



**HAL**  
open science

# Modélisation atomistique des interactions entre les ions chlorures et la surface du nickel passivé

Asmae Bouzoubaa

► **To cite this version:**

Asmae Bouzoubaa. Modélisation atomistique des interactions entre les ions chlorures et la surface du nickel passivé. Chemical Sciences. Chimie ParisTech, 2008. English. NNT : . pastel-00004975

**HAL Id: pastel-00004975**

**<https://pastel.hal.science/pastel-00004975>**

Submitted on 1 Apr 2009

**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.

# Thèse de Doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie - Paris VI

École Doctorale 388 : Chimie Physique et Chimie Analytique de Paris Centre

Spécialité : Chimie Théorique - Matériaux

Présentée par : **ASMAE BOUZOUBAA**

Pour obtenir le grade de docteur de l'université Paris VI

## *Modélisation atomistique des interactions entre les ions chlorures et la surface du nickel passivé*

Soutenue le *Vendredi 11 Juillet 2008* devant le jury composé de

M. Christian MINOT	Examineur
M. Gianfranco PACCHIONI	Rapporteur
M. Hans-Henning STREHLOW	Rapporteur
M. Damien FÉRON	Examineur
M. Didier NOEL	Examineur
M. Philippe MARCUS	Examineur
M. Boubakar DIAWARA	Examineur
M. Vincent MAURICE	Examineur

Préparée à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris



## Remerciements

*Ce travail de recherche a été effectué au Laboratoire de Physico-Chimie des Surfaces (UMR7045) à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris sous la direction de Messieurs : Philippe Marcus, Boubakar Diawara et Vincent Maurice.*

*En premier lieu, je tiens à remercier Monsieur Philippe Marcus, Directeur de Recherche au CNRS, directeur du Laboratoire de Physico-Chimie des Surfaces, pour m'avoir accueillie dans son laboratoire et pour avoir assuré la direction de cette thèse.*

*Je voudrais exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur Boubakar Diawara, Maître de conférences à L'ENSCP qui fut mon responsable direct et dont l'encadrement n'a jamais cessé d'éclairer ma recherche. Il a toujours été disponible pour moi et sa présence a été un moteur tout au long de ce travail. Je tiens à lui exprimer ma sincère gratitude pour son suivi quotidien de mon travail et les nombreux conseils qu'il m'a prodigués.*

*J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur Vincent Maurice, Directeur de recherche au CNRS, pour m'avoir fait partager toutes ses compétences scientifiques ayant permis le bon déroulement de ce travail. Je lui exprime également mes remerciements pour le temps et l'intérêt qu'il a portés à la réalisation de ce travail.*

*Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Monsieur Christian Minot professeur à l'Université Paris VI, qui m'a accueillie au sein du monde de la chimie théorique en encadrant mon stage de DEA et m'a orientée vers le LPCS. Je lui adresse ma vive reconnaissance.*

*Je suis extrêmement sensible à l'honneur que m'ont fait Monsieur Hans-Henning Strehblow, Professeur de l'Université de Düsseldorf et Monsieur Gianfranco Pacchioni, Professeur de l'Université de Milan d'avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse.*

*Je remercie également Messieurs Damien Féron et Didier Noël de m'avoir fait le plaisir d'examiner cette thèse.*

*Je souhaite remercier Madame Lorena Klein, Madame Monica Calatayud et Monsieur Alexis Markovits pour leur soutien moral et leur encouragement, je leur exprime ma plus vive reconnaissance.*

*Je n'oublierai pas de remercier tous les membres du laboratoire de Physico-Chimie des Surfaces pour m'avoir, à un moment ou un autre, apporté leur soutien et leur encouragement.*

*Et bien sûr un immense merci aux docteurs, thésards, stagiaires et à toutes les personnes que j'ai croisées pendant ces années et qui ont permis que ce travail se déroule dans l'amitié et la bonne humeur. Je pense ainsi à : Marion Menetrey, Mguig Basma, Hanane Bouazaze, Jolanta Swiatowska-Mrowiecka, Antoine Seyeux, Luis Lartundo-Rojas, Hélène Lefaix, Inès Bennour, Meriem El Kamel, Vincent Payet, Sarah Hamadi, Luis Fernandez, François Lebreau et mille excuses pour ceux que j'ai oublié.*



## Dédicace

J'ai toujours voulu faire de longues études scientifiques. Mais, il y a souvent un fossé entre vouloir et pouvoir, c'est pourquoi je souhaite remercier tous ceux qui m'ont permis de réaliser mon rêve et je dédie cette thèse à :

**Mes chers parents** : vos sacrifices et vos précieux conseils m'ont guidée dans le bon chemin. Vos encouragements, soutiens et bénédictions durant toute ma présence en France loin de tous ceux qui me sont chers, m'ont été d'une grande aide morale. Je vous dédie cette thèse en témoignage de ma gratitude et en gage de mon infinie tendresse. Je vous souhaite une longue vie.

**Mon cher mari Nabil** : de tout mon cœur, je t'exprime mes sentiments les plus profonds pour le soutien que tu m'a procuré pendant la durée de ma thèse et surtout pour ta patience et tes sacrifices en supportant une situation très difficile, celle qu'on soit loin l'un de l'autre (Rabat-Paris). Je suis incapable d'exprimer mes sentiments envers toi pour ton aide et ton encouragement, j'espère que ce mémoire que je te dédie soit une preuve d'amour pour toi.

**Mes frères et mes sœurs : Chakib, Saida, Mohamed, Samira, Abdessamad** : avec toute mon affection et mon attachement. Je vous exprime ma gratitude la plus profonde pour vos soutiens le long de toutes mes années d'études au Maroc et en France. Avec mes souhaits de bonheur et de succès.

**Mes beaux parents** : avec tout mon respect et toute mon admiration, je vous souhaite tout le bonheur du monde.

**Mon beau frère et mes belles sœurs : Rida, Ilhame, Imane, Lamiae**  
Je vous souhaite tous mes vœux de bonheur et de réussite.

**Ma belle sœur et mes beaux frères: Sanae, Mehdi, Anass et Oussama**  
Avec tout mon souhait de réussite et de succès.

**A mon neveu Tayib** : avec tout mon souhait de réussite et de bonheur au niveau professionnel et vie privée.

**Mes nièces et mes neveux** : Sara, Youssra, Aya, Hala, Mohammed, Youssef, Yassine, Hamza, Youness et le petit Zakariae avec toute mon affection et mes souhaits de réussite.

**La Mémoire de mon neveu Zakariae** : à toi que j'aimerai à jamais et qui fut pour moi un neveu très affectueux. Puisse ce travail que je te dédie, être le témoignage de mon profond amour et qu'il soit prière pour le repos de ton âme.

**A tous mes amis** : Avec les meilleurs vœux de bonheur et de santé.

**A mes encadrants** et à tous ceux qui ont collaboré à la réalisation de ce travail, avec tout mon respect.

## Table des matières

Introduction générale .....	06
-----------------------------	----

### **Chapitre I : Etat de l'art sur la passivation du nickel et de l'amorçage de la corrosion localisée par piqûres**

A) Passivation du nickel.....	12
I) Structures des composés intervenant dans la passivation du nickel.....	12
1) Structure du nickel métallique.....	12
2) Structure de l'oxyde de nickel NiO.....	13
3) Structure de l'hydroxyde de nickel Ni(OH) <sub>2</sub> .....	14
II) Caractéristiques du film passif formé sur le nickel .....	15
1) Composition .....	15
2) Epaisseur .....	16
3) Structure du film passif .....	16
B) Corrosion localisée par piqûre en présence d'ions agressifs.....	19
I) Potentiel de piqûration et temps d'incubation.....	19
1) Potentiel de piqûration ( $E_p$ ) en fonction de la concentration en Cl <sup>-</sup> .....	20
2) Temps d'incubation ( $\tau$ ) en fonction de la concentration en Cl <sup>-</sup> .....	20
3) Temps d'incubation ( $\tau$ ) en fonction du potentiel .....	21
4) Potentiel de piqûration ( $E_p$ ) en fonction du pH .....	21
5) Potentiel de piqûration ( $E_p$ ) en fonction de la vitesse de balayage .....	21
II) Mécanismes d'amorçage de la corrosion localisée par piqûres .....	21
1) Mécanisme d'adsorption .....	22
2) Mécanisme de pénétration.....	23
3) Mécanisme de rupture de film.....	24
C) Effet des ions Cl <sup>-</sup> sur la composition et la structure de la couche passive de NiO .....	25
I) Influence des ions chlorures sur la composition de la couche passive.....	25
1) Film passif formé en présence de chlorures dans la solution.....	25
2) Film passif formé en l'absence de chlorures puis exposé, par addition dans la solution, aux ions Cl <sup>-</sup> .....	27
II) Evolutions structurales de la couche passive en milieu chloruré.....	27
1) En milieu acide.....	27
2) En milieu basique .....	28
III) Objectif de notre étude .....	29
D) Bibliographies .....	31

### **Chapitre II : Méthodologie**

A) Méthodes <i>ab initio</i> .....	34
I) Méthode Hartree-Fock.....	36
II) Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) .....	36
Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	36
1) Approche de Kohn et Sham .....	37
2) Approximation LDA .....	38
3) Approximation GGA.....	39
III) Base d'ondes planes.....	41
IV) Echantillonnage de la zone de Brillouin.....	42

V) Pseudos-potentiels .....	42
VI) Logiciel utilisé .....	43
1) Code VASP .....	43
2) Modélisation des systèmes périodiques .....	44
3) Mode de résolution .....	45
B) Dynamique moléculaire ab initio .....	46
I) Dynamique moléculaire classique .....	46
II) Dynamique moléculaire ab initio dans VASP .....	48
C) Logiciel utilisé pour la construction des modèles .....	49
I) Environnement de développement .....	49
II) Construction des modèles et visualisation des résultats .....	49
1) Construction des modèles .....	49
2) Visualisation des résultats .....	50
D) Bibliographies .....	51

### **Chapitre III : Etude DFT de l'interaction de la surface NiO(111) hydroxylée sans marche avec des ions chlorures**

Introduction .....	52
A) Présentation du modèle utilisé et paramétrisation .....	53
I) Modèle de la surface NiO(111) hydroxylée sans marche .....	53
1) Structures de la surface NiO(111) dans le vide et en milieu aqueux .....	53
2) Etapes de la construction du modèle de surface NiO(111) hydroxylée .....	53
II) Simulation des étapes d'adsorption et d'insertion des ions chlorures .....	54
III) Paramètres utilisés dans le code VASP .....	55
1) Choix des pseudo-potentiels .....	55
2) Nombre des k-points et énergie de cut-off .....	56
3) Méthodologie de relaxation des structures .....	56
4) Méthodes de calculs des énergies de substitution et d'insertion .....	57
B) Etude du mécanisme d'adsorption .....	58
I) Simulation de l'étape d'adsorption par substitution .....	58
II) Evolution structurale des couches superficielles substituées .....	59
1) Taux de 25% en Cl <sup>-</sup> .....	59
2) Taux de 50% en Cl <sup>-</sup> .....	60
3) Taux de 75 % en Cl <sup>-</sup> .....	61
4) Taux de 100 % en Cl <sup>-</sup> .....	61
III) Comparaison des structures superficielles 2D reconstruites avec les structures cristallines 3D de Ni(OH)Cl et NiCl <sub>2</sub> .....	62
IV) Aspect énergétique de l'étape de substitution .....	65
1) Influence du taux de substitution .....	65
2) Influence du type d'optimisation sur la courbe d'énergie de substitution .....	66
C) Etude du mécanisme d'insertion .....	67
I) Simulation de l'étape d'insertion par échange entre Cl de surface et O des couches internes .....	67
1) Dénombrement des sites d'insertion à différents taux de recouvrement .....	68
2) Méthodes d'optimisation utilisées .....	71
3) Evaluation de l'influence du mode d'optimisation .....	72
II) Evolution de la structure de l'oxyde au cours de l'étape d'insertion .....	74
1) Taux 25% en Cl <sup>-</sup> .....	75

2) Taux 50% en Cl <sup>-</sup> .....	75
3) Taux 75 % en Cl <sup>-</sup> .....	76
4) Taux 100% en Cl <sup>-</sup> .....	77
III) Aspect énergétique de l'étape d'insertion .....	77
1) Influence du taux de recouvrement .....	77
2) Influence du type d'optimisation sur la courbe d'énergie d'insertion .....	78
D) Conclusion .....	79
E) Bibliographies .....	81

## Chapitre IV : Rôle des marches monoatomiques dans l'interaction de la surface NiO hydroxylée avec des ions chlorures

Introduction .....	82
A) Présentation du modèle utilisé et paramétrisation .....	83
I) Mise au point d'un modèle de la surface NiO avec marches .....	83
1) Critères de construction .....	83
2) Etapes de construction .....	84
II) Etapes de la simulation des mécanismes d'interaction avec des ions chlorures .....	86
III) Méthodologie des calculs VASP .....	86
1) Pseudo-potentiels et nombre des <i>k</i> -points .....	86
2) Mode d'optimisation .....	87
IV) Etude du système avec marches en l'absence d'ions chlorures .....	88
1) Optimisation du système totalement hydroxylé en l'absence d'ions chlorure : détachement d'un germe .....	88
2) Redéposition du germe Ni(OH) <sub>2</sub> sur une surface totalement hydroxylée .....	89
B) Adsorption d'ions chlorures .....	91
I) Simulation de l'adsorption par substitution .....	91
1) Configurations envisageables pour chaque taux de recouvrement .....	91
b) Taux de 50% en Cl <sup>-</sup> .....	93
c) Taux de 75% en Cl <sup>-</sup> .....	94
d) Taux de 100% en Cl <sup>-</sup> .....	94
2) Résultats obtenus après relaxation: aspect structural .....	95
a) Résultats obtenus après optimisation pour un taux de 25% .....	95
b) Résultats obtenus après optimisation pour un taux de 50% et de 75% .....	98
c) Résultats obtenus après optimisation pour un taux de chlorures de 100% .....	100
3) Effet de l'emplacement des rangées du chlore sur le détachement .....	100
4) Évaluation de l'énergie de détachement des sous-structures à différents taux de recouvrement .....	101
5) Résultats obtenus après relaxation: aspect énergétique. ....	103
II) Poursuite du processus de détachement .....	103
1) Structure totalement hydroxylée en surface .....	104
a) Substrat rehydroxylé par dissociation de H <sub>2</sub> O .....	104
b) Substrat rehydroxylé et chloruré par dissociation de HCl .....	105
2) Structures substituées au départ à différents taux de recouvrement .....	106
a) Taux de recouvrement de 25% .....	106
b) Taux de recouvrement de 50% .....	107
c) Taux de recouvrement de 75% .....	108
d) Taux de recouvrement de 100% .....	108
3) Évaluation de l'énergie de rehydroxylation .....	109

4) Influence de la disposition initiale des atomes en surface sur les structures optimisées .....	110
C) Insertion des ions chlorures .....	112
I) Simulation de l'insertion par échange entre un Cl de surface et un O des couches internes .....	112
1) Dénombrement des différents sites d'insertion pour le taux de 25% .....	113
a) Insertion de l'atome de chlore situé en position de bas de marche .....	113
b) Insertion de l'atome de chlore situé en position 2 sur la terrasse .....	114
2) Résultats obtenus après relaxation: aspect structural .....	114
3) Évaluation de l'énergie de détachement des sous-structures à différents taux de recouvrement .....	116
4) Résultats obtenus après relaxation: aspect énergétique .....	116
II) Insertion avec hydrogénation de l'oxygène mis en surface .....	117
III) Continuité du processus de détachement .....	119
D) Conclusion sur l'influence des marches .....	120
I) Résultats obtenus pour la substitution en surface .....	121
II) Résultats obtenus pour l'insertion .....	122
III) Comparaison entre les deux mécanismes .....	122
E) Bibliographies .....	123

## **Chapitre V : Etude préliminaire de l'influence du solvant sur la corrosion de la surface NiO(111) hydroxylée en présence d'ions chlorures**

Introduction .....	124
A) Système glace + NaCl .....	125
I) Etude de la glace .....	125
1) Structures de la glace .....	125
2) Structure de la glace retenue dans cette étude .....	126
3) Taille des boîtes de glace et effet de la dilatation .....	127
II) Etude du comportement de NaCl dans la glace .....	128
1) Etude à 0 K du système glace + NaCl .....	129
2) Etude à 300 K du système glace + NaCl .....	129
a) Dynamique moléculaire avec VASP .....	129
b) Paramètres de calculs .....	129
3) Dissociation de la molécule NaCl dans H <sub>2</sub> O .....	130
a) Simulation de la dissociation spontanée de NaCl dans 7H <sub>2</sub> O .....	130
b) Simulation de la dissociation de NaCl dans 8H <sub>2</sub> O .....	132
c) Simulation de la dissociation de NaCl dans 15H <sub>2</sub> O .....	133
B) Influence du solvant sur la réactivité d'une surface NiO(111) hydroxylée avec les ions chlorures .....	134
I) Influence de la taille de l'oxyde .....	134
II) Epitaxie NiO(111) hydroxylé + glace .....	135
III) Structure d'équilibre du système NiO(111 hydroxylé) + glace .....	135
IV) Influence de la glace sur la réorganisation superficielle de l'oxyde .....	136
V) Influence du solvant sur l'énergie de substitution des ions hydroxydes par des ions chlorures .....	138
C) Comportement de l'oxyde NiO(111) hydroxylé en présence de glace et de NaCl à 300 K .....	139
I) Système NiO(111) hydroxylé + 8(H <sub>2</sub> O) .....	139
II) Système NiO(111) hydroxylé + 8(H <sub>2</sub> O) + NaCl .....	140

D) Conclusion.....	141
E) Bibliographies .....	143

## **Chapitre VI : Discussion et synthèse**

Introduction .....	144
A) Synthèse des résultats obtenus et pertinence pour la rupture de la passivité .....	144
I) Rôle des marches .....	145
1) Aspects structuraux .....	145
2) Aspects énergétiques .....	146
B) Comparaison des mécanismes de substitution et d'insertion sur la surface avec marches .....	147
C) Effet des ions chlorures .....	148
I) En absence d'ions chlorures .....	148
II) En présence d'ions chlorures.....	149
D) Effet de solvant .....	151
E) Critères de rupture de la passivité du nickel par dissolution de la couche d'oxyde .....	151
F) Bibliographies .....	152
<b>Conclusion générale et perspectives.....</b>	<b>153</b>

# *Introduction générale*

## *Corrosion : aperçu historique*

La référence mondiale en matière de corrosion, NACE International, définit la corrosion comme la détérioration d'un matériau, généralement métallique, résultant d'une réaction avec son environnement : soit gazeux (oxygène de l'air par exemple), soit liquide (eau de mer ou eau à haute température et haute pression dans le cas des circuits de refroidissement des réacteurs à eau pressurisée par exemple), soit biologique (bactéries se déposant sur les tuyères industrielles par exemple).

Les problèmes de corrosion sont apparus dès que l'homme a voulu travailler le fer, c'est à dire dès l'antiquité. Cependant les premiers travaux sur les causes de la corrosion n'ont été publiés qu'à la fin du 18<sup>ème</sup> siècle, par Austin qui découvrit le processus de l'alcalinisation de l'eau par le fer :  $Fe + 2H_2O \rightarrow Fe^{2+} + 2(OH^-) + H_2$

La corrosion des métaux a pris une importance considérable à partir du moment où ses effets ont touché les grands navires du 18<sup>ème</sup> siècle. A l'époque, de nombreuses parties de la coque de bateaux étaient recouvertes de cuivre, dont la toxicité limitait le développement d'organismes marins. En 1824, l'équipe constituée des anglais H. Davy et M. Faraday décide d'appliquer des plaques de zinc sur les pièces en cuivre des bateaux. Ce fut la première application de la protection cathodique. Dès 1836, Faraday énonce les principes de base de l'électrolyse et relie entre autre la quantité d'électricité traversant l'électrolyte à la quantité de matière corrodée [1-2]. A la fin de 19<sup>ème</sup> siècle, Nernst, en se basant sur la thermodynamique classique, introduit la notion du potentiel d'électrode. Au début de 20<sup>ème</sup> siècle, les concepts électrochimiques sont élaborés en se basant sur une notion de cinétique avec la production de courant (Faraday) et sur une notion d'équilibre avec le potentiel d'électrode (Nernst). Avec le développement industriel et l'utilisation croissante du fer et des aciers, l'oxydation de ces matériaux a nécessité la mise au point de nouveaux alliages toujours plus performants et résistants à la corrosion, notamment les aciers inoxydables. Au cours des 40 dernières années, de nombreux scientifiques se sont mobilisés [3-11] pour étudier, comprendre et limiter ces phénomènes de corrosion, dont les enjeux restent importants.



## **Corrosion : un enjeu économique**

La corrosion concerne toutes les branches des activités industrielles : le transport, le bâtiment, le secteur nucléaire, l'industrie pétrochimique etc. Par conséquent les enjeux économiques sont considérables. Pour les Etats-Unis d'Amérique, les coûts de la corrosion ont été estimés à 276 milliards de dollars pour l'année 2004 (NACE). Ce chiffre inclue les coûts occasionnés par la dégradation directe des matériaux ainsi que les sommes investies dans le traitement et la recherche pour la lutte anti-corrosion. Le coût engendré par la seule corrosion des aciers dans le monde représente 2% du PNB annuel mondial et correspond à la perte de cinq tonnes d'acier par seconde dans le monde.

Une grande partie des sommes investies dans la lutte anti-corrosion est utilisée pour le développement de nouveaux alliages toujours plus résistants, plus particulièrement à la corrosion localisée.

## **Protection contre la corrosion : les métaux passivables**

Les métaux passivables, tels que le fer, le chrome et le nickel, possèdent la particularité de pouvoir former un film ultra-mince et protecteur, constitué d'oxyde plus ou moins hydraté, ralentissant la corrosion généralisée.

Le nickel est un élément qui est généralement utilisé pour augmenter la résistance à la corrosion des alliages. Il peut être utilisé en élément d'alliage dans les aciers inoxydables (acier base fer contenant 12% au moins de chrome). Dans ce cas, l'ajout d'au moins 8% de nickel limite la présence de fer dans la couche passive, et améliore ainsi le caractère passif et donc la résistance à la corrosion des aciers inoxydables. Le nickel est également utilisé comme élément de base d'alliage. Les alliages à base de nickel sont couramment utilisés dans certaines structures en remplacement des aciers inoxydables du fait de leur bonne résistance à la corrosion localisée, le nickel conférant une meilleure résistance que le fer vis-à-vis de la piqûration [12].

## **Rupture de la couche passive : la corrosion localisée par piqûre**

La destruction des métaux par corrosion généralisée est contrôlable car on dispose de moyens scientifiques permettant de la prédire. Ce n'est pas le cas de la corrosion localisée et plus particulièrement de la corrosion localisée par piqûre. Les piqûres sont des trous de petites

tailles latérales qui se forment à la surface des métaux et alliages passivés de façon apparemment aléatoire. Leur propagation dans le matériau peut être rapide et conduire à sa ruine précipitée. L'initiation de la corrosion localisée est mal comprise du fait de sa complexité et, en conséquence, difficile à contrôler.

L'amorçage de la corrosion localisée par piqûre a été décrit comme un phénomène stochastique (aléatoire), tant dans son apparition temporelle que spatiale [13-16]. Dans de nombreux cas, il est impossible de déterminer avec précision le temps qu'il faudra à une piqûre pour se déclencher (temps d'incubation), il y a également une très forte incertitude sur le lieu de déclenchement des piqûres à la surface. Le temps d'incubation et le lieu de déclenchement dépendent de nombreux paramètres comme la composition et la structure locale du film passif, l'hétérogénéité chimique et la microstructure de l'alliage, la chimie locale de la solution et la distribution du potentiel à la surface.

La piqûration se produit sur des métaux passivés en présence d'anions agressifs, les ions halogénures en particulier, qui sont essentiels pour l'amorçage des piqûres. Parmi eux, les ions chlorures causent les problèmes les plus sérieux car ils sont présents dans de très nombreux environnements comme l'eau de mer et l'atmosphère sur les côtes marines, les routes sablées ou salées, l'industrie et l'artisanat alimentaire et l'industrie chimique.

La piqûration des métaux passivés est un phénomène complexe, que l'on peut décomposer en quatre étapes distinctes. Tout d'abord, un processus conduisant à la rupture locale du film passif, puis la croissance de piqûres métastables suivie de la repassivation de ces piqûres ou, en l'absence de repassivation, la dernière étape de développement de piqûres stables. Dans notre étude, nous nous sommes intéressés à la première étape correspondant à la rupture localisée du film passif, protégeant le substrat métallique.

### **Mécanismes de rupture du film passif**

La littérature propose trois principaux mécanismes conduisant à la rupture de la passivité: le mécanisme de pénétration, le mécanisme de rupture du film et le mécanisme d'adsorption. Le mécanisme de pénétration met en jeu le transfert d'ions chlorures à travers le film d'oxyde vers l'interface métal/oxyde, où ils commencent leur action spécifique [17,18]. Le mécanisme de rupture de film [19-20], nécessite la formation de fissures dans le film qui permettent un accès direct des anions agressifs à la surface métallique non protégée.

Le mécanisme d'adsorption [20-23] propose la formation et la dissolution des complexes chlorurés à la surface du film d'oxyde. En conséquence, l'épaisseur de la couche passive diminue avec la possibilité, au final, de décrocher totalement la couche passive et de permettre une attaque intense et localisée du métal.

### **Corrosion localisée des surfaces de nickel passivées**

Le film passif formé sur le nickel est constitué d'oxyde de nickel (NiO) hydroxylé à l'interface oxyde/électrolyte. Son épaisseur n'excède pas quelques nanomètres. Il joue le rôle d'une barrière cinétique vis-à-vis de la réaction anodique de dissolution. Sa structure a été déterminée à l'échelle nanométrique et atomique par microscopie à champ proche [24-33] et confirmée par diffraction des rayons X [34]. Les grains d'oxyde ont des dimensions latérales de quelques dizaines de nanomètres. Leur orientation suivant la direction [111] de NiO est stabilisée par hydroxylation superficielle [35-38]. La surface de l'oxyde est facettée du fait d'une désorientation du réseau de l'oxyde par rapport au réseau du métal, engendrant une densité élevée de marches monoatomiques en surface du film d'oxyde. En présence de chlorures, les travaux expérimentaux réalisés par STM ont permis de montrer que ces marches monoatomiques étaient des sites privilégiés de dissolution de l'oxyde [39]. Par ailleurs, les sites privilégiés d'amorçage de piqûres correspondent aux joints de grains de la couche passive [40-41].

### **Utilité de la chimie théorique**

Les outils de la chimie théorique offrent une perspective intéressante puisqu'ils permettent de faire les études sur la même échelle spatiale que les techniques expérimentales (échelle atomique). En outre, ils permettent de compléter les travaux expérimentaux et constituent un apport essentiel pour la compréhension des mécanismes de réactivité des surfaces mis en jeu dans les phénomènes d'adsorption et de modifications structurales de surface.

La compréhension des mécanismes mis en jeu à l'échelle atomique dans l'amorçage de la corrosion localisée du nickel est cruciale. Dans le but de compléter les travaux expérimentaux réalisés dans ce domaine, nous avons développé dans cette thèse une approche théorique afin de mieux comprendre les mécanismes de rupture de la couche passive formée sur le nickel.

Cette étude a pour objectif de modéliser l'interaction d'ions chlorures avec la surface d'oxyde de nickel hydroxylé afin de mieux comprendre les aspects structuraux et énergétiques du processus d'amorçage de la corrosion localisée en présence d'ions chlorures. Les calculs théoriques ont été menés en utilisant une approche périodique *ab initio* basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

### **Plan de la thèse**

Le premier chapitre de ce mémoire est consacré à une synthèse bibliographique des données publiées sur la passivation du nickel et la corrosion localisée par piqûres en présence d'ions chlorures. Une présentation de la méthodologie, basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le logiciel VASP, est faite dans le deuxième chapitre. Le troisième chapitre est consacré à l'étude des interactions des ions chlorures avec la surface NiO(111) hydroxylée sans marche. Dans le quatrième chapitre, nous avons évalué le rôle des marches monoatomiques dans l'interaction avec des ions chlorures. La corrosion ayant lieu en milieu aqueux, nous avons abordé l'étude de l'influence du solvant sur la réactivité superficielle dans le cinquième chapitre afin de mieux comprendre les phénomènes d'adsorption des ions Cl<sup>-</sup> sur la surface d'oxyde en présence d'eau. Enfin, le sixième chapitre présente la discussion et la synthèse des résultats obtenus sur la simulation des mécanismes de rupture de la passivité du nickel en présence d'ions chlorures.

## **Bibliographies**

- [1] Faraday M, Philos.Mag. 9, 57 (1836)
- [2] Schonbein CT, Philos. Mag. 9, 53 (1836)
- [3] Corrosion Mechanisms in Theory and Practice, 2<sup>nd</sup> Edition, Ed.Marcus P, Dekker M, Inc., New York (2002)
- [4] Strehblow HH, Mechanisms of Pitting Corrosion in "Corrosion Mechanisms in Theory and Practice", 2<sup>nd</sup> Edition, Chapter 7, Ed. Marcus P, Dekker M Inc. New York (2002)
- [5] Pourbaix M, Atlas d'équilibres électrochimiques à 25°C, Paris (1963)
- [6] Eklund GS, J.Electrochem.Soc.121, 467 (1974)
- [7] Wranglen G, Corrosion science .14(5), 331-349(1974)
- [8] Olefjord I, Brox B, Jelvestam U, J.Electrochem.Soc.132 (12), 2854-2861 (1985)
- [9] Frankel GS, J. Electrochem. Soc., 145, 2186 (1998)
- [10] Mankowski G, Lemaitre C, Strehblow HH, Corrosion par piqûres in : Corrosion localisée, (Eds) Dabosi F, Beranger.G, Baroux.B, 173-239, les éditions de physique (1994)
- [11] Béranger G, Mazille Henri, corrosion des métaux et alliages, Lavoisier 2002
- [12] Houille P, Dabosi F, Béranger G, Baroux B, Les Editions de Physique, 621 (1994)
- [13] Shibata T, Takeyama T, Corrosion Nace. 33(7), 243-251(1977)
- [14] Macdonald DD, Urquidi-Macdonald M., Electrochimica Acta. 31(8), 1079-1086 (1986)
- [15] Shibata T, Corrosion Science. 31,413-423 (1990)
- [16] Oltra R, Keddam M, les éditions de Physique (1990)
- [17] Hoar TP, Mears DC, Rothwell GP, Corrosion Science 5 (4), 279–289 (1965)
- [18] Hoar TP, Jacob WR, Nature, 216, 1299 (1967)
- [19] Sato N.,Electrochimica Acta 16(10), 1683-1692 (1971)
- [20] Sato N, Strehblow HH, Electrochimica Acta 16 (11), 1909-1921(1971)
- [21] Kolotyrkin YJ, Corros., 19, 261 t (1964)
- [22] Loechel BP, Strehblow HH, J. Electrochem. Soc., 131, 713 (1984)
- [23] Lei KS, Mac Donald DD, Pound BG, Wildee BE, J. Electrochem. Soc., 135, 1625 (1988)
- [24] Zuili D, Maurice V, Marcus P, Natishan P, Isaacs HS, Janik-Czachor M, Macagno VA, Seo M., The Electrochemical Society Proceedings Series, PV 97-26, 1013 (1997)
- [25] Zuili D, Maurice V, Marcus P, J. Electrochem. Soc., 147, 1393 (2000)
- [26] Scherer J, Ocko BM, Magnussen OM, Electrochim. Acta, 48, 1169 (2003)
- [27] Yau S-L, Fan F-R F, Moffat TP, Bard AJ, J. Phys. Chem., 98, 5493 (1994)
- [28] Suzuki T, Yamada T, Itaya K, J. Phys. Chem., 100, 8954 (1996)
- [29] Magnussen OM, Scherer J, Ocko BM, Behm RJ, J. Phys. Chem. B, 104, 1222 (2000)
- [30] Hirai N, Okada H, Hara S, Transaction JIM, 44, 727 (2003)
- [31] Nakamura M, Norihito I, Atushi I, Yasushi S, Masatoki I, J. Electroanal. Chem., 566,385 (2004)
- [32]Seyeux A, Maurice V, Klein LH, Marcus P, J.Solid State Electrochem.,9, 337-346 (2005)
- [33]Seyeux A, Maurice V, Klein LH, Marcus P, J. Electrochem. Soc., 153, B453-B463 (2006)
- [34] Magnussen OM, Scherer J, Ocko BM, Behm RJ, J. Phys. Chem. B, 104, 1222 (2000)
- [35] Maurice V, Talah H, Marcus P, Surf. Sci. Letters, 284, L431 (1993)
- [36] Maurice V, Talah H, Marcus P, Surf. Sci., 304, 98 (1994)
- [37] Kitakatsu N, thèse de l'Université Paris VI (1997)
- [38] Zuili D, Maurice V, Marcus P, J. Electrochem. Soc., 147, 1393 (2000)
- [39] Maurice V, Klein LH, Marcus P, Surf. And Interface Anal. 34, 139 (2002)
- [40] Maurice V, Inard V, Marcus P, Critical Factors in Localized Corrosion III, Natishan PM, Kelly RG, Frankel GS, Newman RC (eds), The Electrochemical Society Proceedings Series, PV 98-17, Pennington, NJ, pp 552-562 (1999)
- [41] Maurice V, Klein LH, Marcus P, Electrochem. And Solid State Letters, 4, B1-B3 (2001)

# Chapitre I : Etat de l'art sur la passivation du nickel et de l'amorçage de la corrosion localisée par piqûres

## A) Passivation du nickel

### I) Structures des composés intervenant dans la passivation du nickel

#### 1) Structure du nickel métallique

La structure du nickel métallique est cubique à faces centrées (Figure 1-a). Le paramètre de maille est de 0,352 nm. La surface orientée suivant le plan dense (111), sur laquelle la majeure partie des études structurales de la passivation ont été réalisées, est représentée sur la figure (1-b). Les principales directions cristallographiques, la maille unitaire de surface et les sites ternaires de type fcc (cubique à faces centrées) et hcp (hexagonal compact) sont indiquées sur la figure (1-b). Les sites ternaires de type hcp se caractérisent par la présence d'un atome de nickel dans le plan sous jacent, cet atome étant absent dans le cas des sites de type fcc. Les directions équivalentes  $\langle 1\bar{1}0 \rangle$  correspondent aux directions compactes du cristal. La distance entre atomes premiers voisins est de 0,249 nm. La maille de surface est une maille losange de 0,249 nm de côté [1-2]. Les vecteurs de base (a et b) sont séparés par un angle de 120°. La distance réticulaire entre deux plans successifs est de 0,203 nm. En volume, la structure de Ni(111) peut être engendrée par une maille hexagonale représentée sur la figure (1-c).

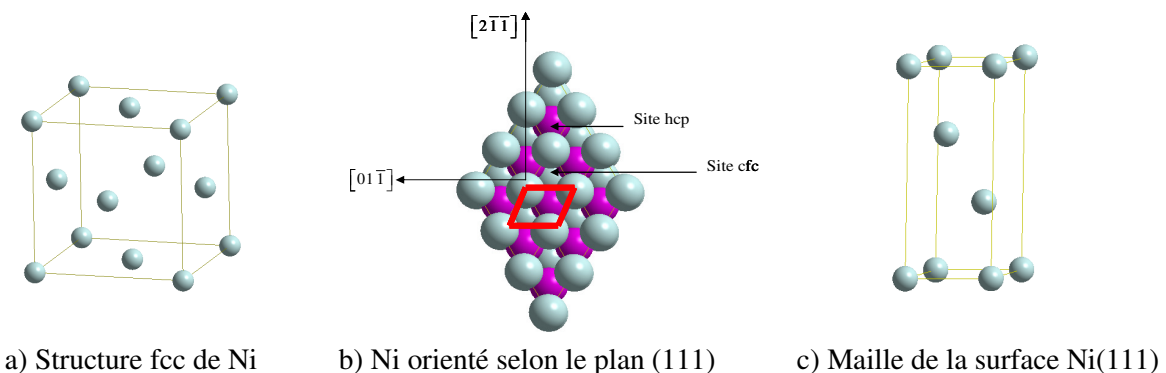


Figure 1: Structure fcc du nickel et deux vues différentes pour l'orientation selon le plan (111).

## 2) Structure de l'oxyde de nickel NiO

La structure de l'oxyde de nickel est cubique à faces centrées, de type NaCl (Figure 2-a). Le paramètre de maille est de 0,417 nm, soit 18% plus grand que celui du nickel métallique. Le cristal NiO orienté selon (111) correspond à un empilement alterné de plans constitués uniquement d'anions d'une part et de cations d'autre part. La distance interréticulaire est de 0,120 nm entre deux plans de nature différente, et de 0.241 nm [1,2], soit le double, entre deux plans de même nature (figure 2-b). La cellule correspondant à la face (111) possède une symétrie hexagonale avec pour paramètres de maille :  $a = b = 0.29475$  nm et  $c = 0.72119$  nm (Figure 2-c) [1,2]. Les sommets sont occupés par des atomes d'oxygène, deux autres atomes d'oxygènes étant situés à l'intérieur de la cellule. Les milieux des arêtes suivant la direction  $c$  sont occupés par des atomes de nickel, deux autres atomes de nickel étant situés à l'intérieur de la cellule. Cette cellule contient trois atomes d'oxygène et trois atomes de nickel.

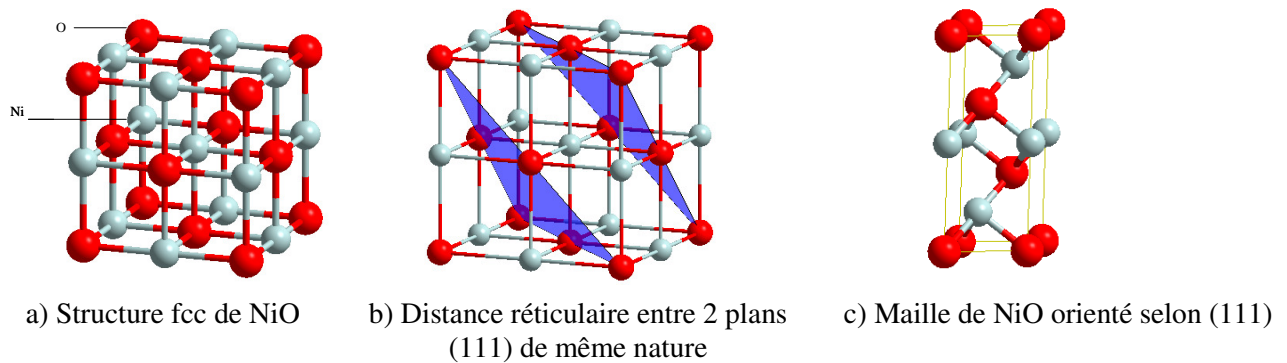


Figure 2: Structure fcc de l'oxyde de nickel et surface orientée selon le plan (111).

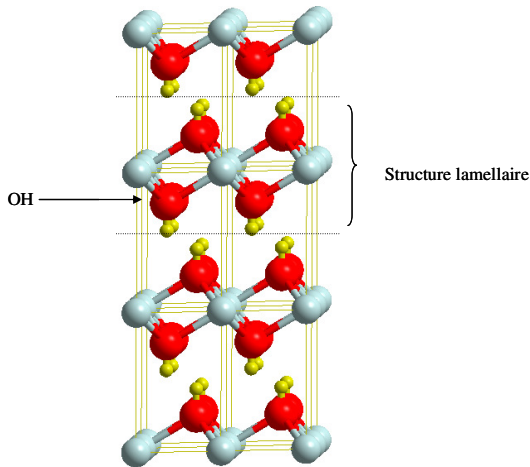
L'orientation (111) de l'oxyde donne une terminaison polaire qui est instable [3]. Elle peut être stabilisée, soit par reconstruction si la surface reste anhydre, soit par hydroxylation, c'est-à-dire formation d'une monocouche de groupements hydroxyles, en présence d'eau sous forme vapeur ou liquide [4-11]

La relation d'épitaxie entre l'oxyde de nickel et le substrat, pour les couches passives et pour les films d'oxydes thermiques, est:  $\text{NiO}(111)[1\bar{1}0] // \text{Ni}(111)[1\bar{1}0]$  ou  $[\bar{1}10]$  [1,2,5,6]. Le désaccord de la maille entre le nickel métallique et l'oxyde de nickel est de 18.37%. Ce désaccord est moins important (7.54%) dans le cas de l'oxyde et l'hydroxyde de nickel.

### 3) Structure de l'hydroxyde de nickel Ni(OH)<sub>2</sub>

L'hydroxyde de nickel cristallise en deux formes  $\alpha$  et  $\beta$  suivant l'hydratation.

