec $E_{\text{surface}}^{\text{sèche}}$ l'énergie totale de la surface sans molécule d'eau, $E_{H_2O}^{\text{isolée}}$ l'énergie de référence pour une molécule d'eau isolée et $E_{\text{surface}}^{\text{hydratée}}$ l'énergie totale du système surface avec les deux molécules d'eau sorbées. Avec cette définition, une énergie positive sera favorable.

4.3.1 Description des structures

Dans un premier temps, les configurations moléculaires (M) ont été construites (Figure 4.3.1). Sur la Figure 4.3.1-a est représentée la configuration que l'on notera M₂ avec deux liaisons hydrogène vers les O_s(Ni) et O_s(Fe) voisins. De cette configuration on peut

déduire deux configurations avec une seule liaison hydrogène. Ces deux structures diffèrent de par la liaison hydrogène résiduelle qui est orientée soit vers un $\text{O}_s(\text{Ni})$ pour donner la configuration $\text{M}_1[\text{O}_s(\text{Ni})]$ (Figure 4.3.1-b), soit vers un $\text{O}_s(\text{Fe})$ pour donner la configuration $\text{M}_1[\text{O}_s(\text{Fe})]$ (Figure 4.3.1-c).

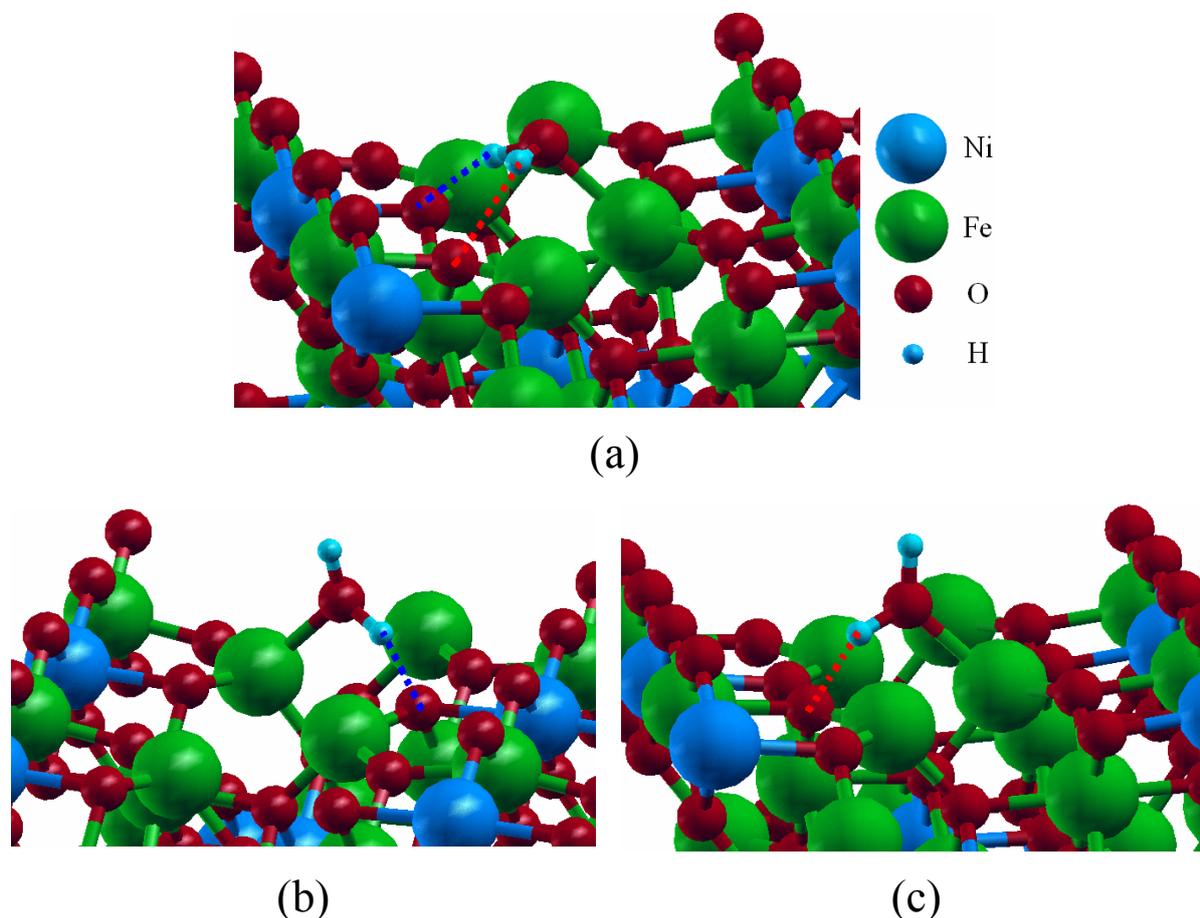


Figure 4.3.1 : Les trois modes d'adsorption moléculaires (a) M_2 , (b) $\text{M}_1[\text{O}_s(\text{Ni})]$ et (c) $\text{M}_1[\text{O}_s(\text{Fe})]$. Une seule molécule d'eau est représentée pour la clarté.

A partir de ces trois configurations moléculaires, quatre configurations dans lesquelles la molécule d'eau est dissociée (D) peuvent être déduites (Figure 4.3.2). A partir de la configuration M_2 , si le proton lié par liaison hydrogène à l' $\text{O}_s(\text{Ni})$ est transféré sur ce dernier on obtient la structure $\text{D}_2[\text{O}_s(\text{Ni})]$ (Figure 4.3.2-a). De la même manière, un transfert sur l' $\text{O}_s(\text{Fe})$ mène à la structure $\text{D}_2[\text{O}_s(\text{Fe})]$ (Figure 4.3.2-b). A partir de la configuration $\text{M}_1[\text{O}_s(\text{Ni})]$ on obtient après dissociation la structure $\text{D}_1[\text{O}_s(\text{Ni})]$ (Figure 4.3.2-c) et identiquement la structure $\text{D}_1[\text{O}_s(\text{Fe})]$ (Figure 4.3.2-d) à partir de $\text{M}_1[\text{O}_s(\text{Fe})]$.

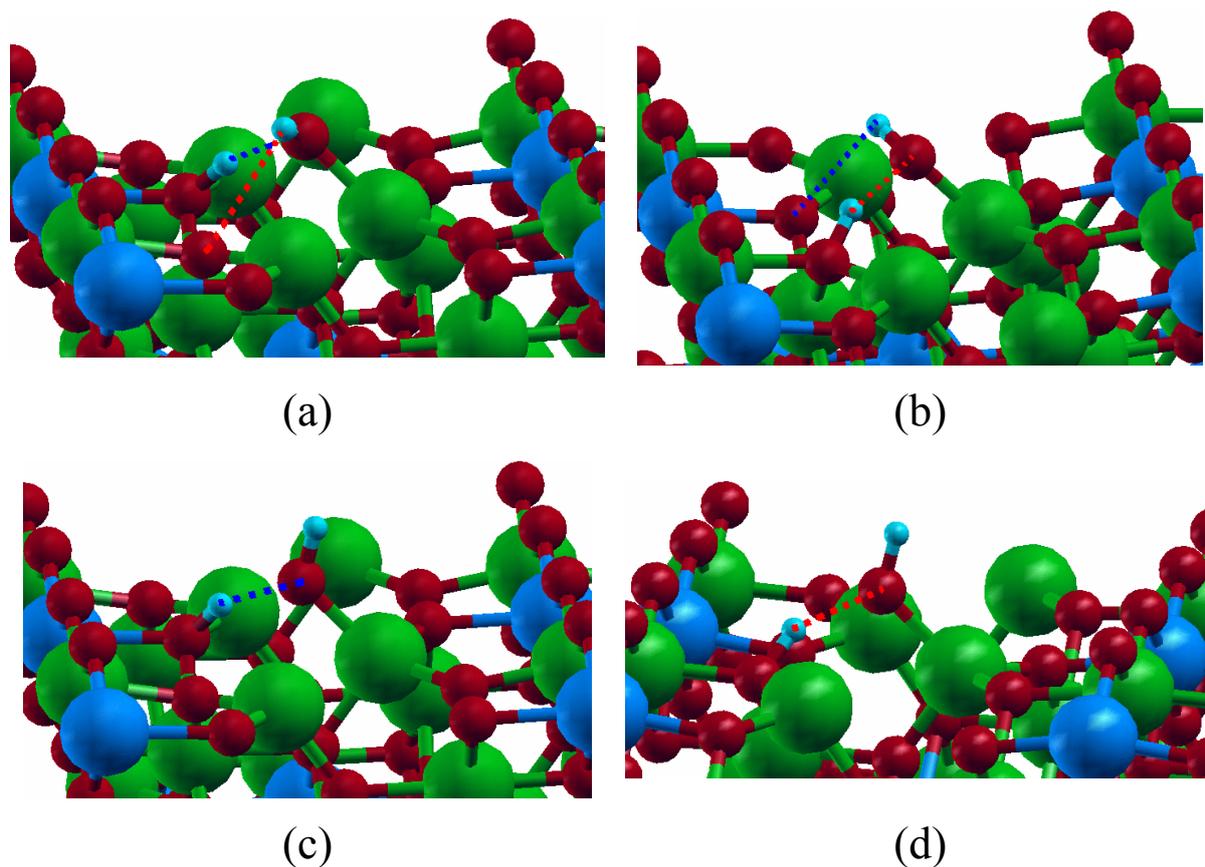


Figure 4.3.2 : Les quatre modes d'adsorption dissociés (a) $D_2[\text{O}_s(\text{Ni})]$, (b) $D_2[\text{O}_s(\text{Fe})]$, (c) $D_1[\text{O}_s(\text{Ni})]$ et (d) $D_1[\text{O}_s(\text{Fe})]$. Une seule molécule d'eau est représentée pour la clarté.

4.3.2 Hydratation de la face (220)

Les sept configurations décrites ci-dessus (Figure 4.3.1 et Figure 4.3.2) ont été optimisées et les énergies d'adsorption de l'eau calculées (Tableau 4.3.1).

Ces configurations sont très proches en énergie et se situent toutes dans une fourchette de 0,1 eV environ. Dans le cas de la structure M_2 , qui est la plus favorable, on retrouve pareillement à TiO_2 une forte structuration de la première couche de solvation avec deux liaisons hydrogène orientées vers des atomes d'oxygène de la surface. Néanmoins, toutes ces structures étant très proches les unes des autres, il est très probable que toutes ces configurations contribuent à décrire l'interface avec le liquide.

Tableau 4.3.1 : Energies d'adsorption de l'eau (en eV) sur la face (220).

| Configuration | $E_{\text{adsorption}}^{\text{H}_2\text{O}}$ |
|--------------------------------------|--|
| M₂ | 1,10 |
| M ₁ [O _s (Ni)] | 1,07 |
| M ₁ [O _s (Fe)] | 1,02 |
| D ₂ [O _s (Ni)] | 1,06 |
| D ₂ [O _s (Fe)] | 0,99 |
| D ₁ [O _s (Ni)] | 1,08 |
| D ₁ [O _s (Fe)] | 1,00 |

Lors de la neutralisation du modèle de surface (§ 4.2.3), il avait été observé que les O_s(Ni) avait une affinité protonique plus prononcée que les O_s(Fe). Cette différence est également très visible ici. La structure M₁[O_s(Ni)] est plus stable que M₁[O_s(Fe)], la liaison hydrogène résiduelle est donc plus stabilisante vers l'O_s(Ni) que l'O_s(Fe) (Tableau 4.3.1).

Ces remarques sont également vraies pour les configurations dissociées car les structures avec transfert sur l'O_s(Ni) (D₂[O_s(Ni)] et D₁[O_s(Ni)]) sont plus stables que leurs équivalents avec transfert sur l'O_s(Fe) (D₂[O_s(Fe)] et D₁[O_s(Fe)]).

D'un point de vue structural (Tableau 4.3.2), la liaison Fe(3)–O_t est plus longue d'environ 0,2 Å dans les configurations moléculaires par rapport aux dissociées du fait de la différence de coordinence de l'O_t. Les liaisons hydrogène sont fortement déséquilibrées dans la structure M₂ en faveur de celle dirigée vers l'O_s(Ni) plus courte de 0,4 Å. Ceci va toujours dans le sens de la plus grande affinité protonique des O_s(Ni) mentionnée ci-dessus. Dans les deux structure D₂, la seconde liaison hydrogène est très peu marquée avec des distances relativement longues de l'ordre de 2,5 Å.

Tableau 4.3.2 : Principales longueurs des liaisons selon les sept différents modes d'adsorption de l'eau sur la face (220) (en Å).

| | Fe(3)-O _t | Os(Ni)···H | Os(Fe)···H | Os(Ni)-H···O _t | Os(Fe)-H···O _t |
|--------------------------------------|----------------------|------------|------------|---------------------------|---------------------------|
| M ₂ | 2,10 | 1,61 | 2,00 | – | – |
| M ₁ [O _s (Ni)] | 2,06 | 1,59 | – | – | – |
| M ₁ [O _s (Fe)] | 2,06 | – | 1,66 | – | – |
| D ₂ [O _s (Ni)] | 1,90 | – | 2,50 | 1,56 | – |
| D ₂ [O _s (Fe)] | 1,90 | 2,44 | – | – | 1,57 |
| D ₁ [O _s (Ni)] | 1,88 | – | – | 1,60 | – |
| D ₁ [O _s (Fe)] | 1,88 | – | – | – | 1,64 |

Suite à cette étude de l'adsorption de l'eau sur la face (220) de la ferrite de nickel, la structure M₂ a été calculée comme étant la configuration la plus stable. Malgré le faible écart énergétique entre les sept configurations envisagées, c'est ce mode d'adsorption de l'eau qui sera considéré pour hydrater cette surface et étudier son interaction avec l'ion uranyle (Figure 4.3.3).

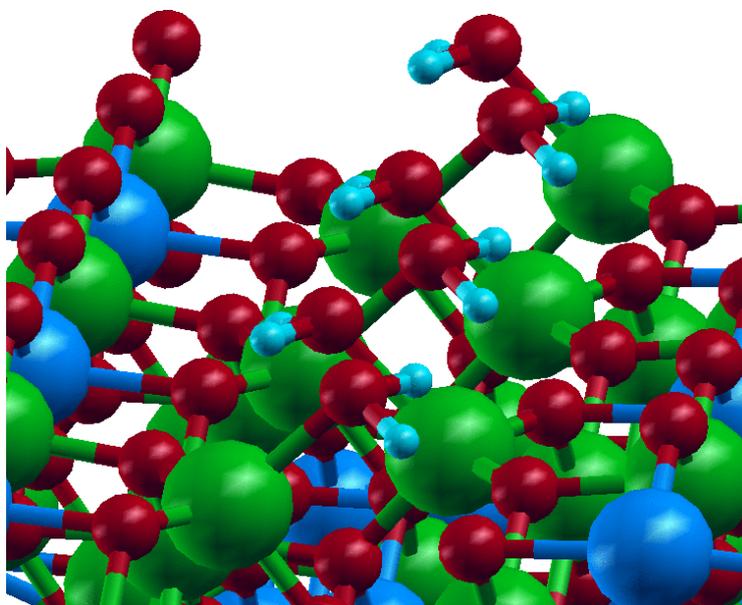


Figure 4.3.3 : Modèle de surface (220) hydratée.

4.4 Adsorption de l'uranyle sur la face (220)

Dans cette dernière partie, l'adsorption de l'ion uranyle sur le modèle de surface optimisé ci-dessus a été étudiée. De même que sur TiO₂, la première couche de solvatation de l'ion uranyle a été saturée par trois molécules d'eau dans son plan équatorial. Afin de limiter les interactions entre l'ion uranyle et ses images, il a fallu doubler la taille de la supercellule pour obtenir une surface de dimension $a\sqrt{2} \times a$ ($\approx 98 \text{ \AA}^2$). Dans ce cas, le maillage en points k qu'il a fallu utiliser pour rester cohérent avec les étapes précédentes est $1 \times 1 \times 2$. L'utilisation du pseudopotentiel O_{hard} pour décrire les atomes d'oxygène de l'uranyle (§ 3.1.1) nécessite une énergie de coupure de 450eV au lieu des 350 eV utilisés jusqu'à présent pour NiFe₂O₄. Ainsi, le doublement en taille de la supercellule, l'ajout de l'ion uranyle, la prise en compte de la polarisation de spin et l'augmentation de l'énergie de coupure rendent les calculs extrêmement longs. L'optimisation d'une seule structure nécessite de 10000 à 15000 heures monoprocesseur (14 à 20 mois). L'utilisation du calcul massivement parallèle prend donc ici tout son sens.

4.4.1 Description des structures

La face (220) hydratée de la ferrite de nickel présente quatre types d'oxygène (O_b , $O_s(\text{Ni})$, $O_s(\text{Fe})$ et O_t). Les deux espèces de surface, $O_s(\text{Ni})$ et $O_s(\text{Fe})$, sont déjà triplement coordonnées et d'accessibilité restreinte étant donnée la grande taille de l'ion uranyle avec sa première couche de solvatation. On considèrera donc que les O_s ne seront pas réactifs vis-à-vis de ce dernier.