➤ La forme  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>



La structure de l'hydroxyde de nickel non hydraté (soit la forme  $\beta$ ) est de type Cd(OH)<sub>2</sub>. Les paramètres du réseau hexagonal sont  $a = 0,317$  nm et  $c = 0,459$  nm. La figure 3 présente la structure  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> orientée selon le plan de base (0001). L'empilement suivant la direction  $c$  alterne deux plans de OH et un plan de Ni. La structure est dite lamellaire avec des liaisons fortes entre plans OH et plans Ni formant des sandwichs Ni(OH)<sub>2</sub> orientés selon (0001). Les liaisons entre deux plans de OH sont faibles (liaisons hydrogènes).

Figure 3: Structure hexagonale de l'hydroxyde de nickel  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> orientée (0001).

➤ La forme  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub>

La dénomination  $\alpha$  pour la structure de l'hydroxyde de nickel est donnée à de nombreux échantillons mal cristallisés. L'étude par diffraction de rayons X sur un échantillon d'hydroxyde de nickel  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> [12,13] a montré que la structure de ce type de composé est « turbostratic », c'est-à-dire que la structure consiste en plans de type brucite ayant une orientation azimuthale aléatoire le long de l'axe  $c$  (Figure 4). Cette orientation aléatoire le long de l'axe  $c$  serait due à la mobilité de molécules d'eau localisées dans les espaces libres entre les plans de base. Le paramètre de maille du plan de base (0001) est de 0,308 nm, peu différent de celui observé pour la structure  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>. Les « sandwichs » Ni(OH)<sub>2</sub> orientés suivant (0001) sont assez éloignés, à cause de l'insertion de molécules d'eau, d'ions carbonates ou d'ions nitrate entre les plans OH. Les paramètres généralement relevés pour  $c$  sont compris entre 0,8 nm et 1,3 nm [12,13] suivant le milieu de préparation.



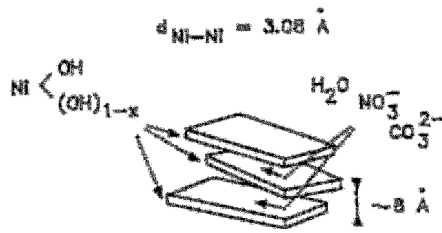


Figure 4: Représentation schématique de la structure de l'hydroxyde de nickel « turbostratic » (Figure 3 [13]).

## II) Caractéristiques du film passif formé sur le nickel

### 1) Composition

Plusieurs études expérimentales ont permis d'identifier la composition du film passif formé sur le nickel par polarisation anodique. Ce film passif peut être décrit par un modèle "bicouche" composé d'une couche interne d'oxyde (NiO) et d'une couche externe d'oxyde de nickel hydroxylé ou d'hydroxyde de nickel pouvant être hydraté [14-30] (Figure 5).

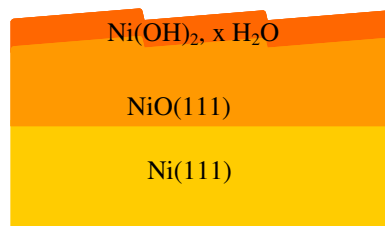


Figure 5: Modèle bicouche du film passif formé sur Ni(111). La bicouche est constituée d'une couche interne de NiO orientée (111) et d'une couche externe de Ni(OH)<sub>2</sub>.

Le modèle bicouche est valable à la fois en milieu acide sulfurique [15,22,24,26] et acide perchlorique [18]. En milieu basique, ce modèle bicouche a été confirmé par des études *ex situ* par spectroscopie de photoelectrons X [22,24], *in situ* par photoréflectance [31] et réflexion différentielle UV [21].

Certains auteurs mettent en cause ce modèle bicouche et proposent que le film passif soit constitué d'hydroxyde  $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$  qui se transformerait en hydroxyde  $\beta\text{-Ni(OH)}_2$  par déshydratation à plus haut potentiel [32-34]. Les différences relevées dépendraient essentiellement de la méthode utilisée pour former la couche passive [32,35-36]. En effet, sa croissance par une succession de cycles voltamétriques conduirait à la formation d'une couche essentiellement composée d'hydroxyde Ni(OH)<sub>2</sub>, alors que sa croissance par saut de potentiel dans le domaine passif serait à l'origine de la formation d'une bicouche oxyde/hydroxyde [36]. Néanmoins, le modèle de bicouche est le plus largement admis.

## 2) Épaisseur

L'épaisseur du film passif et sa dépendance avec le milieu (acide ou basique) dans lequel il est formé ont fait l'objet de beaucoup de discussions. Certains auteurs n'observent pas de dépendance de l'épaisseur du film avec le pH [32,37-38], alors que d'autres contredisent ces observations [20,22].

**En milieu acide**, le film passif est mince. Il est généralement admis que l'épaisseur totale du film est comprise entre 0,9 et 1,2 nm [14-16,26,30,37,39-40]. Certains auteurs indiquent une épaisseur plus élevée pouvant atteindre 2,0 nm par augmentation du potentiel dans le domaine passif [22,27-29].

Plusieurs travaux ont étudié la répartition de l'épaisseur totale entre les couches de NiO et Ni(OH)<sub>2</sub>. Pour la couche interne d'oxyde de nickel NiO, les épaisseurs observées sont de 0,4 nm [26,41] et de 1,5 à 2,0 nm suivant le potentiel de passivation [1,22,29]. Pour la couche externe d'hydroxyde de nickel, l'épaisseur de la couche varie d'une fraction de monocouche [19,22] à 0,6 nm [26].

**En milieu basique**, des travaux basés sur des mesures par XPS indiquent que l'épaisseur de la couche externe d'hydroxyde de nickel est plus grande qu'en milieu acide. Son épaisseur serait constante et égale à 1,5 nm dans le domaine passif, quel que soit le potentiel. L'épaisseur de la couche interne d'oxyde NiO, quant à elle, augmenterait linéairement avec le potentiel. Elle peut atteindre des valeurs supérieures à 3,0 nm.

## 3) Structure du film passif

Le caractère cristallin ou amorphe des films passifs formés sur le nickel a longtemps été sujet à controverse, la structure étudiée *ex situ* semblant différente de celle étudiée *in situ*. En effet, les résultats obtenus *ex situ* concluaient à une structure cristalline [42-47], alors que les résultats obtenus *in situ*, en milieu électrochimique, concluaient à un film non-cristallin [43]. Les travaux plus récents, utilisant la microscopie à champ proche *in situ* (AFM, STM) ont permis de lever cette controverse en concluant à un caractère cristallin pour la couche passive *in situ* en milieu électrochimique acide et basique [27-29,48-54]

**En milieu acide**, les observations STM effectuées *ex situ* à l'air [44-47] ont montré la dépendance de la structure de la couche passive avec le potentiel de passivation. L'augmentation du potentiel de passivation est responsable de la diminution de la taille des grains d'oxyde. Cette constatation s'explique par le fait que les grains d'oxyde se forment par un mécanisme de germination et croissance. Or, l'augmentation du potentiel de passivation entraîne l'augmentation de la densité de germes et donc l'augmentation du nombre de sites de

germination de l'oxyde, ce qui a pour effet de diminuer la taille des grains d'oxyde. Par ailleurs, à l'échelle atomique le potentiel de passivation n'a pas d'effet sur le réseau hexagonal observé. Il est assimilable à NiO orienté (111) ou  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> orienté (0001). Les paramètres des réseaux atomiques de ces deux espèces sont proches (0,295 nm pour NiO(111) et 0,317 nm pour  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>(0001)) et la microscopie à effet tunnel ne permet pas systématiquement de discriminer ces réseaux du fait de la distorsion des mesures. Toutefois, les auteurs concluent à une monocouche d'hydroxyde Ni(OH)<sub>2</sub>(0001) homo-épitaxiée sur NiO(111). Ces résultats confirment la toute première étude structurale réalisée par RHEED [15,42].

Les études structurales réalisées *in situ* se sont intéressées principalement à la croissance du film passif et à l'évolution de sa structure avec le potentiel. En milieu acide, deux types de résultats ont été recensés. Une seule étude [43] utilisant la technique EXAFS et la spectroscopie Raman, conclut à une structure non cristalline du film passif. Les autres travaux, réalisés par STM, indiquent la présence d'un film passif cristallin constitué d'oxyde NiO croissant le long de la direction [111] [27-29,49]. Ces résultats sont confirmés par des mesures de diffraction de rayons X [50], qui, en outre, indiquent une croissance en épitaxie anti-parallèle (NiO(111)[1 $\bar{1}$ 0]/Ni(111)[ $\bar{1}$ 10]). L'orientation (111) est stabilisée par l'hydroxylation de la surface. La surface de la couche interne d'oxyde est caractérisée par des facettes de forme triangulaire ou losange selon le potentiel de passivation (Figure 6). Ces facettes, résultant de l'inclinaison entre le réseau du substrat et celui de l'oxyde, sont constituées de terrasses très étroites (2 à 10 nm) et de marches monoatomiques dont la hauteur mesurée est comprise entre 0,12 et 0,36 nm. Les bords de marche sont orientés suivant les directions cristallographiques du substrat de type  $\langle \bar{1}10 \rangle$  et  $\langle \bar{1}\bar{1}2 \rangle$  (Figure 6). Une structure non cristalline a également été observée par STM *in situ* en milieu acide [27-29]. Elle correspondrait à une couche poreuse d'hydroxyde de nickel, éventuellement hydratée ( $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub>), couvrant la couche interne cristalline d'oxyde de nickel orienté (111) [27,28]. Il a été observé, en milieu acide, que la cristallinité de la couche passive formée sur le plan (111) était plus importante que celles des faces (100) et (110) [15,42,49,55,56].

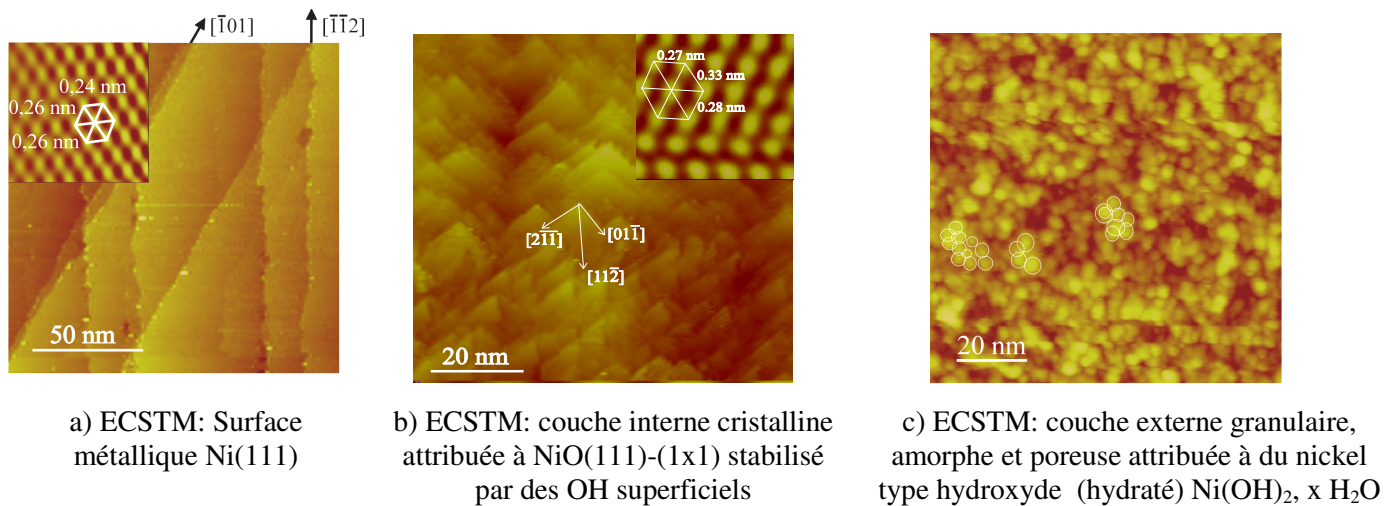


Figure 6: Images STM de la surface métallique et du film passif bicouche formé sur Ni(111). ( $H_2SO_4$  0.05M + NaOH 0.095M; pH=3).

**En milieu basique**, les résultats concernant la structure du film passif ne sont pas nombreux. Une maille cristalline avec une symétrie hexagonale a été observée sur le nickel orienté (111) par AFM in situ [51]. Elle correspond à la croissance de NiO(111) ou Ni(OH)<sub>2</sub>(0001) hydraté ou non ( $\alpha$  ou  $\beta$ ). Une étude récente effectuée par la microscopie à effet tunnel en milieu électrochimique (EC-STM) [2,53], a permis d'obtenir des données structurales sur les mécanismes de germination et de croissance 3D des couches passives formées sur la surface d'un monocristal de Ni(111) en milieu alcalin. A pH=11 et pH=13, la formation d'une topographie facettée est systématiquement observée en l'absence de chlorures (Figure 7). Elle est caractéristique de la croissance 3D d'un film passif cristallin. Le réseau atomique obtenu sur ces facettes est hexagonal avec un paramètre de maille de 0,316 nm. Ce paramètre, en meilleur accord avec celui de  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>(0001), est attribué à la relaxation des contraintes épitaxiales à l'interface film passif/solution pour un film 3D. La morphologie, l'orientation et le réseau atomique des facettes sont compatibles avec la formation d'une couche compacte cristalline d'hydroxyde de nickel dans la partie externe du film passif. La relation d'épitaxie est : Ni(OH)<sub>2</sub>(0001) [1000] // NiO(111)[1-10] // Ni(111)[-110].

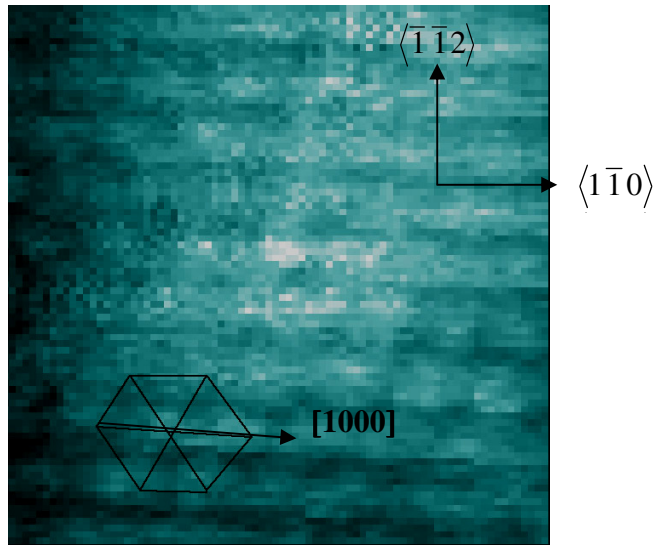


Figure 7: Image topographique EC-STM enregistrée sur un échantillon de Ni(111) dans  $\text{NaOH(aq)}=10^{-3} \text{ mol/l}$ , à  $E=-130 \text{ mV}$ .

### **B) Corrosion localisée par piqûre en présence d'ions agressifs**

Parmi les différents types assez bien définis de corrosion localisée, nous pouvons citer la corrosion filiforme, la corrosion galvanique, la corrosion intergranulaire, la corrosion sous contrainte et la corrosion par piqûres (pitting). Cette dernière tient une place particulière [57-61]. Elle consiste en la formation de trous de dimensions nanométrique ou micrométrique pouvant atteindre des profondeurs importantes dans un matériau dont la surface n'est par ailleurs pas sensiblement attaquée. La présence d'anions agressifs tels que les ions chlorures est déterminante pour ce type de corrosion.

#### **I) Potentiel de piqûration et temps d'incubation**

La susceptibilité à la piqûration d'un matériau est caractérisée par la mesure du potentiel de piqûration ( $E_p$ ) obtenu par étude potentiocinétique et du temps d'incubation ( $\tau$ ), obtenu par étude potentiostatique.

Le potentiel de piqûration ( $E_p$ ) est défini comme la valeur critique du potentiel métal-solution en dessous de laquelle la corrosion localisée ne se manifeste pas et au-dessus de laquelle on observe le développement de piqûres stables. Sur la courbe potentiocinétique, on repère le potentiel de piqûration par une augmentation brutale du courant anodique.

Le temps d'incubation, ou d'amorçage, de la piqûration ( $\tau$ ) est un paramètre critique. Pour un potentiel donné dans le domaine passif, le temps d'incubation sera le temps nécessaire pour qu'une augmentation brutale du courant se produise. Le temps d'incubation sera donc très dépendant du potentiel appliqué. Une légère augmentation du potentiel entraînera une diminution importante du temps d'incubation.

Les résultats obtenus dans la mesure de ces paramètres sont généralement très dispersés probablement en raison du caractère mal défini des surfaces d'études (absence de contrôle précis à échelle atomique). Une approche statistique permet d'obtenir des résultats dans le traitement des données [62-65].

En ce qui concerne le nickel, des expressions déterminées de manière empirique permettent de relier différents paramètres.

### **1) Potentiel de piqûration ( $E_p$ ) en fonction de la concentration en $Cl^-$**

Tous les auteurs s'accordent sur l'expression suivante qui est retrouvée de manière systématique dans la littérature [66-70] :

$$E_p = A - B \log([Cl^-])$$

expression dans laquelle A est une constante dépendant énormément des conditions expérimentales et B une constante homogène quels que soient les auteurs. Néanmoins, B sera différent si l'on étudie un échantillon de nickel monocristallin ou polycristallin [70]. Il semble que le rôle des joints de grains dans le mécanisme d'amorçage des piqûres soit non négligeable. Il se traduit par un changement de B

### **2) Temps d'incubation ( $\tau$ ) en fonction de la concentration en $Cl^-$**

Les lois proposées dans la littérature sont moins nombreuses, deux seulement ont pu être relevées [71]. La première loi est :

$$\frac{1}{\tau} = k ([Cl^-] - [Cl^-]^*)$$

avec  $[Cl^-]^*$ , la concentration limite en dessous de laquelle il n'y a pas de développement de piqûres et k une constante.

La deuxième loi est la suivante :

$$\log\left(\frac{1}{\tau}\right) = k + n \log([Cl^-])$$

où  $k$  est une constante et  $n$  correspond à l'ordre de la réaction mise en jeu dans le processus de germination des piqûres.

### **3) Temps d'incubation ( $\tau$ ) en fonction du potentiel**

Deux expressions ont pu être relevées dans la littérature. Elles traduisent toutes les deux la diminution du temps d'incubation ( $t$ ) avec l'augmentation du potentiel. La première est :

$$\log(\tau) = e + f \frac{1}{(E - E_p)}$$

où  $e$  et  $f$  sont des constantes et  $E$ , le potentiel appliqué.

La deuxième expression est la suivante :

$$\log(\tau) = -k(E - E_0)$$

où  $k$  et  $E_0$  sont des constantes et  $E$  est le potentiel appliqué [69-70]

### **4) Potentiel de piqûration ( $E_p$ ) en fonction du pH**

Le pH est un paramètre influençant la dissolution du métal. Il influence aussi la l'amorçage de la piqûration. La littérature suggère une relation controversée. En effet, certains auteurs établissent une relation de proportionnalité entre le potentiel de piqûration et le pH [67]

$$E_p(\text{mV}) \propto (40 \text{ à } 50) \times \text{pH}$$

Alors que d'autres estiment que le pH ne joue aucun rôle sur le potentiel de piqûration [65].

### **5) Potentiel de piqûration ( $E_p$ ) en fonction de la vitesse de balayage**

Deux expressions donnent le potentiel de piqûration en fonction de la vitesse de balayage:

$$E_p = A + Bv$$

$$\log(E_p) = C + Dv$$

Où  $A$ ,  $B$ ,  $C$  et  $D$  sont des constantes, et  $v$  est la vitesse de balayage. [67,70]

## **II) Mécanismes d'amorçage de la corrosion localisée par piqûres**

La corrosion localisée par piqûre requiert la présence d'ions halogénures (chlorures). Elle a fait l'objet depuis longtemps d'un très grand nombre de travaux expérimentaux principalement électrochimiques pour tenter d'en comprendre les mécanismes. Néanmoins, il subsiste de nombreux aspects non élucidés dans la compréhension de ce phénomène. De nombreux travaux ont étudié d'une manière globale l'action des chlorures sur la passivation du métal, depuis l'insertion des chlorures dans le film jusqu'à la croissance de piqûres stables [58-59, 61,71-75]. A partir de ces différentes études, la phénoménologie de la piqûration des

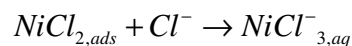
métaux passivés a pu être établie. Elle peut être décomposée en quatre phénomènes distincts : (i) la rupture de la passivité, (ii) la croissance de piqûres métastables, (iii) la repassivation éventuelle de ces piqûres et sinon, (iv) le développement de piqûres stables.

Notre travail a porté sur l'étude des mécanismes de rupture localisée de la passivité. Cette étape reste encore débattue. La littérature distingue trois principaux mécanismes conduisant à la rupture de la passivité. Ces mécanismes sont présentés séparément ci-dessous. Chacun peut toutefois être prédominant à son tour en fonction des conditions expérimentales du système étudié. En se basant sur ces mécanismes, plusieurs modèles complexes spécifiques à la corrosion du nickel ont été proposés [76-85].

### 1) Mécanisme d'adsorption

Le mécanisme d'adsorption [58-59,72,86-88] suppose l'adsorption sur la surface du film passif d'ions chlorures qui catalysent la dissolution du film passif (Figure 8). Les chlorures forment des complexes avec les ions métalliques qui sont transférés dans l'électrolyte plus rapidement que les ions non complexés. Ce transfert est l'étape limitante de la vitesse de la réaction de corrosion à l'état passif, et dépend de la stabilité du complexe formé. Le fait que la densité du courant passif soit influencée par la présence d'anions, même s'il n'y a pas formation de piqûres, va dans le sens de ce mécanisme. Ce mécanisme suppose l'amincissement local et progressif du film par dissolution, puis la germination de la piqûre.

Un modèle de germes de chlorures [81] a été élaboré pour le nickel en se basant sur le mécanisme d'adsorption. Dans ce modèle, l'amorçage des piqûres commence par la formation, en surface, d'un germe hémisphérique de chlorure métallique. Ce germe peut se dissoudre ou croître. S'il atteint une taille critique, la croissance se fait à travers le film vers l'interface métal/film où le germe commence la rupture de la couche passive. La réaction de dissolution du germe de chlorure métallique serait :



Certains auteurs estiment ce modèle peu probable dans le cas du nickel [89].



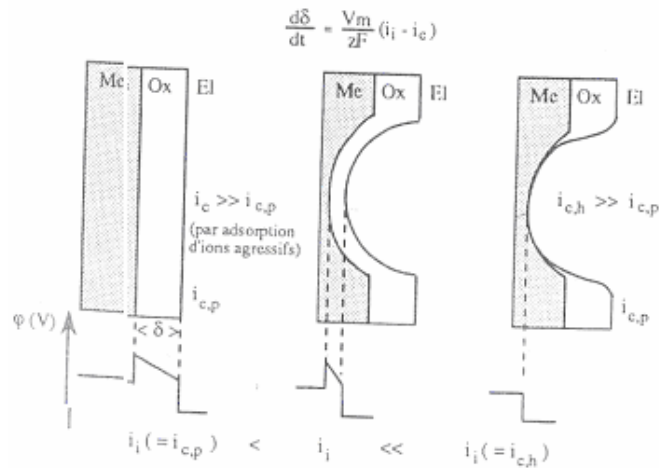


Figure 8 : Adsorption d'ions chlorures sur la surface du film passif qui catalyse sa dissolution (Figure 32-c [59]).

## 2) Mécanisme de pénétration

Le mécanisme de pénétration [58-59,71-72,86] est basé sur le transfert des anions agressifs à travers le film passif vers l'interface métal/oxyde, où ils démarrent leur action spécifique de germination de chlorures métalliques conduisant à la rupture de la couche passive. Ce transfert est expliqué par la présence d'un champ électrique entre l'interface oxyde/ électrolyte et l'interface métal/oxyde, ainsi que d'une forte concentration de défauts dans la couche passive, considérée comme désordonnée voire amorphe [89-90]. La présence des ions chlorures dans le film n'est cependant pas un critère suffisant pour attribuer les piqures observées à un mécanisme de pénétration. Le cas du chrome est un bon exemple montrant que la présence de chlorures dans le film passif n'est pas synonyme de développement de piqures [91,92].

On comprend mal comment la rupture du film se produirait localement alors que le film passif possède une structure fortement désordonnée. Une interprétation est basée sur le modèle des défauts ponctuels (Point Defect Model) de Macdonald [80,81] qui l'a appliqué au cas du nickel et du fer [72,86] (Figure 9). Le mécanisme de croissance de la couche passive fait intervenir la diffusion des cations métalliques de l'interface métal/film vers l'interface film/solution. Les lacunes de métal ainsi créées à l'interface métal/film peuvent être comblées par les atomes de métal provenant de la masse. Si la vitesse de diffusion des cations au travers du film est supérieure à la vitesse de comblement des lacunes par les atomes métalliques de la masse, il y a accumulation de lacunes à l'interface métal/film. Ces lacunes peuvent coalescer

par diffusion latérale, et créer localement un vide qui entraîne un affaissement du film. Ces sites d'affaissement peuvent se dissoudre plus rapidement et conduire à la formation de piqûres.

Il est proposé que la vitesse de migration des cations dans le film augmente avec la concentration en ions chlorures. Ceci s'explique par le comblement des lacunes d'oxygène à l'interface film/solution par les ions  $\text{Cl}^-$  qui entraîne par conséquent la diminution du nombre des lacunes d'oxygène. Le flux de cations à travers le film étant inversement proportionnel à la concentration en lacunes anioniques à l'interface film/solution, la présence de chlorures dans la solution accélère ainsi la diffusion des cations dans le film et par conséquent accélère la formation des cavités interfaciales conduisant à la germination des piqûres.

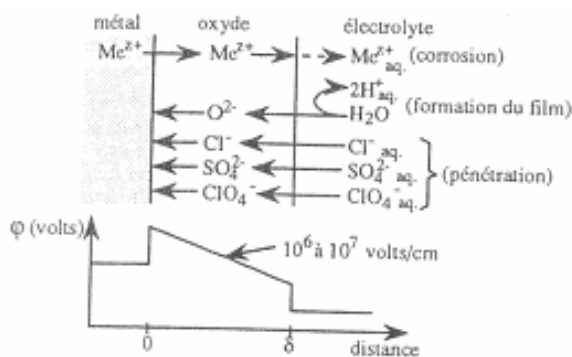


Figure 9 : Mécanisme de pénétration (figure 32-a [59]).

### 3) Mécanisme de rupture de film

Le mécanisme de rupture de film suppose la présence de fissures dans le film. Ces fissures peuvent avoir pour origine un simple changement de potentiel qui peut engendrer des contraintes locales d'électrostriction. On comprend qu'un changement soudain et local du potentiel de l'électrode, même vers les potentiels négatifs, cause des contraintes à l'intérieur du film et sa rupture par fissuration. Le temps d'incubation pour ce mécanisme est plus court que celui du mécanisme précédent (mécanisme de pénétration) et en accord avec les résultats expérimentaux [94-96].

L'action spécifique des ions chlorures sur le mécanisme de formation n'est pas discutée dans ce modèle. On peut supposer que leur effet serait prépondérant dans l'étape de repassivation des germes de piqûres produit par la mise à nu du métal par fissuration de la couche passive (Figure 10).

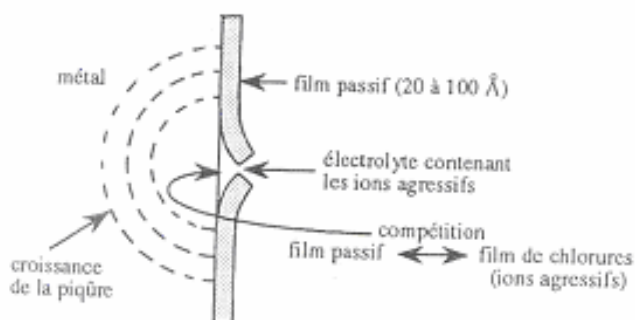


Figure 10 : Mécanisme de rupture du film (figure 32-b [59]).

## **C) Effet des ions $Cl^-$ sur la composition et la structure de la couche passive de $NiO$**

### **I) Influence des ions chlorures sur la composition de la couche passive**

Les résultats donnés par la littérature concernant l'épaisseur et la composition des couches passives formées sur le nickel en présence d'ions agressifs, en particulier d'ions chlorures [84-85], montrent qu'il est important de différencier les films passifs formés dans une solution contenant des ions chlorures de ceux formés en l'absence d'ions chlorures puis exposés à des solutions chlorurées.

#### **1) Film passif formé en présence de chlorures dans la solution**

Les études effectuées en milieu acide sur des échantillons de nickel monocristallin et polycristallin [84,97] ont montré que, la présence d'ions agressifs dans le milieu entraîne un retard de la passivation du nickel. Ce frein cinétique serait dû à l'adsorption de chlorures sur le métal qui rendrait plus difficile la croissance de la couche d'oxyde par un phénomène d'adsorption compétitive. La transition active/passive se traduit par la chute brutale du courant et la transformation d'une partie de la couche d'hydroxyde en oxyde de nickel. Les expériences de radiochimie (utilisation de radiotracer  $Cl^{36}$ ) [84-85] montrent que pour un potentiel correspondant au potentiel de passivation de la surface, la concentration superficielle en chlorure chute brutalement. Cette diminution considérable de la concentration superficielle a été attribuée à la dissolution du chlorure de nickel, très soluble dans la solution [98]. Des travaux, associant la technique d'analyse de surface par XPS à des mesures radiochimiques [84-85], ont permis de caractériser la couche passive formée au potentiel de passivation. Elle renferme une importante concentration de chlorure de nickel ( $NiCl_2$ ) et d'hydroxychlorure de nickel ( $Ni(OH)Cl$ ). La présence de  $Ni(OH)Cl$  est due, en partie, à la substitution des ions  $OH^-$  par les chlorures, plus électronégatifs, lors de la formation de la couche d'hydroxyde. La

présence de  $\text{NiCl}_2$  a été attribuée à l'incorporation d'ions  $\text{Cl}^-$  dans le film, qui serait favorisée par le caractère poreux du film mais également par la présence d'un champ électrique important.

Les mesures spectroscopiques XPS montrent que, d'une manière générale, les chlorures n'ont pas pour effet d'amincir le film passif, mais au contraire de l'épaissir. L'incorporation des ions chlorures dans le film d'hydroxyde est très liée à la vitesse de formation de ce film. Elle est faible pour des couches d'hydroxydes formées rapidement et plus forte pour des films formés lentement. Donc la concentration en chlorures dans le film d'hydroxyde sera essentiellement liée au potentiel appliqué pour passiver la surface mais également à la nature de l'échantillon (monocristal ou polycristal). Notons que les mesures STM *in situ* de croissance de la couche passive [1-2,27,28,53,54] ont montré que la couche d'hydroxyde résulte essentiellement de la rédéposition de produits de corrosion du nickel générés par la dissolution du métal lors de la transition active/passive. Par conséquent, la formation de composés de type  $\text{Ni}(\text{OH})\text{Cl}$  et  $\text{NiCl}_2$  peut résulter d'une réaction compétitive des ions  $\text{OH}^-$  et  $\text{Cl}^-$  présent en solution avec les ions  $\text{Ni}^{2+}$  formés par dissolution du métal.

Les mesures XPS montrent que les chlorures sont piégés d'une manière irréversible dans la couche interne de  $\text{NiO}$  au moment de la passivation. Il est important de noter que les chlorures se trouvent en substitution de l'oxygène dans la couche de  $\text{NiO}$ , si l'on suppose leur insertion dans le réseau de l'oxyde. Ceci impose la présence d'une lacune de cation  $\text{Ni}^{2+}$  pour deux ions chlorures, afin de respecter les charges. Par conséquent, la présence de chlorures dans les films est susceptible d'augmenter la densité de défauts ponctuels dans le réseau de l'oxyde.

Dans le cas où on impose un potentiel supérieur au potentiel de piqûration pour former le film passif, des phénomènes complexes entrent en jeu. Ainsi, les études électrochimiques et radiochimiques révèlent que l'incorporation d'ions chlorures évolue rapidement jusqu'à atteindre un palier. Durant cette période, les courants anodiques n'évoluent pas sur les courbes potentiostatiques. Il s'agit donc d'une période d'incubation durant laquelle aucune piqûre ne se développe à la surface de l'échantillon. Ensuite, on observe une augmentation rapide et nette du courant dès le début de la piqûration, accompagnée par l'augmentation de l'incorporation en ions chlorures dans le film. Les piqûres sont donc le siège de la formation de  $\text{NiCl}_2$  de la même façon que dans le domaine actif.

D'après les auteurs de ces travaux [84-85], le modèle des défauts ponctuels [79-80] serait adapté pour décrire certaines étapes du mécanisme de piqûration. En effet, la rupture de la couche passive serait due à la coalescence des lacunes de cations accompagnant l'incorporation des chlorures dans le film passif, cette coalescence formerait localement une zone de fragilisation de la couche passive, conduisant à sa rupture.

## 2) **Film passif formé en l'absence de chlorures puis exposé, par addition dans la solution, aux ions Cl<sup>-</sup>**

Les études radiochimiques, électrochimiques et spectroscopiques [84-85] montrent que, lorsque la surface est passivée en l'absence de chlorures puis ensuite exposée aux ions agressifs, le matériau est nettement plus résistant à la piqûration. Il a été constaté que, pour des potentiels correspondant au domaine passif mais inférieurs au potentiel de piqûration, la concentration en chlorures dans le film d'hydroxyde est identique qu'il soit formé en présence ou non d'ions agressifs dans la solution. Dans le domaine passif, la couche d'hydroxyde serait donc en équilibre avec la concentration en chlorures dans la solution, quel que soit le traitement électrochimique effectué. En revanche, l'incorporation des chlorures dans la couche interne protectrice d'oxyde NiO formé en l'absence de chlorure est très faible. Les chlorures ne pénétreraient donc pas dans la couche interne d'oxyde en dessous du potentiel de piqûration.

## II) **Evolutions structurales de la couche passive en milieu chloruré**

Il existe quelques études des modifications structurales de la couche passive formée sur un échantillon de nickel dans un milieu acide contenant des ions agressifs. [1,85,97-99]. La plupart de ces études a été réalisée sur des surfaces de Ni(111) prépassivées en milieu acide en l'absence de chlorures. Les ions chlorures sont ensuite introduits dans la solution sans changement du pH. Il existe une étude très récente [2,54] sur la structure des films passifs formés sur le Ni en présence d'ions agressifs, en milieu basique.

### 1) **En milieu acide**

L'étude en milieu acide chloruré [1, 97-99] a été réalisée par microscopie à champ proche (STM et AFM). Elle a permis d'obtenir des images de la surface avec une très bonne précision. Les mesures STM réalisées *in situ* ont montré qu'en absence de chlorure, la surface passivée du nickel se dissout préférentiellement aux bords de marches délimitant les facettes de la couche d'oxyde NiO [100,101]. Le mécanisme est bidimensionnel (2D) et conduit à la diminution de la taille des facettes par rétraction des bords de marches. Ce processus permet

de stabiliser les facettes délimitées par des bords de marches orientés suivant les directions denses de l'oxyde du fait d'une dissolution plus lente. Il n'entraîne pas la formation de piqûres.

L'ajout de chlorures dans le milieu n'entraîne pas de changement significatif de la vitesse de dissolution des facettes [101]. Par ailleurs, aucune modification significative du réseau atomique de l'oxyde NiO(111) non reconstruit n'est observée avec l'ajout de chlorures dans le milieu [99,100].

Les mesures AFM [101] ont permis de montrer que des amorces de piqûres de dimensions nanométriques sont initiées par augmentation du potentiel dans le domaine passif en l'absence d'ions Cl<sup>-</sup>. Ces amorces ont une taille latérale de 20 à 30 nm, une profondeur de 2,2 à 3,8 nm et une densité de  $(3\pm 2) \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ . Elles sont préférentiellement localisées aux défauts de la couche passive correspondants aux joints de grains séparant les nanocristaux d'oxyde. Ces sites jouent donc un rôle clef et très important dans le mécanisme de rupture de la passivité et sont des lieux d'attaque préférentielle du substrat à l'état passif. Il est également observé que les amorces de piqûres s'alignent préférentiellement le long des bords de marches du substrat métallique qui, par conséquent, semblent également jouer un rôle non négligeable dans les mécanismes de dissolution 3D à l'état passif [98-99,101].

La présence d'ions chlorures ne modifie pas de façon sensible les dimensions de la plupart des amorces de piqûres résultant de l'augmentation du potentiel à l'état passif [98-99]. Toutefois, la formation d'une plus faible densité ( $(2\pm 1) \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$ ) de nanopiqûres élargies (40-50 nm) et plus profondes (5-6 nm) [101] a été observée. Ces attaques localisées sont attribuées à la formation de piqûres métastables.

## 2) En milieu basique

L'étude réalisée en milieu basique a porté sur la croissance et la structure de la couche passive formée en présence d'ions chlorures. Elle a été réalisée par microscopie à effet tunnel en milieu électrochimique (EC-STM) [2,54].

**En absence des ions chlorures**, les données structurales obtenues permettent d'observer l'adsorption spécifique d'espèces OH<sup>-</sup> et un mécanisme compétitif de dissolution du métal et de formation de germes 2D attribués à Ni(OH)<sub>2</sub> se produisant aux bords de marches préexistants à la surface. L'augmentation du temps de polarisation ou du potentiel entraîne la multiplication des germes 2D sur la surface. Les germes 2D coalescent progressivement pour former des îlots 2D qui cristallisent pour former une couche 2D

cristallisée bloquant la dissolution superficielle. La formation d'une couche 3D bien cristallisée et facettée est observée à plus haut potentiel (cf pages A.II.3).

**L'ajout d'ions chlorures dans le milieu** génère l'adsorption compétitive entre espèces  $\text{OH}^-$  et  $\text{Cl}^-$  sur la surface métallique et retarde la germination de la couche passive faisant ainsi perdurer la dissolution de la surface métallique. L'augmentation du potentiel permet la formation d'un film passif, mais sa cristallisation est bloquée pour un rapport de concentration  $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-] \geq 1$ . Un film nanogranulaire amorphe avec une taille latérale moyenne des grains de  $\approx 10$  nm est alors formé. La formation de ce film est le résultat de l'effet inhibant des ions chlorures sur la coalescence et la cristallisation du film passif. La subsistance d'une densité élevée de joints de grains de structure plus ou moins ouverte favorise la dissolution locale à l'état passif du substrat métallique dans ces sites et contribue à augmenter la sensibilité de la surface à l'amorçage de la corrosion localisée par piqûres.

### **III) Objectif de notre étude**

Comme il a été précisé plus haut, la piqûration des métaux passivés peut être décomposée en quatre étapes distinctes : (i) la rupture de la passivité, (ii) la croissance de piqûres métastables, (iii) la repassivation éventuelle de ces piqûres et sinon, (iv) le développement de piqûres stables. Notre étude a pour but d'étudier la première étape du processus c'est-à-dire les mécanismes de rupture de la passivité dans le cas de NiO en présence d'ions chlorures.

Sur la base des données expérimentales répertoriées ci-dessus, nous avons modélisé l'interaction d'une surface d'oxyde de nickel NiO, orientée (111) et hydroxylée, avec des ions chlorures. Nous étudierons à la fois le mécanisme d'adsorption des ions chlorures à la surface de l'oxyde et le mécanisme de pénétration par insertion des ions chlorures dans le réseau atomique de la couche d'oxyde. Ces mécanismes ont été évalués par une étude basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec le programme VASP (*Vienna Ab initio Simulation Package*).

Dans une première partie, nous avons examiné les aspects énergétiques et structuraux de la substitution des groupes hydroxyles superficiels par des ions chlorures et la pénétration de ces derniers dans les couches superficielles du réseau de l'oxyde sur des surfaces NiO(111) hydroxylées sans marches.

Dans une seconde partie, nous avons étudié les mêmes mécanismes, sur une surface de NiO (111) hydroxylée caractéristique de celles observées expérimentalement et présentant

par conséquent des marches monoatomiques, afin d'étudier le rôle de ces marches sur la réactivité du système.

Enfin, nous avons abordé l'étude de l'effet du milieu aqueux par l'addition d'une couche d'eau sur la surface NiO (111) hydroxylée sans marche.