D'après le Tableau 4.2.9 les liaisons $O_b\text{-Ni}$ sont plus longues de 0,20 Å par rapport aux liaisons $O_b\text{-Fe}$. Par conséquent, la distance entre deux O_b tous deux liés au même atome de nickel est de 3,14 Å contre seulement 2,74 Å lorsqu'ils sont liés au même atome de fer. Ces deux distances sont compatibles avec une adsorption bidentate de l'ion uranyle. On obtient ainsi deux sites, B(Ni) (Figure 4.4.1-a) et B(Fe) (Figure 4.4.1-b), qui diffèrent par l'atome de nickel ou de fer qui est situé en dessous de l'atome d'uranium.

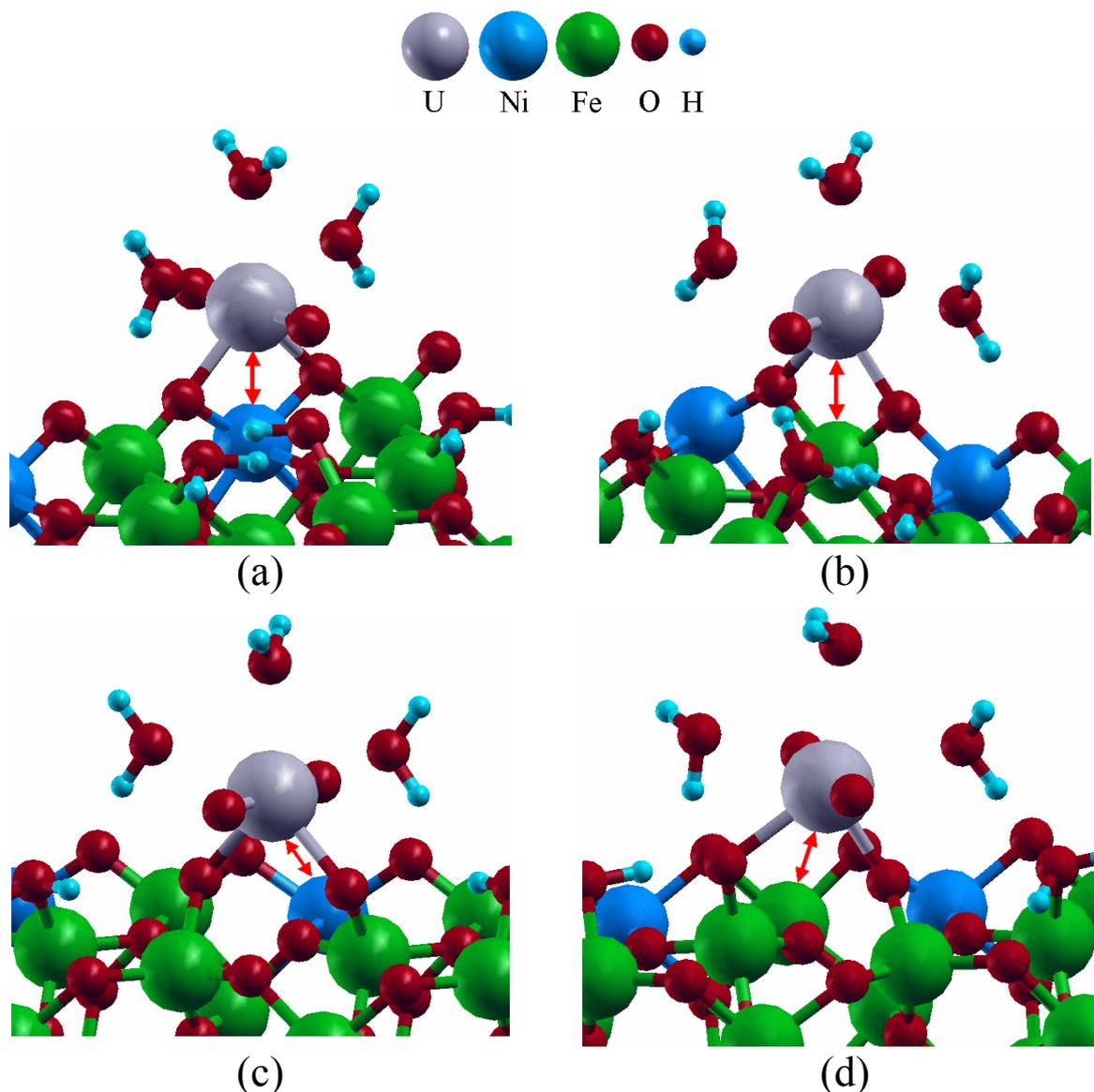


Figure 4.4.1 : Les quatre sites d'adsorption bidentate de l'uranyle sur la face (220) de NiFe_2O_4 (a) B(Ni), (b) B(Fe), (c) T(Ni) et (d) T(Fe).

Ensuite, les O_t étant alignés avec les O_b , ils peuvent également être situés soit de part et d'autre d'un atome de nickel soit d'un atome de fer. Cette différenciation se fait à plus longue distance mais induit tout de même une légère distorsion en surface qui se répercute sur la distance entre deux O_t successifs. Celle-ci est de 3,02 Å en face d'un atome de nickel et de 3,05 Å pour un atome de fer. Cette distance est également compatible avec un site d'adsorption bidentate pour l'uranyle. Ceci amène deux nouveaux sites, le site T(Ni) (Figure 4.4.1-c), dans lequel l'atome d'uranium est en face d'un atome de nickel et le site T(Fe) (Figure 4.4.1-d), dans le cas d'un alignement avec un atome de fer. Les configurations mixtes dans lesquelles l'uranyle se sorberait sur un O_b et un O_t ne sont pas envisageables d'un point de vue géométrique à cause de la trop grande distance entre ces atomes ($d(\text{O}_b\text{-O}_t)_{\min} > 3,8 \text{ \AA}$).

4.4.2 Effet du taux de protonation

Les quatre structures décrites ci-dessus (Figure 4.4.1) ont été relaxées avec différents taux de protonation de la surface. L'adsorption de l'eau étant la plus favorable dans la configuration M₂ (§ 4.3.2), tous les O_t de la surface sont initialement doublement protonés. Les protonations successives sont ensuite effectuées en fonction des affinités protoniques déterminées par le modèle MUSIC (§ 4.2.2), et l'étude de la neutralisation du modèle de surface (§ 4.2.3). L'ordre de protonation est donc le suivant : O_b, O_s(Ni) puis O_s(Fe). De même que sur TiO₂, les O_t sur lesquels se sorbe l'ion uranyle seront totalement déprotonés.

Ces structures ont été optimisées sur une surface initialement non protonée (Tableau 4.4.1). Les différences d'énergie calculées entre ces structures sont relativement importantes. Ainsi, seule la plus stable, T(Ni), devrait pouvoir être observée expérimentalement. La seconde structure, par ordre énergétique, est T(Fe) qui se trouve être déjà plus de 0,5 eV moins stable que T(Ni). Les deux dernières structures, B(Ni) et B(Fe) sont défavorisées de plus de 1 eV. Les principales caractéristiques géométriques ainsi que les énergies relatives de ces quatre structures sont regroupées dans le Tableau 4.4.1.

Tableau 4.4.1 : Paramètres géométriques principaux (distances en Å, angles en degrés) et énergies relatives (en eV) des structures sur une surface initialement non protonée.

| | U=O | U-O _{surface} | U-OH ₂ | O=U=O | $E_{relative}^a$ |
|-------|------|------------------------|-------------------|-------|------------------|
| T(Ni) | 1,82 | 2,25 | 2,62 | 166,4 | 0,00 |
| T(Fe) | 1,84 | 2,21 | 2,65 | 165,6 | -0,53 |
| B(Fe) | 1,86 | 2,18 | 2,66 | 168,9 | -1,07 |
| B(Ni) | 1,86 | 2,18 | 2,61 | 169,3 | -1,41 |

^a La structure la plus stable, T(Ni), est prise comme référence.

La distance U=O est plus courte que celle observée sur la face (110) de TiO₂ rutile (§ 3.2.1) tandis que la distance U-O_t s'allonge. Par contre, la distance entre l'ion uranyle et sa première couche de solvatation, U-OH₂, reste similaire.

Pour expliquer cette déstabilisation importante des configurations B(Ni) et B(Fe) par rapport aux deux configurations de type T, on peut invoquer une différence géométrique

importante. Dans les deux configurations de type B, l'atome d'uranium se loge juste au-dessus d'un cation métallique. Pour les configurations B présentées dans le Tableau 4.4.1, les distances U–Ni et U–Fe sont de 3,02 Å et de 2,98 Å, respectivement. Ces distances sont à comparer avec la distance U–Ti minimale observée sur TiO₂ de 3,17 Å.

On remarque que la distance U–O_t est plus longue de 0,04 Å dans la structure T(Ni) par rapport à T(Fe). Ceci peut s'expliquer par un fait important qui s'est produit lors de l'optimisation. Initialement déprotonés, les deux O_t portant l'uranyle dans la configuration T(Ni) se retrouvent protonés une fois suite à la dissociation spontanée des molécules d'eau voisines (Figure 4.4.2).

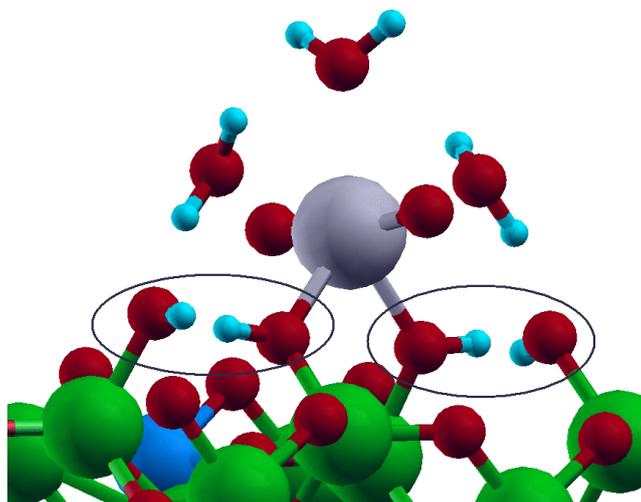


Figure 4.4.2 : Structure T(Ni) optimisée sur une surface initialement non protonée. On observe la dissociation spontanée des molécules d'eau sorbées.

Ce phénomène n'est pas étonnant dès lors que l'on avait vu précédemment (§ 4.3.2) que l'ensemble des structures envisagées pour l'adsorption de l'eau étaient très proches en énergie les unes des autres. Cette dissociation ne s'étant spontanément pas produite dans le cas de la configuration T(Fe), une seconde optimisation de cette structure a été effectuée. Dans celle-ci, les molécules d'eau étaient initialement dissociées et, lors de l'optimisation, elles se sont réassociées d'elles-mêmes. Ces deux processus de dissociation / réassociation spontanées sont une preuve de la mobilité des protons en surface. Contrairement à TiO₂, la première couche de solvation de la face (220) de la ferrite de nickel semble être beaucoup plus souple et les protons d'autant plus labiles. Des modifications dans la structure de la

monocouche sont donc tout à fait envisageables, notamment si cela permet de stabiliser le système.

Ensuite, les quatre structures ont été optimisées sur une surface saturée en protons pour simuler un milieu acide. Seule la configuration T(Ni) a pu être stabilisée (Tableau 4.4.2), les trois autres évoluant vers des structures chimiquement irréalistes et donc énergétiquement très défavorables. Ceci est une nouvelle preuve de la mobilité des espèces sur cette surface qui rend très difficile l'obtention de vraies structures d'équilibre.

Tableau 4.4.2 : Paramètres géométriques principaux de la structure T(Ni) sur une surface saturée en protons (distances en Å, angles en degrés).

| | U=O | U-O _t | U-OH ₂ | O=U=O |
|-------|------|------------------|-------------------|-------|
| T(Ni) | 1,84 | 2,33 | 2,65 | 176,2 |

On remarque une élongation significative par rapport à la structure optimisée sur la surface initialement non protonée de la distance de l'uranyle à la surface de 0,08 Å. Cet écartement est probablement dû à la répulsion électrostatique entre l'ion uranyle positif et la surface également positive à cause de son fort taux de protonation. Comme précédemment, on observe une dissociation spontanée des molécules d'eau comme représenté sur la Figure 4.4.2.

Des calculs ont été effectués sur les quatre structures avec des taux intermédiaires de protonation de la surface, mais il est très difficile de conclure. L'interface solide / liquide décrite ici est très modulable, il y a un grand nombre de degrés de liberté, la détermination des structures d'équilibres les plus stables en est donc d'autant plus complexe.

Les densités d'états de cette dernière structure ont ensuite été analysées. De même que dans le paragraphe 3.2.3, ces densités sont extrêmement complexes à interpréter. Néanmoins, et de même que sur TiO₂, il a pu être déterminé que les deux liaisons U-O_t étaient formées à partir d'une hybridation entre les orbitales 6*d* et 5*f* de l'uranium en interaction avec les orbitales 2*p* des atomes d'oxygène. Dans ce cas également, une liaison partiellement covalente s'établit entre l'atome d'uranium et la surface.

Conclusion

Dans un premier temps, le cristal de la ferrite de nickel, NiFe₂O₄, a été étudié (§ 4.1). Les comparaisons systématiques effectuées sur les structures spinelle inverse et directe, avec différents ordres de spin initiaux, montrent l'influence de ces paramètres sur les structures d'équilibre. L'effet du maillage en points k utilisé a également été étudié et il semble qu'une grille 2×2×2, avec une énergie de coupure de 350 eV, soit satisfaisante pour obtenir des paramètres convergés (§ 4.1.2). La valeur du module de compressibilité calculée est en bon accord avec la gamme de valeurs expérimentales observées pour les composés de type spinelle. La structure électronique des cations métalliques a pu être reliée à la théorie du champ cristallin et la déformation du nuage électronique rend bien compte des symétries locales autour de chaque atome (§ 4.1.3). Finalement, le calcul des énergies de formation de lacunes métalliques confirme la stabilité accrue de la structure spinelle inverse pour ce composé (§ 4.1.4) par rapport à la maille directe.

La face (220) a ensuite pu être étudiée (§ 4.2). Cette face n'étant pas stœchiométrique le système n'était pas chimiquement neutre. Ce problème de charge résiduelle a pu être résolu en neutralisant le feuillet par des protons liés à des atomes d'oxygène de surface dont les affinités protoniques avaient été déterminées par la méthode MUSIC (§ 4.2.2 et § 4.2.3).

Une fois le modèle de surface optimisé, l'adsorption de l'eau a pu être étudiée (§ 4.3). Les sept configurations envisagées sur la surface sont très proches en énergie les unes des autres avec un écart maximum de 0,1 eV environ. La structure de la première couche de solvation de cette surface ayant été déterminée, le modèle de surface hydratée a pu être construit.

L'interaction entre ce modèle de surface hydratée et l'ion uranyle a ensuite pu être examinée. Parmi les quatre sites envisagés suite à des considérations géométriques, la structure noté T(Ni) semble être la plus stable. Néanmoins, lors des optimisations de ces différentes structures à plusieurs taux de protonation de la surface, il a été observé un nombre important de changements à l'interface. Des modifications significatives de la structure de la première couche de solvation ont rendues délicate la détermination des structures d'équilibres les plus stables. La grande adaptabilité du réseau de liaisons hydrogène en

surface et les transferts de protons favorisés par des barrières d'activation faibles permettent une souplesse dans la structure globale du complexe uranyle de surface bien plus importante que sur TiO₂. Malheureusement, les temps de calculs énormes nécessaires à l'optimisation de ces structures n'ont pas permis d'explorer plus en détail les différentes possibilités. L'approche quantique utilisée ici donne des informations électroniques et structurales associées à l'interaction de l'ion uranyle pour les configurations étudiées. Néanmoins, l'organisation générale de cette interface étant très flexible (réseaux de liaisons hydrogène très complexes) et les temps de calculs très élevés, il est difficile d'envisager toutes les configurations possibles. On se retrouve alors confronté à une des limites de l'approche DFT pour ce type de systèmes car une exploration plus approfondie nécessiterait une étude plus dynamique que statique. Néanmoins, l'interaction entre les orbitales des atomes d'oxygène de la surface et celles de l'uranium prouve la création d'une liaison partiellement covalente et ainsi que la ferrite de nickel peut retenir l'ion uranyle.