## ***D) Bibliographies***

- [1] Zuili D, thèse Université Paris VI (1998)
- [2] Seyeux A, thèse de l'université Paris VI (2006)
- [3] Tasker PW, *J. Phys. C*, 12, 4977 (1979)
- [4] Baumer M, Cappus D, Kuhlenbeck H, Freund HJ, Wilhelmi G, Brodde A, Neddermeyer H, *Surf. Sci.*, 253, 116 (1991)
- [5] Kitakatsu N, Maurice V, Hinnen C, Marcus P, *Surf. Sci.*, 407, 36 (1998)
- [6] Kitakatsu N, Thèse de l'Université Paris VI, (1997)
- [7] Wolf D, *Phys. Rev. Letters*, 68, 22, 3315 (1992)
- [8] Rohr F, Wirth K, Libuda J, Cappus D, Baumer M, Freund HJ, *Surf. Sci.*, 315, L977 (1994)
- [9] Langell MA, Nassir MH, *J. Phys. Chem.*, 99, 4162 (1995)
- [10] Sanders HE, Gardner P, King DA, Morris MA, *Surf. Sci.*, 304, 159 (1994)
- [11] Cappus D, Xu C, Ehrlich D, Dillman B, Ventrice Jr. CA, Al Shamery K, Kuhlenbeck H, Freund HJ, *Chem. Phys.*, 177, 533 (1993)
- [12] Figlarz M, Guenot J, Le Bihan S, *C.R. Acad. Sci. Paris C270*, 2131 (1970)
- [13] Delahaye Vidal A, Beaudoïn B, Sac-Epée N, Tekaia-Elhsissen K, Audemer A, Figlarz M, *Solid State Ionics*, 84, 239 (1996)
- [14] Dickinson T, Povey AF, Sherwood PMA, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 73, 327 (1977)
- [15] Marcus P, Oudar J, Olefjord I, *J. Microsc. Spectrosc. Electron.*, 4, 63 (1979)
- [16] Hoppe HW, Strehblow HH, *Corrosion Sci.* 20, 167 (1980)
- [17] Paik WK, Szklarska-Smialowska Z, *Surf. Sci.* 96, 401 (1980)
- [18] Loechel BP, Strehblow HH, *J. Electrochem. Soc.*, 131, 522 (1984)
- [19] Mitchell DF, Sproule GI, Graham MJ, *Appl Surf. Sci.*, 21, 199 (1985)
- [20] Delichere P, Hugot-Le Goff A, Yu N, *J. Electrochem. Soc.*, 133, 2106 (1986)
- [21] Hummel RE, Smith RJ, Verink ED, *Corrosion Sci.*, 27, 803 (1987)
- [22] Hoppe HW, Strehblow HH, *Surf. Interf. Anal.*, 14, 121 (1989)
- [23] Biwer BM, Pellin MJ, Schauer MW, Gruen DM, *Surf. Interface Anal.*, 14, 635 (1989)
- [24] Hoppe HW, Strehblow HH, *Corrosion Science*, 31, 167 (1990)
- [25] Floner D, Lamy C, Leger JM, *Surf. Sci.*, 234, 87 (1990)
- [26] Marcus P, in : Oudar J, Marcus P, Clavilier J (eds) *Electrochemistry at well-defined surfaces. Special volume of J. Chim. Phys.*, 88, p 1697 (1991)
- [27] Zuili D, Maurice V, Marcus P, in : Natishan P, Isaacs HS, Janik-Czachor M, Macagno VA, Marcus P, Seo M (eds) *Passivity and its breakdown, PV 97-26. The Electrochemical Society Proceedings Series, Pennington*, p 1013 (1997)
- [28] Zuili D, Maurice V, Marcus P, *J. Electrochem. Soc.*, 147, 1393 (2000)
- [29] Scherer J, Ocko BM, Magnussen OM, *Electrochim. Acta*, 48, 1169 (2003)
- [30] Wagner FT, Moylan TE, *J. Electrochem. Soc.*, 136, 2498 (1989)
- [31] Larramona G, Gutierrez CJ, *J. Electrochem. Soc.*, 137, 428 (1990)
- [32] Hahn F, Beden B, Croissant MJ, Lamy C, *Electrochimica Acta*, 31, 335 (1986)
- [33] Hahn F, Floner D, Beden B, Lamy C, *Electrochimica Acta*, 32, 1631 (1987)
- [34] Beden B, Bewick A, *Electrochimica Acta*, 33, 1695 (1988)
- [35] Weiniger JL, Breiter MW, *J. Electrochem. Soc.*, 110, 484 (1963)
- [36] Biwer BM, Pellin MJ, Schauer MW, Gruen DM, *Surf. Interface Anal.*, 14, 635 (1989)
- [37] Mac Dougall B, Cohen M, *J. Electrochem. Soc.*, 123, 191 (1976)
- [38] Mac Dougall B, Cohen M, *J. Electrochem. Soc.*, 121, 1152 (1974)
- [39] Mac Dougall B, Cohen M, *J. Electrochem. Soc.*, 123, 1783 (1976)
- [40] Marcus P, thèse de l'Université Paris VI (1979)

- [41] O'M Bockris J, Reddy AKN, Rao B, J. Electrochem. Soc., 113, 1133 (1966)
- [42] Oudar J, Marcus P, Appl. Surf. Sci., 3, 48 (1979)
- [43] Cortes R, Froment M, Hugot-Le Goff A, Joiret S, Corros. Sci., 31, 121 (1990)
- [44] Maurice V, Talah H, Marcus P, Surf. Sci. Letters, 284, L431 (1993)
- [45] Maurice V, Talah H, Marcus P, NACE International, September 19-24, Vol. 3B, 2105 (1993)
- [46] Maurice V, Talah H, Marcus P, in : Modifications of Passive Films (eds) Marcus P, Baroux B, Keddam M, European Federation of Corrosion Publications 12, The Institute of Materials, p 62-65 (1994)
- [47] Maurice V, Talah H, Marcus P, Surf. Sci., 304, 98 (1994)
- [48] Yau SL, Fan FR F, Moffat TP, Bard AJ, J. Phys. Chem., 98, 5493 (1994)
- [49] Suzuki T, Yamada T, Itaya K, J. Phys. Chem., 100, 8954 (1996)
- [50] Magnussen OM, Scherer J, Ocko BM, Behm RJ, J. Phys. Chem. B, 104, 1222 (2000)
- [51] Hirai N, Okada H, Hara S, Transaction JIM, 44, 727 (2003)
- [52] Nakamura M, Norihito I, Atushi I, Yasushi S, Masatoki I, J. Electroanal. Chem., 566,385 (2004)
- [53] Seyeux A, Maurice V, Klein LH, Marcus P, J.Solid State Electrochem.,9, 337-346 (2005)
- [54] Seyeux A, Maurice V, Klein LH, Marcus P, J. Electrochem. Soc., 153, B453-B463 (2006)
- [55] Mitchell DF, Graham MJ, Intern. Corrosion Conf. Ser., NACE-6, p 18 (1981)
- [56] Ando S, Suzuki T, Itaya K, J. Electroanal. Chem., 412, 139 (1996)
- [57] Corrosion Mechanisms in Theory and Practice, 2nd Edition, Ed. Marcus P, Dekker M, Inc. New York (2002)
- [58] Strehblow HH, Mechanisms of Pitting Corrosion in "Corrosion Mechanisms in Theory and Practice", 2<sup>nd</sup> Edition, Chapter 7, Ed. Marcus P, Dekker M Inc. New York (2002)
- [59] Mankowski G, Lemaitre C, Strehblow HH, Corrosion par piqûres in : Corrosion localisée, Eds. Dabosi F, Beranger.G, Baroux.B, 173-239, les Editions de Physique (1994)
- [60] Béranger G, Mazille Henri, Corrosion des métaux et alliages, Lavoisier (2002)
- [61] Frankel GS, J. Electrochem. Soc., 145, 2186 (1998)
- [62] Zakroczymski T, Fan C J, Szklarska-Smialowska Z, J.Electrochem.Soc, 133, 2459(1986)
- [63] Ergun M, Turan A Y, Corrosion Science, 32, 1137(1990)
- [64] Mola EE, Mellein, Rodriguez de Shiapparelli EM, Vicente JL, Salvarezza RC, Arvia A J, J.Electrochem.Soc, 137,1384 (1990)
- [65] Szklarska-Smialowska Z, Localized Corrosion. NACE-28, 389 (1972)
- [66] Koizumi T, Uhlig HH, J. Electrochem. Soc., 121, 1137 (1974)
- [67] Sussek G, Kesten M, Corros. Sci., 15,, 225 (1975)
- [68] Strehblow HH, Titze B, Corros. Sci., 17, 461 (1977)
- [69] Vasquez Moll DV, Salvarezza RC, Videla HA, Arvia AJ, J. Electrochem. Soc., 132, 754 (1985)
- [70] Lei KS, Mac Donald DD, Pound BG, Wildee BE, J. Electrochem. Soc., 135, 1625 (1988)
- [71] Hoar TP, Mears DC, Rothwell GP, Corros. Sci., 5, 279 (1965)
- [72] Hoar TP, Jacob WR, Nature, 216, 1299 (1967)
- [73] Frankel GS, Newman RC, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, PV 92-9 (1992)
- [74] Frankel GS, Materials Sci. For., 247, 1 (1997)
- [75] Strehblow HH, Maurice V, Marcus P, Electrochim. Acta, 46, 3755 (2001)
- [76] Rozenfeld IL, Maksinchuck VP, Z. Phys. Chem., 215, 25 (1960)
- [77] Rozenfeld IL, Danilov IS, Corros. Sci., 7, 129 (1967)
- [78] Strehblow HH, Titze B, Loechel BP, Corros. Sci., 19, 1047 (1979)
- [79] Lin LF, Chao CY, MacDonald DD, J. Electrochem. Soc., 128, 1187 (1981)

- [80] Chao CY, Lin LF, MacDonald DD, J. Electrochem. Soc., 128, 1194 (1981)
- [81] Okada T, J. Electrochem. Soc., 131, 241 (1984)
- [82] Loechel BP, Strehblow HH, J. Electrochem. Soc., 131, 522 (1984)
- [83] Loechel BP, Strehblow HH, J. Electrochem. Soc., 131, 713 (1984)
- [84] Herbelin JM, Thèse de L'université Paris VI (1990)
- [85] Marcus P, Herbelin JM, Corros. Sci., 34, 1123 (1993)
- [86] Kolotyркиn YJ, Corros., 19, 261 t (1964)
- [87] Loechel BP, Strehblow HH, J. Electrochem. Soc., 131, 713 (1984)
- [88] Lei KS, Mac Donald DD, Pound BG, Wildee BE, J. Electrochem. Soc., 135, 1625 (1988)
- [89] Revez AG, Kruger J, in : Passivity of metals (eds) Frankenthal RP, Kruger J Electrochem. Soc. Peddington, NJ-USA, p 137 (1978)
- [90] Kruger J, Long GG, Kuriyama M, Goldman AJ, in : Proc. Of Int. Conf. On Passivity of Metals and Semiconductors (eds) Froment M, Elsevier Publ. B. V., Amsterdam, p 163 (1983)
- [91] Björnkqvist L, Olefjord I, in Proceedings of EUROCORR'87, 325 (1987)
- [92] Björnkqvist L, Olefjord I, Corros. Sci., 32, 231 (1991)
- [93] Costa D, Yang WP, Marcus P, Materials Science Forum., 185-188 (1995)
- [94] Vetter KJ, Strehblow HH, Ber. Bunsen Ges. Physik. Chem., 74, 1024 (1970)
- [95] Sato N, Electrochim. Acta, 16, 1683 (1971)
- [96] Sato N, Kudo K, Noda T, Electrochim. Acta, 16, 1909 (1971)
- [97] Handbook of Chemistry and Physics, 1964-1965
- [98] Maurice V, Inard V, Marcus P, Critical Factors in: Localized Corrosion III, Natishan PM, Kelly RG, Frankel GS, Newman RC (eds), The Electrochemical Society Proceedings Series, PV 98-17, Pennington, NJ, 552-562 (1999)
- [99] Maurice V, Klein LH, Marcus P, Electrochem. And Solid State Letters, 4, B1-B3 (2001)
- [100] Maurice V, Klein LH, Marcus P, Surf. And Interface Anal. 34, 139 (2002)
- [101] Maurice V, Nakamura T, Klein L, Marcus P, in: European Federation of Corrosion Publications Number 45 (Local Probe Techniques for Corrosion Research) Eds. Oltra R, Maurice V, Akid R, Marcus P, 71-82 (2007)

## Chapitre II : Méthodologie

La chimie théorique est une discipline apparue vers 1930. Se développant lentement jusqu'à la seconde guerre mondiale, puis plus rapidement dans les années 50, elle a connu un essor important depuis 1960 grâce au progrès des ordinateurs. La chimie théorique permet l'étude approfondie à l'échelle atomique de la structure locale, des propriétés électroniques et dynamiques d'une surface, ainsi que la confrontation à des données expérimentales telles que les énergies d'adsorption d'espèces chimiques ou les réponses spectroscopiques. Les méthodes de chimie quantique peuvent être classées en méthodes semi-empiriques ou en méthodes dites *ab initio*. Les méthodes semi-empiriques nécessitent d'utiliser des données numériques empruntées aux mesures expérimentales, tandis que les méthodes *ab initio* sont utilisées sans introduire de simplification expérimentale.

Parmi les différentes approches théoriques, nous citons l'approche de la DFT (Density Functional Theory), qui s'est distinguée ces dernières années par la bonne qualité des résultats obtenus dans la description des phases condensées notamment les surfaces d'oxydes métalliques. Elle permet d'atteindre une bonne précision de calcul, pour une taille réaliste de systèmes.

### A) Méthodes *ab initio*

Toute l'information d'un système constitué d'un ensemble de particules est contenue dans sa fonction d'onde  $\Psi$  qui est obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger indépendante du temps.

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

où  $E$  est l'énergie totale du système et  $H$  est l'opérateur correspondant à l'Hamiltonien du système.  $\Psi$  est fonction des coordonnées des noyaux et des électrons et contient toute l'information du système.

La résolution exacte n'est pas possible pour les systèmes polyélectroniques. Pour ces systèmes l'équation est résolue de façon numérique par des méthodes itératives. Il faut donc tout d'abord expliciter l'opérateur Hamiltonien  $H$ . Cet Hamiltonien  $H$  s'écrit comme la somme des opérateurs énergies cinétiques  $T$  et énergies potentielles  $V$ :

$$H = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{e,e} + \hat{V}_{e,N} + \hat{V}_{N,N} + \hat{V}_{N,ext} + \hat{V}_{e,ext} \quad (2)$$

$\hat{T}_N$  et  $\hat{T}_e$  sont respectivement les opérateurs énergie cinétique des noyaux et des électrons.  $\hat{V}_{e,e}$ ,  $\hat{V}_{e,N}$  et  $\hat{V}_{N,N}$  sont respectivement les opérateurs énergie potentielle électron-électron, électron-noyau et noyau-noyau. Les molécules n'étant pas isolées, les électrons et les noyaux sont soumis à un champ électrostatique extérieur et les opérateurs de l'énergie potentielle correspondante sont appelés  $\hat{V}_{N,ext}$  et  $\hat{V}_{e,ext}$ . L'approximation de Born-Oppenheimer consiste à introduire une simplification en considérant que la masse des noyaux est beaucoup plus grande que celle des électrons et donc que le mouvement des noyaux est relativement lent. Pour fixer les idées, pour une même énergie cinétique, quand un électron parcourt un mètre, un noyau d'hydrogène parcourt 2,3 centimètres, un noyau de carbone 6,7 millimètres et noyau d'or 1,7 millimètres. On considère alors que le mouvement des noyaux et celui des électrons est indépendant. En enlevant les termes négligés, l'équation 2 se limite alors à :

$$H = \hat{T}_e + \hat{V}_{e,e} + \hat{V}_{e,N} + (\hat{V}_{N,N} = V_{ext} = C^{ste}) \quad (3)$$

L'information spécifique au système (nature des noyaux et des positions atomiques) est contenue entièrement dans  $V_{ext} \sim V_{N,N}$ . Dans la majeure partie des systèmes, cette approximation correspond à une simplification raisonnable étant donné que les termes négligés sont de l'ordre du rapport entre la masse électronique effective et la masse ionique et sont par conséquent inférieurs à  $10^{-4}$ . Cet ordre de grandeur est plus petit que les erreurs commises généralement à partir des autres approximations utilisées pour résoudre l'équation de Schrödinger.

Les méthodes *ab initio* résolvent de manière approchée l'équation de Schrödinger et permettent d'obtenir la fonction d'onde du système. Dans tous les cas, la méthode *SCF* «*Self Consistent Field*» ou champ auto-cohérent permet de s'approcher de la solution exacte à l'aide d'un processus itératif. À partir d'une fonction d'onde d'essai  $\Psi_0$ , l'équation de Schrödinger est résolue de manière à calculer la nouvelle fonction d'onde et l'énergie du système. Le processus est réitéré jusqu'à l'obtention d'une bonne convergence en énergie.

La difficulté rencontrée dans ces méthodes provient du terme d'énergie d'échange-corrélation contenu dans  $V_{e,e}$ , qui n'est pas connu de manière explicite.

Les deux méthodes *ab initio* principales sont Hartree-Fock (HF) et la méthode de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).

## **I) Méthode Hartree-Fock**

La méthode Hartree-Fock utilise l'approximation de champ moyen afin d'exprimer la corrélation électronique non-dynamique. L'électron est une particule indépendante et indiscernable dont le mouvement tient compte de l'influence des autres électrons par l'intermédiaire d'un champ moyen. La méthode HF exprime la fonction d'onde polyélectronique sous forme d'un déterminant de Slater (ou d'une combinaison de déterminants) pour un système à N électrons :

$$D = \frac{1}{\sqrt{N!}} \left| \phi_{k_1}(1), \dots, \phi_{k_n}(N) \right| \quad (4)$$

En négligeant le terme de corrélation on sous-estime la distance moyenne entre les électrons et surestime l'énergie de répulsion électronique. Une erreur est donc engendrée sur l'énergie totale du système, dont la valeur est moins précise que celle déterminée par la DFT.

## **II) Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)**

Une des limites des méthodes *ab initio* classiques est liée au grand nombre de variables (3n variables d'espace et n variables de spin) dont dépend la fonction d'onde électronique d'un système à n électrons. Cette fonction contient alors plus d'information que nécessaire et manque de signification physique. Il y a donc un intérêt réel à trouver une fonction dépendant d'un petit nombre de variables et permettant d'accéder à diverses propriétés des systèmes en particulier à l'énergie.

L'idée directrice de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est que l'énergie d'un système d'électrons peut être exprimée en fonction de la densité électronique  $\rho(r)$ .

Pour un système de N électrons,  $\rho(r)$  correspond à la densité électronique au point de l'espace r. Elle doit vérifier la relation suivante :

$$\rho(r) = \Psi^*(r)\Psi(r) \quad \text{et} \quad \int \rho(r)dr = N \quad (5)$$

## **Théorèmes de Hohenberg et Kohn**

Les deux théorèmes de Hohenberg-Kohn [1] formulés en 1964 ont permis de donner une cohérence aux modèles développés sur la base de la théorie proposée par Thomas et Fermi [2].

**Le premier théorème** : le premier théorème établit que pour un système électronique décrit par un Hamiltonien H, le potentiel externe  $V_{ext}$  est déterminé de façon unique par la densité électronique  $\rho(r)$  du système. Comme  $\rho(r)$  détermine le nombre d'électrons, la

densité nous permet donc en principe d'accéder à toutes les propriétés électroniques relatives à l'état fondamental du système. L'énergie totale du système à l'état fondamental est donc une fonction unique universelle de la densité électronique, soit  $E=E[\rho(r)]$ .

L'énergie du système  $E$ , s'écrit alors en utilisant la formule (3), chaque terme étant fonction

$$\text{de } [\rho] : E[\rho] = T_e[\rho] + V_{e,e}[\rho] + V_{e,N}[\rho] \quad (6)$$

La somme des deux premiers termes constitue la fonctionnelle universelle  $F_{HK}$ , c'est-à-dire :

$$F_{HK}[\rho] = T_e[\rho] + V_{e,e}[\rho] \quad (7)$$

Le troisième terme, correspondant au potentiel externe tenant compte des noyaux est calculé à

$$\text{l'aide de la formule suivante: } V_{e,N}[\rho] = \int V_{ext}(r)\rho(r)dr \quad (8)$$

$$\text{La formule (6) devient alors : } E[\rho] = \int V_{ext}(r)\rho(r)dr + F_{HK}[\rho] \quad (9)$$

**Le deuxième théorème :** en appliquant le principe variationnel sur la densité, le deuxième théorème stipule que pour un potentiel externe  $V_{ext}$  et un nombre d'électrons  $N$  donnés, l'énergie totale du système atteint sa valeur minimale lorsque la densité  $\rho(r)$  correspond à la densité exacte de l'état fondamental  $\rho_0(r)$ .

### 1) Approche de Kohn et Sham

Kohn et Sham [3] utilisent les théorèmes d'Hohenberg et Kohn afin de traiter l'interaction des électrons dans un système non homogène. Ils introduisent une approximation pour la fonctionnelle énergie cinétique  $T_e[\rho]$  qui devient :

$$T_{ee}'[\rho] = \sum_i^N n_i \left\langle \phi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \phi_i \right\rangle \quad (10)$$

où  $\phi_i$  sont les orbitales monoélectroniques,  $n_i$  le nombre d'occupation obéissant au principe de Pauli ( $0 \leq n_i \leq 1$ ) et  $\nabla$  est l'opérateur gradient. La fonctionnelle universelle  $F_{HK}[\rho]$  est donc divisée en trois termes :

$$F_{HK}[\rho] = T_{ee}'[\rho] + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + E_{xc}[\rho] \quad (11)$$

$$\text{Avec } V_{e,e} = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + E_{xc}[\rho] \quad (12)$$

où le terme  $E_{xc}[\rho]$  d'échange-corrélation est inconnu et doit être approché.

Les orbitales sont orthonormées et vérifient donc l'équation suivante :

$$\int \phi_i^*(r) \phi_j(r) dr = \delta_{ij} \quad (13)$$

L'Hamiltonien de Kohn et Sham vérifie le système d'équation de Schrödinger :

$$H_{KS} \phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad (14)$$

où  $\epsilon_i$  est la valeur propre associée à l'orbitale  $\phi_i$ .

L'Hamiltonien pour un système de particules indépendantes devient ainsi :

$$H_{KS} = \sum_i^N \left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right] + \sum_i^N V_{eff}(r_i) \quad (15)$$

Avec  $\nabla$  le gradient lié à l'énergie cinétique et  $V_{eff}$  le potentiel effectif contenant les noyaux, les électrons et l'échange-corrélation.

En appliquant le principe variationnel satisfaisant l'équation d'Euler, l'énergie totale du système s'écrit:

$$E = \sum_i^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + E_{xc}[\rho] - \int v_{xc}(r)\rho(r)dr \quad (16)$$

$\epsilon_i$  est l'énergie cinétique de l'électron.

Kohn et Sham ont donc permis à la DFT de devenir un outil efficace pour l'étude des systèmes chimiques. Actuellement, la très grande majorité des calculs DFT sont réalisés dans le cadre de ce formalisme. Les approximations qui vont brièvement être décrites ci-après s'inscrivent dans le cadre du formalisme de Kohn-Sham.

## 2) Approximation LDA

La difficulté principale dans le développement du formalisme de Kohn-Sham réside dans la construction des fonctionnelles d'échange-corrélation. L'approximation de la densité locale dite « Local Density Approximation (LDA) » stipule qu'en première approximation l'échange-corrélation dépend localement de la densité et néglige l'influence de l'inhomogénéité du système.

On peut dès lors définir l'énergie d'échange-corrélation de la manière suivante:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \epsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) dr \quad (17)$$

où  $\epsilon_{xc}(\rho(\vec{r}))$  est la densité d'énergie d'échange-corrélation. La densité locale est approchée par celle d'un gaz d'électrons homogène de densité constante  $\rho$ .



Par ailleurs, si l'on partitionne l'énergie d'échange-corrélation en deux termes, énergie d'échange  $\epsilon_x$  et énergie de corrélation  $\epsilon_c$ , de sorte que:

$$\epsilon_{xc} = \epsilon_x + \epsilon_c \quad (18)$$

on peut utiliser l'énergie d'échange proposée par Dirac [11], qui correspond à l'énergie d'échange d'un gaz d'électrons de densité  $\rho$ :

$$E_x^{LDA} = C_x \int \rho(r)^{\frac{4}{3}} dr \quad \text{avec} \quad C_x = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (19)$$

Dans la pratique, la méthode LDA se montre plus performante que des calculs Hartree-Fock. Nous constatons cependant qu'en général cette approximation a tendance à raccourcir les longueurs de liaisons dans les molécules et par conséquent à surestimer les énergies de liaisons. Les fréquences de vibrations sont par contre généralement en bon accord avec l'expérience (l'écart étant souvent inférieur à 5%). Cette méthode permet l'interprétation de nombreux spectres d'éléments de transition, l'optimisation de géométrie de molécules, en particulier des composés organométalliques.

Depuis 1985 d'énormes efforts ont contribué à l'amélioration des fonctionnelles d'échange-corrélation. Ces travaux ont débouché sur une deuxième génération de fonctionnelles incluant l'inhomogénéité de la densité électronique: ces fonctionnelles prennent donc en compte la densité électronique ainsi que son gradient.

### 3) Approximation GGA

La densité électronique d'un système n'est pas uniforme, elle peut varier très rapidement dans l'espace (lorsqu'on passe d'une couche électronique à l'autre dans un atome, ou lorsqu'on passe d'un atome à l'autre dans une molécule). La première amélioration que l'on puisse apporter à la méthode LDA consiste donc à exprimer la fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation en fonction de la densité électronique et de son gradient. Cette famille de fonctionnelles est appelée « Generalized Gradient Approximation (GGA) ». Elle se révèle efficace pour les systèmes dont la densité électronique ne varie que lentement. La solution consiste à réécrire l'expression d'échange-corrélation en introduisant un gradient de densité  $\nabla_{Rp}(r)$ .

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \epsilon_{xc}^{GGA}[\rho(r), \nabla_{Rp}(r)] \rho(r) dr \quad (20)$$

où  $\epsilon_{xc}^{GGA}$  est la densité d'énergie d'échange-corrélation. La difficulté réside dans la construction d'expressions analytiques de  $\epsilon_{xc}^{GGA}$

Ces fonctionnelles doivent obéir à quatre catégories de relations ou conditions mathématiques :

- 1) *Relations d'échelle* : la forme mathématique des fonctionnelles considérées ne peut être quelconque, mais doit avoir une symétrie sphérique centrée sur la position de l'électron de référence.
- 2) *Comportements asymptotiques* : on peut montrer que la fonctionnelle énergie doit décroître en  $-1/2r$  lorsque  $r$  tend vers l'infini. De même la fonctionnelle potentiel qui conduit aux orbitales de Kohn-Sham doit décroître en  $-1/r$  lorsque  $r$  tend vers l'infini.
- 3) *Conditions de signe* : les énergies d'échange et de corrélation doivent être toujours négatives.
- 4) *Règles de somme* : l'intégrale dans tout l'espace du trou d'échange ou de Fermi doit être égale à  $-1$ , alors que l'intégrale dans tout l'espace du trou de corrélation ou de coulomb doit être égale à zéro.

De nombreuses fonctionnelles ont été développées depuis, tant pour l'échange que pour la corrélation. Parmi les plus connues et les plus utilisées nous pouvons citer les fonctionnelles d'échange de Becke (B88) [5] et celle de Perdew et Wang [6] (PW91). Pour la corrélation, on dispose, entre autres, des fonctionnelles de Perdew (P86) [7], de Lee, Yang et Parr (LYP) [8]. Toutes ces fonctionnelles permettent une amélioration de l'estimation des énergies de liaison dans les molécules, ainsi que des barrières d'énergie par rapport à l'approximation locale LDA.

#### ➤ Les fonctionnelles hybrides

Il faut encore citer les fonctionnelles dites « hybrides » dans lesquelles l'Hamiltonien contient une partie HF et une partie DFT. Ces méthodes hybrides sont basées sur le formalisme de la connection adiabatique [9] qui répond à la question de savoir s'il est possible d'utiliser l'échange Hartree-Fock dans le formalisme de Kohn-Sham. La formule de la connection adiabatique justifie théoriquement la détermination de l'énergie d'échange HF à partir de l'énergie des orbitales Kohn-Sham. L'utilisation de la partie échange HF associée aux fonctionnelles GGA fournit des résultats comparables à ceux de l'approximation des gradients généralisés. La première fonctionnelle de ce type a été proposée par Becke, et contient 50% d'échange HF; c'est la fonctionnelle « half and half » [10]. Elle présentait l'inconvénient de contenir une trop forte proportion d'échange HF, et la fonctionnelle de ce type actuellement la

plus utilisée est celle connue sous l'acronyme B3LYP [10]. Celle-ci est une fonctionnelle à trois paramètres combinant les fonctionnelles d'échange local, d'échange de Becke, d'échange HF et de corrélation LYP.

### III) Base d'ondes planes

La résolution des équations de Kohn et Sham peut s'effectuer en utilisant une base:

$$\phi_i = \sum_{j=1}^n C_{ij} \phi_j(r) \quad (21)$$

La recherche des fonctions monoélectroniques solutions des équations de Kohn-Sham est équivalente à la résolution de l'équation des coefficients  $C_{ij}$  sous forme matricielle suivante:

$$(H - \epsilon S).C = 0 \quad (22)$$

où H est la matrice des fonctions d'onde, C la matrice des coefficients  $C_{ij}$ ,  $\epsilon$  la matrice des énergies orbitales et S la matrice de recouvrement.

Dans les cristaux, la fonction d'onde est définie sur la grille des vecteurs  $k$  servant à décrire l'espace réciproque. Pour des systèmes périodiques, si nous utilisons le réseau de Bravais pour la représentation spatiale des atomes, la périodicité se traduit pour tout potentiel par  $U(\vec{r} + \vec{R}) = U(\vec{r})$  où  $\vec{R}$  est vecteur du réseau de Bravais. La fonction d'onde monoélectronique s'écrit ainsi :

$$\phi_G^n(r) = \Omega^{-1/2} \sum_{\vec{K}} C_{\vec{K}}^{n,\vec{G}} e^{i(\vec{G} + \vec{K})r} \quad \text{avec} \quad n = 1, \dots, N_e \quad (23)$$

où  $\vec{G}$  et  $\vec{K}$  représentent respectivement un vecteur du réseau réciproque et un vecteur d'onde de l'espace réciproque appartenant à la zone de Brillouin.  $\Omega$  est le volume de la cellule de simulation.

La taille de la base est limitée aux vecteurs d'onde  $\vec{K}$  tels que:

$$\frac{1}{2} |\vec{G} + \vec{K}| < E_{cut} \quad (24)$$

$E_{cut}$  est appelée énergie de « *cut off* » et elle est dépendante de chaque élément atomique et du type de pseudopotentiel utilisé.

La convergence de la base est obtenue en augmentant l'énergie de « *cut-off* », ce qui revient à inclure dans la base des ondes planes des éléments dont l'énergie cinétique est plus élevée. Le passage à l'espace réciproque nécessite une transformation de Fourier implémentée dans le logiciel VASP.

Les fonctions propres développées sur une base d'ondes planes sont indépendantes de la localisation des atomes, ce qui permet de ne pas inclure de correction de superposition de base (BSSE) lors du calcul des forces sur les ions.

#### **IV) Echantillonnage de la zone de Brillouin**

Les calculs des propriétés des systèmes périodiques nécessitent une intégration sur un nombre infini de points  $k$  décrivant la zone de Brillouin dans l'espace réciproque. L'échantillonnage des points  $\vec{K}$  sur une grille discrète permet de réduire à un nombre fini de points la sommation des points  $\vec{K}$ . Le logiciel VASP utilise la méthode de Monkhorst et Pack [11]. Le quadrillage est régulier. Pour les métaux, le niveau de Fermi se trouvant au milieu des bandes d'énergie permises (ce qui conduit à une discontinuité dans l'occupation), une description plus fine des points  $k$  est nécessaire. Des fonctions dites « *smearing* » permettent d'assurer une continuité de manière artificielle en transformant en fonction de Fermi-Dirac ou en fonction de type gaussienne (« *Gaussian smearing* » par Methfessel et Paxson [12], 1989), les niveaux discrets. Cette approche est donc cruciale dans le cas des métaux pour permettre une convergence vers l'état fondamental. Le nombre de points  $k$  dépend ainsi des éléments utilisés (du recouvrement des atomes à distance), de la taille du système (plus la cellule est petite, plus le nombre de points  $k$  doit être important).

#### **V) Pseudos-potentiels**

Dans beaucoup de problèmes d'intérêt chimique, c'est le comportement des électrons de valence qui importe. En effet, l'essentiel des propriétés de la liaison chimique est contenu dans les orbitales de valence. La méthode de pseudo-potentiel consiste à n'inclure que les orbitales de valence et à remplacer le cœur par un potentiel analytique qui traduit l'effet des électrons non représentés sur les électrons de valence.

Dans un cristal, les électrons de cœur restent localisés près du noyau et la probabilité de trouver un électron de cœur loin du noyau est quasi-nulle. La méthode des pseudo-potentiels considère que les électrons de cœur sont «gelés» près du noyau et restent invariants avec toujours le même effet sur les électrons de valence. L'intérêt des pseudo-potentiels est de réduire la taille du calcul. Le processus variationnel est donc réduit aux seules orbitales de valence.

Par ailleurs, l'énergie cinétique des électrons de cœur est très élevée et leur description exacte nécessiterait un nombre élevé d'ondes planes dans la région proche du noyau, ce qui serait très coûteux en temps de calcul. Une pseudo-fonction d'onde qui nécessite moins d'ondes planes est alors engendrée pour décrire les électrons de valence dans la région proche du cœur (i.e. pour un rayon inférieur au rayon de cœur  $r_c$ ). En dehors de

cette région, les fonctions ressemblent aux fonctions de valence. Les pseudo-fonctions d'onde vérifient des critères de continuité en  $r = r_c$ .

## **VI) Logiciel utilisé**

### **1) Code VASP**

Les calculs réalisés au cours de cette thèse utilisent le logiciel VASP [13-15] (*Vienna Ab initio Simulation Package*) qui permet de simuler des systèmes périodiques. Ce logiciel, développé à Vienne, utilise la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et exécute des calculs quantiques *ab initio* de dynamique moléculaire sur des systèmes périodiques [13-14].

Il offre le choix entre deux méthodes d'approximation pour la fonctionnelle : l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA) de Perdew-Wang 91 (PW91). Nous avons choisi cette dernière pour notre travail car de nombreuses études précédentes sur les oxydes [16] ont montré qu'elle est la mieux adaptée pour décrire les propriétés énergétiques de ces systèmes et donne une meilleure convergence de l'énergie [17]. Les calculs sont réalisés sur une base d'ondes planes décrites auparavant.

Deux méthodes sont disponibles dans le logiciel VASP : la méthode des pseudopotentiels ultrasous (US-PP) et l'approche PAW [18].

La méthode PAW, établie par Blöchl en 1994 [19], relie la mono-fonction d'onde exacte  $|\varphi_i\rangle$  à la pseudo-fonction d'onde  $|\tilde{\varphi}_i\rangle$  par une transformation linéaire, tout en conservant l'approximation des électrons de cœur (gelés) :

$$|\varphi_i\rangle = |\tilde{\varphi}_i\rangle + \sum_k (|\varphi_k\rangle - |\tilde{\varphi}_k\rangle) \langle \tilde{p}_k | \varphi_k \rangle \quad (25)$$

Les pseudo-fonctions partielles  $\tilde{\varphi}_i$  sont équivalentes aux fonctions d'ondes partielles  $\varphi_i$  à l'extérieur du rayon  $r_c$ . Les opérateurs de projection  $\tilde{p}_i$  obéissent à la relation :

$$\langle \tilde{p}_i | \tilde{\varphi}_i \rangle = \delta_{ij} \quad (26)$$

Nous avons utilisé pour ce travail des pseudopotentiels ultrasous de Venderbilt [20-22]. Le pseudo-potential ultra-mou permet de considérer les énergies de coupure relativement basses tout en obtenant une bonne description du système, cela signifie que l'énergie de « *cut-off* » ( $E_{cut}$ ) est sensiblement diminuée ce qui réduit considérablement le temps de calcul en réduisant le nombre d'ondes planes.

Quasiment tous les éléments issus du tableau périodique peuvent être calculés à l'aide des pseudo-potentiels ultra-mous. Pour certains atomes, plusieurs versions de pseudo-

potentiels sont disponibles. L'énergie de troncature (dite *cut-off*) dépend du choix des pseudo-potentiels ultra-mous.

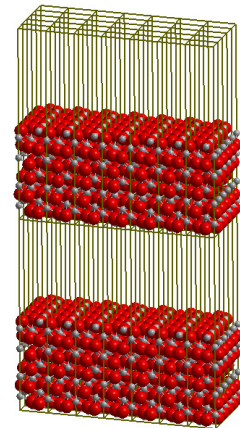
VASP résout les équations de Kohn-Sham de manière itérative grâce à diverses méthodes algorithmiques décrites dans [14]. Nous utiliserons la méthode de minimisation du résidu (RMM) avec la méthode de mixage de la charge de Pulay [23]. A chaque itération, la densité de charge est recalculée en garantissant une stabilité de la nouvelle densité.

## 2) Modélisation des systèmes périodiques

VASP permet de simuler des systèmes périodiques par translation d'une cellule unitaire dans les trois directions de l'espace. La géométrie de la cellule ainsi que la position des atomes sont définies par l'utilisateur. Cette souplesse de construction permet de modéliser des systèmes périodiques à 1, 2 ou 3 dimensions par le simple jeu de la disposition des atomes et des valeurs affectées aux paramètres de la cellule. Quand un vecteur de répétition devient grand, les atomes appartenant à chaque cellule sont séparés et la dimension du système est réduite d'une unité.

En trois dimensions, nous utilisons le terme *bulk* pour désigner le cristal massif infini. En deux dimensions, les multicouches permettent l'étude de la surface dans le vide ou en présence d'autres phases. Le vide créé entre les séries de couches atomiques est assez grand pour éviter l'interaction entre les deux séries consécutives de couches (Figure 1). Chaque série de couches, appelée *slab* en anglais, permet de décrire une surface. Nous utilisons le terme *slab* dans la suite de ce travail. La cellule de répétition ainsi obtenue est dite *supercellule*.

En une dimension, nous pouvons utiliser les systèmes ponctuels qui permettent d'évaluer l'énergie d'un atome ou d'une molécule dans le vide, ce qui s'avère utile pour calculer des énergies d'adsorption ou de substitution.



*Figure 1 : Exemple d'un système périodique avec un vide entre les couches*

### 3) Mode de résolution

VASP est basé sur l'emploi d'un cycle auto-cohérent permettant d'obtenir l'hamiltonien de Kohn et Sham. Le code part d'une configuration d'essai où les coefficients des fonctions d'onde sont choisis aléatoirement et où la densité de charge  $\rho_0$  est égale à la superposition des densités de charge des atomes isolés. Après une première itération, nous obtenons une nouvelle charge  $\rho_1$  construite à partir des fonctions propres de l'hamiltonien monoélectronique de Kohn et Sham.

Le cycle est reconduit  $n$  fois, jusqu'à ce que la différence entre la densité obtenue  $\rho_n$  et la densité précédente  $\rho_{n-1}$  devienne inférieure à la tolérance correspondant à la précision souhaitée. Nous atteignons alors la configuration de l'état fondamental au moment de la convergence du cycle.

L'état fondamental caractérisé par  $|\varphi_0\rangle$ , est obtenu en considérant que la position des atomes et la géométrie restent fixes. Lors de la relaxation des atomes au sein de la maille, l'état fondamental doit être calculé à chaque pas de relaxation des atomes car la géométrie varie. L'application du théorème de Hellman-Feynman donne la force exercée sur les atomes.

$$F_i(\vec{R}_i) = -\left\langle \varphi_0 \left| \frac{\partial H}{\partial \vec{R}_i} \right| \varphi_0 \right\rangle \quad (27)$$

Le sens de déplacement des atomes au cours d'une relaxation est fonction de la direction de la force appliquée. Au terme d'une relaxation, nous aboutissons à une force minimale. Une nouvelle estimation des forces est effectuée à chaque nouveau pas de relaxation jusqu'à l'obtention d'une force appliquée nulle sur l'ensemble des ions. Le cycle auto-cohérent de résolution de  $H_{ks}$  est représenté sur la figure 2.

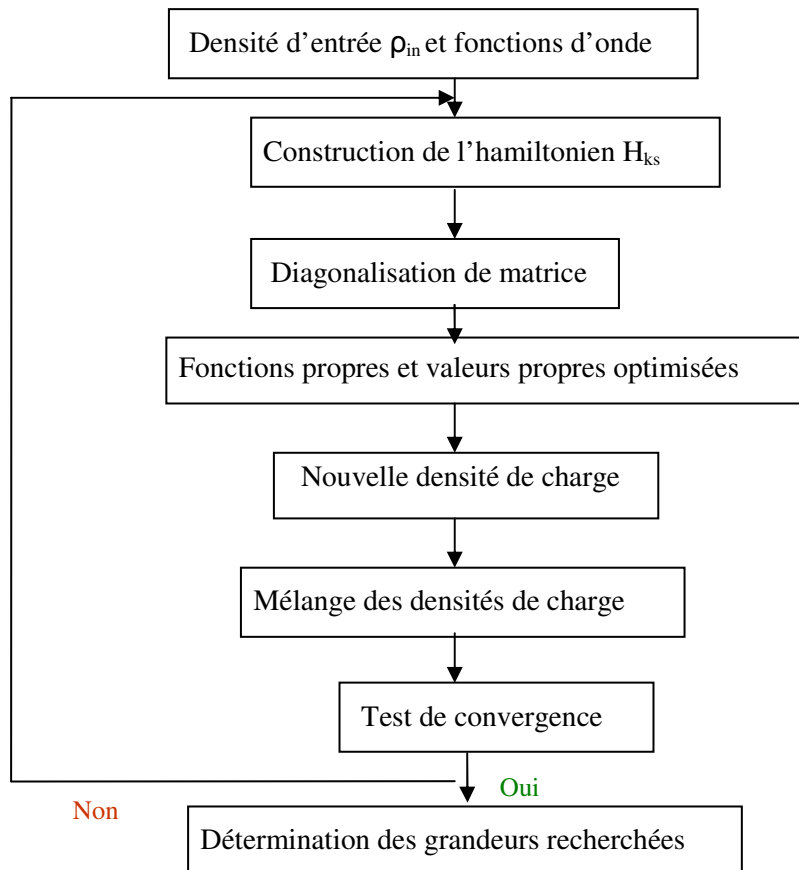


Figure 2 : Cycle auto-cohérent sur un calcul de convergence VASP.

## **B) Dynamique moléculaire *ab initio***

En plus des outils de base de calcul de structures électroniques et d'optimisation de géométrie, VASP permet de faire des calculs de dynamique moléculaire *ab initio*. Cette méthode permet d'étudier le comportement dynamique des matériaux en explorant l'évolution dans le temps des configurations hors d'équilibre à n'importe quelle température. L'énergie cinétique des atomes, donnant la température, ainsi que l'énergie potentielle sont calculées à tout instant ce qui permet de connaître l'énergie interne du système. Elle sera utilisée au cours de ce travail pour l'étude de l'effet de solvant sur les mécanismes envisagés.

### **I) Dynamique moléculaire classique**

Les simulations de dynamique moléculaire classique consistent à résoudre les équations du mouvement (loi de Newton) d'un ensemble d'atomes qui constituent un milieu donné.

Chaque atome du système est considéré comme une masse ponctuelle dont le mouvement est déterminé par l'ensemble des forces exercées sur lui par les autres atomes en



fonction du temps. Le système est donc perçu comme une entité dynamique au sein duquel les positions spatiales atomiques évoluent au cours du temps.

Au temps  $t$ , chaque atome  $i$ , de coordonnée  $r_i$  et de masse  $m_i$  subira une accélération sous l'action de la force  $F_i$  exercée sur lui.

$$F_i = m_i * a_i = m_i * \frac{dr_i^2}{dt^2} \quad (28)$$

La force qui s'exerce sur un atome  $i$  de coordonnées  $r_i$  au temps  $t$  est déterminée par dérivation de la fonction énergie potentielle.

$$F_i = -\frac{dE}{dr_i} \quad (29)$$

$E$  : fonction de l'énergie potentielle totale d'interaction.

Nous pouvons alors intégrer les équations de mouvement et obtenir une trajectoire de chaque atome en fonction du temps. Pour cela, nous utilisons l'algorithme de Verlet.

L'algorithme de Verlet est basé sur l'approximation des propriétés dynamiques (position, vitesse, accélération) par un développement de Taylor, ce qui donne pour la position

$$r(t + \Delta t) = r(t) + \Delta t r'(t) + \frac{1}{2} \Delta t^2 a(t) + \dots \quad (30)$$

$$r(t - \Delta t) = r(t) - \Delta t r'(t) + \frac{1}{2} \Delta t^2 a(t) + \dots \quad (31)$$

En additionnant les deux expressions, nous obtenons la formule de base de l'algorithme de Verlet

$$r(t + \Delta t) = 2r(t) - r(t - \Delta t) + \Delta t^2 a(t) \quad (32)$$

La vitesse qui n'apparaît pas explicitement dans l'expression peut être évaluée par

$$v(t + \Delta t) = (r(t + \Delta t) - r(t - \Delta t)) / 2\Delta t \quad (33)$$

L'application de cette formule à l'instant  $t=0$  ou  $v(t + \Delta t)$  n'est pas disponible et nécessite un mécanisme d'initialisation.

Différentes variétés (leap.prog, velocity algorithm) permettent de contourner cette difficulté.

L'énergie totale du système doit être conservée durant la simulation. La température ou

agitation thermique permet de fixer l'énergie cinétique des atomes  $\frac{3}{2} k_B T = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i v_i^2$  (34)

Pour les dynamiques à température constante, nous pouvons imposer une température constante soit par une recalibration des vitesses à intervalles réguliers, soit par l'utilisation d'un thermostat de Nosé.

L'intervalle de temps doit être choisi petit par rapport à la période du mouvement de plus haute fréquence pour éviter des mouvements trop grands ce qui restreint la simulation à quelques centaines de pico-secondes du fait des temps de calcul nécessaires.

## **II) Dynamique moléculaire ab initio dans VASP**

En dynamique moléculaire *ab initio*, il faut prendre en compte le mouvement des noyaux (en utilisant la dynamique classique) et calculer l'état électronique du système pour chaque configuration.

Dans VASP, en se basant sur l'approximation de Born-Oppenheimer, l'état électronique fondamental est calculé d'une manière exacte à chaque fois que les positions ioniques  $R(t)$  sont déterminées. Les forces sont calculées après la détermination de l'état électronique fondamental en utilisant le théorème de Hellmann-Feynman (cité auparavant).

$$F_i(\vec{R}_i) = -\left\langle \Phi_0 \left| \frac{\partial H}{\partial \vec{R}_i} \right| \Phi_0 \right\rangle \quad (28)$$

A partir des forces interatomiques, les positions atomiques sont déterminés à l'instant  $t + \Delta t$  par le biais de l'algorithme de Verlet qui exige une détermination précise des forces interatomiques à chaque pas de temps  $t$ .

$$R(t + \Delta t) = 2R(t) - R(t - \Delta t) + F(t)\Delta t^2 \quad (35)$$

Il est nécessaire d'extrapoler la densité de charge et les fonctions d'ondes planes à chaque pas (steps) afin d'obtenir une bonne initialisation de ces quantités pour le pas suivant  $\Delta t + t$ .

Dans la pratique, une simple extrapolation au second ordre est utilisée sur VASP.

$$x(t + \Delta t) = x(t) - 2(x(t) - x(t - \Delta t)) + (x(t - \Delta t) - x(t - 2\Delta t)) \quad (36)$$

avec le vecteur  $x$  représentant soit la densité de charge ou la fonction d'ondes planes. Ces deux quantités doivent être stockées temporairement pour les trois pas :  $t$ ,  $\Delta t - t$ ,  $\Delta t - 2t$ , ce qui nécessite un espace de stockage important.

## **C) Logiciel utilisé pour la construction des modèles**

Les nombreux résultats générés par les codes de calcul DFT nécessitent une interface graphique adaptée pour qu'ils soient exploités facilement. En l'absence de tels outils, notamment en interface avec VASP, le logiciel *ModelView* a été développé par B. Diawara.

Ce logiciel a été utilisé tout au long de ce travail afin de construire de façon conviviale des modèles de surface sophistiqués pour le logiciel VASP et de visualiser les différents résultats obtenus.

### **I) Environnement de développement**

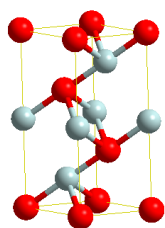
*ModelView* est développé en langage C en se basant sur la bibliothèque graphique OpenGL. Utilisant le principe du Z buffer pour la gestion des parties cachées, OpenGL permet des traitements sophistiqués des éclairages et des transparences permettant ainsi d'obtenir des graphiques de très grande qualité. Cette bibliothèque est présente à la fois sous Unix, Mac OS et Windows ce qui assure la portabilité des codes développés avec OpenGL.

### **II) Construction des modèles et visualisation des résultats**

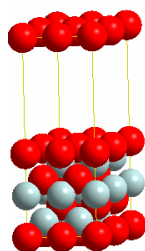
#### **1) Construction des modèles**

Le logiciel *ModelView* a une fonction appelée Builder 3D qui permet de (Figure 3) :

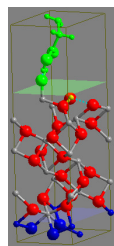
- Construire tout type de surface en modèle périodique ou sous forme de cluster
- Réorienter les modèles périodiques suivant n'importe quelle face cristallographique
- Disposer tout type de molécule sur la surface générée, avec une modification interactive de son orientation par rapport à la surface.



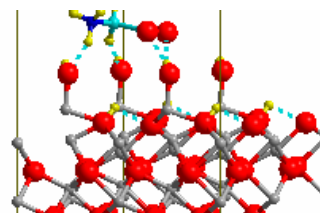
Construction d'une maille de NiO réorientée suivant le plan (111)



Construction d'un slab à partir de la multiplicité et de la hauteur de vide



Choix interactif de l'épaisseur du slab et du mode de terminaison



Molécule de glycine adsorbée sur une surface d'alumine

*Figure 3 : Différentes constructions possibles avec ModelView*

## 2) Visualisation des résultats

*ModelView* permet de lire les fichiers de sortie des logiciels VASP et possède des outils permettant :

- Une analyse fine des modifications structurales du modèle
- L'animation des étapes des calculs d'optimisation de géométrie
- La visualisation des modes normaux de vibrations
- La visualisation d'isosurfaces (charges, fonction ELF, potentiel électrostatique.)
- La représentation des DOS et des structures de bande

## ***D) Bibliographies***

- [1] Hohenberg P, Kohn W, Phys. Rev, 136, B864 (1964)
- [2] Callaway J, March NH, Solid.State. Phys, 38 135 (1989)
- [3] Kohn W, Sham L.J, Phys. Rev, 140 A1133 (1965)
- [4] Dirac PA M., Proc. Cambridge. Philos. Soc, 26, 376 (1930)
- [5] Becke A D, Phys. Rev. A, 38, 3098 (1988)
- [6] Perdew JP, Zieche P, Eschrig H, Electronic Structure of Solids (1991)
- [7] Perdew J P, Phys. Rev. B, 33, 8822 (1986)
- [8] Lee C, Yang W, Perr R G, Phys. Rev. B, 37, 785 (1988)
- [9] Harris J, Jones RG, J. Phys, 4, 1170 (1988)
- [10] Becke AD, Phys. Rev. A, 98, 1372 (1993)
- [11] Monkhorst H J, Pack J D, Phys. Rev. B, 13, 5188 (1976)
- [12] Methfessel M, Paxon A T, Phys. Rev. B, 40, 3616 (1989)
- [13] Kresse G, Hafner J, Phys. Rev. B, 49, 14251(1994)
- [14] Kresse G, Furthmuller J, Comput.Mater.Sc, 6, 15 (1996)
- [15] <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/>
- [16] Goniakowski J, Holender J M, Kantorovich LN, Gillan M J, Gillan J, White JA, Phys. Rev. B, 53, 257 (1996)
- [17] Bates S P, Kresse G, Gillan M J, Surf. Sci, 383, 386 (1997)
- [18] Kresse G, Joubert D, Phys. Rev. B, 59, 1758 (1999)
- [19] Blöchl P E, Phys. Rev. B, 50, 17953 (1994)
- [20] Vanderbilt D, Phys. Rev. B, 41 7892 (1990)
- [21] Raybaud P, Hafner J, Kresse G, Kasztelan S, Toulhoat H, Catal J, 189, 129 (2000)
- [22] Raybaud P, Hafner J, Kresse G, Kasztelan S, Toulhoat H, Catal J, 190, 128 (2000)
- [23] Pulay P, Chem. Phys. Lett, 73, 393 (1980)

# **Chapitre III : Etude DFT de l'interaction de la surface NiO(111) hydroxylée sans marche avec des ions chlorures**

## **Introduction**

Deux des mécanismes proposés pour expliquer la rupture de la passivité considèrent l'adsorption des ions chlorures sur la couche passive. Le premier mécanisme considère que l'étape de l'adsorption est suffisante, tandis que le deuxième suppose que l'adsorption est suivie de l'insertion d'un ion chlorure dans la couche d'oxyde. (cf, chapitre I). L'objectif de ce travail est d'étudier les aspects énergétiques et structuraux de ces mécanismes d'amorçage de la corrosion localisée en simulant l'adsorption des  $\text{Cl}^-$  par substitution des ions  $\text{OH}^-$  pour différents taux de recouvrement en  $\text{Cl}^-$ , suivie d'une pénétration des ions  $\text{Cl}^-$  dans les couches superficielles de l'oxyde, par échange avec les ions  $\text{O}^{2-}$ . Dans ce chapitre, nous considérons une surface de NiO(111) hydroxylée sans marche. Les surfaces présentant des marches monoatomiques feront l'objet du chapitre IV.

Le travail présenté dans ce chapitre prolonge l'étude préliminaire réalisée par N.Pineau [1] dans le cadre d'un travail de stage de DEA effectué en collaboration avec le Laboratoire de Chimie Théorique. Cette étude avait permis d'aborder les aspects énergétiques de l'hydroxylation de NiO ainsi que les simulations des étapes d'adsorption et d'insertion des ions chlorures.

Nous présenterons ci-dessous le modèle utilisé pour la surface NiO(111) hydroxylée sans marche, ainsi que les différents paramètres fixés dans les calculs effectués avec le code (VASP). Après avoir exposé la démarche adoptée pour modéliser les étapes de substitution et d'insertion de chlorure, nous donnerons les différents résultats obtenus. Ces résultats porteront d'abord sur l'analyse des évolutions structurales des structures optimisées, puis sur les aspects énergétiques afin d'évaluer si les étapes envisagées sont favorables ou non d'un point de vue thermodynamique.

## **A) Présentation du modèle utilisé et paramétrisation**

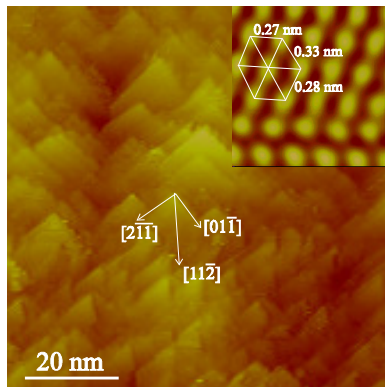
### **I) Modèle de la surface NiO(111) hydroxylée sans marche**

#### **1) Structures de la surface NiO(111) dans le vide et en milieu aqueux**

L'oxyde de nickel cristallise dans une maille de type NaCl, décrite dans le premier chapitre. L'orientation (111) engendre une terminaison polaire.

**Dans le vide**, la surface NiO(111) peut donner lieu à deux types de reconstruction, une reconstruction dite par facettage et une reconstruction dite octopolaire. Cette dernière reconstruction a été prédite par des calculs théoriques [2-3] puis confirmée par des observations expérimentales [4-5]. Dans son étude, N. Pineau a étudié les deux types de reconstruction de la surface NiO(111). Les résultats montrent qu'après reconstruction la surface facettée est plus stable que la surface octopolaire.

**En milieu aqueux**, l'orientation (111) de NiO est stabilisée par hydroxylation superficielle comme le prouvent les études expérimentales réalisées in situ par ECSTM [6-7] (Figure 1). La structure ainsi obtenue est très peu reconstruite par rapport à la structure du cristal du volume.



*Figure 1 : Image ECSTM de la couche passive formée sur Ni(111). La structure cristalline observée est attribuée à NiO(111)-(1x1) stabilisé par des OH superficiels [6].*

#### **2) Etapes de la construction du modèle de surface NiO(111) hydroxylée**

Pour modéliser une surface NiO(111) anhydre reconstruite par facettage, un slab de NiO(111) composé de sept couches atomiques a été construit. (Figure 2-a). Afin de respecter la stoechiométrie de l'oxyde, les couches externes ont été simulées par des demi-couches d'oxygène au dessus et au dessous, ce qui impose l'utilisation d'une maille double (2x1) (Figure 2-b). L'hydroxylation a été alors étudiée en modélisant l'adsorption dissociative de molécules d'eau sur la surface de la maille (2x1) [1]. Après optimisation, les résultats ont montré que l'adsorption

dissociative d'eau, conduisant à une surface saturée en OH superficiels, stabilise beaucoup la surface de NiO(111) ce qui est en accord avec les observations expérimentales [8-9]. Pour avoir accès à un nombre raisonnable de possibilités de taux de recouvrement, pour la simulation de l'adsorption de  $\text{Cl}^-$ , nous avons utilisé une maille (2x2) de NiO(111) (Figure 2-c).

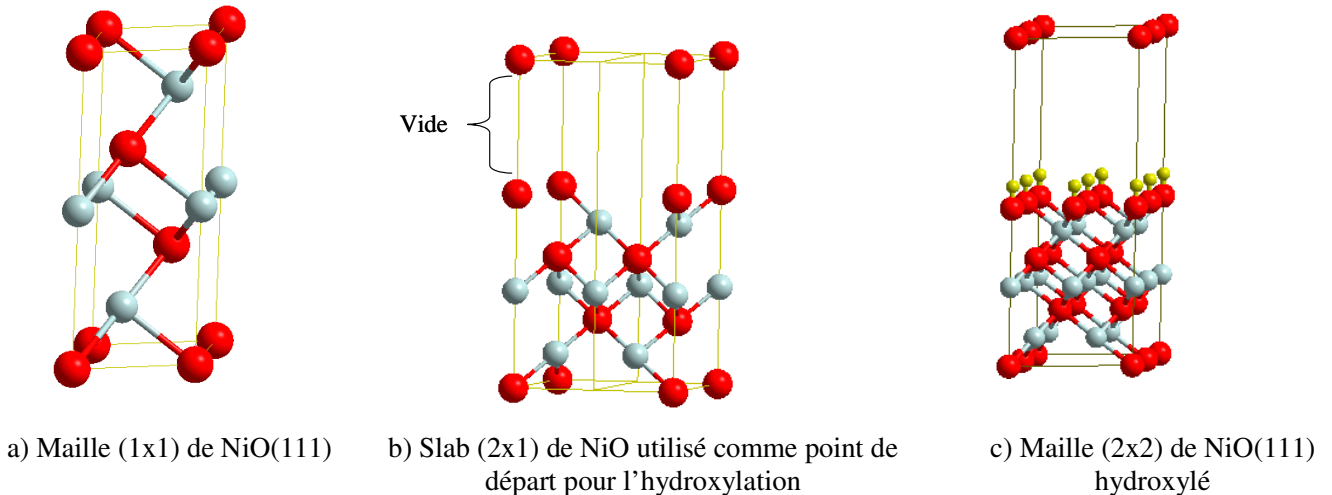


Figure 2 : Etapes de la construction du modèle de la surface NiO(111) hydroxylée et sans marche.

## II) Simulation des étapes d'adsorption et d'insertion des ions chlorures

Les mécanismes envisagés dans ce travail comportent une étape d'adsorption suivie d'une étape d'insertion d'ions chlorures. En partant d'une surface totalement hydroxylée (Figure 3-a) et en substituant progressivement les ions hydroxyles par des ions chlorures (Figure 3-b), on obtient quatre taux de recouvrement successifs (25%, 50%, 75%, 100%) avec la maille (2x2) utilisée. L'étape d'insertion a été simulée en échangeant un atome de chlore de surface (un seul) avec un oxygène interne de la couche d'oxyde (Figure 3-c), pour chacun des quatre taux de recouvrement obtenus après adsorption.



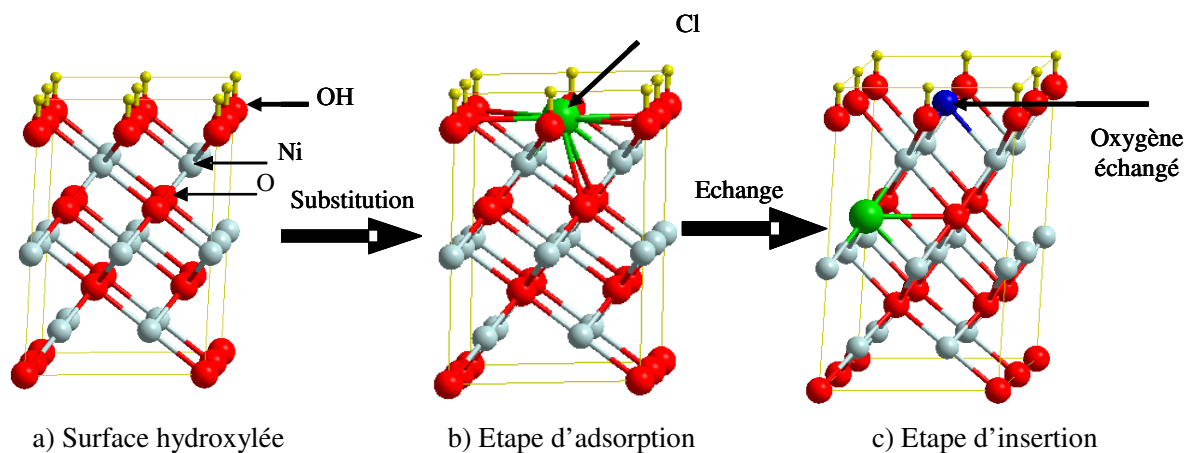


Figure 3 : Etapes de la simulation du mécanisme d'amorçage de la corrosion localisée par piqûre : substitution d'un OH superficiel par un Cl et échange entre Cl de surface et O des couches internes.

### **III) Paramètres utilisés dans le code VASP**

#### **1) Choix des pseudo-potentiels**

Le code VASP est fourni avec des pseudo-potentiels standards qui permettent de réduire de façon conséquente le nombre d'ondes planes utilisées [10-12]. La représentation des électrons de cœur localisés dans un petit volume, exigerait un très grand nombre d'ondes planes. Pour certains atomes, plusieurs jeux de ces pseudo-potentiels sont disponibles. Ainsi, il existe deux types de potentiels pour les atomes d'hydrogène et d'oxygène : les potentiels standards appelés H et O et des potentiels plus « mous » appelés H\_s et O\_s. Pour chacun de ces deux atomes, des tests ont été menés sur des slabs de NiO(111) hydroxylé [1] afin de juger des performances des pseudo-potentiels, en terme d'énergie et de temps de calcul. Les résultats ont montré que les pseudo-potentiels H\_s et O\_s donnent des énergies comparables à ceux obtenus avec les pseudo-potentiels standard, mais avec un gain de temps de calcul considérable qui peut atteindre 50 % dans le cas de l'utilisation d'atomes d'oxygènes. Par conséquent, les pseudo-potentiels les plus « mous » (H\_s et O\_s) ont été retenus pour la suite des calculs.

## **2) Nombre des k-points et énergie de cut-off**

Comme nous l'avons expliqué dans le chapitre II, la résolution des équations de Kohn-Sham s'effectue sur une grille de points  $k$  de taille finie contenue dans la première zone de Brillouin. Dans le cas des slabs, un seul point  $k$  suffit dans la direction perpendiculaire à la surface, puisque le vecteur de translation dans cette direction est choisi très grand.

Pour un slab défini en deux dimensions par une cellule unitaire (1x1), une grille 8x8x1 correspond à une bonne convergence énergétique. Cette grille a été conservée par la suite à la taille de chaque cellule utilisée en adaptant le nombre de  $k$ -points à la cellule réellement calculée. Doubler l'un des paramètres de la cellule dans une direction impose alors de diviser le nombre de  $k$ -points par deux pour la propagation selon cette direction. Ainsi la grille est fixée à 4x8x1 pour une cellule (2x1) et 4x4x1 pour une cellule (2x2) ; cette dernière est la cellule standard retenue dans la suite de ce travail.

Par ailleurs, la convergence de la base est obtenue en augmentant l'énergie de « *cut-off* », ce qui revient à inclure dans la base des ondes planes des éléments dont l'énergie cinétique est de plus en plus élevée. Dans ce travail, nous avons utilisé la valeur de *cut-off* retenue par défaut par VASP. Elle correspond à la valeur par défaut de l'atome le plus exigeant de la structure. Dans notre cas, cette valeur est de 270 eV. Elle correspond à la valeur la plus élevée des pseudo-potentiels ultrasous utilisés, qui est celle de l'oxygène (O<sub>s</sub>).

## **3) Méthodologie de relaxation des structures**

Lors des différents calculs d'optimisation de structures, les trois couches atomiques supérieures formant une séquence O-Ni-Cl /OH ont été laissées libres de se relaxer, tandis que les quatre couches atomiques du bas du slab ont été gelées. Le modèle ainsi relaxé simule une couche ultra-mince dont la réactivité est limitée aux trois premiers plans atomiques. Pour tous les calculs effectués dans notre travail, les atomes optimisés l'ont été dans les trois directions de l'espace (optimisation totale) afin de mieux répondre aux perturbations engendrées par la substitution ou bien l'insertion.

Dans l'étude préliminaire de N. Pineau [1], la relaxation des atomes n'avait été autorisée que dans la direction perpendiculaire à la surface (optimisation partielle). Une étude comparative a été réalisée afin d'évaluer l'influence du mode de relaxation (totale ou partielle) sur les résultats obtenus.

#### 4) Méthodes de calculs des énergies de substitution et d'insertion

Compte-tenu des différences entre les rayons ioniques du chlore et de l'oxygène (respectivement 1.81 Å et 1.38 Å), la substitution d'un ion hydroxyde par un ion chlorure ou l'échange d'un oxygène du réseau d'oxyde avec un ion chlorure implique des modifications structurales dues aussi bien aux encombrements stériques qu'aux répulsions électrostatiques. Il est donc nécessaire de faire un bilan énergétique pour savoir si les étapes de substitution et d'insertion sont favorables d'un point de vue thermodynamique. Pour chacun des taux de recouvrement étudiés, nous avons évalué une énergie de substitution ou d'insertion selon le protocole illustré sur la figure 4.

**L'énergie de substitution**  $\Delta E_{subst}$  est évaluée en utilisant la formule suivante :

$$\Delta E_{subst} = (E_{surf/Cl^-} + E_{H_2O}) - (E_{surf/OH^-} + E_{HCl}) \quad (1)$$

avec :

$E_{HCl}$  : Energie de référence d'une molécule de HCl isolée. (-6,0899 eV)

$E_{H_2O}$  : Energie de référence d'une molécule de H<sub>2</sub>O isolée. (-13,8951 eV)

$E_{surf/Cl^-}$  : Energie après optimisation de la structure correspondant à un taux de substitution donné (structure 3).

$E_{surf/OH^-}$  : Energie après optimisation de la surface totalement hydroxylée (structure 1+ optimisation).

**L'énergie d'insertion**  $\Delta E_{insert}$  correspond à l'énergie nécessaire pour faire l'échange entre un atome de chlore et un atome d'oxygène. Elle est évaluée en utilisant la formule suivante :

$$\Delta E_{insert} = (E_{surf/insert}) - (E_{surf/Cl^-}) \quad (2)$$

avec:

$E_{surf/Cl^-}$  : Energie après optimisation de la structure correspondant à un taux de substitution donné (structure 3)

$E_{surf/insert}$  : Energie du système après insertion (structure 5)

Une valeur négative de l'énergie calculée indique un processus exothermique. Les valeurs sont rapportées à un ion chlorure. Tous les calculs présentés dans ce chapitre sont faits à 0 K et sans qu'un solvant soit inclus dans la modélisation.

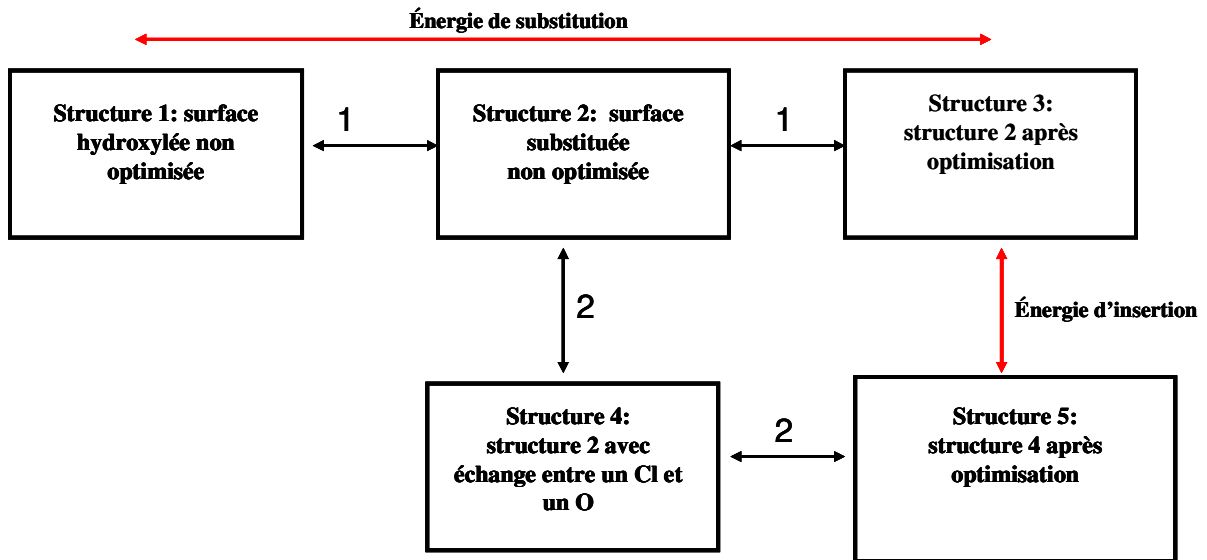


Figure 4 : Etapes du calcul des énergies de substitution et d'insertion.

## **B) Etude du mécanisme d'adsorption**

### **I) Simulation de l'étape d'adsorption par substitution**

L'adsorption des ions chlorures a été simulée par substitution des ions hydroxyles par des ions chlorures sur la surface hydroxylée de NiO(111). L'utilisation d'une maille (2x2) a permis de considérer des taux de recouvrement en Cl<sup>-</sup> de 25%, 50%, 75% et 100% (Figure 5). Pour chaque taux de recouvrement, nous avons étudié les modifications de la structure superficielle de l'oxyde après optimisation. Nous présenterons ensuite les variations de l'énergie de substitution en fonction de taux de recouvrement.

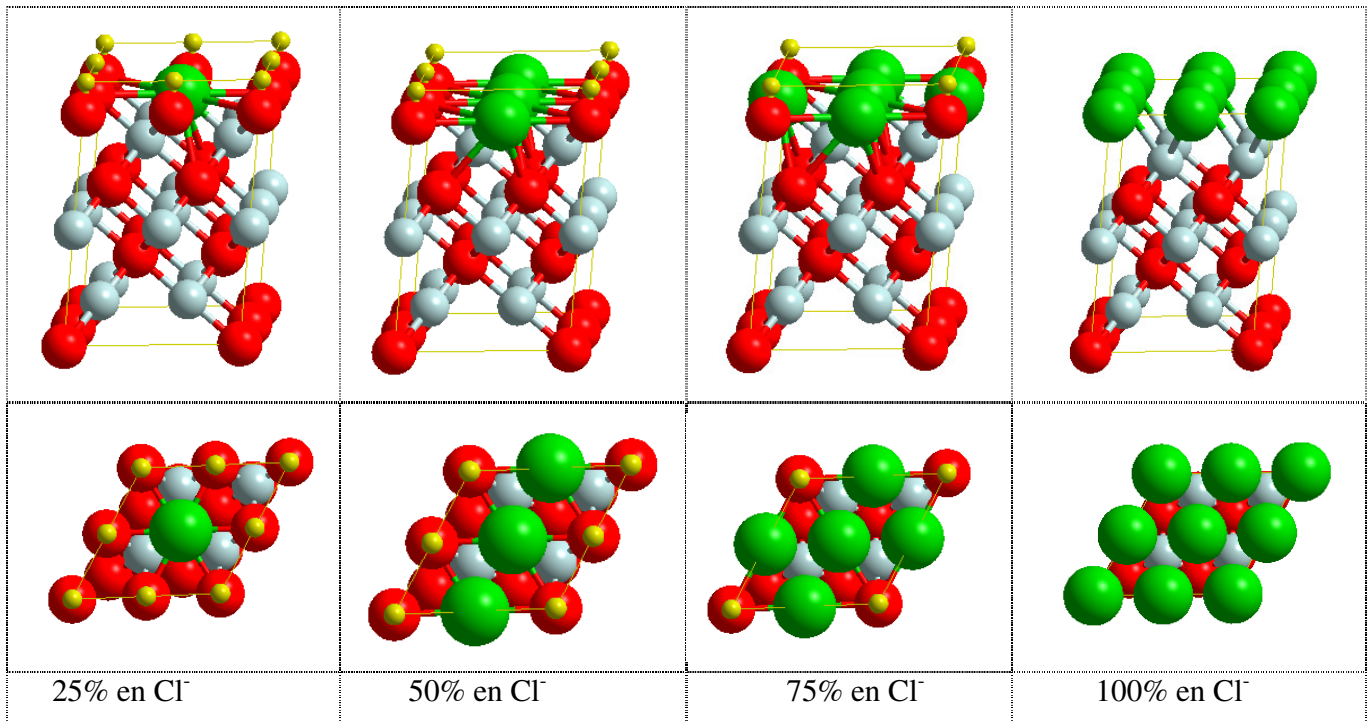


Figure 5: Vue de profil et de dessus des structures substituées étudiées (taux de recouvrement de 25%, 50%, 75% et 100%).

## II) Evolution structurale des couches superficielles substituées

Après optimisation, les structures résultant de la substitution des ions hydroxyles par des ions chlorures sont le siège d'une réorganisation superficielle importante de l'oxyde [13]. L'importance de ces évolutions dépend du taux de recouvrement en ions chlorures. Les résultats concernant les différents taux seront donc abordés séparément afin d'examiner en détail les évolutions spécifiques pour chacun d'eux.

### 1) Taux de 25% en Cl<sup>-</sup>

Pour la substitution d'un seul ion hydroxyde (par maille) par un ion chlorure, l'optimisation des couches superficielles (O-Ni-OH/Cl) conduit à la séparation en deux couches distinctes de la couche de surface : les ions chlorures se séparent des ions hydroxyles (Figure 6). La couche la plus externe contient les premiers tandis que la couche sous-jacente est formée des ions hydroxyles ; cela diminue les répulsions électrostatiques entre les ions Cl<sup>-</sup> et OH<sup>-</sup>. Ces deux couches sont séparées par une distance de 1.205 Å. Cette distance résulte de mouvements de relaxation en sens inverse dans la couche mixte OH/Cl. En prenant comme référence la couche de nickel, qui n'a subi qu'un faible déplacement, la couche d'hydroxyles OH<sup>-</sup> s'est rapprochée de 0.261 Å, tandis que celle de chlorures Cl<sup>-</sup> s'est éloignée de 0.944 Å.

Du fait de la séparation en deux couches, la distance entre un atome de nickel et un atome du chlore augmente considérablement, l'augmentation est de 0.531 Å (passant de 2.084 Å avant optimisation à 2.615 Å après optimisation). Par contre, la distance entre OH et Cl n'a augmenté que de 0.231 Å alors que la distance entre Ni et OH a diminué de 0.142 Å.

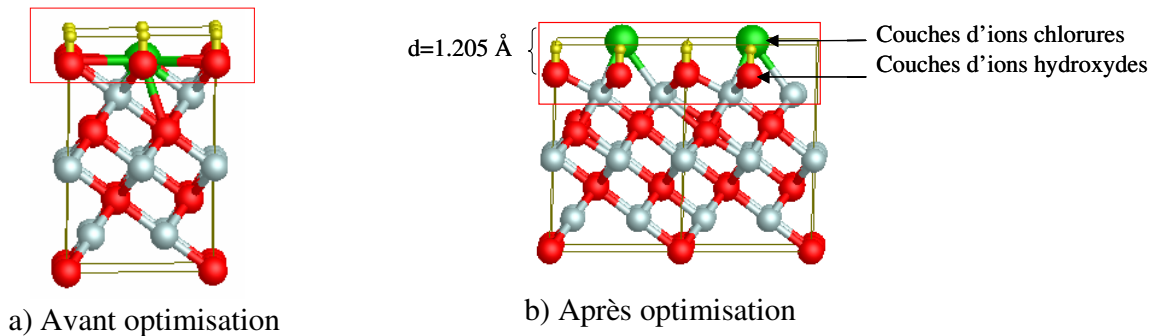


Figure 6: Evolution structurale de la surface substituée au taux de 25% en Cl.

## 2) Taux de 50% en Cl

Pour le taux de 50% en Cl il y a autant d'ions hydroxydes que d'ions chlorures dans le plan de surface après substitution. L'analyse de la structure obtenue après optimisation montre une réorganisation superficielle semblable à celle obtenue au taux de 25% et caractérisée par une séparation de la première couche en deux couches distinctes de Cl<sup>-</sup> et de OH<sup>-</sup> (Figure 7). La couche de Cl<sup>-</sup> est encore la plus externe. La distance séparant les deux couches est de l'ordre de 0.902 Å, elle est moins importante que pour le taux de 25% (1.205 Å). Comme pour le taux de 25%, cette séparation conduit à une séquence de plans Ni-OH-Cl.

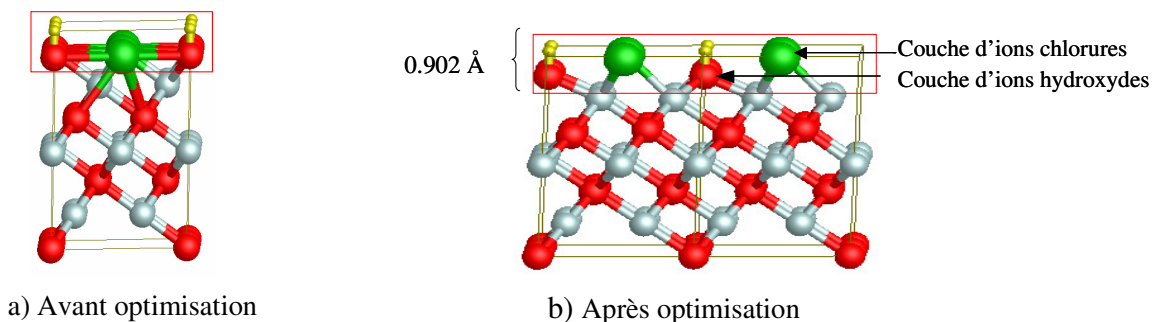
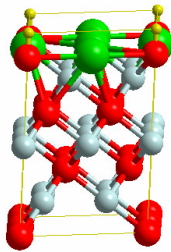


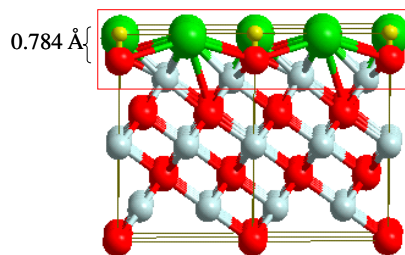
Figure 7: Evolution structurale de la surface substituée au taux de 50% en Cl.

### 3) Taux de 75 % en Cl

La substitution des ions hydroxyles par des ions chlorures au taux de 75% en Cl<sup>-</sup> permet d'avoir plus d'ions chlorures que d'ions hydroxyles dans le système substitué. Cette augmentation ne modifie pas les changements structuraux observés aux taux de 25% et 50% (Figure 8). Effectivement, l'analyse de la structure obtenue après optimisation montre également la séparation de la première couche en deux couches distinctes, une couche avec des ions chlorures et une couche avec des ions hydroxyles. Cependant, ces deux couches ne sont plus séparées que d'une distance de 0.784 Å, alors qu'elle était de 1.205 Å au taux de 25% et de 0.902 Å au taux de 50%. Comme précédemment, cette séparation est la résultante d'un mouvement en sens inverse des deux couches, la couche de OH<sup>-</sup> étant abaissée de 0.338 Å, et celle de chlorures remontée de 0.446 Å (Figure 8). Comme dans les deux cas précédents, cette séparation en deux couches induit des modifications des distances entre atomes. Ainsi la distance entre un atome de nickel et un atome de chlore d(Ni-Cl) augmente passant de 2.084 Å avant optimisation à 2.343 Å après optimisation, alors que la distance entre les atomes de nickel et d'oxygène, diminue (1.952 Å contre 2.084 Å avant optimisation).



a) Avant optimisation



b) Après optimisation

Figure 8: Evolution structurale de la surface substituée au taux de 75% en Cl<sup>-</sup>.