Bibliographie

- [1] U. Lüders, M. Bibes, J. F. Bobo, M. Cantoni, R. Bertacco, J. Fontcuberta, *Phys. Rev. B* 71 (2005) 134419.
- [2] A. G. Bhosale, B. K. Chougule, *Mater. Chem. Phys.* 97 (2006) 273-276.
- [3] S. H. Lee, S. J. Yoon, G. J. Lee, H. S. Kim, C. H. Yo, K. Ahn, D. H. Lee, K. H. Kim, *Mater. Chem. Phys.* 61 (1999) 147-152.
- [4] R. H. Kodama, A. E. Berkowitz, E. J. McNiff Jr, S. Foner, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 394-397.
- [5] H. Nathani, S. Gubbula, R. D. K. Misra, *Mater. Sci. Eng. B* 121 (2005) 126-136.
- [6] C. N. Chinnasamy, A. Narayanasamy, N. Ponpandian, K. Chattopodhyay, K. Shinoba, B. Jeyadevan, K. Tohji, K. Nakatsuka, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 184108.
- [7] X. Huang, Z. Chen, *J. Mag. Mag. Mater.* 280 (2004) 37-43.
- [8] Y. Cheng, Y. Zheng, Y. Wang, F. Bao, Y. Qin, *J. Solid State Chem.* 178 (2005) 2394-2397.
- [9] N. D. S. Mohallem, L. M. Seara, *Appl. Surf. Sci.* 214 (2003) 143-150.
- [10] X. Zuo, S. Yan, B. Barbiellini, V. G. Harris, C. Vittoria, *J. Mag. Mag. Mater.* 303 (2006) e432-e435.
- [11] R. H. Kodoma, A. E. Berkowitz, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 6321-6336.
- [12] P. G. Bercoff, H. R. Bertorello, *J. Mag. Mag. Mater.* 169 (1997) 314-322.
- [13] The International Union of Cristallography, The Knoch Press (1969), Birmingham, England.
- [14] R. Wyckoff, *Crystal Structures* 2nd ed., Intersciences (1964), New York, Vol. 1.
- [15] A. R. West, *Basic Solid State Chemistry*, 2nd ed., John Wiley & Sons (1999), Chichester, p. 388.
- [16] J. M. Recio, R. Franco, A. Martín Pendás, M. A. Blanco, L. Puyeo, R. Pandey, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 184101.

Conclusion générale

L'objectif de cette étude était de déterminer dans quelle mesure les simulations de type *ab initio* pouvaient venir compléter voir même se substituer aux données expérimentales. Les calculs théoriques sont en mesure d'apporter un appui à l'expérience en confirmant des hypothèses ou en apportant une interprétation fondamentale à un phénomène concret. Dans les cas les plus délicats, on pourrait même présumer que la théorie puisse fournir des réponses fiables qui aideraient à la compréhension et à l'interprétation de phénomènes physico-chimiques difficiles à caractériser expérimentalement. Toutes les approches théoriques utilisées jusqu'à présent pour ce type de problèmes n'étaient qu'empiriques et ne permettaient donc pas d'accéder à des données structurales ou énergétiques suffisamment précises et fiables pour être utilisées telles quelles. L'utilisation d'une méthode plus fine comme la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité, qui a par ailleurs déjà largement démontré ses capacités, est donc tout à fait justifiée pour traiter ces systèmes complexes.

Dans un premier temps, la méthodologie utilisée a été validée en l'appliquant au système uranyle sur TiO_2 rutile, bien connu expérimentalement. L'ensemble des données expérimentales disponibles constitue au départ une somme de grandeurs aussi bien structurales qu'énergétiques « à comparer ». Néanmoins, et de même qu'expérimentalement, plusieurs paramètres importants sont à prendre en compte dans ce type de simulations. Il a donc fallu, à chaque étape, comparer, juger, vérifier la cohérence des résultats obtenus pour s'assurer de la validité des réponses apportées par le calcul. Une démarche par étape, avec une complexification croissante des systèmes, a été employée. L'étude du cristal a constitué le premier échelon de cette approche avec la détermination des paramètres de calculs permettant d'avoir une description la plus réaliste possible du système. Ainsi, les structures de phases rutile et anatase de TiO_2 ont été étudiées. Plusieurs grandeurs physiques, tels les paramètres cristallins, la stabilité relative entre ces deux phases ou encore leur module de rigidité volumique ont pu être calculés et se trouvent être en bon accord avec les données expérimentales. A partir de ces paramètres optimisés, quatre faces de bas indices, (110), (100), (101) et (001) ont été construites. L'étude systématique de la convergence des énergies de surface et des relaxations atomiques a permis de démontrer la dépendance au nombre de couches de matière dans le modèle utilisé. Même si cette dépendance s'amenuisait avec

l'augmentation de la taille du système, la convergence n'était atteinte que pour des systèmes dont la taille ne permettait pas d'étude systématique. Ce phénomène a rendu nécessaire l'introduction de contraintes internes permettant une convergence plus rapide et donc l'optimisation de systèmes d'études de taille plus raisonnable. L'interaction avec l'eau a ensuite été étudiée et, de même que précédemment, la structure de la première couche de solvation de la face (110) dépend fortement du nombre de couches utilisées pour modéliser la surface. Dès lors que l'efficacité de l'introduction de contraintes internes a été démontrée sur les énergies de surface, une démarche identique a été appliquée dans ce cas. Celle-ci a également permis de stabiliser les systèmes au niveau des énergies d'adsorption, des différentes longueurs de liaisons et de la stabilité relative entre les formes moléculaires et dissociées. Le modèle de surface hydratée finalement optimisé a ensuite été soumis à vérification au travers de la dissociation partielle de la monocouche d'eau ou de l'effet du taux de recouvrement. Les résultats obtenus étant en bon accord avec les données expérimentales, ce modèle a définitivement été retenu pour la suite de l'étude.

Dans un second temps, l'étude de l'adsorption de l'ion uranyle a donc été effectuée sur le modèle de surface hydratée précédemment optimisé. L'ion uranyle en solution et sorbé sur la face (110) de TiO₂ rutil sont des systèmes bien caractérisés expérimentalement, les points de comparaison avec les résultats des simulations sont donc nombreux. Tout d'abord en solution, la structure pentahydratée est retrouvée par le calcul avec des paramètres géométriques en bon accord avec les données expérimentales aussi bien avec l'approche périodique qu'avec l'approche localisée. Les résultats expérimentaux ont ensuite été utilisés comme hypothèses de départ pour l'étude de l'interaction avec la face (110). Bien que trois sites d'adsorption bidentate y soient envisageables, seulement deux sont détectés expérimentalement par TRLFS à bas pH . La stabilité relative calculée entre ces trois sites est corrélée avec l'attribution faite d'après les interprétations expérimentales. Les différentes longueurs de liaisons calculées sont par ailleurs également en accord avec celles déterminées par EXAFS. L'effet du taux de protonation de la surface sur ces complexes a ensuite été étudié. En accord avec les courbes d'adsorption, le taux d'adsorption augmente lorsque le taux de protonation baisse. De plus, les mesures de TRLFS avaient mis en évidence une modification dans la proportion relative entre ces deux sites corroborée à une inversion de stabilité prédite par le calcul. En parallèle, une approche originale avec la méthode ONIOM a été utilisée sur ces mêmes systèmes afin d'obtenir les charges atomiques permettant ainsi de

calculer les transferts d'électrons entre les différentes espèces. Il a ainsi pu être déterminé que la liaison formée a un caractère iono-covalent.

Finale­ment, la démarche validée sur TiO_2 a été appliquée à la ferrite de nickel NiFe_2O_4 à des fins prédictives. Ce second substrat est un produit de corrosion du circuit primaire des centrales nucléaires. Cette étude trouve donc une application directe. La même démarche que pour TiO_2 a été adoptée avec une étude sur des systèmes de plus en plus complexes entamée par l'étude du cristal, suivie de l'optimisation du modèle de surface et de son hydratation pour finalement introduire l'ion uranyle. Dès les premiers calculs, la difficulté était accrue par rapport à TiO_2 notamment à cause des effets de polarisation de spin. Néanmoins, la méthodologie utilisée est tout de même apte à décrire correctement ce composé magnétique avec des paramètres de maille, un ordre de spin, une stabilité relative entre les phases et un module de rigidité volumique en bon accord avec les données expérimentales. A partir de ces paramètres, un modèle de surface (220) a été construit et optimisé. Une difficulté supplémentaire est également apparue ici par rapport à TiO_2 car le modèle de surface n'était pas stœchiométrique, il n'était donc pas possible de calculer son énergie de surface. La convergence en fonction de la taille du système a donc été analysée au travers de l'amplitude de la relaxation de la surface. Néanmoins, ce système non stœchiométrique était formellement chargé, il a donc été choisi de le neutraliser pour préserver un sens physique à ce modèle de surface. L'hydratation de la surface a donc ensuite pu être étudiée et il en ressort à nouveau une complexité accrue car sept structures aussi bien moléculaires que dissociées coexistent dans une gamme énergétique très réduite. Le passage d'une forme à l'autre et les transferts de protons entre les nombreuses espèces d'oxygène en surface n'en sont que facilités. L'ion uranyle a finalement été mis en interaction avec cette surface hydratée. D'un point de vue cristallographique quatre sites étaient envisageables. Sur une surface initialement non protonée, ces quatre structures ont pu être caractérisées mais, d'un point de vue stabilité, une se démarque notablement des trois autres. Cette structure se trouve par ailleurs être la seule qui a pu être stabilisée sur la surface saturée en hydrogène. Une fois de plus, la stabilité des différents complexes de surface est dépendante du taux de protonation de la surface. Les longueurs des liaisons optimisées sont par ailleurs tout à fait comparables à celles obtenues sur TiO_2 .