### 4) Taux de 100 % en Cl

Au taux de 100% en Cl<sup>-</sup>, l'analyse de la structure obtenue montre que l'optimisation n'entraîne pas une réorganisation importante des couches superficielles (Figure 9). La structure reste proche de celle de départ. Cependant on note qu'après optimisation la couche de chlore s'est abaissée 0.449 Å, pour se rapprocher de la couche de nickel qui a légèrement remonté (0.046 Å).

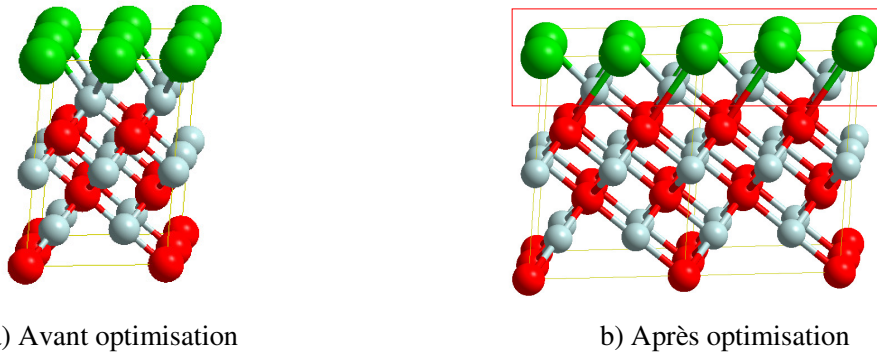


Figure 9: Evolution structurale de la surface substituée au taux de 100 % en Cl.

### III) Comparaison des structures superficielles 2D reconstruites avec les structures cristallines 3D de Ni(OH)Cl et NiCl<sub>2</sub>

Dans ce paragraphe, nous allons comparer les séquences des trois couches superficielles (Ni-OH-Cl) obtenues après reconstruction pour les taux de recouvrement de (25%, 50%, 75% et 100%) à la structure cristalline de Ni(OH)Cl et de NiCl<sub>2</sub>.

L'hydroxychlorure de nickel Ni(OH)Cl a une structure hexagonale de type Cd(OH)Cl, avec comme paramètres  $a = 3.117 \text{ \AA}$  et  $c = 4.495 \text{ \AA}$  [14]. Il est constitué d'un empilement ABAB...de feuillets triples composés d'une couche du chlore suivie d'une couche de nickel puis d'une couche d'hydroxyle (Figure 10-a). Les atomes de nickel sont dans un environnement octaédrique composé de trois atomes de chlore d'un côté et de trois groupes hydroxyles de l'autre côté (Figure 10-b). Cette succession peut être considérée comme une séquence de couches (Cl-Ni-OH) ou (Ni-OH-Cl) selon la couche de référence. Les distances entre plans de Ni et Cl et de Ni et OH sont respectivement de  $1.076 \text{ \AA}$  et  $1.952 \text{ \AA}$ .

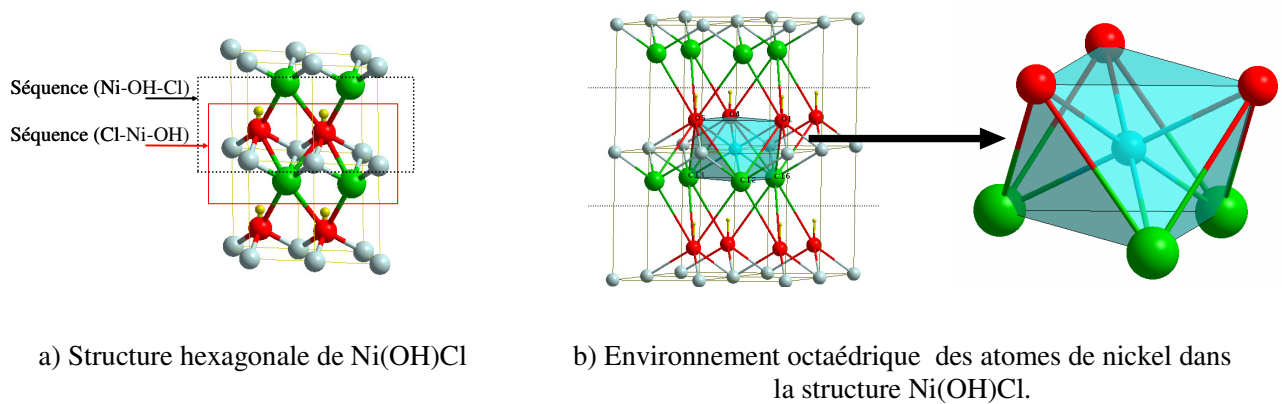


Figure 10: La structure cristalline de Ni(OH)Cl.



La structure de dichlorure de nickel est de type  $\text{CdCl}_2$ . La cellule unité est rhomboédrique et contient une molécule de  $\text{NiCl}_2$ . La structure peut être décrite avec une maille multiple hexagonale contenant trois molécules et ayant pour paramètres:  $a = 3.85 \text{ \AA}$  et  $c = 17.46 \text{ \AA}$  [14-15] (Figure 11). La distance entre plans de Ni et Cl de structure hexagonale est de  $0.826 \text{ \AA}$ .

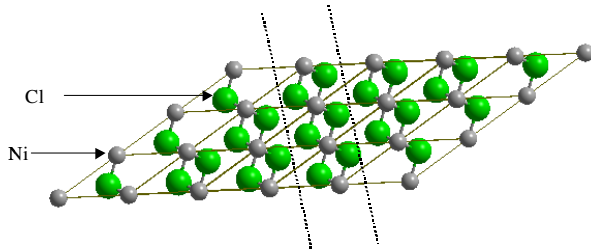


Figure 11 : Vue de profil de la structure cristalline de  $\text{NiCl}_2$

Au taux de 25% en  $\text{Cl}^-$ , la structure des trois couches supérieures (Ni-OH-Cl) résultant de la construction montre une différence notable avec la structure  $\text{Ni(OH)Cl}$  (Figure 12) qui concerne la distance séparant les plans OH et Cl. Ces deux plans sont plus rapprochés dans le système réorganisé que dans la structure cristalline de  $\text{Ni(OH)Cl}$  ( $1.205 \text{ \AA}$  contre  $2.354 \text{ \AA}$ ). Par contre les distances entre les plans de Ni et OH sont assez proches dans les deux structures. Cette différence résulte de l'absence de formation de la brique octaédrique élémentaire du composé  $\text{Ni(OH)Cl}$  dans la structure substituée réorganisé qui, par conséquent, n'est pas directement assimilable à une couche 2D du composé  $\text{Ni(OH)Cl}$ .

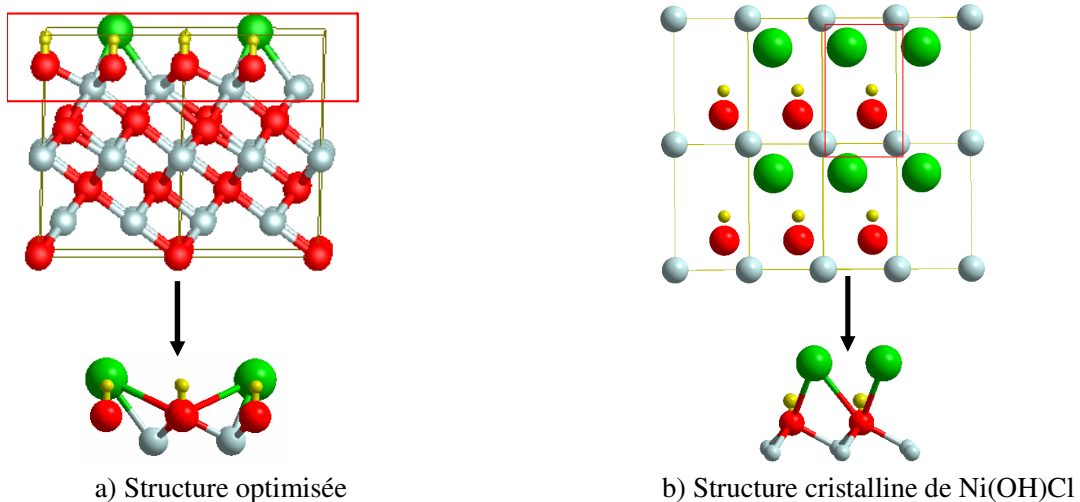


Figure 12: Comparaison des motifs pour la structure substituée et optimisée à 25% et la structure cristalline de  $\text{Ni(OH)Cl}$ .

Pour le taux de 50% en  $\text{Cl}^-$ , l'analyse montre aussi que la distance séparant les deux plans constitués de  $\text{OH}^-$  et de  $\text{Cl}^-$  est très petite par rapport ce qu'elle est dans la structure cristalline  $\text{Ni(OH)Cl}$  ( $0.902\text{\AA}$  contre  $2.354\text{\AA}$ ). Là encore, cette différence résulte de l'absence de la brique octaédrique élémentaire correspondant au composé  $\text{Ni(OH)Cl}$  (Figure 13).

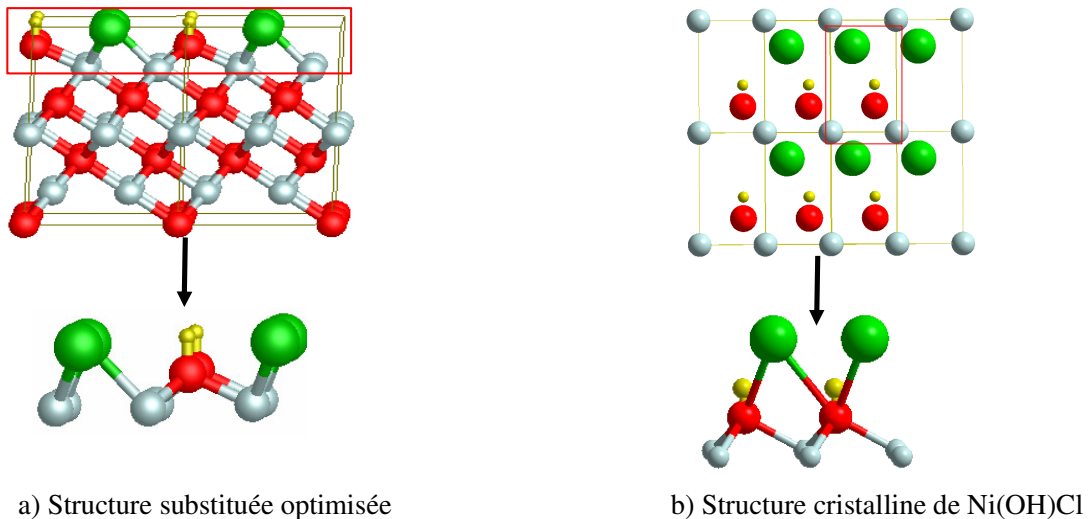
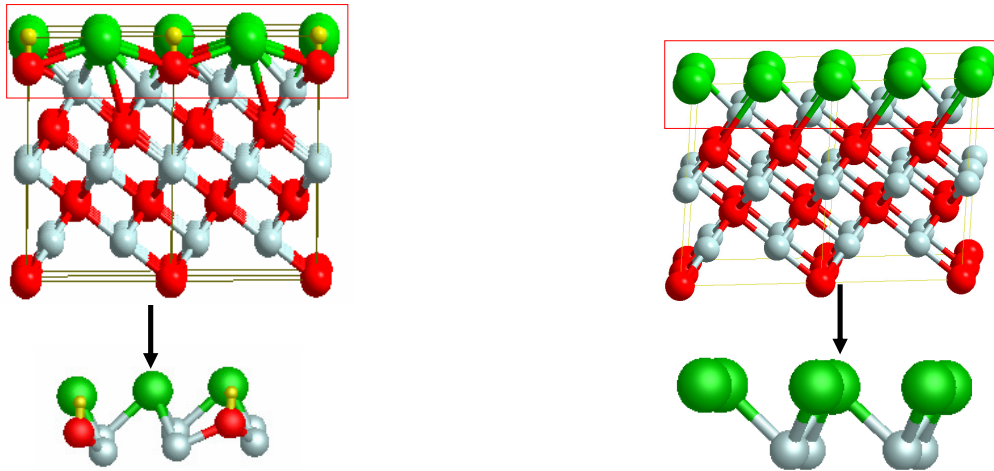


Figure 13 : Comparaison des motifs pour la structure substituée et optimisée à 50% et la structure cristalline de  $\text{Ni(OH)Cl}$ .

Au taux de 75% en  $\text{Cl}^-$ , les couches supérieures composant la séquence (Ni-OH-Cl) forment un motif structural qui se rapproche de celui de obtenu au taux de 100%, puisque la distance séparant les plans OH et Cl diminue (Figure 14-a). La structure superficielle tend alors vers celle des triples feuillets OH-Ni-Cl rencontrés dans le composé  $\text{Ni(OH)Cl}$  et se rapproche donc de celle d'un composé 2D de type hydroxychlorure.



a) Structure substituée à 75% optimisée

b) Structure substituée à 100% optimisée

Figure 14: Comparaison des motifs pour la structure substituée et optimisée à 75% et 100%.

La structure superficielle obtenue après optimisation au taux de 100% présente une organisation (un plan de chlore suivi d'un plan de nickel puis d'un plan d'oxygène) caractéristique des triples feuillets de plans anioniques et cationiques rencontrés dans le composé  $\text{Ni(OH)Cl}$  et aussi  $\text{NiCl}_2$  (Figure 14). Les distances entre plans de Ni et Cl sont peu différentes : 1.514 Å dans la structure substituée et de 1.076 Å dans  $\text{Ni(OH)Cl}$  et de 0.826 Å dans  $\text{NiCl}_2$ . Ainsi, la structure superficielle substituée à 100% en  $\text{Cl}^-$  est comparable à un composé 2D de type  $\text{Ni(OH)Cl}$  déshydrogéné ( $\text{Ni(O.)Cl}$ ).

#### **IV) Aspect énergétique de l'étape de substitution**

##### **1) Influence du taux de substitution**

Nous avons calculé l'énergie de substitution pour chaque taux de recouvrement. L'application de la formule (1) donnée auparavant nécessite l'évaluation de l'énergie de la surface totalement hydroxylée (c'est-à-dire 0% en  $\text{Cl}^-$ ). Cette valeur est obtenue en appliquant un calcul d'optimisation sur cette surface dans les mêmes conditions que les surfaces substituées. La variation de l'énergie de substitution en fonction de taux de recouvrement est donnée par la courbe présentée sur la figure 15.

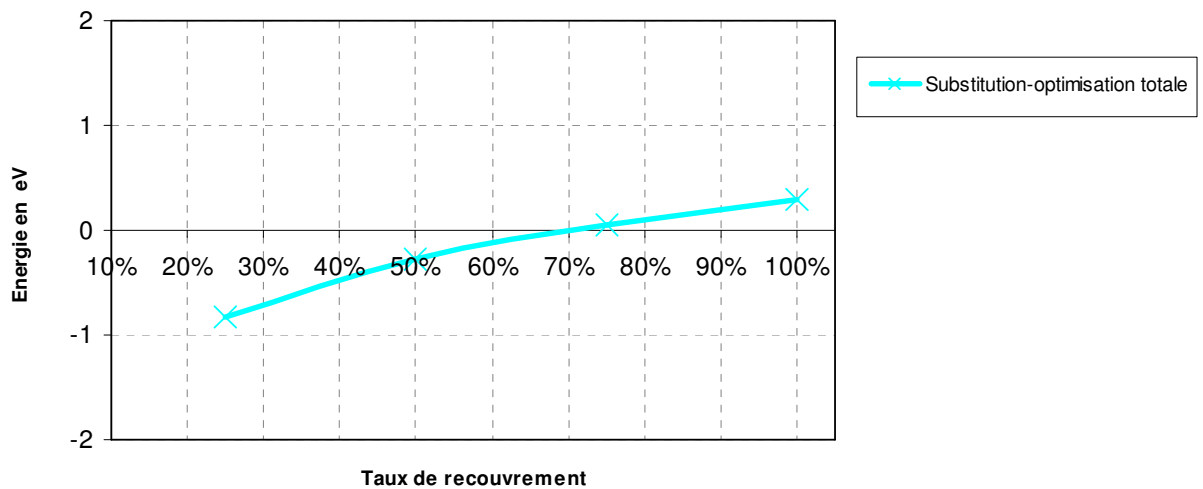


Figure 15 : Variation de l'énergie de substitution en fonction de taux de recouvrement en Cl<sup>-</sup>.

L'analyse de cette courbe montre que l'énergie de substitution par ion chlorure est exothermique pour un taux de 25% en Cl<sup>-</sup>. Elle augmente avec le taux de substitution pour devenir endothermique à partir de 70% en Cl<sup>-</sup>. Cette augmentation avec le taux de recouvrement traduit l'accroissement des répulsions électrostatiques avec l'augmentation du nombre de Cl<sup>-</sup> à la surface.

## 2) Influence du type d'optimisation sur la courbe d'énergie de substitution

Comme précisé au début de ce chapitre, nous avons effectué une optimisation totale des couches supérieures, alors que dans le travail précédent de N.Pineau, ces couches avaient été relaxées uniquement suivant la direction perpendiculaire à la surface. Pour évaluer le gain énergétique éventuel dû à la relaxation nous avons reporté, sur la figure 16, l'évolution de l'énergie de substitution en fonction de taux de recouvrement pour les deux méthodes de relaxation (totale et partielle).

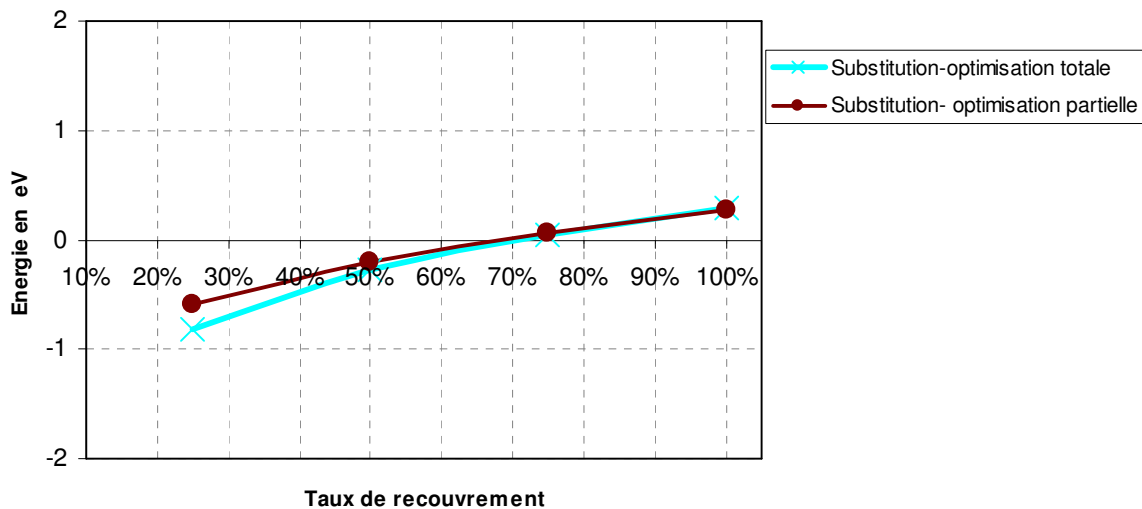


Figure 16 : Variation de l'énergie de substitution en fonction de taux de recouvrement en  $\text{Cl}^-$ , pour les deux types d'optimisation

Les deux courbes sont peu différentes. Elles montrent la même tendance d'accroissement de l'énergie de substitution quand le taux de recouvrement en  $\text{Cl}^-$  augmente. La relaxation totale ne conduit à un gain d'énergie que pour le taux de 25%. Ainsi, comme N. Pineau l'avait postulé, la relaxation des contraintes induites par la substitution se fait essentiellement par des mouvements selon la direction z.

### **C) Etude du mécanisme d'insertion**

#### **I) Simulation de l'étape d'insertion par échange entre $\text{Cl}^-$ de surface et O des couches internes**

La deuxième étape du mécanisme étudié est l'insertion d'un ion chlorure dans les couches superficielles de la couche de  $\text{NiO}(111)$  hydroxylée. Nous avons simulé ce processus afin d'évaluer si la pénétration d'un ion agressif dans la couche interne d'oxyde pourrait amorcer le phénomène de la corrosion par piqûres. En l'absence des données bibliographiques sur le mécanisme de cette étape d'insertion à l'échelle atomique, nous avons choisi de faire un simple échange entre un atome d'oxygène immédiatement sur la surface et un atome de chlore de surface. Dans le slab (2x2) retenu pour la simulation, les atomes d'oxygène susceptibles d'être échangés sont au nombre de quatre et tous contenus dans la première couche d'oxygène sous la surface. Suivant le taux de recouvrement, ces atomes d'oxygène peuvent être équivalents ou non.

### 1) Dénombrement des sites d'insertion à différents taux de recouvrement

En prenant comme critère la nature des atomes de la première couche qui surplombe le site d'insertion envisagé, on peut dénombrer plusieurs sites d'insertion non équivalents pour chaque taux de recouvrement.

Pour le taux de 25% en Cl<sup>-</sup>, il existe deux sites différents pour insérer le chlore dans le réseau de l'oxyde (Figure 17). Le premier site d'insertion est surplombé par deux groupements OH et un atome d'oxygène, alors que le deuxième site d'insertion est surplombé par trois groupements OH.

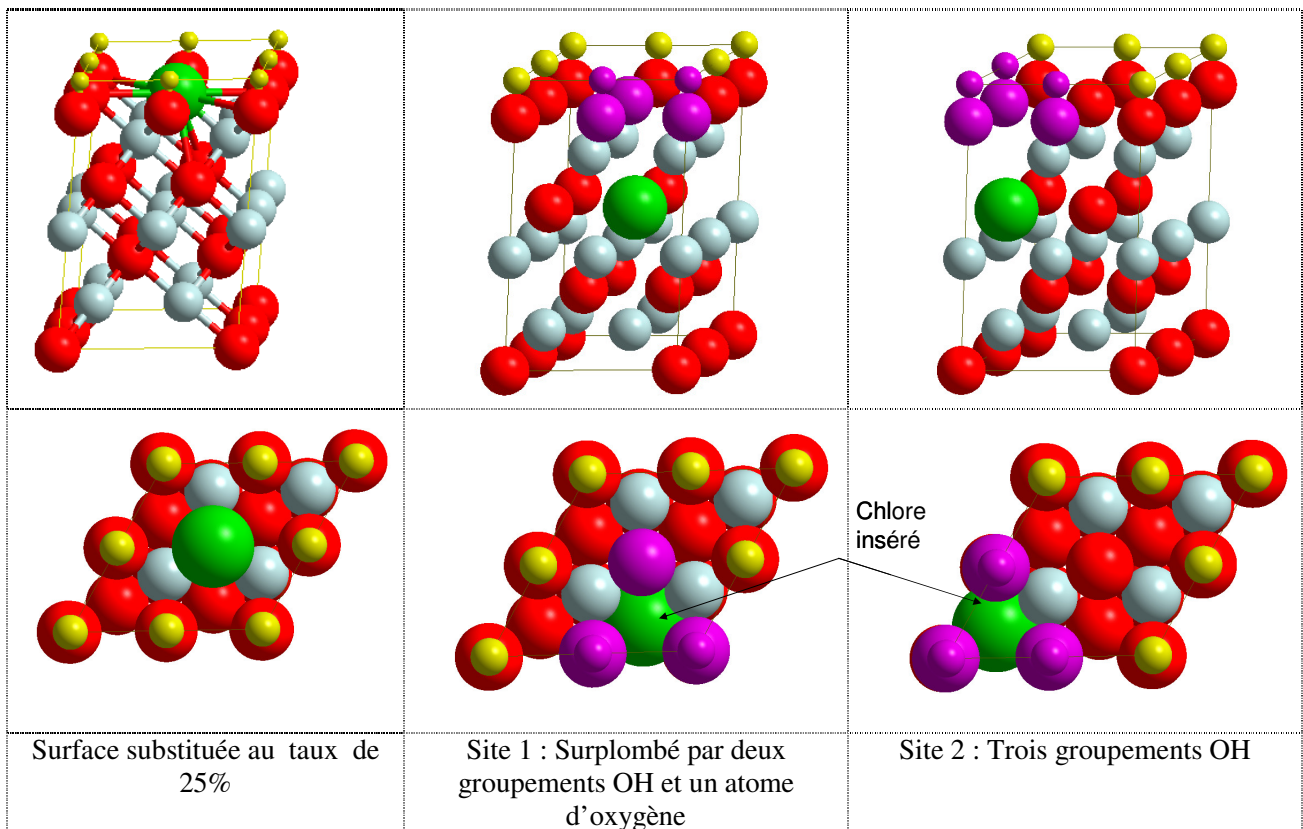


Figure 17 : Vue de profil et de dessus de la surface substituée au taux de 25% et des deux sites non équivalents d'insertion du chlorure.

Au taux de 50 % de Cl<sup>-</sup> en surface, trois sites d'insertion sont présentés (Figure 18). Le premier site d'insertion est surplombé par deux groupements OH et un atome d'oxygène. Le deuxième site d'insertion a également deux groupements OH mais avec un atome de chlore comme troisième voisin au-dessus. Le troisième site a trois voisins (au-dessus) différents: un atome de chlore, un atome d'oxygène et un groupement OH.

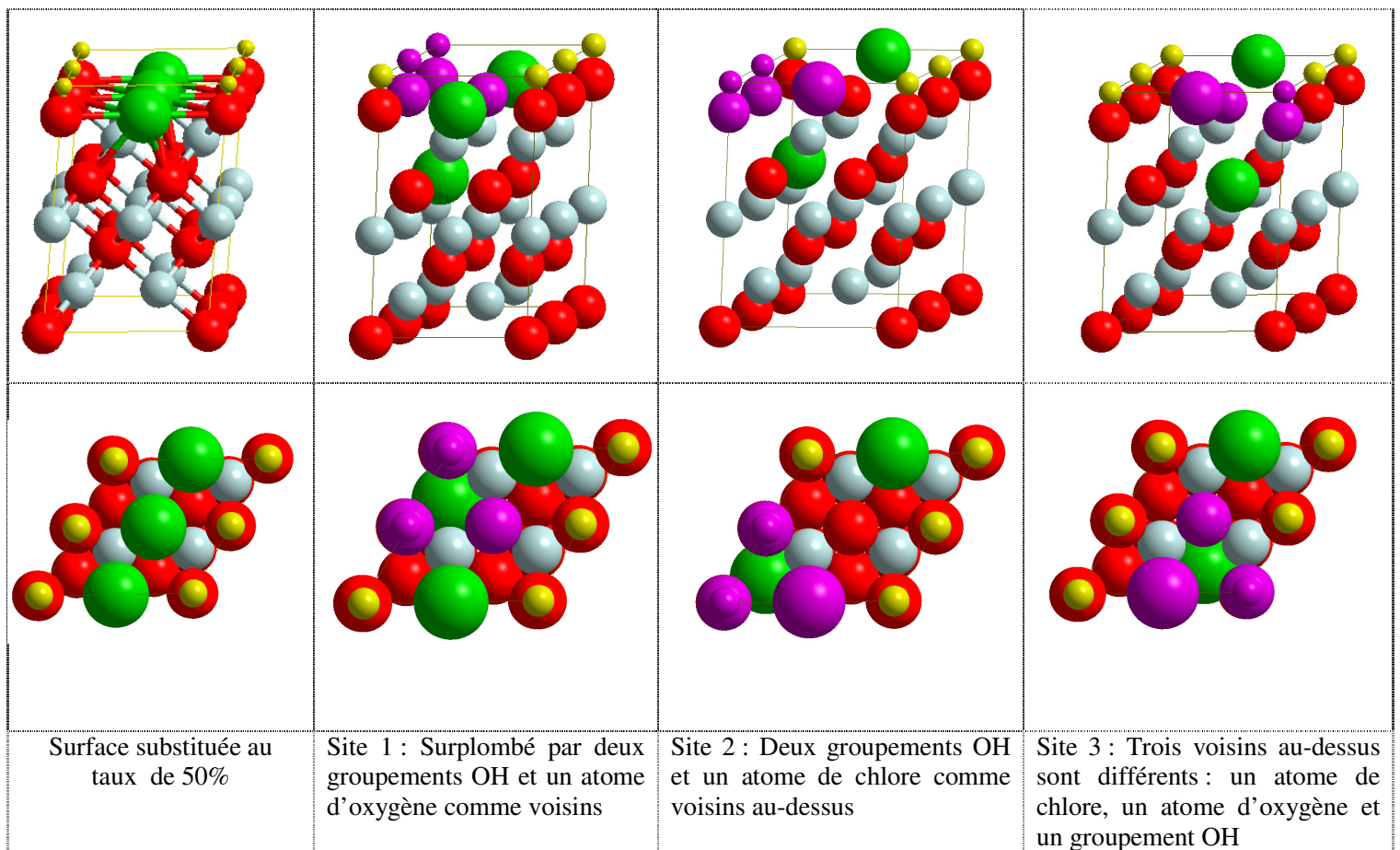


Figure 18: Vue de profil et de dessus de la surface substituée au taux de 50% et des trois sites d'insertion non équivalents du chlorure.

Le taux de 75% en  $\text{Cl}^-$  présente également trois sites d'insertion distincts (Figure 19). Le premier a trois voisins différents au dessus : un atome de chlore, un atome d'oxygène et un groupement OH. Le deuxième site a deux atomes de chlore et un atome d'oxygène comme voisins au-dessus. Le troisième site a deux atomes de chlore et un groupement OH comme voisins au-dessus.



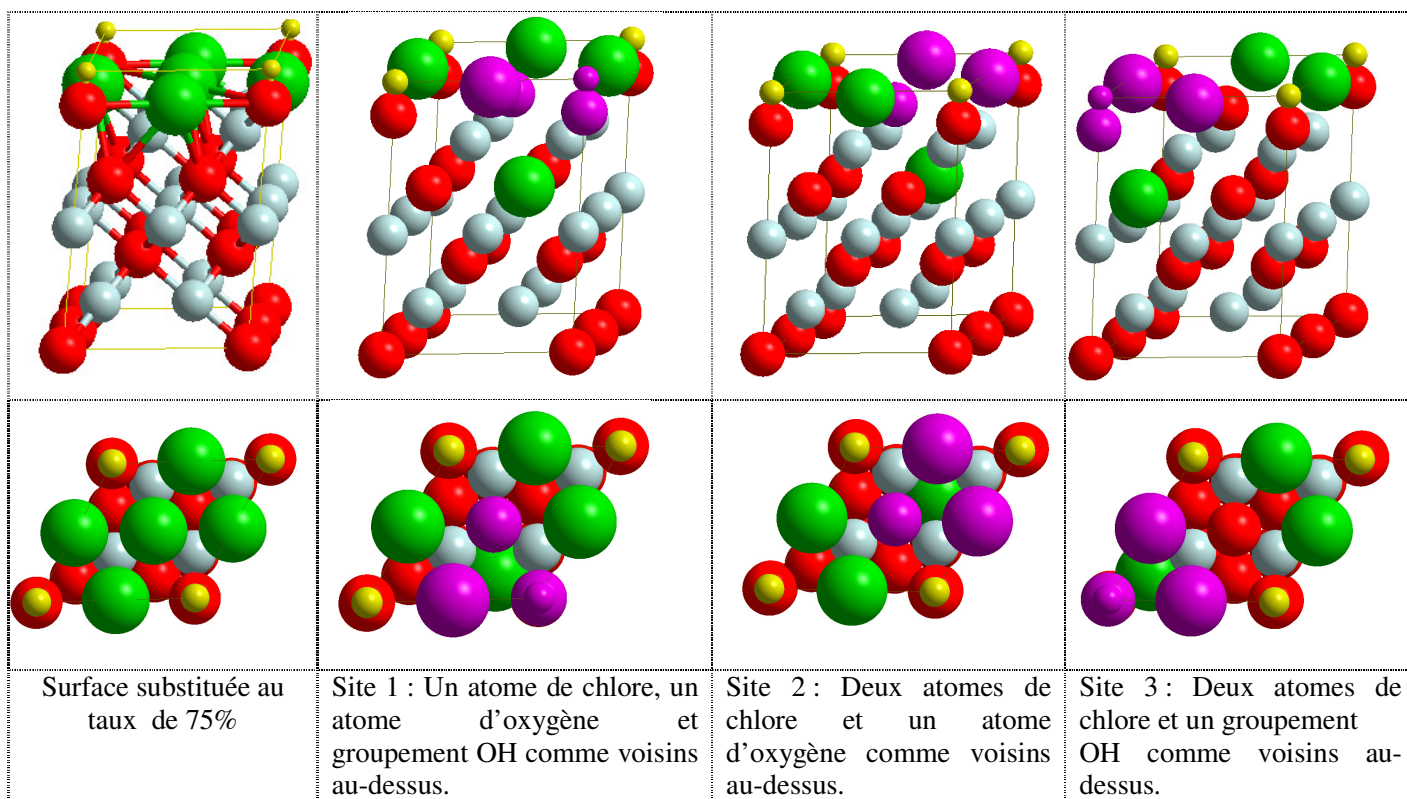


Figure 19: Vue de profil et de dessus de la surface substituée au taux de 75% et des trois sites d'insertion non équivalents du chlorure.

Le taux 100% en Cl<sup>-</sup> présente deux sites d'insertion non équivalents (Figure 20). Le premier site est surplombé par deux atomes de chlore et un atome d'oxygène. Le deuxième site non équivalent a trois atomes de chlores comme voisins au dessus.



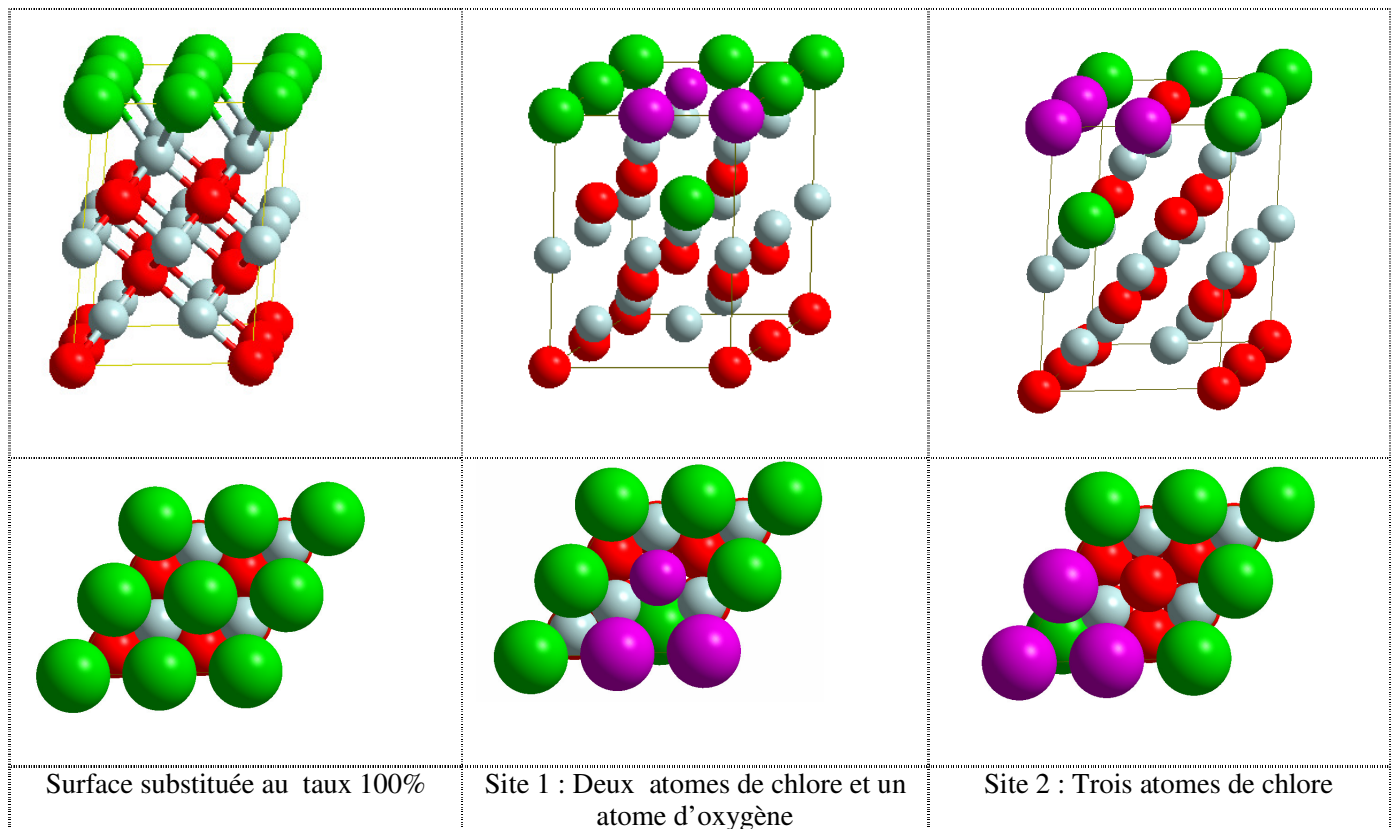


Figure 20: Vue de profil et de dessus de la surface substituée au taux de 100% et des deux sites d'insertion non équivalents du chlorure.

Le dénombrement conduit donc à envisager au total dix sites d'insertion distincts. Nous avons fait une étude complète de la totalité des sites envisageables pour chaque taux de recouvrement, mais seuls les résultats concernant le site préférentiel pour chaque taux de recouvrement seront ici présentés.

## 2) Méthodes d'optimisation utilisées

On peut s'attendre à d'importantes modifications structurales lors de l'optimisation des structures insérées qui devront à la fois minimiser les contraintes liées au remplacement d'un atome d'oxygène de volume par un atome de chlore ayant un rayon plus important (1.81 Å contre 1.38 Å) et les perturbations des couches superficielles dues à la substitution des groupements OH<sup>-</sup> par des Cl<sup>-</sup>. De ce fait, il peut exister plusieurs minima locaux dans lesquels la structure peut être bloquée en cours d'optimisation. Afin d'examiner cet aspect, nous avons testé deux types d'optimisation (Figure 21). La première méthode, appelée **optimisation progressive**, consiste à relaxer d'abord la couche d'oxygène où est inséré le Cl<sup>-</sup> (1) puis à étendre la relaxation

successivement à la couche de nickel (2) et à la couche d'hydroxyle (3). La seconde méthode, appelée **optimisation directe**, consiste simplement à optimiser dès le départ, la totalité des couches supérieures (O-Ni-OH/Cl) du système étudié. Dans les deux cas, les deux structures sont relaxées dans les trois directions (optimisation totale).

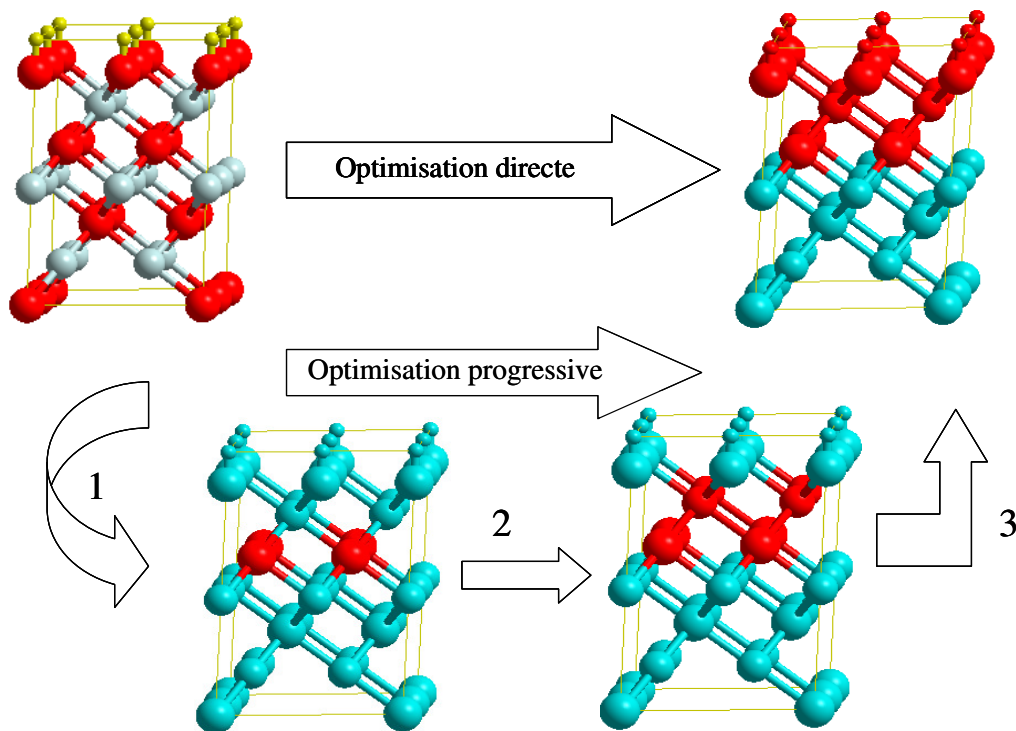


Figure 21: Les deux méthodes d'optimisation utilisées : optimisation directe et optimisation progressive.

### 3) Evaluation de l'influence du mode d'optimisation

La totalité des dix configurations non équivalentes ont été relaxées avec chacune des deux méthodes d'optimisation décrites précédemment. Nous avons reporté sur le tableau 1 les énergies obtenues pour chacune des deux méthodes d'optimisation.

Taux	Types de sites / nombre de voisins	Optimisation directe $E_{OD}$ en eV	Optimisation progressive $E_{OP}$ en eV	$E_{OD} - E_{OP}$ en eV
<b>25%</b>	Site 1 : (2 OH, O)	<b>-153.037</b>	-152.956	-0.081
	Site 2 : (3 OH)	<b>-152.738</b>	-152.664	-0.074
<b>50%</b>	Site 1 : (2 OH, 1O)	-146.003	<b>-147.266</b>	+1.263
	Site 2 : (2OH, 1Cl)	<b>-146.586</b>	-144.940	-1.646
	Site 3 : (1 Cl, 1 OH, 1O)	<b>-146.466</b>	-145.560	-0.906
<b>75%</b>	Site 1 : (1 Cl, 1OH, 1O)	<b>-138.834</b>	-138.833	-0.001
	Site 2 : (2 Cl, 1O)	-138.699	<b>-139.063</b>	+0.364
	Site 3 : (2 Cl, OH)	<b>-138.502</b>	-137.934	-0.568
<b>100%</b>	Site 1 : (2Cl, O)	-130.336	<b>-130.936</b>	+0.600
	Site 2 : (3 Cl)	Pas de convergence	-131.520	Pas de calcul

Tableau 1 : Valeurs énergétiques obtenues avec une optimisation directe et progressive pour les dix sites non équivalents d'insertion du chlorure.

Les résultats d'optimisation varient avec la méthode. L'examen des données montre que la méthode directe donne une énergie plus basse pour plus de 60 % des dix sites étudiés. Cependant, pour trois des sites, la différence d'énergie entre les méthodes est très faible (inférieure ou égale à -0.081 eV). La différence est en revanche très importante pour le taux de 50 %. Par ailleurs, si nous comparons les meilleurs résultats pour un taux donné, le site de plus basse énergie est donné trois fois sur quatre par l'optimisation progressive.

Il n'y a pas de conclusion évidente. Cependant, quelle que soit la méthode d'optimisation utilisée, les structures finales restent assez proches. Ceci est illustré par l'exemple du taux de 75%, pour lequel la figure 22 représente les structures d'arrivée pour chacune des méthodes d'optimisation.

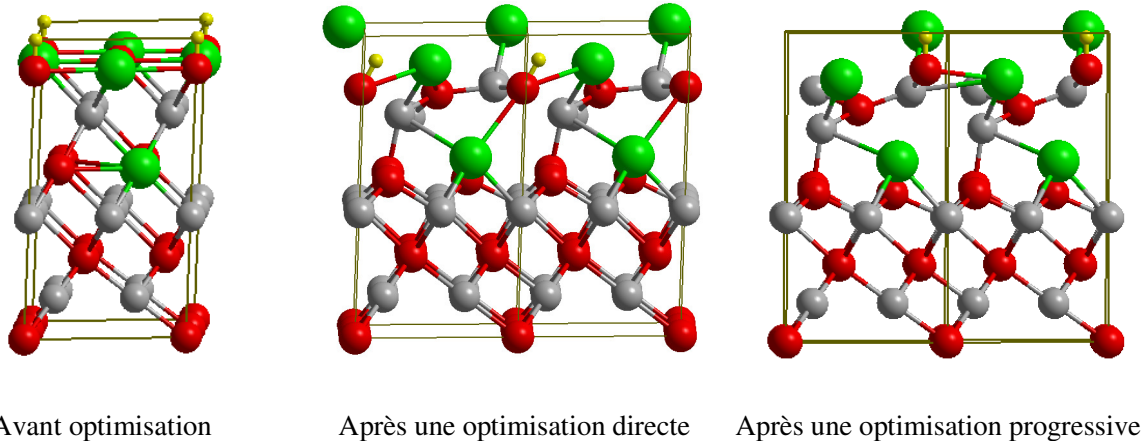


Figure 22: Comparaison entre les structures obtenues par optimisation directe ou progressive au taux de 75%.

Nous avons donc retenu l'optimisation directe dans la suite de ce travail, car elle permet un gain de temps considérable (temps de calcul, construction des modèles) tout en ayant des résultats satisfaisants en termes énergétiques.

## **II) Evolution de la structure de l'oxyde au cours de l'étape d'insertion**

A l'image des résultats sur la substitution, nous allons analyser les modifications structurales de l'oxyde induites par l'optimisation des structures insérées. Nous analyserons ensuite l'évolution de l'énergie d'insertion en fonction du taux de recouvrement [13].

Dans le cas des structures insérées, les évolutions structurales peuvent se produire à deux niveaux : soit au sein de la bicouche externe (Ni-OH/Cl) comme pour le cas de la substitution, soit dans la bicouche interne de NiO contenant le chlore inséré (Ni-O/Cl). Nous allons analyser les résultats obtenus pour chaque taux de recouvrement en examinant d'abord les évolutions de la bicouche interne Ni-O/Cl puis celles de la bicouche externe Ni-OH/Cl.

### 1) Taux 25% en Cl<sup>-</sup>

Après optimisation, les atomes de chlore de la bicouche interne Ni-O/Cl se déplacent vers la surface ( $0.47\text{\AA}$ ) pour former une couche de Cl distincte, alors que les atomes d'oxygène restants forment une couche qui se déplace vers le bulk ( $-0.63\text{\AA}$ ) (Figure 23). La bicouche externe Ni-OH/Cl ne contient plus de Cl après l'insertion. De ce fait, la couche anionique externe subit peu de réorganisation. On note simplement un resserrement de la distance entre la couche anionique et celle de nickel, résultant d'un abaissement de  $0.577\text{\AA}$  de la couche d'hydroxyde combinée à un relèvement de  $0.335\text{\AA}$  de la couche de nickel. La couche de Ni-OH/O forme avec la couche de Cl<sup>-</sup> provenant de la séparation de la couche interne Ni-O/Cl, une séquence Cl-Ni-OH assimilable à des germes du composé Ni(OH)Cl (Figure 23).

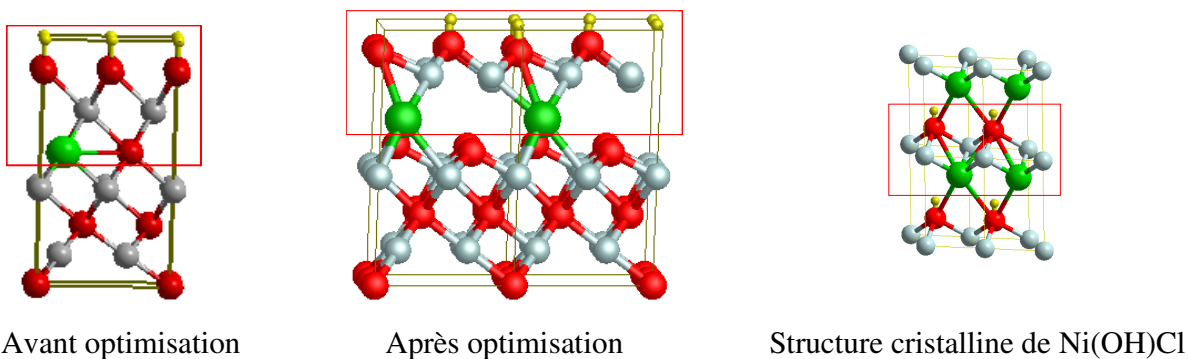


Figure 23: Evolution structurale de la surface insérée au taux de 25% en Cl<sup>-</sup> et comparaison avec la structure cristalline de Ni(OH)Cl.

### 2) Taux 50% en Cl<sup>-</sup>

Pour ce taux, il reste des chlorures dans la couche externe d'hydroxyde après échange d'un oxygène interne avec un chlore de surface. Par rapport au taux de 25%, on observe très peu de séparation dans le plan O/Cl de la bicouche interne Ni-O/Cl. La bicouche externe Ni-OH/Cl, a subi quant à elle un léger mouvement de séparation dans le plan OH/Cl, puisque les hydroxydes s'abaissent de  $0.02\text{\AA}$  alors que les chlorures montent de  $0.375\text{\AA}$ . La figure 24 illustre ce changement structural et montre que la séquence de plans O/Cl-Ni-OH/Cl reste proche de la séquence de plans OH-Ni-Cl rencontrée dans le composé Ni(OH)Cl avec toutefois la mixité des espèces dans les plans anioniques.

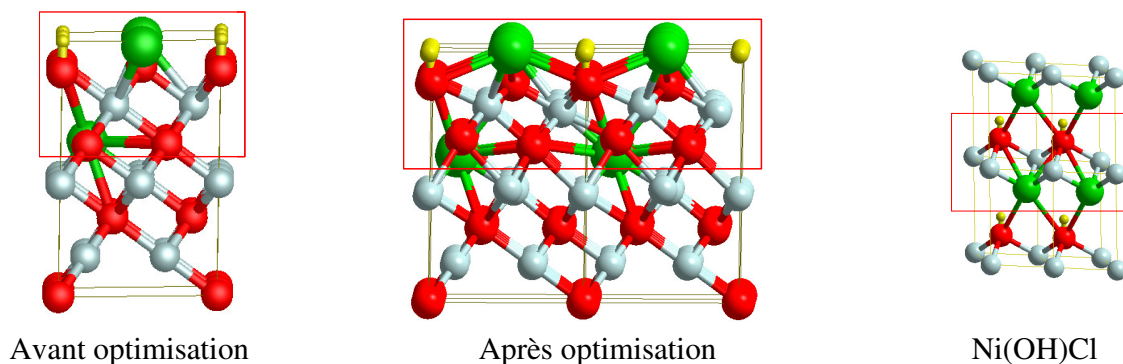


Figure 24: Evolution structurale de la surface insérée au taux de 50 % en  $\text{Cl}^-$  et comparaison avec la structure cristalline de  $\text{Ni(OH)Cl}$ .

### 3) Taux 75 % en $\text{Cl}^-$

La simulation de l'insertion au taux de 75% en  $\text{Cl}^-$  montre après optimisation l'évolution structurale représentée sur la figure 25. Comme pour le taux de 50 %, il y a très peu de séparation du plan O/Cl en deux couches distinctes de la couche interne Ni-O/Cl. Le plan OH/O/Cl de la couche externe Ni-OH/O/Cl subit le même type de réorganisation que pour les taux moindres qui conduit à une alternance de couches Ni-OH-Cl. Cette réorganisation est le résultat d'un abaissement de la couche du chlore (0.143Å) et d'une remontée de celle d'hydroxyde (0.101Å). Cependant la couche de chlore reste plus proche de celle d'hydroxyde que dans le cas de l'insertion à 50%. La séquence de plans O/Cl-Ni-OH/Cl/O résultante reste caractéristique de la séquence anion-cation-anion rencontrée dans les composés  $\text{Ni(OH)Cl}$  et  $\text{NiCl}_2$ . La proximité des espèces impose toutefois une certaine rugosité dans les couches anioniques, peu marquée à ce taux.

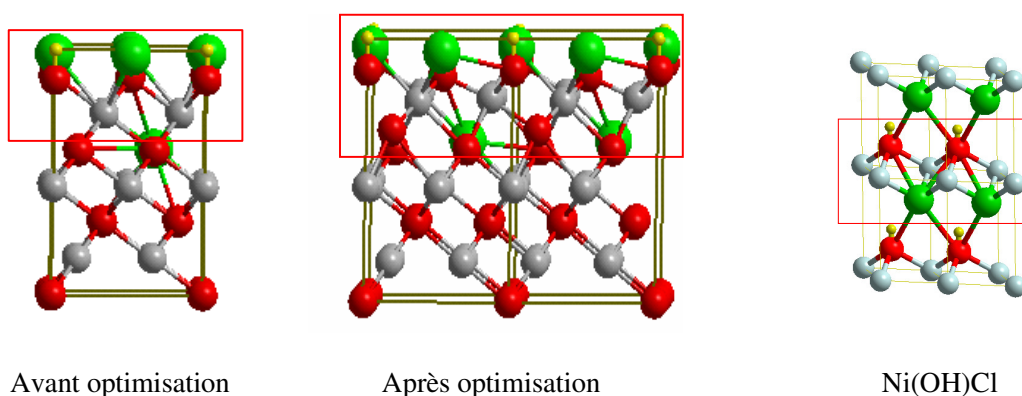


Figure 25: Evolution structurale de la surface insérée au taux de 75 % en  $\text{Cl}^-$  et comparaison avec la structure cristalline de  $\text{Ni(OH)Cl}$ .

#### 4) Taux 100% en Cl

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe sur la substitution, la structure substituée à 100% contient dès le départ des séquences O-Ni-Cl correspondant aux séquences alternées de plans anions-cations-anions que l'on retrouve dans les composés lamellaires Ni(OH)Cl et NiCl<sub>2</sub>. L'étape d'insertion vient fortement perturber cette structure.

La figure 26 montre que la structure se réorganise fortement en réponse à cette perturbation. Le plan anionique O/Cl se sépare en deux couches : une de chlorure et une d'oxygène, comme dans le cas de l'insertion à 25%. Le plan externe O/Cl est fragmenté en plusieurs couches perturbant fortement les séquences de plans rencontrés dans les composés stables du nickel. On notera également que le plan de cations Ni devient lui aussi fragmenté.

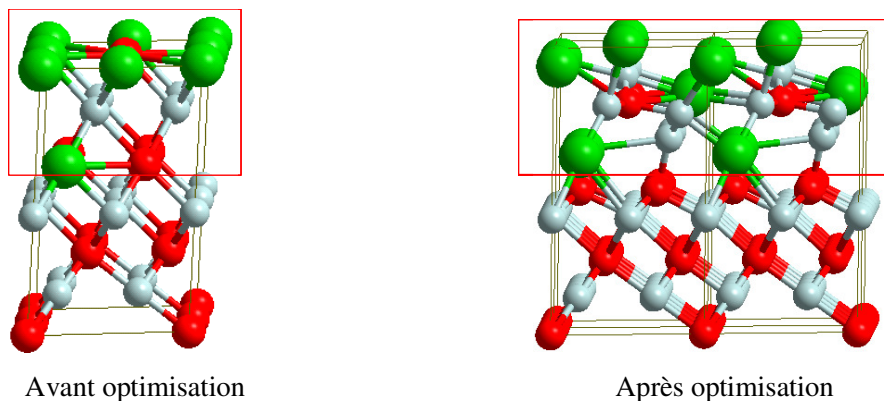


Figure 26 : Evolution structurale de la surface insérée au taux de 100% en Cl

### III) Aspect énergétique de l'étape d'insertion

#### 1) Influence du taux de recouvrement

Pour chaque taux de recouvrement, l'énergie d'insertion a été évaluée en appliquant l'équation (2) donnée précédemment.

L'évolution de l'énergie d'insertion en fonction de taux de recouvrement est présentée sur la courbe de la figure 27. Elle y est comparée à celle de l'énergie de substitution et à celle de l'énergie globale définie par l'équation :  $\Delta E_{globale} = (\Delta E_{subt} + \Delta E_{insert})$

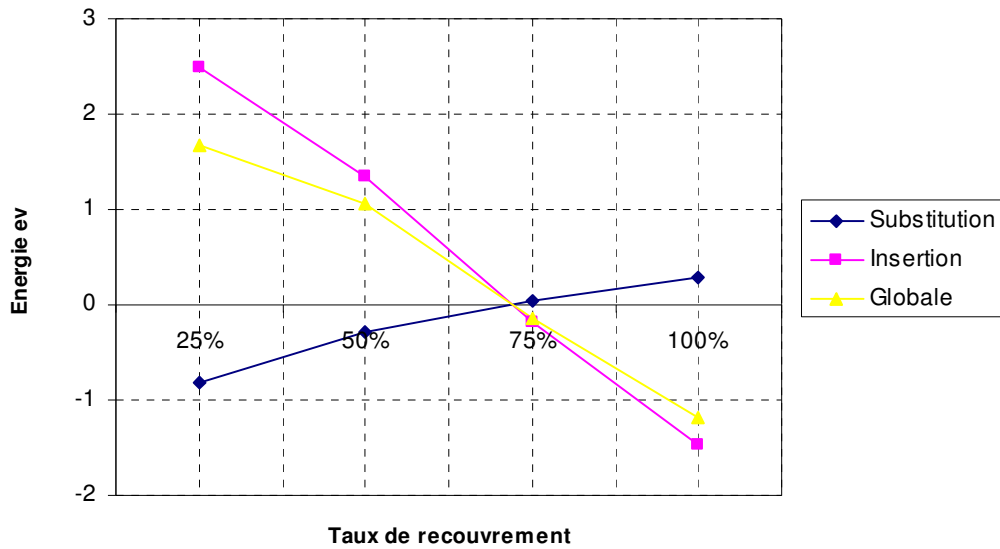


Figure 27 : Variation de l'énergie d'insertion en fonction du taux de recouvrement

La courbe montre que l'énergie d'insertion d'ions chlorure dans les couches internes décroît quand la concentration en  $\text{Cl}^-$  augmente, l'échange d'un  $\text{Cl}^-$  par un oxygène contribue à réduire les répulsions électrostatiques dans le plan de surface. Ce gain est d'autant plus important que la concentration en  $\text{Cl}^-$  dans le plan de surface est élevée ; cela diminue l'énergie d'insertion pour un taux de recouvrement en  $\text{Cl}^-$  élevé. Les structures optimisées présentées ci-dessus conduisent à un gain énergétique global à partir d'un taux de recouvrement de 70% en  $\text{Cl}^-$ , indiquant un processus d'insertion exothermique à taux de recouvrement élevé. La courbe jaune, représente le bilan énergétique global. Elle permet d'estimer le bilan énergétique et de faire apparaître la zone où l'insertion est favorable.

## 2) Influence du type d'optimisation sur la courbe d'énergie d'insertion

Pour les structures substituées, nous avons vu précédemment que la relaxation totale de la structure ne conduit pas nécessairement à des différences marquées par rapport à une relaxation partielle. Afin d'évaluer si, dans le cas de l'insertion, il y a un gain énergétique ou non, nous avons réalisé une courbe comparant les énergies d'insertion calculées pour ces deux types d'optimisation (partielle et totale) (Figure 28).



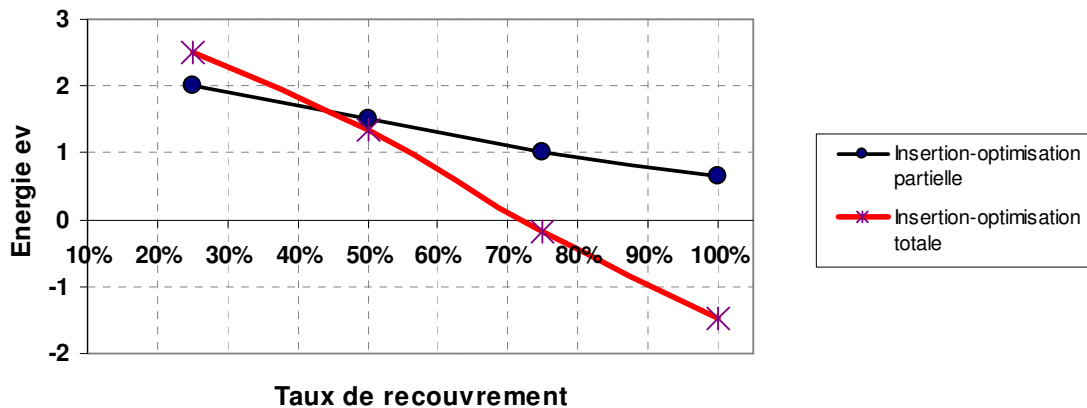


Figure 28: Variation de l'énergie d'insertion en fonction du taux de recouvrement pour les deux cas de relaxation : optimisation partielle et totale.

Nous remarquons que les deux courbes ont des pentes très différentes. Avec une optimisation totale, l'énergie d'insertion diminue fortement avec la concentration superficielle jusqu'à devenir exothermique pour les taux de recouvrement supérieurs à 70%. Avec une optimisation partielle, cette décroissance est moins forte et l'énergie d'insertion demeure endothermique quel que soit le taux de recouvrement. Cela indique qu'il y a une forte relaxation dans les directions x et y lors de l'insertion contrairement à la substitution. Effectivement, le chlore inséré dans la couche d'oxyde a besoin d'une relaxation dans toutes les directions de l'espace pour trouver une position minimisant les contraintes générées par sa présence dans le volume de l'oxyde.

#### **D) Conclusion**

Nous avons évalué deux étapes proposées dans les mécanismes d'amorçage de la corrosion localisée par piqûre sur une surface de NiO orientée (111). Dans cette première partie, nous avons considéré une surface NiO(111) hydroxylée et sans marche. Cette structure hydroxylée est stable et elle ne se réorganise qu'avec la présence des ions chlorures. L'effet du chlore est pris en compte en substituant des ions hydroxydes par des ions Cl<sup>-</sup> à différents taux de recouvrement (25 %, 50 %, 75 % et 100 %) puis en insérant un ion chlorure dans la couche d'oxyde.

Les résultats montrent que la substitution est favorable à faible taux de recouvrement et devient énergiquement défavorable pour des fortes concentrations des ions chlorures en surface (à partir de 70%). Les structures optimisées font apparaître en surface une séquence de plans O-Ni-OH/Cl typiques des séquences de plans existants dans les composés lamellaires du nickel Ni(OH)Cl et NiCl<sub>2</sub>. Toutefois la mixité des espèces OH/Cl dans le plan de surface impose des répulsions électrostatiques à l'origine de la réorganisation de ce plan en deux sous-couches séparant les ions hydroxydes des ions chlorures. Néanmoins, les liaisons entre anions OH/Cl et les cations superficiels subsistent et contraignent la réorganisation superficielle, ne permettant pas d'accommoder les répulsions électrostatiques qui augmentent alors avec le taux de recouvrement en chlorure et qui sont à l'origine de la variation de l'énergie de substitution observée. Au taux de recouvrement de 100%, la mixité des espèces dans le plan anionique de surface disparaît. La structure ainsi obtenue ne permet plus la réorganisation superficielle ; il en résulte une structure ayant une énergie de substitution maximale. Ces résultats suggèrent que l'étape de la substitution pourraient se produire essentiellement à faible taux de recouvrement en chlorure (inférieur à 70%) et conduirait localement à la formation de germes similaires aux motifs structuraux de Ni(OH)Cl. Le cas d'une substitution à 100% conduisant à une monocouche chlorurée complète et peu réorganisée localement semble défavorable.

A l'inverse de la substitution, l'insertion est défavorable à faible taux de recouvrement et ne devient favorable qu'à partir d'un taux de recouvrement de 70% en Cl<sup>-</sup>. Cela signifie qu'à fort taux de recouvrement en Cl<sup>-</sup>, l'échange entre atome de chlore et atome d'oxygène de la première couche anionique en volume permet une relaxation plus importante que la simple relaxation des atomes du chlore à la surface. Cette relaxation suppose de perturber la structure substituée ordonnée de départ pour conduire à la structure insérée peu organisée mise en évidence après optimisation et caractérisée par l'absence de la séquence alternant plans anioniques et plans cationiques. Les conclusions à tirer de ces résultats en termes de mécanisme de rupture de la couche passive seront abordées dans le chapitre 6.

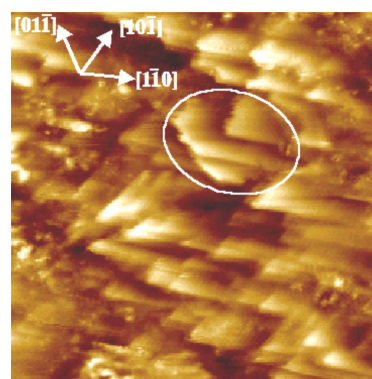
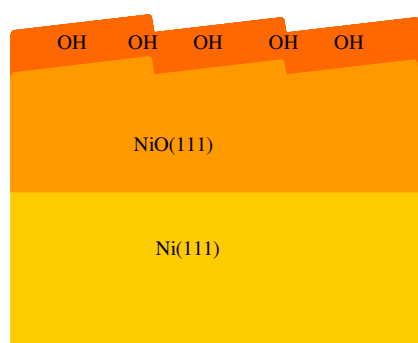
## ***E) Bibliographies***

- [1] Pineau N, Minot C, Maurice V, Marcus P, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 6(11) B47-B51 (2003)
- [2] Shi AC, Wortis M, *Phys.Rev. B* 37, 7793 (1988)
- [3] Wolf D, *Phys. Rev. Lett* .68, 3315 (1992)
- [4] Barbier A, Renaud G, *Surf.Sci.* 392 L15-L20 (1997)
- [5] Ventrice Jr CA, Bertrams Th, Hannemann H, Brodde A, Neddermeyer H, *Phys.Rev.* B49 5773 (1994)
- [6] Zuili D, Maurice V, Marcus P, *J.Electrochem. Soc.*147, 1393-1400 (2000)
- [7] Maurice V, Nakamura T, Klein L, Marcus P, in: *European Federation of Corrosion Publications Number 45 (Local Probe Techniques for Corrosion Research)* Eds. Oltra R, Maurice V, Akid R, Marcus P, 71-82 (2007)
- [8] Kitakatsu N, Maurice V, Hinnen C, Marcus P, *Surf. Sci.* 407, 36 (1998)
- [9] Schönnenbeck N, Cappus D, Klinkmann J, Freund H.J, Petterson L.G.M, Bagus P.S. *Surf. Sci.* 347, 337(1996)
- [10] Kresse G, Hafner J, *Phys. Rev.B.* 47, 558(1993)
- [11] Kresse G, Furthmuller J, *Comput.Mater.Sc.*, 6, 15(1996)
- [12] Kresse G, Furthmuller J, *Institut fur Materialphysik, Universitat Wien, Austria. (VASP the guide).*
- [13] DiawaraB, Bouzoubaa A, Pineau N, Minot C, Maurice V, Marcus P, Eds. Marcus P, Maurice V, *Proceedings of the 9<sup>th</sup> International Symposium, Paris, France, Elsevier B.V.*, 659-665 (2006)
- [14] Ralph WG, Wyccof, *Crystal Structures*, New York. London. Sydney 250-254 (1956)
- [15] Antoci S, Mihich L, *Phys. Rev. B.* 18, 5768 (1978)

## Chapitre IV : Rôle des marches monoatomiques dans l'interaction de la surface NiO hydroxylée avec des ions chlorures

### Introduction

Ainsi que nous l'avons dit au chapitre 1, plusieurs travaux expérimentaux ont étudié la structure de la couche passive formée sur le nickel, aussi bien en milieu acide qu'en milieu basique [1-25]. Les résultats obtenus pour les deux types de milieu montrent que le film passif est de type "bicouche", composé d'une couche interne d'oxyde (NiO) et d'une couche externe d'oxyde de nickel hydroxylé ou d'hydroxyde de nickel (Ni(OH)<sub>2</sub>). Pour cette étude, nous avons retenu le premier modèle, comportant une couche externe de NiO hydroxylée en surface (Figure 1-a).



a) Modèle bicouche du film passif formé sur Ni(111) retenu lors de notre étude

b) Image ECSTM de la topographie de la couche passive caractérisée par des marches et terrasses [26]

Figure 1 : Couche passive de NiO(111) caractérisée par des marches et terrasses.

La surface de la couche passive de NiO est caractérisée par des facettes constituées de terrasses très étroites dont la largeur est d'environ 20nm et de marches monoatomiques dont la hauteur mesurée est comprise entre 0,12 et 0,36 nm [15,18-21] (Figure 1-b).

La question se pose de savoir si les marches présentes sur la couche passive jouent un rôle comme site préférentiel d'interaction avec les ions chlorures. La faible coordinence des atomes présents au niveau des marches et des contremarches ainsi que les contraintes mécaniques (difficulté d'insertion d'un atome en bas de marche) qui y sont exercées peuvent conférer à ces défauts une réactivité particulière.

Le but de ce chapitre est donc d'étudier l'influence de la présence des marches monoatomiques sur les phénomènes observés précédemment lors de l'étude de la surface sans marche (réorganisation de la couche passive, aspects énergétiques de la substitution et de l'insertion).

Dans un premier temps nous présenterons le modèle de surface mis au point pour l'étude d'une surface présentant une marche. Ensuite, nous examinerons en détail les résultats obtenus pour l'étude de l'interaction de la surface avec marches avec des ions chlorures en suivant la même démarche que l'étude précédente sur la surface sans marche : substitution des ions hydroxyles par des ions chlorures pour différents taux de recouvrement puis insertion d'un ion agressif dans la couche interne de l'oxyde. Les résultats obtenus pour les différents types de sites (haut de marche, bas de marche et terrasse) seront analysés afin de déterminer le rôle des défauts dans la corrosion localisée.

## **A) Présentation du modèle utilisé et paramétrisation**

A notre connaissance, il n'existe aucune étude théorique sur des surfaces de NiO comportant des marches. Les études faites concernent des surfaces avec des défauts ponctuels, comme des lacunes d'oxygène [27-30]. L'essentiel des études théoriques sur des surfaces avec marches concerne l'adsorption ou la dissociation de molécules sur MgO ou Cu (par exemple l'adsorption de  $\text{NH}_3$  sur MgO orienté (100) ou l'adsorption et la dissociation de  $\text{O}_2$  sur Cu orienté (111) [31-32].

Compte tenu du manque de données bibliographiques concernant la modélisation de la surface NiO avec marches, nous avons commencé par établir un modèle de cette surface.

### **I) Mise au point d'un modèle de la surface NiO avec marches**

#### **1) Critères de construction**

L'objectif de cette partie du travail est de simuler une surface NiO avec marches ayant des terrasses de même orientation (111) que la surface sans marche NiO(111). Le modèle doit également présenter des terrasses de la même largeur que celle de la surface sans marche, ainsi qu'une épaisseur de *slab* identique, afin de permettre une comparaison entre les résultats obtenus sur les deux types de surfaces. Quant aux marches, elles seront monoatomiques conformément aux observations expérimentales.

## 2) Étapes de construction

En partant du *bulk* de NiO, différents coupes permettent d'avoir des terrasses orientées (111) séparées par des marches de hauteur monoatomique (Figure 2-a). Parmi celles-ci, une seule possibilité (largeur 3, figure 2-a) conduit à des terrasses de même largeur que celle du modèle de la surface sans marche. En se basant sur cette coupe, nous pouvons construire différentes mailles (Figure 2-b et 2-c) qui diffèrent par le nombre de couches d'oxydes contenues dans la maille (trois couches pour 2-b et deux couches pour 2-c). Nous retenons le cas 2-b qui permet d'avoir une cellule ayant le même nombre de couches d'oxyde (trois) que le modèle de la surface NiO(111) sans marche.

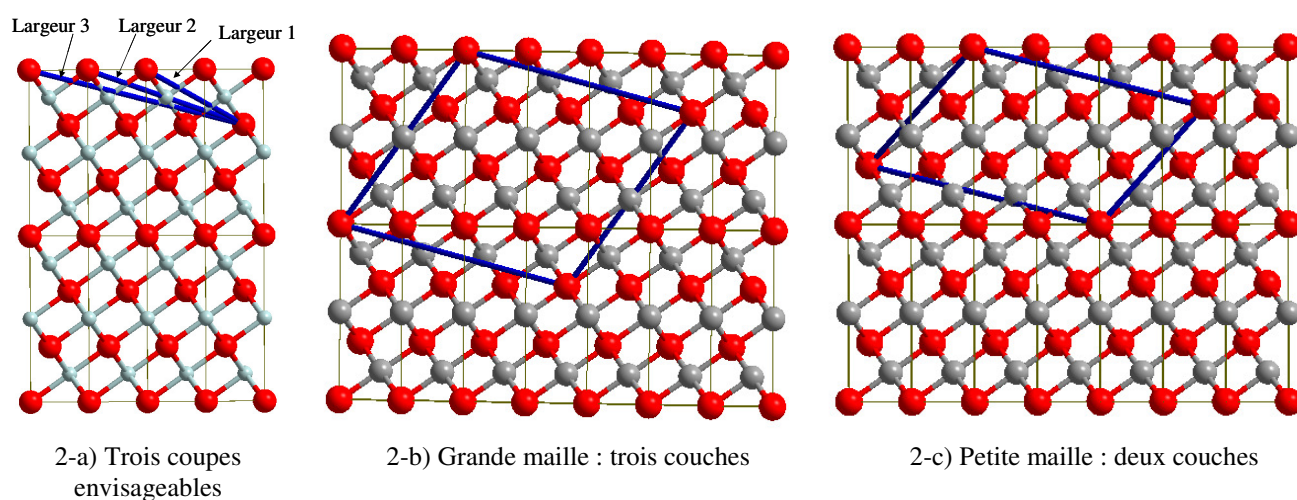


Figure 2 : Différentes coupes et mailles pour la construction du modèle de la surface NiO(111) avec marches.

Le modèle ainsi obtenu correspond à une coupe suivant le plan cristallographique (533) (Figure 3) qui conduit effectivement à des terrasses orientées (111), séparées par des marches monoatomiques orientées (010).

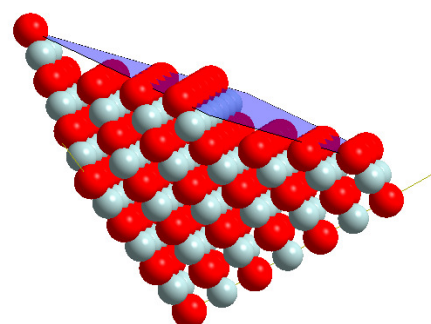


Figure 3 : Surface (533) pour la structure NiO

La maille correspondant à cette orientation, et ayant une largeur et une profondeur ainsi qu'un nombre de couches similaires à celui de la surface sans marche, est une cellule triclinique ayant pour paramètres  $a = 12.1050\text{Å}$ ,  $b = 5.8940\text{ Å}$ ,  $c = 21.4152\text{ Å}$ , et  $\alpha = 112.775$ ,  $\beta = 38.4904$ ,  $\gamma = 127.318$  (Figure 4) (valeurs associées aux paramètres du cristal massif optimisé).

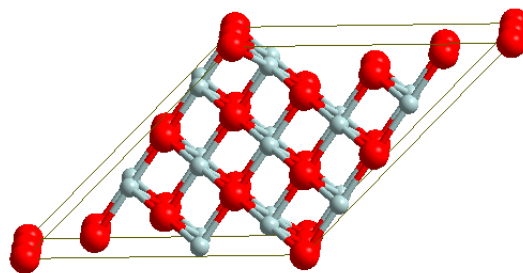
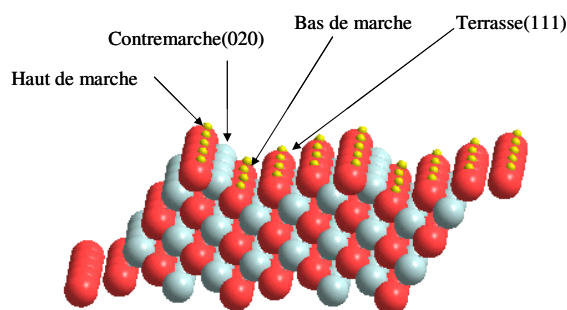


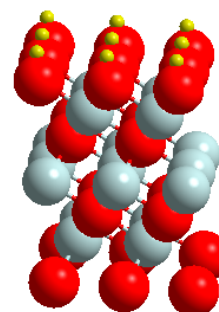
Figure 4 : Maille unitaire de la surface NiO avec marches

### 3) Présentation du modèle de la surface hydroxylée NiO avec marches

Partant de la maille triclinique précédente, nous avons construit un modèle de surface hydroxylée en transformant les O de surface en OH. Ceci correspond à une maille constituée de 20 NiO et 4 H<sub>2</sub>O. Ce modèle de la surface hydroxylée avec marches est représenté sur la figure 5-a. Compte tenu de sa topologie, la surface présente des marches, des contremarches et des terrasses. Le modèle de la surface sans marche représenté sur la figure 5-b permet de percevoir les différences et les similitudes entre les deux types de surfaces. En particulier, la structure de la terrasse reproduit bien celle de la surface sans marche, ce qui permettra par la suite de simuler sur la surface avec marches des configurations de substitution ou d'insertion proches de celles étudiées sur la surface sans marche, afin de comparer les résultats obtenus. Dans les deux cas (surface sans marche et avec marches) la surface est hydroxylée conformément aux résultats expérimentaux.



a) : Surface avec marches NiO(533)



b) : Surface sans marche NiO(111)

Figure 5 : Deux modèles de surfaces hydroxylée de NiO : avec et sans marche.

## **II) Etapes de la simulation des mécanismes d'interaction avec des ions chlorures**

Le modèle de surface étant défini, il reste à préciser les détails des séquences envisagées pour simuler les étapes de substitution et d'insertion des ions chlorures. Partant de la surface hydroxylée (Figure 6), les étapes de substitution et d'insertion sont simulées, comme pour la surface sans marche, en substituant progressivement des ions hydroxyles de surface par des ions chlorures puis en échangeant un ion de chlorure de surface avec un oxygène de la couche d'oxyde. Une attention particulière sera accordée aux différences entre les sites de haut et de bas de marche.

Les étapes de la simulation des mécanismes sur une surface avec marches sont présentées sur la figure 6.

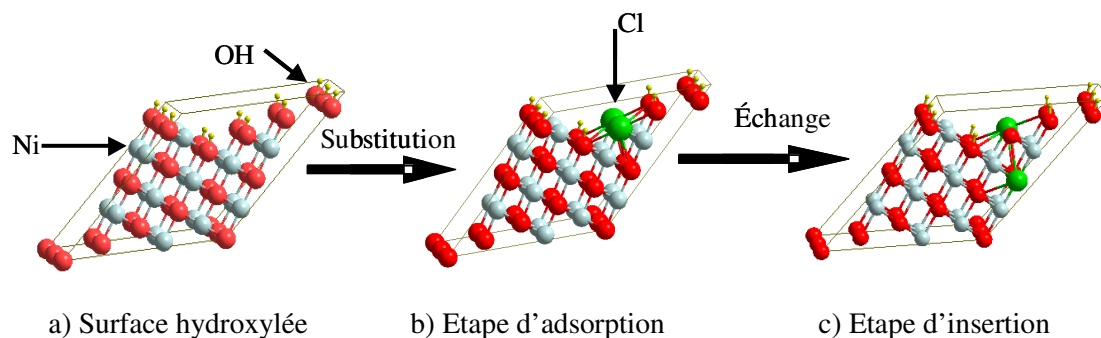


Figure 6 : Etapes de la simulation du mécanisme d'interaction avec les ions chlorures de la surface NiO avec marches.

## **III) Méthodologie des calculs VASP**

### **1) Pseudo-potentiel et nombre des $k$ -points**

La cellule retenue pour la surface à marches impose un gros calcul. Afin de pouvoir comparer les résultats obtenus, nous avons utilisé des pseudo potentiels mous (H<sub>s</sub> pour l'hydrogène et O<sub>s</sub> pour l'oxygène) avec un *cut-off* de 270 eV pour les deux types de surfaces. Par rapport à la maille unitaire (111), la maille retenue est multipliée quatre fois dans la direction x et deux fois dans la direction y. Nous avons retenu une grille de  $k$ -points 2x4x1 qui correspond à l'adaptation à cette taille de cellule de la grille 8x8x1 utilisée pour la surface NiO(111) sans marche.



## 2) Mode d'optimisation

Comme pour les calculs sur la surface sans marche, les deux couches superficielles (NiO+NiOH) seront relaxées totalement dans les trois directions de l'espace. Compte tenu de la présence de marches sur la surface, il existe deux manières de concevoir les couches à optimiser. Soit nous considérons qu'une couche est un ensemble d'atomes appartenant à un plan parallèle au plan hkl de la surface, ce qui conduit à la situation de la figure 7-a avec les atomes relaxés en rouge (optimisation sans escalier). Soit, nous considérons que les couches correspondent aux plans atomiques denses, parallèles à la terrasse tel que représenté sur la figure 7-b (optimisation avec escalier). La différence entre les deux cas est l'inclusion ou non des deux atomes entourés dans la figure 7 dans les couches à relaxer.