Au travers de ces deux exemples concrets, il a été démontré que la DFT était un outil théorique performant pour décrire ce type de systèmes. Tout d'abord d'un point de vue

structural, avec, dans un grand nombre de cas, un bon accord entre les valeurs calculées et les données expérimentales. Ensuite, d'un point de vue énergétique, avec, par exemple, une stabilité relative entre les structures directe et inverse de la ferrite de nickel NiFe_2O_4 , ou entre les sites d'adsorption de l'uranyle sur la face (110) de TiO_2 rutile, toujours en bon accord avec les résultats expérimentaux. Dès lors que les résultats des calculs sont corroborés par des mesures expérimentales fiables, l'aspect prédictif de ces simulations attendu par EDF est donc en partie démontré.

Afin de confirmer ces premiers résultats, d'autres études pourraient être envisagées. Dans un premier temps, la spécificité dans l'interaction ion / surface des orbitales f , qui constituait par ailleurs une des originalités de cette étude, n'a pu être clairement établie. Ainsi, il pourrait être intéressant d'étudier l'adsorption d'autres espèces similaires mais avec des électrons f supplémentaires. A titre d'exemple, les ions neptunyle NpO_2^{2+} et plutonyle PuO_2^{2+} dans lesquels les atomes de Np et de Pu sont de structures $5f^4$ et $5f^2$ respectivement pourraient donner des informations intéressantes sur le rôle de ces électrons $5f$. Ensuite, des ions non moléculaires tels Am^{3+} ou Cm^{3+} de structures $5f^6$ et $5f^7$ respectivement, pourraient également être étudiés. La différence entre les orbitales $4f$ et $5f$ pourrait également être examinée en comparant les interactions des ions Eu^{3+} ($4f^6$) et Am^{3+} ($5f^6$). L'étude d'autres substrats, comme les phosphates sur lesquels on dispose également d'un grand nombre de données expérimentales, permettrait par exemple de classer ces composés en fonction de la force de l'interaction avec l'uranyle reflétant directement leurs propriétés de rétention.

L'aspect prédictif de cette démarche pourrait également être validé avec une espèce dont on sait qu'elle ne se sorbe pas. Par exemple, il est connu expérimentalement que l'ion Cs^+ est très mal retenu car sa structure électronique à couches fermées ne favorise pas d'interaction covalente. Il serait alors possible de s'assurer que la démarche mise au point est également capable d'identifier les ions qui ne se sorbent pas. Le problème pourrait également être pris dans le sens inverse avec un substrat qui n'a pas de propriété de rétention particulière comme la pyrite par exemple.

Au cours de ces simulations, la grande importance des liaisons hydrogène a été démontrée. Ainsi, les effets de solvatation qui n'étaient que partiellement pris en compte ont très probablement une influence non négligeable sur le résultat final. Les calculs de type *ab initio*, tels qu'ils ont été réalisés ici, ne permettaient d'accéder qu'à des résultats statiques sans

aucune prise en compte de l'évolution temporelle du système. La structuration des molécules d'eau à l'interface semble très importante et une prise en compte plus explicite permettrait une exploration plus complète du problème. Ainsi, l'utilisation de calcul de type dynamique moléculaire apporterait une description plus globale avec la prise en compte d'effets à plus longue distance. En plus des données structurales et électroniques obtenues dans ce travail, cette nouvelle approche permettrait d'introduire les effets de température et donnerait donc accès à des grandeurs thermodynamiques. Celles-ci pourraient ensuite être éventuellement déterminées expérimentalement par microcalorimétrie par exemple. Par contre, l'approche quantique telle qu'elle a été employée ici, pourrait apporter de précieuses informations dans les milieux confinés tels que les résines utilisées pour filtrer l'eau du circuit primaire.

Enfin, des simulations de type Car-Parrinello pourraient également être envisagées afin de combiner les approches quantique et de dynamique moléculaire pour obtenir une description toujours plus précise de l'interface. Ce type de simulations permettrait de s'affranchir du principal défaut de la dynamique moléculaire classique qui est de ne pouvoir ni détruire ni créer de liaisons fortes. A l'heure actuelle, ces calculs demandent des ressources informatiques très importantes mais devraient être envisageables à plus grande échelle d'ici à quelques années.

Liste des abréviations utilisées

B88 : Becke 88

B(3)LYP : Becke-(3 Parameters-)Lee-Yang-Paar

BO : Born-Oppenheimer

BS : bas spin

CC(SDTQ) : Coupled-Cluster (Simple Double Triple Quadruple)

CD-MUSIC : Charge Distribution – MUlti SIte Complexation

cfc : cubique à faces centrées

DFT : Density Functional Theory

DOS : Density of States

EXAFS : Extended X-Ray Absorption Fine Structure

GGA : Generalized Gradient Approximation

HAVL : haute activité vie longue

hc : hexagonal compact

HF : Hartree-Fock

HK : Hohenberg-Kohn

HS : haut spin

IR : infra-rouge

KS : Kohn-Sham

LCAO : Linear Combination of Atomic Orbitals

L(S)DA : Local (Spin) Density Approximation

LEED : Low Energy Electron Diffraction

LYP : Lee-Yang -Paar

MM : Molecular Mechanics

MPX : Møller-Plesset d'ordre X

NBO : Natural Bond Orbital

ONIOM : our own N-layered integrated molecular orbital + molecular mechanics

PAW : Projector Augmented Wave

PBE : Perdew-Burke-Ernzerhof

PW : Plane Waves

PW91 : Perdew-Wang 91

QCI(SDT) : Quadratic Configuration Interaction (Simple Double Triple)

QM : Quantum Mechanic

REP : Réacteur à Eau Pressurisée

SCF : Self-Consistent Field

SCM : Surface Complexation Model

STM : Scanning Tunneling Microscopy

STO-XG : Slater Type Orbital X Gaussiennes

SXRD : Surface X-Ray Diffraction

TPD : Temperature Programmed Desorption

TRLFS : Time-Resolved Laser Fluorescence Spectroscopy

TVAE : Triple Valence All-Electron

USPP : Ultra-Soft Pseudopotential

VASP : Vienna *ab initio* Simulation Package

VWN : Vosko-Wilk-Nusair

ZB : Zone de Brillouin

Publications issues de ce travail

« *Density Functional study of the uranyl ion interaction with the (220) face of nickel ferrite $NiFe_2O_4$* », H. Perron, T. Mellier, C. Domain, J. Roques, R. Drot, E. Simoni, H. Catalette, *Radiochimica Acta*, soumis.

« *Theoretical Investigation of the Uranyl Ion Sorption on the Rutile TiO_2 (110) Face* », H. Perron, J. Roques, C. Domain, R. Drot, E. Simoni, H. Catalette, *Inorganic Chemistry*, soumis.

« *Structural investigation and electronic properties of the nickel ferrite $NiFe_2O_4$: a periodic density functional theory approach* », H. Perron, T. Mellier, C. Domain, J. Roques, R. Drot, E. Simoni, H. Catalette, *Journal of Physics: Condensed Matter*, accepté.

« *Optimisation of accurate rutile TiO_2 (110), (100), (101) and (001) surface models from periodic DFT calculations* », H. Perron, C. Domain, J. Roques, R. Drot, E. Simoni, H. Catalette, *Theoretical Chemistry Accounts* 117 (2007) 565-574.

« *Combined investigation of water sorption on TiO_2 rutile (110) single crystal face: XPS vs. periodic DFT* », H. Perron, J. Vandendorre, C. Domain, R. Drot, J. Roques, E. Simoni, J.-J. Ehrhardt, H. Catalette, *Surface Science* 601 (2007) 518-527.

« *Periodic Density Functional Theory Investigation of the Uranyl Ion Sorption on the TiO_2 Rutile (110) Face* », H. Perron, C. Domain, J. Roques, R. Drot, E. Simoni, H. Catalette, *Inorganic Chemistry Communication* 45 (2006) 6568-6570.

« *Theoretical first step towards an understanding of the uranyl ion sorption on the rutile TiO_2 (110) face: a DFT periodic and cluster study* », H. Perron, C. Domain, J. Roques, R. Drot, E. Simoni, H. Catalette, *Radiochimica Acta* 94 (2006) 601-607.