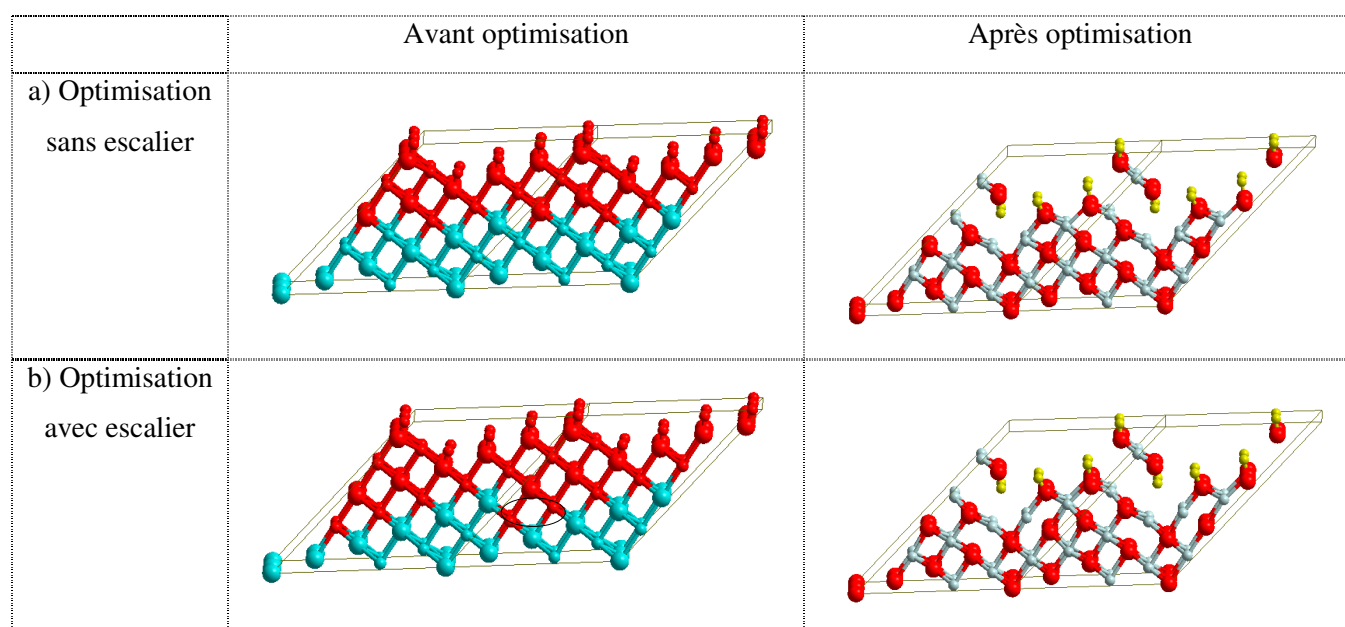


Figure 7 : Deux méthodes d'optimisation envisageables.

Des tests préliminaires ont montré que les deux méthodes conduisent à des évolutions structurales semblables (Figure 7). Cependant les configurations obtenues avec la méthode d'optimisation avec escalier sont plus stables énergiquement ( $\Delta E = 0.709$  eV). C'est donc, cette dernière qui a été retenue lors des calculs effectués sur la surface avec marches.

Calculs des énergies de substitution et d'insertion

Nous avons calculé les énergies de substitution et d'insertion après optimisation pour chaque taux de recouvrement en utilisant les mêmes formules que dans le chapitre précédent. Nous rappelons ces formules ci dessous. L'énergie de substitution est calculée en utilisant la formule (1).

$$\Delta E_{subst} = (E_{surf/Cl^-} + E_{H_2O}) - (E_{surf/OH^-} + E_{HCl}) \quad (1)$$

Avec :

$E_{HCl}$  : Energie de référence d'une molécule de HCl isolée.

$E_{H_2O}$  : Energie de référence d'une molécule de H<sub>2</sub>O isolée.

$E_{surf/Cl^-}$  : Energie après optimisation de la structure correspondant à un taux de substitution donné.

$E_{surf/OH^-}$  : Energie après optimisation de la surface totalement hydroxylée

**L'énergie d'insertion** est calculée en utilisant la formule (2).

$$\Delta E_{insert} = (E_{surf/insert}) - (E_{surf/Cl^-}) \quad (2)$$

$E_{surf/Cl^-}$  : Energie après optimisation de la structure correspondant à un taux de substitution donnée.

$E_{surf/insert}$  : Energie du système après insertion

Une valeur négative de l'énergie calculée indique un processus exothermique. Les valeurs sont reportées par rapport à un ion de chlorure. Tous les calculs présentés dans ce chapitre sont des simulations à 0 K.

#### **IV) Etude du système avec marches en l'absence d'ions chlorures**

Le point de départ de la simulation est un modèle avec marches, totalement hydroxylé en surface. Nous avons commencé par étudier le comportement de ce système en l'absence d'ions chlorures.

##### **1) Optimisation du système totalement hydroxylé en l'absence d'ions chlorure : détachement d'un germe**

Après optimisation, le modèle de surface hydroxylée est le siège d'une réorganisation qui conduit au détachement d'un germe Ni(OH)<sub>2</sub> au niveau de la contremarche (Figure 8). Ce germe se présente comme une sous-structure stable et structurée, Ni(OH)<sub>2</sub>.

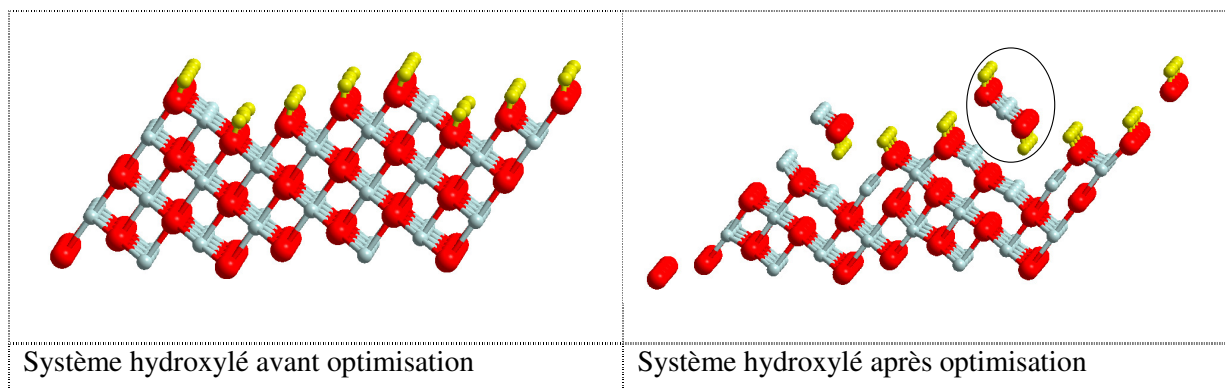


Figure 8 : Etude du système totalement hydroxylé en absence d'ions chlorures

Le détachement d'un germe de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , observé pour la première fois, constitue une différence nette avec les évolutions obtenues sur les surfaces hydroxylées sans marche. Pour les surfaces sans marche, les reconstructions de surface n'ont jamais conduit à une séparation entre la partie reconstruite et le substrat. Le détachement observé sur la surface avec marches amène à se poser deux questions :

- 1) Le modèle de surface hydroxylée utilisé est-il un bon départ pour les études ultérieures ?
- 2) Peut-on envisager une rupture de la couche passive en l'absence d'ions chlorures ?

Afin de répondre à la première question, nous avons redéposé le germe détaché sur la surface hydroxylée en envisageant différentes possibilités afin de voir si nous pouvions obtenir une structure plus stable et ne présentant pas de détachement. La réponse à la deuxième question sera recherchée par la suite en procédant aux mêmes tests sur la surface avec ou sans chlorure.

## 2) Redéposition du germe $\text{Ni}(\text{OH})_2$ sur une surface totalement hydroxylée

Pour étudier la redéposition du germe  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , nous l'avons subdivisé en deux fragments  $\text{Ni}(\text{OH})$  et  $\text{OH}$ . Le fragment  $\text{OH}^-$  sera déposé sur des sites chargés positivement et le fragment  $\text{Ni}(\text{OH})$  vers des centres de charge négative. Trois possibilités ont été donc considérées pour placer ces fragments sur la surface obtenue en enlevant le germe de la surface optimisée (Figure 9).



Les calculs d'optimisation montrent que les possibilités (1) et (2) aboutissent à un faible détachement de la contremarche, alors que la possibilité (3) donne un détachement important. Nous avons rapporté sur le tableau 1, les valeurs énergétiques des systèmes optimisés correspondant à ces trois possibilités de redéposition. L'énergie du système 1 est :  $E_1 = -280.509711 \text{ eV}$

	Amplitude du détachement	$E_2$ : Energie du système redéposé et optimisé (eV)	Stabilité : $\Delta E = E_2 - E_1$ (eV)
Possibilité (1)	Faible	-280.5015	-0.0082
Possibilité (2)	Faible	-279.5080	+1.000
Possibilité (3)	Importante	-200.250954	+80.2587

Tableau 1 : Stabilité comparée des trois cas de redéposition.

Ce tableau montre que la possibilité (1) est la plus stable des trois, la seule qui soit réaliste. Elle est isoénergétique avec le système de départ (système 1). Cependant, elle donne lieu, après optimisation, à la reconstitution d'une molécule d'eau ; ce qui conduit à la déshydratation de la surface. De ce fait, elle ne constitue pas une alternative au système de départ où la surface doit rester hydroxylée. Par conséquent, il est préférable pour la suite de notre étude de partir de la structure sans optimisation et de procéder à chaque fois à des optimisations en présence de chlorure.

## **B) Adsorption d'ions chlorures**

### **I) Simulation de l'adsorption par substitution**

Le modèle de substitution consiste à remplacer un  $\text{OH}^-$  par un  $\text{Cl}^-$ . Pour simuler l'étape de substitution, il est nécessaire de recenser les différents sites de surface où il y a un  $\text{OH}^-$ . Différents sites (ou configurations) sont envisageables.

#### **1) Configurations envisageables pour chaque taux de recouvrement**

Compte tenu de la présence des marches et des contremarches, les configurations envisageables seront plus nombreuses que dans le cas d'une surface sans marche. Nous les avons recensées systématiquement pour chaque taux de recouvrement; elles sont présentées pour chaque taux en mettant en évidence les similitudes avec les configurations de la surface sans marche.

**a) Taux de 25% en Cl**

A ce taux recouvrement, deux types de configurations sont envisageables. Une première possibilité consiste à alterner les atomes de chlore avec les groupes hydroxyles sur une même rangée atomique. La deuxième possibilité consiste à concentrer les atomes de chlore sur une même rangée atomique. Ces deux possibilités sont décrites en détail ci dessous.

➤ Configurations avec les atomes de Cl alternés avec des groupements hydroxyles

Pour ces configurations, une rangée constituée uniquement de groupements hydroxyles alternés avec une rangée mixte constituée d'hydroxyles et de chlorures, cette séquence se répétant sur la surface. La figure 11-a représente ce type de configuration dans le cas de la surface sans marche. Pour une surface avec marches, deux configurations du même type sont envisageables (Figures 11-b et 11-c). Dans la première configuration les rangées mixtes sont situées en bas de marche et sur la terrasse, tandis que dans la deuxième configuration, l'une des rangées mixtes est en haut de marche. Ces deux configurations permettent de comparer la réactivité entre haut et bas de marche.

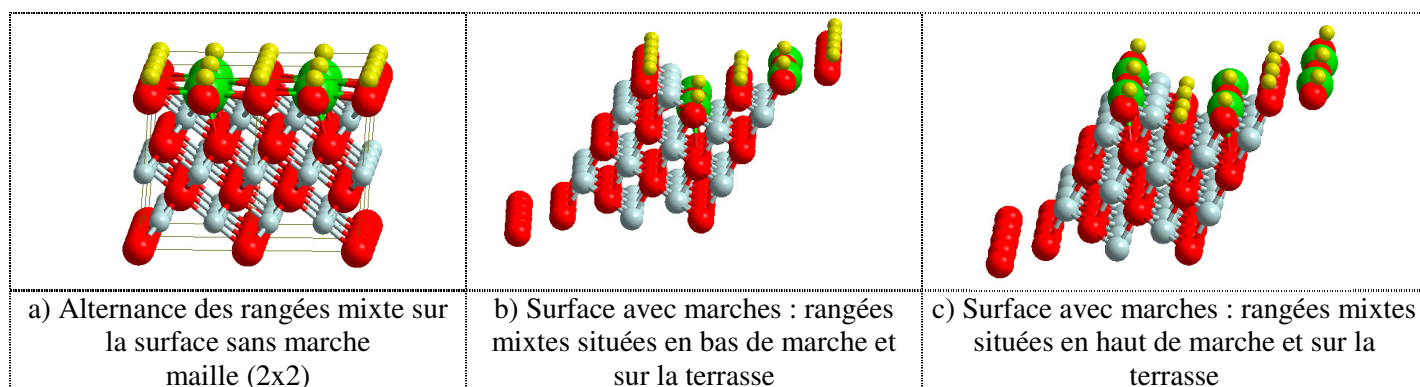


Figure 11 : Substitution au taux de 25% en Cl : configurations alternées.

➤ Configurations avec les atomes de Cl concentrés sur la même rangée

Dans ce type de configuration, la rangée contenant uniquement des chlores peut être située à quatre positions différentes : haut ou bas de marche et deux positions sur la terrasse (terrasse 1 et terrasse 2). Ces quatre configurations sont représentées sur la figure 12. Il est à noter que ce type de configuration (chlore concentré sur une même rangée) n'a pas d'équivalent sur la surface sans marche à ce taux de recouvrement.

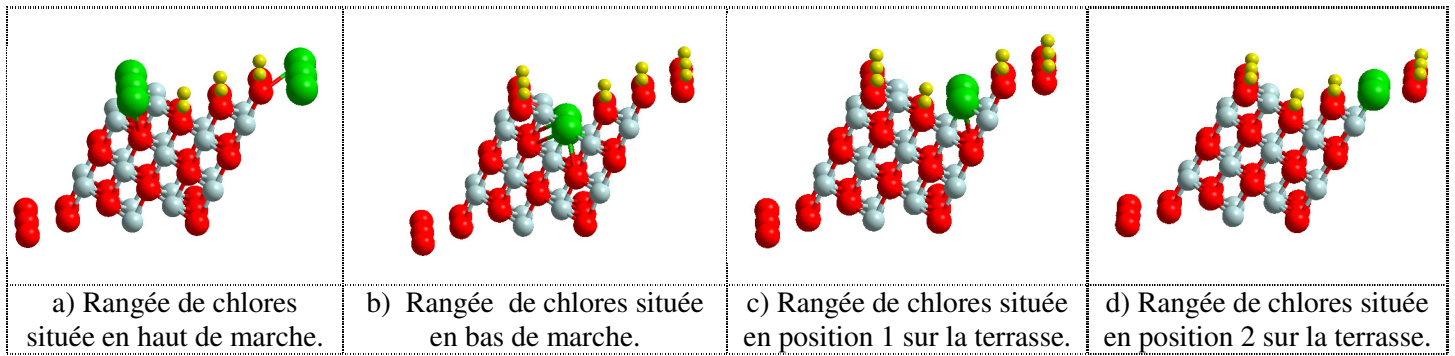


Figure 12 : Substitution au taux de 25% en Cl<sup>-</sup> : configurations concentrées.

En résumé, la substitution des ions hydroxyles par des ions chlorures au taux de 25% en Cl<sup>-</sup> peut se faire de six manières différentes. Ces six possibilités ont toutes été étudiées en faisant une optimisation des couches supérieures dans les trois directions de l'espace. Les résultats correspondant seront présentés dans le paragraphe suivant.

#### b) Taux de 50% en Cl<sup>-</sup>

Pour la surface sans marche et au taux de recouvrement de 50 % en Cl<sup>-</sup>, il n'existe qu'une possibilité de substitution, celle qui correspond à une alternance entre des rangées de chlorures et des rangées de groupements hydroxyles (Figure 13-a). Pour la surface avec marches, il existe au contraire de nombreuses possibilités de substitution. Nous n'avons considéré que les trois possibilités qui montrent des structures proches de celles de la surface sans marche (Figure 13). Les deux premières consistent à concentrer les atomes de chlore sur la même rangée alors que la troisième correspond à un système mixte. Pour le premier type de substitution, l'une des rangées du chlore est en haut de marche et l'autre en position 1 sur la terrasse (Figure 13-b). Pour la deuxième configuration l'une des rangées est en bas de marche et l'autre en position 2 sur la terrasse (Figure 13-c). Pour le système mixte, chacune des rangées est constituée à la fois des atomes de chlores et d'hydroxyles, ce qui donne une répartition homogène (Figure 13-d).

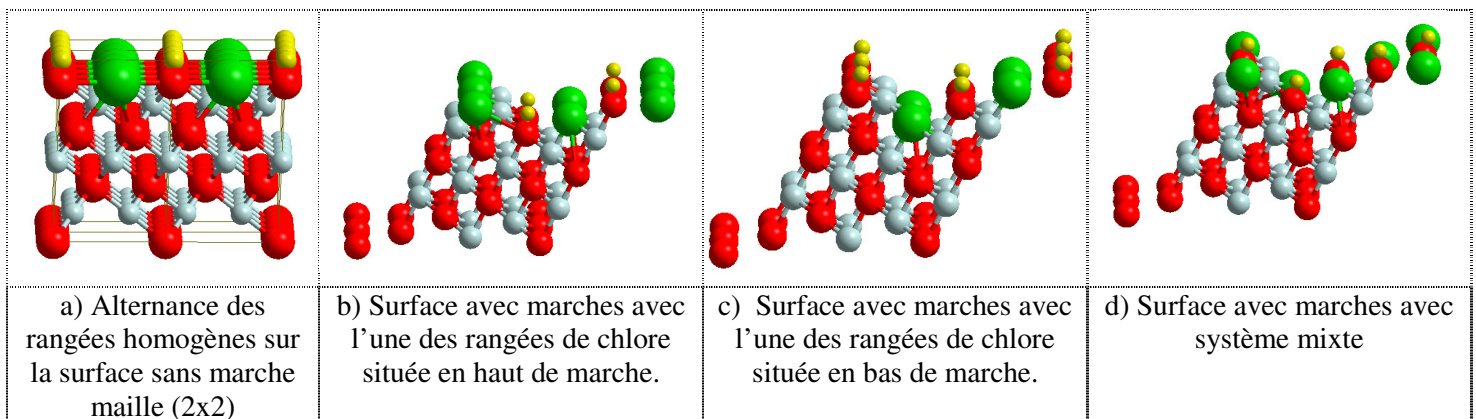


Figure 13 : Trois configurations possibles retenues pour la substitution au taux de 50% en Cl<sup>-</sup>.



### c) Taux de 75% en Cl<sup>-</sup>

Pour le taux de 75% en Cl<sup>-</sup>, le raisonnement est le même que pour celui à 25%, puisque les deux taux sont complémentaires l'un de l'autre. Nous avons donc aussi six possibilités de substitution avec deux types d'alternance pour les groupes d'hydroxyles. Soit les groupes d'hydroxyles alternent sur une même rangée (Figure 14) soit ils sont concentrés sur une seule et même rangée (Figure 15).

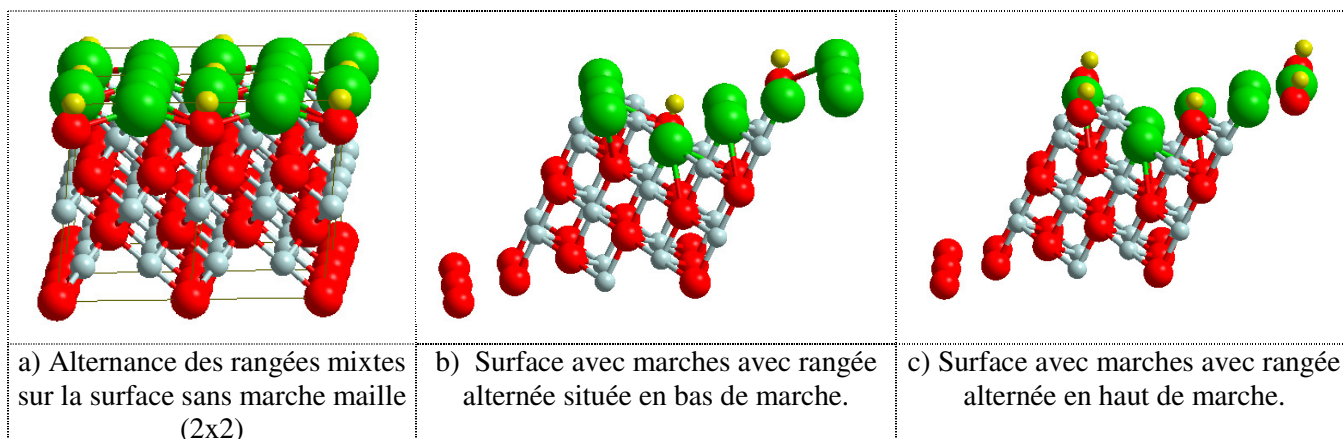


Figure 14: Différentes possibilités de substitution au taux de 75% en Cl<sup>-</sup> avec les atomes de Cl alternés avec des groupements hydroxyles sur une même rangée.

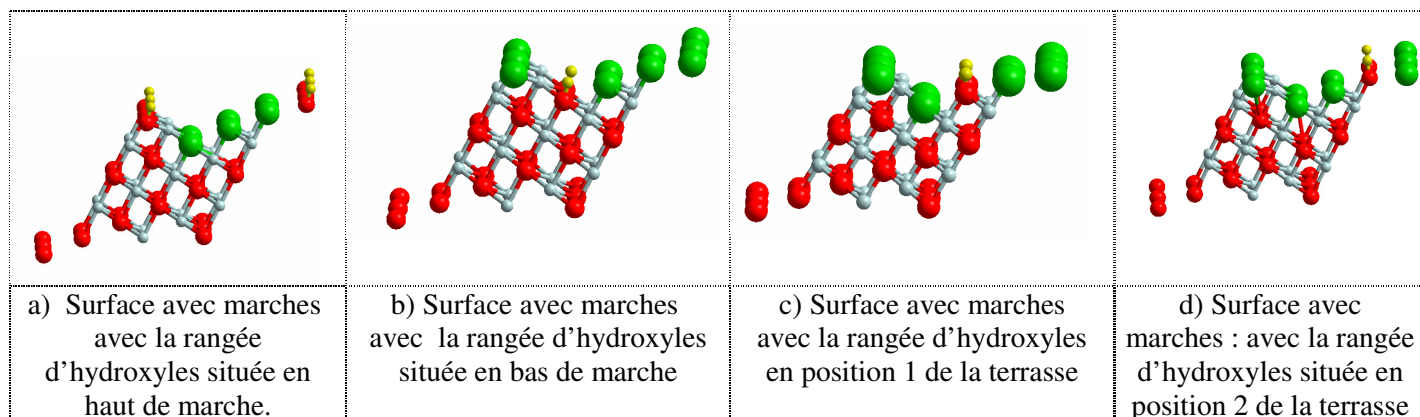


Figure 15: Différentes possibilités de substitution au taux de 75% en Cl<sup>-</sup> avec les groupements hydroxyles sur une même rangée.

### d) Taux de 100% en Cl<sup>-</sup>

Le taux de 100% en Cl<sup>-</sup> est le seul taux où nous avons une seule configuration, elle consiste à substituer la totalité des ions hydroxyles par des ions chlorures (Figure 16).



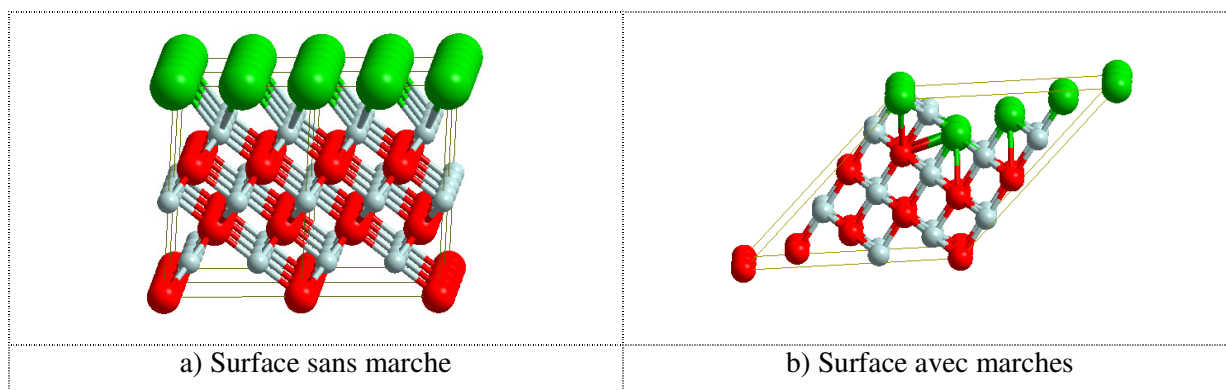


Figure 16 : Possibilité unique de substitution au taux de 100% en Cl.

## 2) Résultats obtenus après relaxation: aspect structural

Après le recensement exhaustif des différentes configurations envisageables pour chaque taux de recouvrement, nous avons procédé à des calculs d'optimisation sur chacune des structures. Seuls les résultats concernant les structures les plus stables énergétiquement ou donnant lieu à la formation de germes bien définis seront présentés. Ces résultats nous permettront de voir l'impact de la présence des marches sur la réactivité de la surface NiO vis à vis des ions chlorures. Comme pour l'étude de la surface sans marche, nous analyserons les évolutions structurales ainsi que les aspects énergétiques pour chacune des configurations retenues.

### a) Résultats obtenus après optimisation pour un taux de 25%

Parmi les six configurations étudiées pour le taux de 25%, nous allons présenter en détail les résultats obtenus pour les deux configurations qui sont à la fois les plus stables énergétiquement et qui ont conduit à la formation de sous-structures présentes dans certains composés de nickel.

#### ➤ Formation de germes proches du composé Ni(OH)Cl

La présence des atomes de chlore sur la même rangée en position de haut de marche conduit, après optimisation, à une évolution structurale importante. Nous observons le détachement de la contremarche par la formation d'un germe proche du composé Ni(OH)Cl (une sous-structure, la figure 17). Ce type de détachement est similaire à celui qui se produit sur la structure hydroxylée dépourvue de chlorure. Ce détachement constitue une différence importante par rapport à l'évolution des structures sans marche.

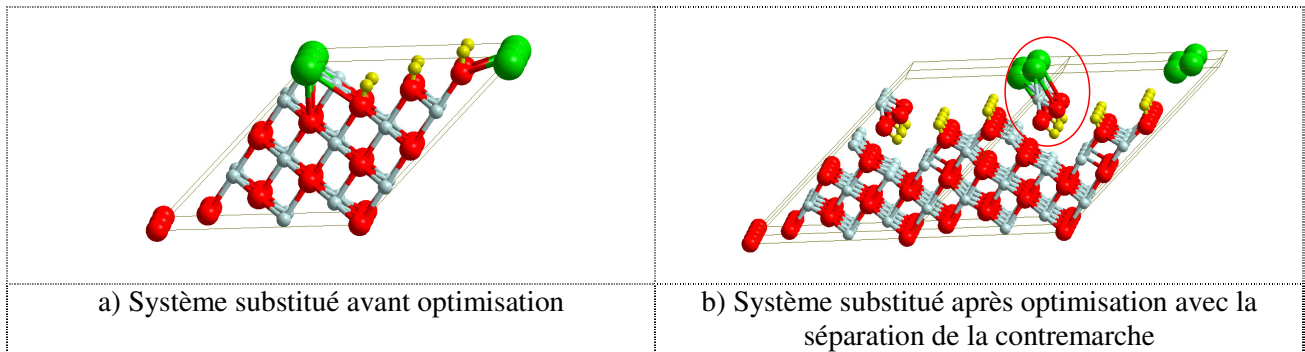


Figure 17 : Evolution structurale obtenue après optimisation au taux de 25% en Cl.

Une analyse plus détaillée de la sous-structure montre qu'elle est constituée de trois rangées OH-Ni-Cl (Figures 18-a). Ces trois rangées forment une séquence qu'on retrouve dans la sous-structure du composé Ni(OH)Cl (Figures 18-b & 18-c).

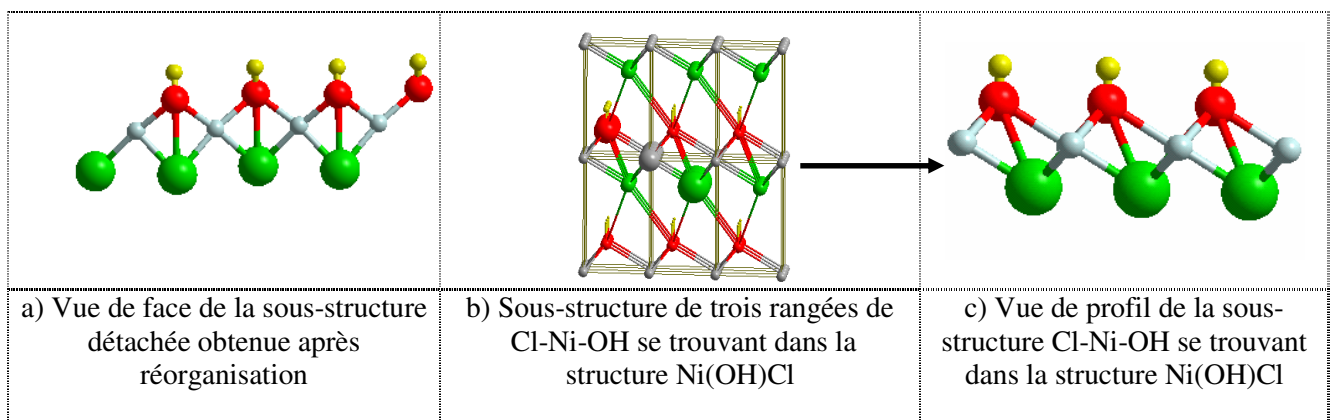


Figure 18 : Sous-structure de la contremarche obtenue après optimisation et comparaison avec celle de la sous-structure correspondante dans le cristal Ni(OH)Cl.

Les distances inter-atomiques dans la sous-structure détachée sont proches de celles d'un cristal Ni(OH)Cl existant. En effet, la distance entre deux groupements OH est la même, 3.113 Å dans la sous-structure détachée et 3.117 Å dans le composé Ni(OH)Cl. Quant aux distances entre atomes de chlore consécutifs (3.202 Å dans la sous-structure détachée et 3.117 Å dans le composé Ni(OH)Cl) elles sont presque identiques (une différence de 0.085 Å). La figure 19 regroupe les valeurs de l'ensemble des distances interatomiques dans les deux sous-structures.

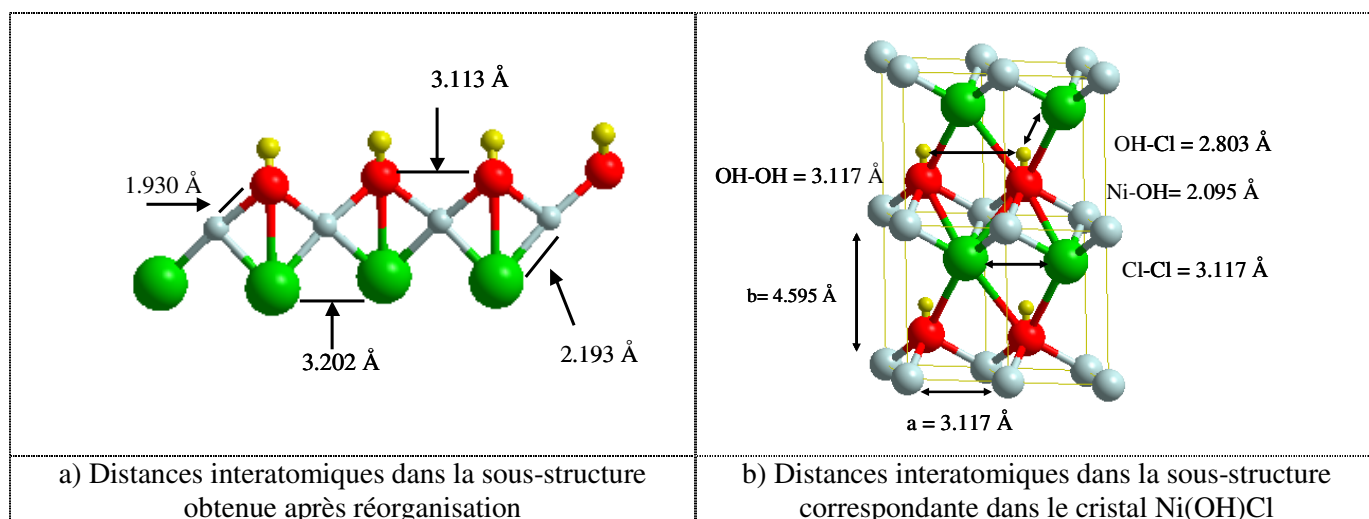
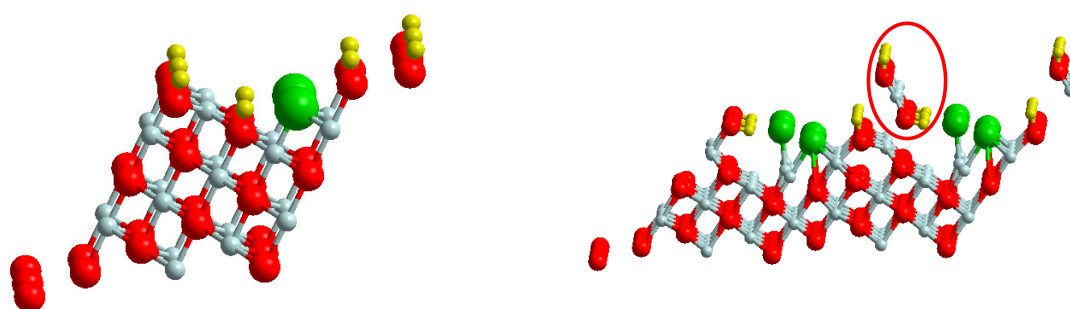


Figure 19 : Comparaison des distances interatomiques dans les deux types de sous-structures.

➤ Formation du germe proche du composé Ni(OH)<sub>2</sub>

Dans le cas où nous avons des atomes de chlore situés sur la terrasse, la réorganisation après optimisation conduit également au détachement d'une sous-structure au niveau de la contremarche (Figure 20). Mais cette fois-ci, la sous-structure est proche de Ni(OH)<sub>2</sub> et non de Ni(OH)Cl, comme dans le cas précédent.



a) Système substitué avant optimisation

b) Système substitué après optimisation avec la séparation de la contremarche

Figure 20 : Evolution structurale obtenue après optimisation pour une substitution au taux de 25% en Cl.

La sous-structure détachée se retrouve dans le composé Ni(OH)<sub>2</sub> comme l'indique la figure 21. La comparaison des distances formant la sous-structure obtenue après relaxation avec celles du composé Ni(OH)<sub>2</sub> montre qu'elles sont assez proches entre elles. Ainsi, la distance entre deux groupements OH est de l'ordre de 2.947 Å dans la sous-structure contre 3.117 Å dans la structure cristalline de Ni(OH)<sub>2</sub>, ce qui donne une différence de distance de l'ordre de 0.17 Å. Quant à la différence de distance dans le cas de Ni-OH, elle atteint 0.212 Å.

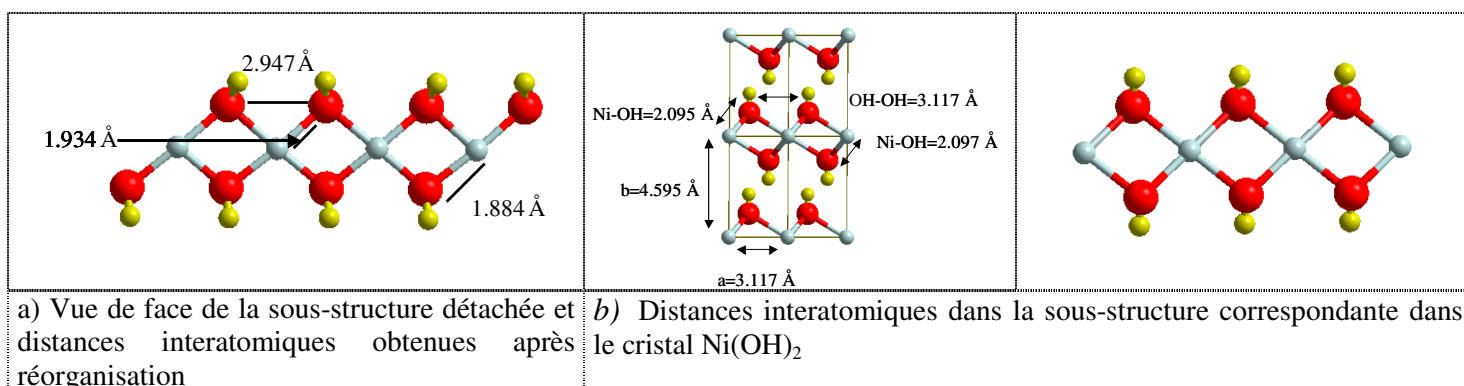


Figure 21 : Comparaison des distances interatomiques dans les deux types de sous-structures au taux de 25% en Cl.

Les différences entre les distances sont assez faibles entre la sous-structure détachée obtenue et celle de la structure cristalline de Ni(OH)<sub>2</sub>, mais, l'accord est moins bon que dans le cas précédent, celui de la structure Ni(OH)Cl.

**b) Résultats obtenus après optimisation pour un taux de 50% et de 75%**

➤ Evolution structurale

Parmi les trois possibilités de substitution retenues au taux de recouvrement de 50% en Cl, nous allons présenter les résultats concernant une seule configuration. Il s'agit de celle correspondant à des atomes de chlore sur la même rangée en position de haut de marche et en position 1 sur la terrasse. Ce choix est justifié par l'intérêt des systèmes qui présentent un détachement marqué. Après optimisation, cette structure présente une évolution structurale similaire à celle du taux de 25%, c'est-à-dire le détachement de la contremarche par formation d'une sous-structure se retrouvant dans le composé Ni(OH)Cl (Figure 22).

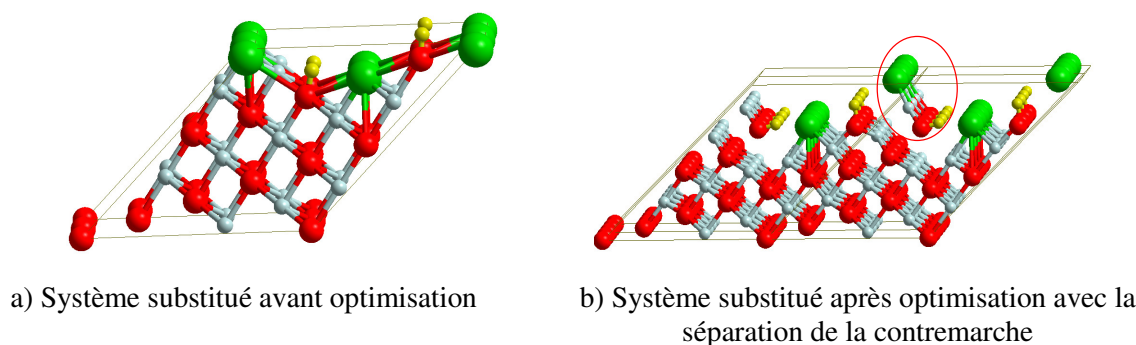


Figure 22 : Evolution structurale obtenue après optimisation pour une substitution au taux de 50 % en Cl.

Pour le taux de 75%, les six configurations envisageables ont été étudiées. Cependant comme pour les autres taux, nous ne présenterons que les résultats correspondants

aux structures ayant conduit à un détachement net. Seule une structure a donné lieu à un détachement, mais celui-ci n'est que partiel. Comme dans les autres cas (25% et 50%) le détachement a lieu au niveau de la contremarche avec la formation d'une sous-structure proche du composé Ni(OH)Cl (Figure 23).