Table des figures

| | |
|---|----|
| Figure 1.2.1 : Principe du cycle auto-cohérent de VASP..... | 19 |
| Figure 1.2.2 : Exemple de pseudisation d'une fonction d'onde réelle et du potentiel associé. Les courbes coïncident parfaitement après le rayon de coupure ($r_c = 3,2$ u.a.). | 23 |
| Figure 1.2.3 : Schématisation de la méthode ONIOM2. | 29 |
| Figure 1.2.4 : Les différents types d'atomes ONIOM2, (a) Système modèle et (b) Système réel..... | 30 |
| Figure 2.1.1 : Maille élémentaire de TiO ₂ rutile (Ti en bleu, O en rouge). | 40 |
| Figure 2.1.2 : a) Evolution de l'énergie absolue en fonction du maillage en points k pour différentes énergies de coupure ; b) Influence de l'énergie de coupure sur le paramètre de maille a pour différents maillages en points k. Les résultats présentés ont été obtenus en GGA avec les pseudopotentiels PAW10 et O _{soft} | 41 |
| Figure 2.1.3 : Maille élémentaire de TiO ₂ anatase (Ti en bleu, O en rouge). | 45 |
| Figure 2.2.1 : Face (110) de TiO ₂ rutile (Ti en bleu, O en rouge). | 53 |
| Figure 2.2.2 : Influence de l'énergie de coupure (en eV) sur l'énergie de surface (en J/m ²) d'un modèle à 5 couches..... | 54 |
| Figure 2.2.3 : Energie de la surface (110) en fonction du nombre de couches (en J/m ²). | 56 |
| Figure 2.2.4 : Schéma de relaxation de la face (110) de TiO ₂ rutile (Ti en bleu, O en rouge). | 58 |
| Figure 2.2.5 : Autres faces de TiO ₂ rutile : (a) (100), (b) (101) et (c) (001) et leurs énergies de surface (en J/m ²). Ti en bleu, O en rouge. | 60 |
| Figure 2.2.6 : Energies des faces (110), (100), (101) et (001) contraintes (en J/m ²). | 64 |
| Figure 2.3.1 : Les deux modes d'adsorption de H ₂ O sur TiO ₂ (110) : (a) association moléculaire et (b) dissociative (une seule molécule d'eau est représentée pour la clarté). | 68 |
| Figure 2.3.2 : Les six modes d'adsorption de l'eau sur TiO ₂ (110) : (a) M ₀ , (b) M ₁ , (c) M ₂ , (d) D ₀ , (e) D ₁ , et (f) D ₂ | 72 |

| | |
|--|-----|
| Figure 2.3.3 : Energie d'adsorption de l'eau (en eV) pour les configurations M ₀ , M ₁ , M ₂ , D ₀ , D ₁ et D ₂ pour des systèmes non contraints de 2L à 7L. * structure D ₂ instable sur 4L. | 74 |
| Figure 2.3.4 : Energie d'adsorption (en eV) pour des feuillets de 3L à 10L avec contraintes internes pour les structures (a) M ₂ et (b) D ₂ . * structure D ₂ instable sur 4L. | 76 |
| Figure 2.3.5 : Vue de dessus de la supercellule (2×3) dans le cas 4 / 2. Les atomes d'oxygène des molécules d'eau sont représentés en jaune pour la clarté. | 79 |
| Figure 3.1.1 Diagramme de spéciation de l'uranium [1]. Les espèces notées (a, b, c) sont de formule brute [(UO ₂) _a (OH) _b (CO ₃) _c] ^{2(a-c)-b} . [U] = 6.10 ⁻⁵ mol/L, force ionique 0,5 mol/L (NaClO ₄), pression atmosphérique, précipitation exclue. | 87 |
| Figure 3.1.1 : Structure de l'ion uranyle pentahydraté [UO ₂ (H ₂ O) ₅] ²⁺ | 90 |
| Figure 3.2.1 : Vue de dessus de la surface de référence hydratée et saturée en protons..... | 96 |
| Figure 3.2.2 : Les trois sites d'adsorption bidentate de l'uranyle sur la face (110) de TiO ₂ rutile, (a) pontant-pontant bb, (b) terminal-terminal tt et (c) pontant-terminal bt. Par souci de clarté, les molécules d'eau et les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés sur la surface. | 97 |
| Figure 3.2.3 : Vue de dessus de la configuration (H-t)(t-H) sur une surface saturée en protons. La sphère d'hydratation de l'uranyle n'est pas représentée pour la clarté..... | 98 |
| Figure 3.3.1 : Ion uranyle sorbé en configuration bb sur le modèle cluster Ti ₃ O ₁₀ H ₈ | 104 |
| Figure 3.3.2 : Etude de l'influence de la taille de la partie basse. | 107 |
| Figure 3.3.3 : Evolution des charges atomiques de la partie haute en fonction de la taille de la partie basse (en e ⁻). | 107 |
| Figure 3.3.4 : Cluster 04..... | 108 |
| Figure 3.3.5 : Cluster bb..... | 109 |
| Figure 3.3.6 : Les trois clusters ONIOM (a) bb, (b) bt et (c) tt avec ion uranyle sorbé et sa première couche de solvation. | 114 |
| Figure 4.1.1 : Maille élémentaire de la structure spinelle inverse de NiFe ₂ O ₄ | 121 |
| Figure 4.1.2 : Blocs d des cations métalliques Fe ³⁺ en environnements T _d et O _h en configurations haut et bas spin (HS et BS)..... | 123 |

| | |
|---|-----|
| Figure 4.1.3 : Densités d'états partielles de Ni(O _h), Fe(T _d) et Fe(O _h)..... | 128 |
| Figure 4.1.4 : Carte de déformation de charge de la structure d'équilibre de NiFe ₂ O ₄ . L'isosurface (en jaune) représente un excès de 0,1 électron par Å ³ | 130 |
| Figure 4.2.1 : Spectre de diffraction des rayons X de la poudre de NiFe ₂ O ₄ [8]..... | 133 |
| Figure 4.2.2 : Surface (220) de NiFe ₂ O ₄ | 134 |
| Figure 4.2.3 : Enchaînement des plans atomiques en fonction du nombre de couches. Le feuillet composé de 3L n'est pas symétrique. | 135 |
| Figure 4.2.4 : Evolution des longueurs des liaisons de surface (en Å) en fonction du nombre de couches pour les systèmes neutres et chargés..... | 136 |
| Figure 4.2.5: Modèle de surface (220) neutralisé Ni ₆ Fe ₁₆ O ₃₂ H ₄ | 143 |
| Figure 4.3.1 : Les trois modes d'adsorption moléculaires (a) M ₂ , (b) M ₁ [O _s (Ni)] et (c) M ₁ [O _s (Fe)]. Une seule molécule d'eau est représentée pour la clarté. | 145 |
| Figure 4.3.2 : Les quatre modes d'adsorption dissociés (a) D ₂ [O _s (Ni)], (b) D ₂ [O _s (Fe)], (c) D ₁ [O _s (Ni)] et (d) D ₁ [O _s (Fe)]. Une seule molécule d'eau est représentée pour la clarté. | 146 |
| Figure 4.3.3 : Modèle de surface (220) hydratée..... | 148 |
| Figure 4.4.1 : Les quatre sites d'adsorption bidentate de l'uranyle sur la face (220) de NiFe ₂ O ₄ (a) B(Ni), (b) B(Fe), (c) T(Ni) et (d) T(Fe). | 150 |
| Figure 4.4.2 : Structure T(Ni) optimisée sur une surface initialement non protonée. On observe la dissociation spontanée des molécules d'eau sorbées. | 152 |

Liste des tableaux

| | |
|---|----|
| Tableau 1.1.1 : Etat de saturation en fonction de l'indice de valence. | 17 |
| Tableau 1.2.1 : Caractéristiques principales des pseudopotentiels utilisés dans VASP. | 24 |
| Tableau 1.2.2 : Bases et pseudopotentiels utilisés dans Gaussian. | 27 |
| Tableau 2.1.1 : Positions atomiques de Wyckoff de la phase de TiO ₂ rutile..... | 39 |
| Tableau 2.1.2 : Paramètres expérimentaux et calculés de la maille de TiO ₂ rutile..... | 42 |
| Tableau 2.1.3 : Paramètres structuraux de la maille de TiO ₂ rutile selon différentes méthodes. | 43 |
| Tableau 2.1.4 : Positions atomiques de Wyckoff de la phase de TiO ₂ anatase. | 44 |
| Tableau 2.1.5 : Paramètres expérimentaux et calculés de la maille de TiO ₂ anatase. | 45 |
| Tableau 2.1.6 : Paramètres de la maille de TiO ₂ anatase selon différentes méthodes. | 46 |
| Tableau 2.1.7 : Stabilité relative des phases rutile et anatase (en meV)..... | 47 |
| Tableau 2.1.8 : Stabilité relative des phases rutile anatase (en meV)..... | 48 |
| Tableau 2.1.9 : Module de rigidité volumique B des phases rutile et anatase (en GPa)..... | 49 |
| Tableau 2.2.1 : Surfaces élémentaires de référence, écarts entre les couches et maillages en points k associés pour les faces (110), (100), (101) et (001) de TiO ₂ rutile. | 52 |
| Tableau 2.2.2 : Energie de la face (110) en fonction de l'épaisseur de vide pour différentes épaisseurs du feuillet (en J/m ²). | 55 |
| Tableau 2.2.3 : Energies des surfaces calculées en GGA (en J/m ²). | 62 |
| Tableau 2.2.4 : Energie de surface des modèles (en J/m ²), densité d'insaturation (en nm ⁻²) et longueurs des liaisons en surface (déviations par rapport au cristal entre parenthèses). | 67 |
| Tableau 2.3.1 : Indices de valence selon Pauling et MUSIC dans le cas de TiO ₂ rutile..... | 70 |
| Tableau 2.3.2 : Etats de protonation selon MUSIC pour la face (110) de TiO ₂ rutile..... | 71 |

| | |
|--|-----|
| Tableau 2.3.3 : Energies de déstabilisation (en eV) en fonction du taux de dissociation..... | 79 |
| Tableau 2.3.4 : Effet du taux de recouvrement sur la stabilité relative entre les structures M ₂ et D ₂ (en eV)..... | 81 |
| Tableau 3.1.1 : Effets des pseudopotentiels sur la géométrie d'équilibre de [UO ₂ (H ₂ O) ₅] ²⁺ . Distances moyennes en Å et angles en degrés..... | 91 |
| Tableau 3.1.2 : Paramètres géométriques optimisés du modèle de [UO ₂ (H ₂ O) ₅] ²⁺ et comparaison à la littérature (distances en Å)..... | 92 |
| Tableau 3.1.3 : Longueurs des liaisons optimisées (distances moyennes en Å) et énergies de solvatation (en eV) des complexes [UO ₂ (H ₂ O) _n] ²⁺ (0 ≤ n ≤ 6)..... | 93 |
| Tableau 3.1.4 : Paramètres géométriques optimisés (distances moyennes en Å) et population de Mulliken (en e ⁻) d'après des calculs localisés B3LYP..... | 94 |
| Tableau 3.2.1 : Paramètres géométriques principaux (distances en Å, angles en degrés) des six structures de l'uranyle sur des surfaces saturées en proton (Surf. sat.) et sans O _b initialement protoné (Non prot.). Les énergies relatives sont également reportées (en meV). | 100 |
| Tableau 3.2.2 : Géométries optimisées (distances en Å, angles en degrés) et énergies relatives (en meV) de l'ion uranyle en solution et sorbé en fonction de l'angle de torsion O=U=O. | 102 |
| Tableau 3.3.1 : Principales caractéristiques de l'ion uranyle sorbé en configuration bb sur le cluster Ti ₃ O ₁₀ H ₈ (distances moyennes en Å, angle en degrés, charges en électrons)..... | 105 |
| Tableau 3.3.2 : Influence de la méthodologie ONIOM sur les charges atomiques (en e ⁻). Voir la Figure 3.3.5 pour la légende. | 110 |
| Tableau 3.3.3 : Influence de la méthodologie ONIOM sur les longueurs de liaisons (en Å). Voir la Figure 3.3.5 pour la légende. | 110 |
| Tableau 3.3.4 : Influence des bases sur les charges atomiques (en e ⁻). Voir la Figure 3.3.5 pour la légende. | 111 |
| Tableau 3.3.5 : Influence des bases sur les longueurs des liaisons (en Å). Voir la Figure 3.3.5 pour la légende. | 113 |
| Tableau 3.3.6 : Charges nettes obtenues sur les atomes des clusters ONIOM pour les trois sites d'adsorption à partir des géométries optimisées avec VASP (en électrons)..... | 114 |
| Tableau 4.1.1 : Positions atomiques de Wyckoff de la maille de NiFe ₂ O ₄ | 122 |

| | |
|--|-----|
| Tableau 4.1.2 : Les différents arrangements de spin possibles pour les structures directes (Ni(T _d) / Fe(O _h)) et inverse (Ni(O _h) / Fe(T _d) / Fe(O _h)). | 124 |
| Tableau 4.1.3 : Paramètres géométriques de la structure la plus stable optimisée en LSDA avec un maillage en points k 2×2×2. | 125 |
| Tableau 4.1.4 : Paramètres de maille optimisés pour les structures directe et inverse. Calculs GGA avec un maillage en points k 2×2×2. | 126 |
| Tableau 4.1.5 : Paramètres de maille optimisés et module de compressibilité en fonction du maillage en points k. Calculs effectués en GGA sur la structure inverse (4). | 127 |
| Tableau 4.1.6 : Energies de formation (en eV) des lacunes métalliques. | 131 |
| Tableau 4.2.1 : Caractéristiques principales des modèles de surface optimisés. | 135 |
| Tableau 4.2.2 : Longueurs moyennes des liaisons de surface (en Å) pour les systèmes neutres et chargés de trois couches et plus. | 137 |
| Tableau 4.2.3 : Longueurs expérimentales des liaisons métal / oxygène dans le cristal (en Å). | 138 |
| Tableau 4.2.4 : Etats de protonation selon MUSIC pour la face (220) de NiFe ₂ O ₄ . | 139 |
| Tableau 4.2.5 : Energies relatives de la première protonation (en eV). | 140 |
| Tableau 4.2.6 : Energies relatives de la seconde protonation (en eV). | 141 |
| Tableau 4.2.7 : Energies relatives de la troisième protonation (en eV). | 141 |
| Tableau 4.2.8 : Energies relatives de la quatrième protonation (en eV). | 142 |
| Tableau 4.2.9 : Longueurs de liaisons (en Å) des trois modèles de surface (220). | 142 |
| Tableau 4.3.1 : Energies d'adsorption de l'eau (en eV) sur la face (220). | 147 |
| Tableau 4.3.2 : Principales longueurs des liaisons selon les sept différents modes d'adsorption de l'eau sur la face (220) (en Å). | 148 |
| Tableau 4.4.1 : Paramètres géométriques principaux (distances en Å, angles en degrés) et énergies relatives (en eV) des structures sur une surface initialement non protonée. | 151 |
| Tableau 4.4.2 : Paramètres géométriques principaux de la structure T(Ni) sur une surface saturée en protons (distances en Å, angles en degrés). | 153 |

Résumé

Ce travail, effectué dans le cadre d'une collaboration entre l'IPN d'Orsay et EDF, s'inscrit dans la problématique de la gestion de la radioactivité en conditions de stockage géologique et d'exploitation en centrales nucléaires. Les mécanismes d'interaction des ions à l'interface solide / liquide sont souvent très complexes et donc difficiles à caractériser. L'utilisation de la simulation numérique, et plus particulièrement des méthodes de type *ab initio*, telle la théorie de la fonctionnelle de la densité, permet d'accéder à des propriétés structurales et énergétiques de ces complexes de surface. Dans un premier temps, cette approche théorique a été validée sur le système uranyle / TiO₂ rutile, bien connu expérimentalement. La confrontation systématique des résultats des calculs aux données expérimentales a permis de démontrer la capacité de cette approche à décrire correctement ce système complexe. Une fois la démarche optimisée et validée, une étude similaire a été effectuée sur le système uranyle / NiFe₂O₄ en tant qu'outil prédictif, car aucune donnée expérimentale n'est encore disponible sur ce système. Le but de cette étude est de déterminer si, dans les cas où les données expérimentales sont trop complexes à obtenir, la simulation numérique peut apporter des éléments fiables et utilisables.

This study, performed within the framework of a collaboration between the IPN in Orsay and EDF, takes place within the problematic of radioactivity control in geological depository or in nuclear power plants. The interaction mechanisms of ions at solid / liquid interfaces are often very complex and thus very hard to characterize. The use of atomic modelling, and more particularly of *ab initio* type calculations such as the density functional theory, allow to access to surface complexes structural and energetic properties. First, this theoretical approach has been validated on the experimentally uranyl / rutile TiO₂ well-known system. The systematic comparisons between experimental data and theoretical results have allowed to demonstrate the ability of this approach to properly describe this complex system. Then, a similar study has been performed as a predictive tool on the uranyl / NiFe₂O₄ system which is not characterized experimentally. The goal of these studies was to determine if theoretical calculations are able to bring usable and reliable data when the experimental studies are too hard to set up.