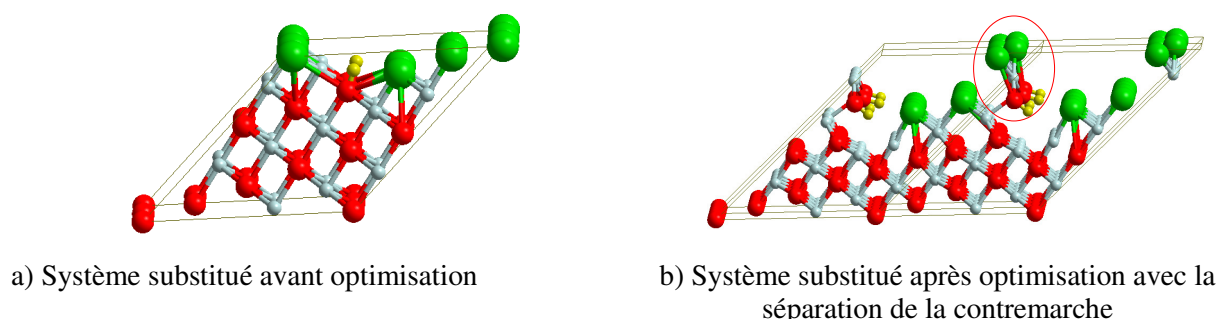


Figure 23 : Evolution structurale obtenue après optimisation pour une substitution au taux de 75 % en Cl.

Contrairement au taux de 25% aucune configuration n'a conduit à un détachement de sous-structure de type Ni(OH)<sub>2</sub> dans les deux taux de recouvrement (50% et 75%).

➤ Analyse des deux sous-structures obtenues au taux de 50% et 75%

La comparaison entre les distances dans la sous-structure détachée et la sous-structure se trouvant dans le cristal Ni(OH)Cl montre que la différence entre les distances interatomiques sont plus importantes au taux de 50% qu'au taux 75%. Ainsi, la distance entre les groupements est de l'ordre de  $\Delta d_{(OH-OH)} = 0.170 \text{ \AA}$  et  $\Delta d_{(Cl-Cl)} = 0.169 \text{ \AA}$  au taux de 50% contre respectivement  $\Delta d_{(OH-OH)} = 0.135 \text{ \AA}$  et  $\Delta d_{(Cl-Cl)} = 0.017 \text{ \AA}$  au taux de 75% (Figure 24).

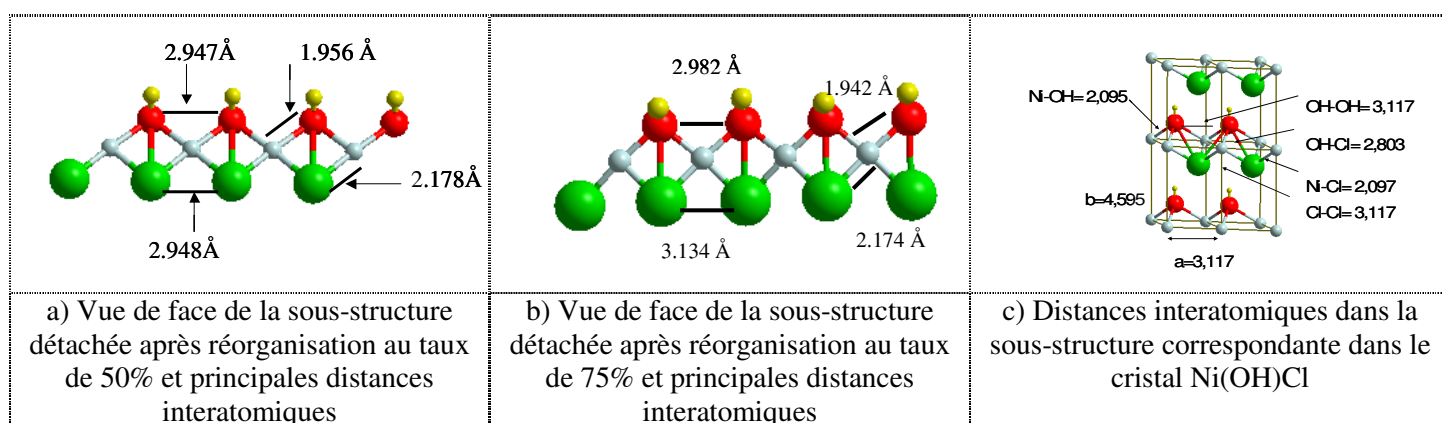


Figure 24 : Comparaison des distances interatomiques dans les deux types de sous-structures au taux de 50% et 75% en Cl.

### c) Résultats obtenus après optimisation pour un taux de chlorures de 100%

A ce taux de recouvrement, l'unique possibilité de substitution conduit après optimisation au détachement partiel de la contremarche par formation d'une sous-structure proche du composé  $\text{NiCl}_2$ . Compte tenu de l'absence d'hydroxyles, les autres types de sous-structures ( $\text{Ni(OH)Cl}$  et  $\text{Ni(OH)}_2$ ) ne sont pas envisageables à ce taux.

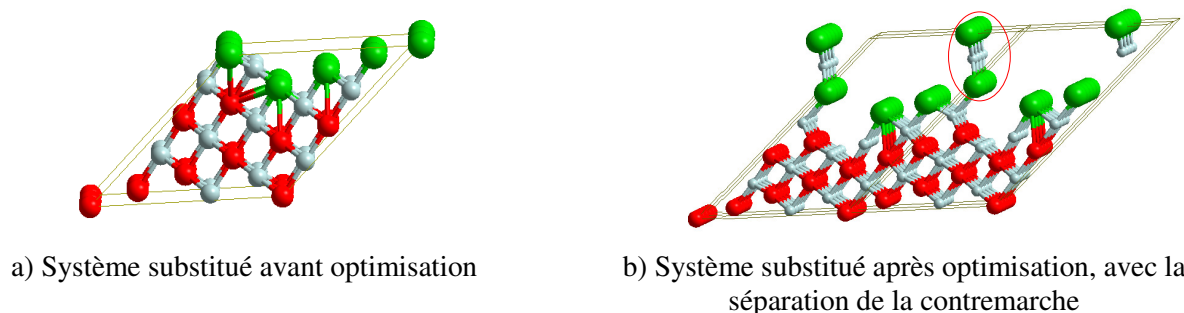


Figure 25 : Evolution structurale obtenue après optimisation pour une substitution au taux de 100 % en Cl.

L'analyse de la sous-structure réorganisée montre que les rangées Cl-Ni-Cl forment une séquence qui existe dans la sous-structure du composé  $\text{NiCl}_2$ . Les distances interatomiques sont assez proches, mais avec des écarts un peu plus élevés que pour les taux précédents. Ainsi, la différence entre la distance dans les deux types de sous-structures est  $\Delta d_{(\text{Ni-Ni})} = 0.508 \text{ \AA}$  et  $\Delta d_{(\text{Cl-Ni})} = 0.224 \text{ \AA}$  ( Figure 26).

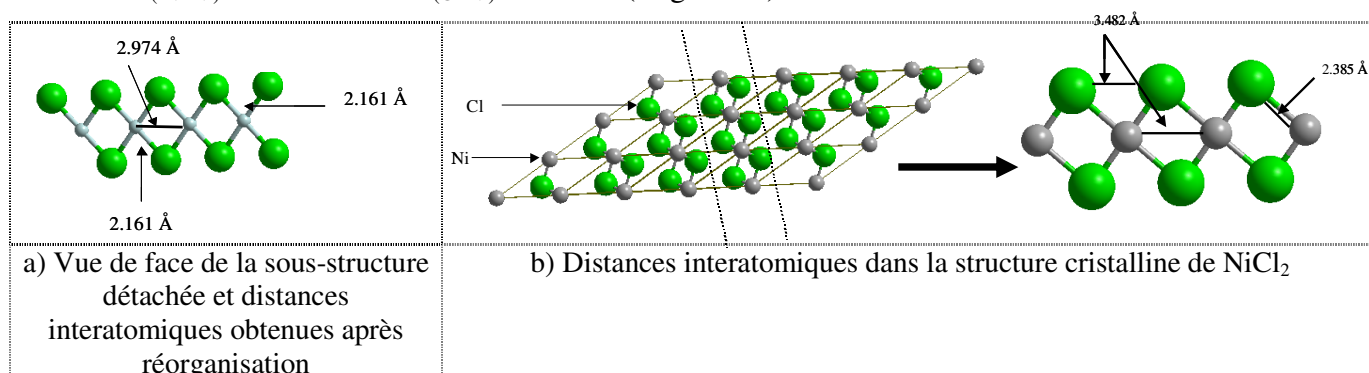


Figure 26: Comparaison des distances interatomiques entre les deux types de structure au taux de 100% en Cl.

### 3) Effet de l'emplacement des rangées du chlore sur le détachement

Parmi les différentes configurations de substitution envisagées pour les taux de recouvrement de 25%, 50% et 75%, seules les structures comportant une rangée complète de Cl au niveau du haut de marche ont conduit après optimisation au détachement de la contremarche avec la formation des sous-structures de types  $\text{Ni(OH)Cl}$  et  $\text{Ni(OH)}_2$ . Nous



présentons sur la figure 27 trois exemples illustrant le fait que les structures ne vérifiant pas cette condition ne présentent pas un détachement.

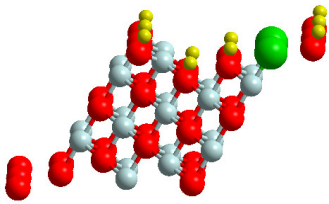
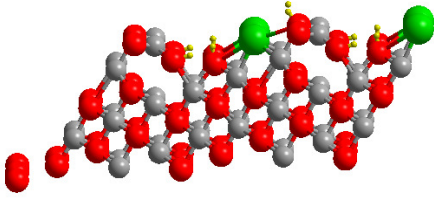
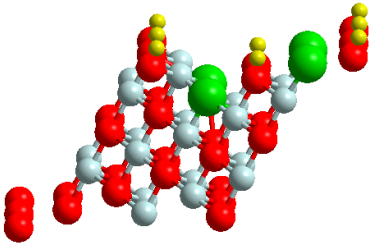
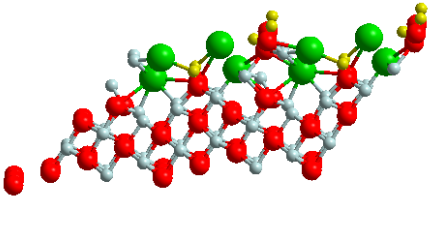
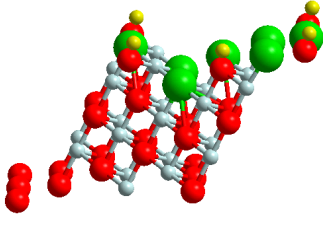
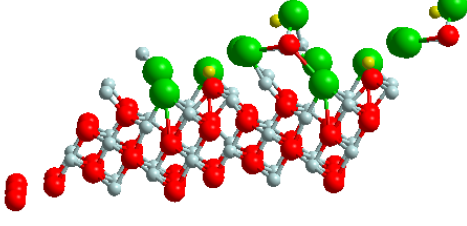
Taux de recouvrement	Système avant optimisation	Système après optimisation
Taux de 25%		
Taux de 50%		
Taux de 75%		

Figure 27 : Evolution structurale des systèmes substitués au taux de 25%, 50% et 75% ne comportant pas de rangée complète de Cl en haut de marche.

Dans ces trois exemples nous avons une rangée complète de Cl soit en terrasse (25%) soit à la fois en terrasse et en bas de marche (50% et 75%) et aucune de ces structures ne présente de détachement. Ceci nous mène à conclure que la présence des rangées de Cl ailleurs que sur le haut de marche ne favorise pas l'émergence et le détachement de sous-structure présente dans les composés  $\text{Ni(OH)Cl}$  ou  $\text{Ni(OH)}_2$ .

#### **4) Évaluation de l'énergie de détachement des sous-structures à différents taux de recouvrement**

La rupture par dissolution de la couche passive suppose la séparation effective de la sous-structure du substrat. La facilité de détachement dépend à la fois du type de sous-structure formée et du taux de recouvrement. Afin d'évaluer cet aspect, nous avons calculé pour chaque taux de recouvrement, l'énergie de détachement à l'aide de la formule (3).

$$E_{\text{détachement}} = \left[ E_{\text{sous-structure-isolée}} + E_{(\text{substrat})} - E_{(\text{système\_simulé})} \right]$$

avec :

*substrat* : Système restant (optimisé) après enlèvement de la sous-structure

*sous-structure-isolée* : Sous-structure seule (optimisée) avec conservation de la périodicité

Plus la valeur de cette énergie est faible, plus le détachement du germe est facile. Nous avons reporté sur le tableau 2 la valeur de l'énergie de détachement pour chaque taux de recouvrement.

Taux de recouvrement	Énergie du système (eV)	Énergie du sous-structure-isolée (eV)	Énergie de substrat (eV)	Energie de détachement (eV)
0% en Cl <sup>-</sup> Ni(OH) <sub>2</sub>	-280.509711	-50.735157	-228.402909	<b>E= 1.37165</b>
25 % en Cl <sup>-</sup> Ni (OH)Cl	-265.268296	-35.922462	-228.4027	<b>E= 0.943134</b>
25 % en Cl <sup>-</sup> Ni(OH) <sub>2</sub>	- 265.854967	-50.778214	-213.23367	<b>E= 1.843083</b>
50% en Cl <sup>-</sup> Ni (OH)Cl	- 249.420723	-35.633618	-213.29813	<b>E= 0.488975</b>
75% en Cl <sup>-</sup> Ni (OH)Cl	-234.229335	- 35.831265	-197.773046	<b>E= 0.625024</b>
100 % en Cl <sup>-</sup> NiCl <sub>2</sub>	-218.513999	-20.476260	-197.62321	<b>E= 0.414529</b>

Tableau 2 : Calcul de l'énergie de détachement à différents taux de recouvrement.

L'analyse des structures optimisées au taux de 25% a montré que la réorganisation pouvait conduire au détachement soit de Ni(OH)Cl soit de Ni(OH)<sub>2</sub>. Le calcul de l'énergie de détachement a donné une valeur de 1.8430 eV pour le cas du germe Ni(OH)<sub>2</sub> et une valeur de **0.9431** eV pour le cas du Ni(OH)Cl, ce qui indique que le détachement d'une sous-structure de type Ni(OH)Cl est plus facile que celle d'une sous-structure de type Ni(OH)<sub>2</sub>.

Si nous considérons les trois taux de 25%, 50% et 75% qui ont conduit au détachement de la même sous-structure Ni(OH)Cl, nous remarquons que le taux de 50% présente la plus grande facilité de détachement suivi de 75% puis de celui de 25%. Par contre, si nous considérons le détachement des trois types de sous-structures: Ni(OH)<sub>2</sub>, Ni(OH)Cl et NiCl<sub>2</sub>, il apparaît que le détachement de NiCl<sub>2</sub> est plus facile que celui de Ni(OH)Cl, tandis que celui de Ni(OH)<sub>2</sub> est le moins favorable.



### 5) Résultats obtenus après relaxation: aspect énergétique.

L'équation (1) permet de calculer l'énergie de substitution à chaque taux de recouvrement. La courbe présentée sur la figure 28 reflète l'évolution de cette énergie de substitution en fonction du taux de recouvrement.

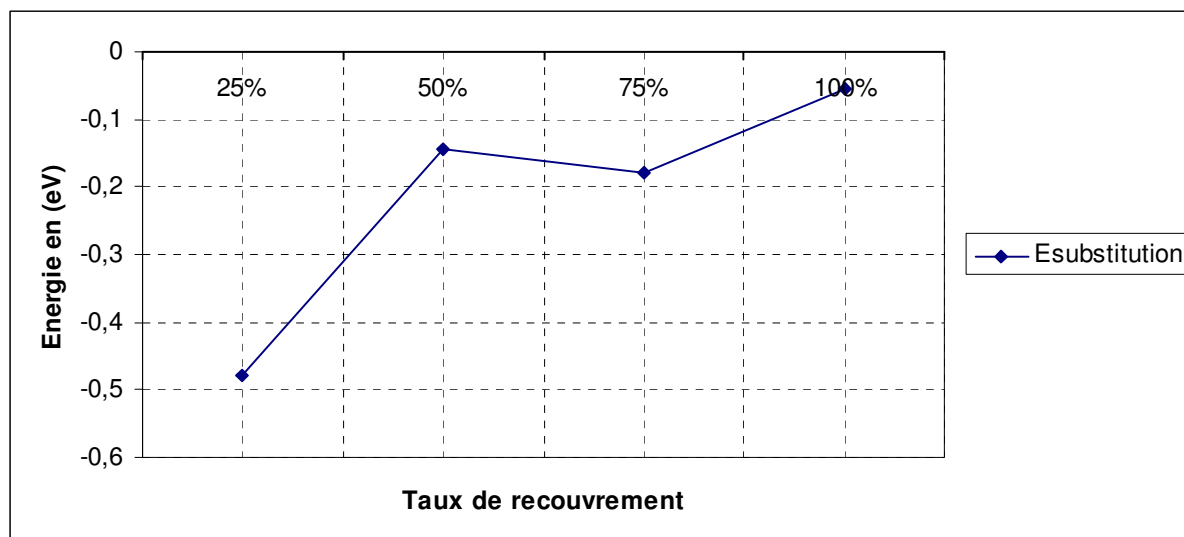


Figure28 : Evolution de l'énergie de substitution en fonction du taux de recouvrement

L'énergie de substitution augmente avec le taux de recouvrement mais reste exothermique quel que soit le taux de substitution. Cette évolution traduit l'augmentation de la répulsion électrostatique avec l'élévation de la densité de Cl à la surface. Le fait d'avoir une réaction exothermique indique que la substitution des ions hydroxyles par des ions chlorures est favorable.

## **II) Poursuite du processus de détachement**

Si le détachement de la première sous-structure formée est nécessaire pour amorcer la rupture de la couche passive par dissolution, elle n'est pas suffisante. En effet, pour exposer le métal au milieu environnant, le processus de détachement doit se poursuivre jusqu'à la dissolution complète de la couche passive. Après le départ de la première sous-structure, le substrat restant en contact avec les ions hydroxyles et les ions chlorures de la solution aura tendance selon les conditions à se rehydroxyler ou à se couvrir d'ions chlorures. Nous avons donc simulé ce processus en dissociant des molécules d'H<sub>2</sub>O et d'HCl sur le substrat restant après le premier détachement et procédé à des optimisations pour savoir si le système résultant conduit à de nouveaux détachements.

Nous commencerons par le cas du système 100% hydroxylé, c'est-à-dire sans chlorures, puis nous aborderons le cas des systèmes comportant des Cl à la surface après substitution des hydroxyles.

## 1) Structure totalement hydroxylée en surface

### a) Substrat rehydroxylé par dissociation de H<sub>2</sub>O

Dans le paragraphe IV, nous nous étions posé la question de savoir si nous pouvions envisager la rupture de la couche passive en l'absence d'ions chlorures. Cette éventualité suppose que l'évolution parte du détachement de la sous-structure Ni(OH)<sub>2</sub>. Nous avons donc enlevé la sous-structure détachée et dissociée de H<sub>2</sub>O sur le substrat restant.

Sur une surface de départ totalement hydroxylée, le substrat obtenu après détachement présente deux nickels et un oxygène sous coordonnés. En l'absence de Cl, le nickel aura tendance à s'associer à un groupe hydroxyle et l'oxygène à un hydrogène par un processus d'adsorption dissociative d'eau à la surface (Figure 29-a). Nous avons donc procédé à la rehydroxylation de la surface par dissociation de molécules d'eau en envisageant deux possibilités. La première possibilité consiste à mettre les hydrogènes sur les oxygènes situés en position de bas de marche alors que les OH sont placés sur les nickel situés en haut de marche (figure 29-b). Dans la deuxième possibilité, les groupes OH sont placés sur les nickels situés sur la terrasse (figure 29-c).

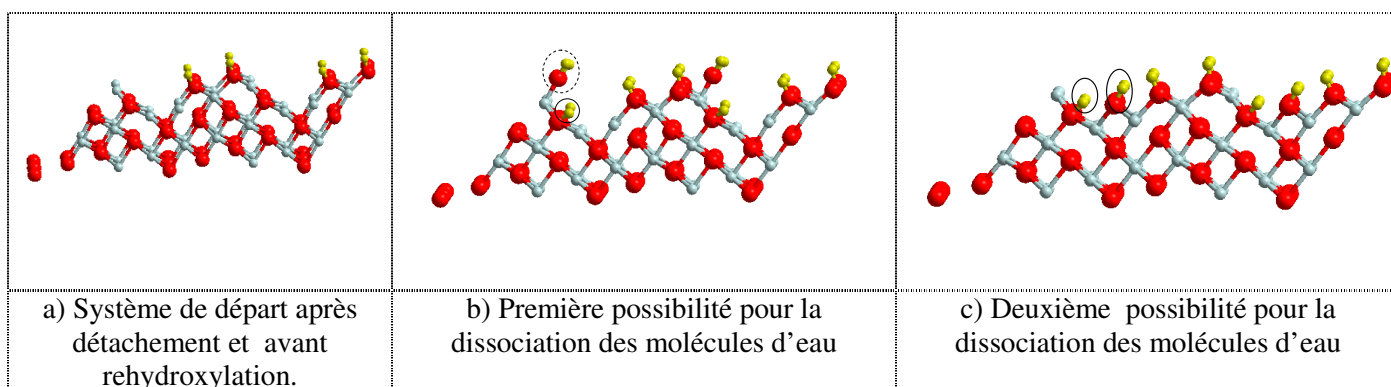


Figure 29 : Schéma des deux possibilités envisageables pour la dissociation des molécules d'eau sur le substrat obtenu après enlèvement de la sous-structure.

Après optimisation, la première possibilité (la plus stable des deux) ne conduit pas à la formation et au détachement d'une nouvelle sous-structure (Figure 30). La contremarche hydroxylée est stabilisée. La deuxième possibilité, moins stable énergiquement, non seulement ne conduit pas à la formation d'une sous-structure détachée mais donne lieu à la

reformation des molécules d'eau dissociées au départ. Donc, pour une surface totalement hydroxylée au départ, le processus de détachement des contremarches ne continue pas spontanément au-delà de la première étape. Par conséquent, on ne peut pas envisager une dissolution totale de la couche passive en absence de chlorures.

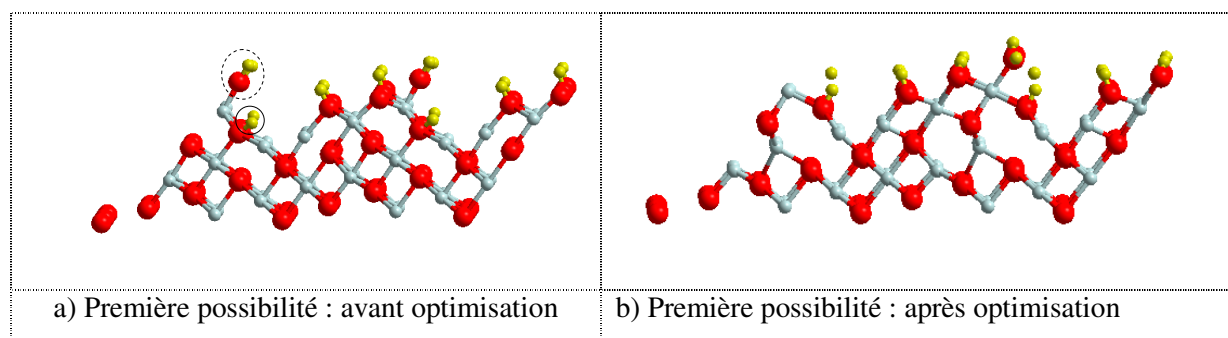


Figure 30 : Evolution de la structure après la dissociation des molécules d'eau selon la première possibilité.

### b) Substrat rehydroxylé et chloruré par dissociation de HCl

Afin d'évaluer l'influence de la présence de Cl sur la poursuite du détachement, nous avons dissocié deux molécules d'HCl à la surface du substrat. Compte tenu des résultats précédents qui ont montré la réaction particulière des Cl sur le haut des marches, nous avons placé les Cl provenant de la dissociation de HCl sur les nickels situés en haut de marche et les hydrogènes sur les oxygènes en bas de marche (Figure 31).

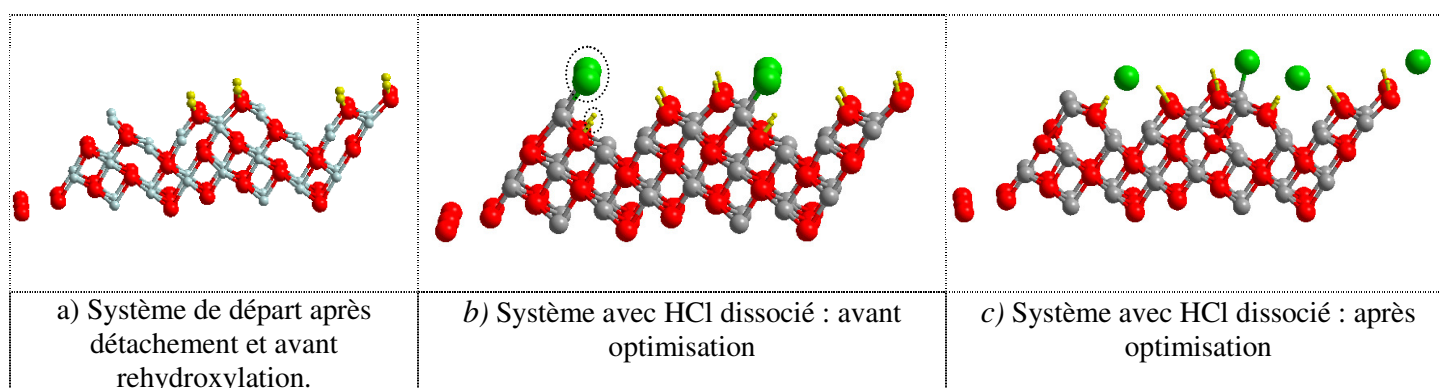


Figure 31: Evolution de la structure après la dissociation des molécules d'HCl.

Après optimisation, nous observons une très faible réorganisation des couches superficielles sans détachement. La présence de Cl ne favorise donc pas la continuité du détachement. Nous concluons que dans le cas de la structure totalement hydroxylée au départ, la poursuite du processus de détachement n'est pas assurée en présence de Cl.

## 2) Structures substituées au départ à différents taux de recouvrement

Pour toutes les structures substituées qui ont présenté un détachement, nous avons procédé selon les cas à la dissociation de H<sub>2</sub>O ou bien HCl sur le substrat obtenu après l'enlèvement de la sous-structure. Nous présenterons ci dessous les résultats obtenus pour chaque taux de recouvrement.

### a) Taux de recouvrement de 25%

#### ➤ Après enlèvement d'une sous-structure de type Ni(OH)Cl

La figure 32-a montre qu'après l'enlèvement de la sous-structure de type Ni(OH)Cl, le substrat restant présente une surface sans Cl. Pour cette raison, nous avons privilégié la dissociation de deux molécules d'HCl afin de conserver du Cl en surface. Le fragment Cl a été placé sur le nickel situé en haut de surface, tandis que le fragment d'H a été mis sur l'oxygène situé en bas de marche (Figure 32-b).

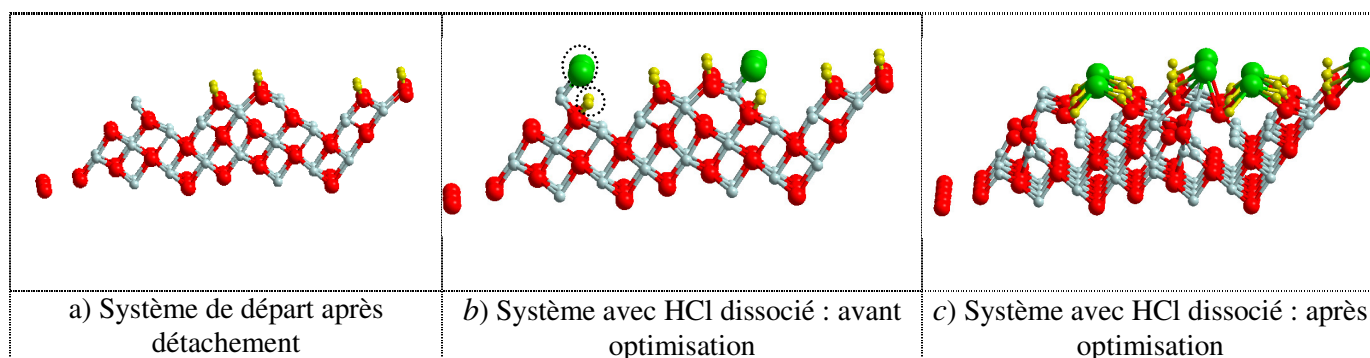


Figure32 : Evolution de la structure après la dissociation des molécules d'HCl.

Après optimisation, la structure montre une tendance à reconstituer une molécule HCl non dissocié sur la surface. Ainsi, la structure obtenue par dissociation de HCl ne permet toujours pas d'assurer une poursuite du processus de détachement.

#### ➤ Après enlèvement d'une sous-structure de type Ni(OH)<sub>2</sub>

Après l'enlèvement de la sous-structure, nous avons envisagé une rehydroxylation permettant de conserver la proportion d'hydroxyles et de Cl à la surface. L'hydrogène provenant de la molécule H<sub>2</sub>O est placé sur l'oxygène situé en bas de marche, tandis que le fragment OH est placé sur le nickel situé soit en haut de marche, soit sur la terrasse (Figure 33).

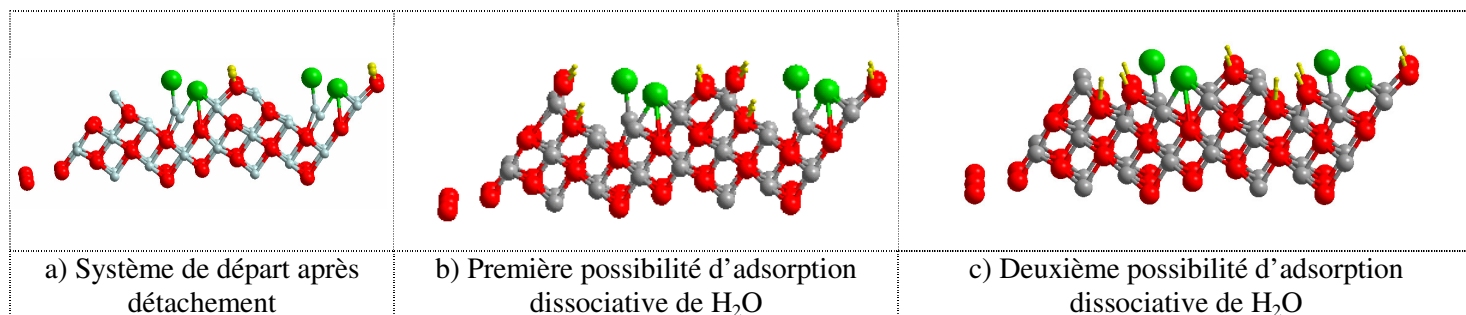
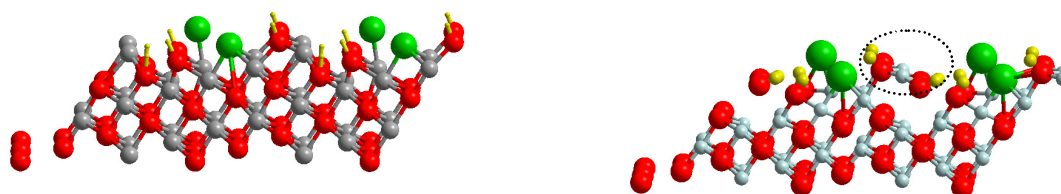


Figure33 : Les deux possibilités envisageables pour dissocier H<sub>2</sub>O sur le substrat obtenu après enlèvement de la sous-structure détachée.

Les deux systèmes ont été étudiés, mais nous présentons seulement le plus stable énergiquement et qui conduit à un détachement (Figure 34). Il s'agit de la deuxième possibilité (initialement figure 33c). L'analyse de la structure optimisée (Figure34) montre en effet un détachement partiel de la contremarche par la formation d'une sous-structure de type Ni(OH)<sub>2</sub>.



a) Système avec H<sub>2</sub>O dissocié : avant optimisation b) Système avec H<sub>2</sub>O dissocié : après optimisation

Figure 34 : Evolution de la structure après la dissociation des molécules de H<sub>2</sub>O

### b) Taux de recouvrement de 50%

Par le même raisonnement que pour les taux de recouvrements précédents, nous avons dissocié deux molécules de H<sub>2</sub>O sur le substrat obtenu après l'enlèvement d'une sous-structure de type Ni(OH)Cl (Figure 35). Elle correspond à une rehydroxylation du système optimisé en plaçant le fragment OH entre les atomes de nickel situés sur la terrasse et le fragment d'hydrogène sur l'atome d'oxygène situé en bas de marche (Figure 35-c). Après optimisation, ce système ne donne pas de nouveau détachement, donc le processus de détachement ne continue pas au-delà de la première étape.

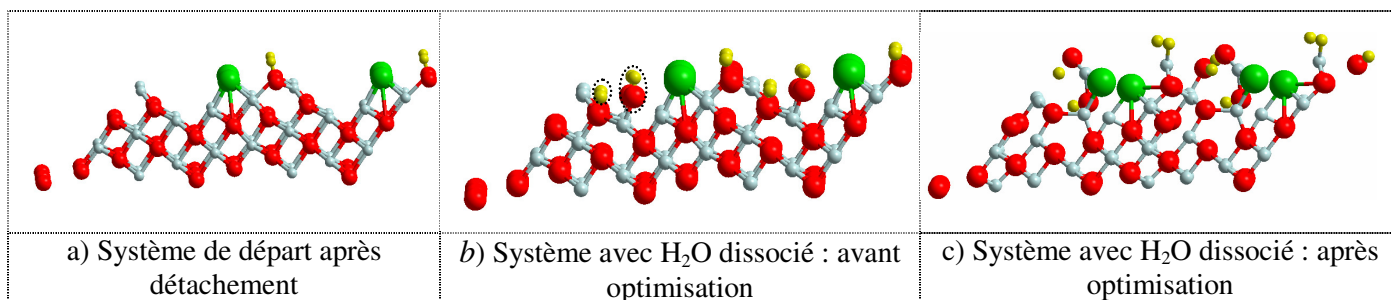


Figure 35 : Evolution de la structure après dissociation des molécules de H<sub>2</sub>O.

c) **Taux de recouvrement de 75%**

Au taux de 75%, nous avons dissocié les molécules d'H<sub>2</sub>O de la même manière que pour le taux de 50%. La possibilité la plus favorable de point de vue énergétique et structurale est présentée sur la figure 36. Elle correspond à mettre le fragment H sur les nickel situés en bas de marche et le fragment OH sur les nickel de la terrasse. Après optimisation, nous avons de nouveau le détachement d'une sous-structure de type Ni(OH)Cl.

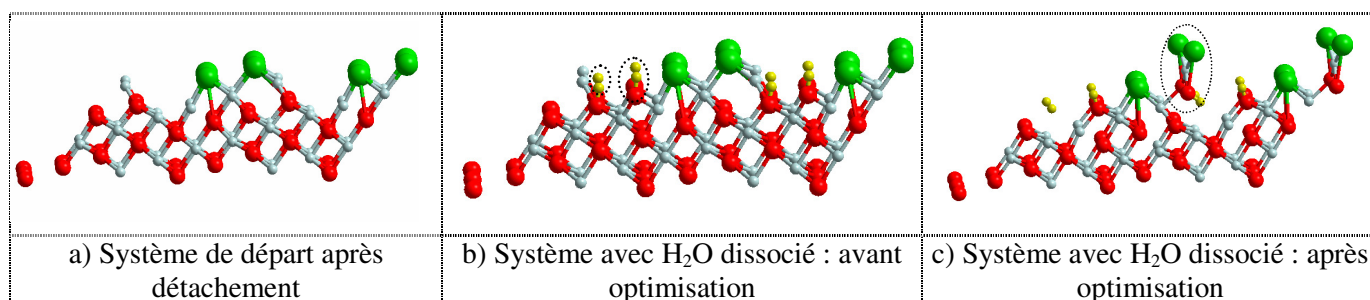


Figure 36 : Evolution de la structure après dissociation des molécules de H<sub>2</sub>O.

d) **Taux de recouvrement de 100%**

Au taux de 100% en Cl<sup>-</sup> nous avons étudié la dissociation des molécules de H<sub>2</sub>O et de HCl. Le premier cas revient à abaisser le taux de Cl en surface, tandis que le deuxième le maintient à 100%.

➤ **Substrat rehydroxylé par la dissociation de H<sub>2</sub>O**

En plaçant le fragment d'hydrogène sur l'atome d'oxygène situé en bas de marche et le fragment OH sur l'atome de nickel situé au niveau de la terrasse, le système rehydroxylé donne après optimisation un nouveau détachement de la contremarche de type Ni(OH)Cl (Figure 37).



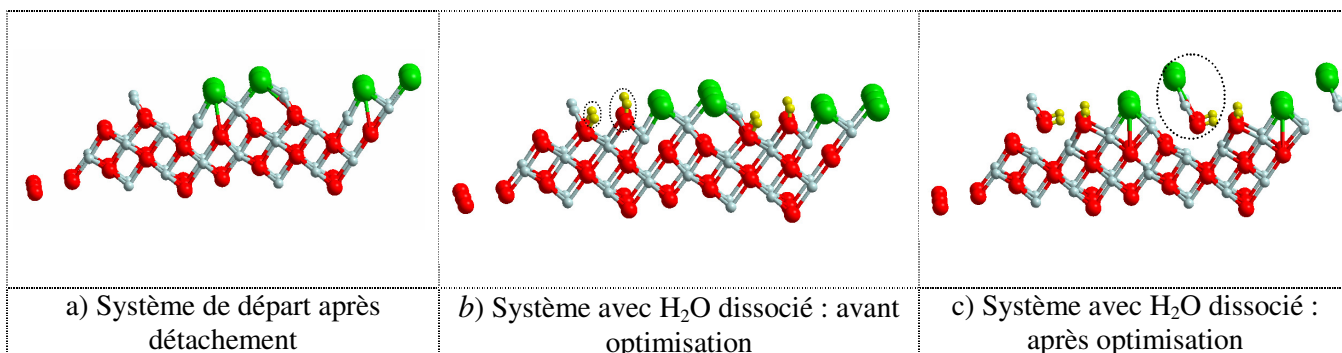


Figure 37 : Evolution de la structure après la dissociation des molécules de H<sub>2</sub>O.

➤ Substrat rehydroxylé et chloruré par la dissociation de HCl

Nous avons dissocié les molécules d'HCl sur le substrat obtenu après le détachement en plaçant le fragment Cl sur le nickel en position de haut de marche et le fragment hydrogène sur l'oxygène en position bas de marche. Après optimisation, le système montre une tendance à former une sous-structure de type NiCl<sub>2</sub> qui reste cependant liée au substrat (Figure 38).

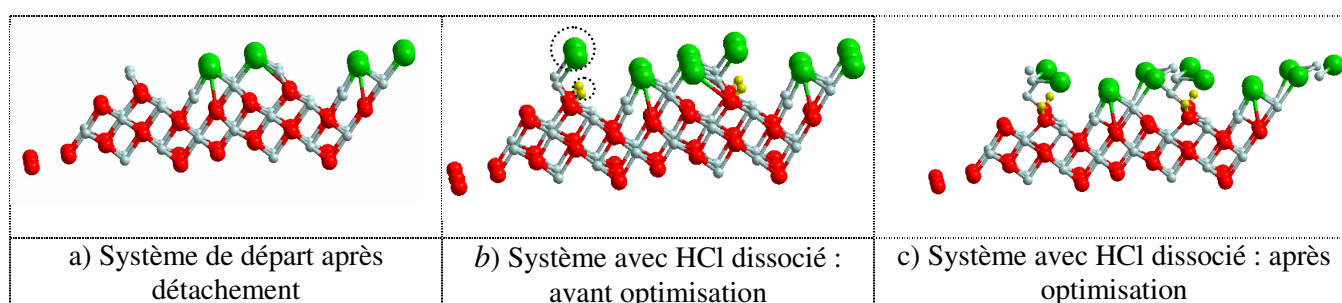


Figure 38 : Evolution de la structure après la dissociation des molécules de HCl.

Au vu des résultats obtenus pour les différents taux de recouvrement, il apparaît que le processus de détachement continue pour les taux de 25%, 75% et 100% après une rehydroxylation par dissociation de l'eau.

**3) Evaluation de l'énergie de rehydroxylation**

Les résultats précédents ont montré qu'il pouvait avoir une poursuite du détachement aux taux de 25%, 75% et 100% après rehydroxylation. Afin d'évaluer si cette étape de rehydroxylation est favorable énergiquement, nous avons calculé pour tous les taux de recouvrement l'énergie de la rehydroxylation par dissociation de H<sub>2</sub>O en utilisant la formule (4).

$$E_{rehydroxylation} = E_{(système-rehydroxylé)} - [E_{(substrat)} + 2E_{(H_2O)}] \quad (4)$$

avec  $E(\text{H}_2\text{O}) = -13.8951 \text{ eV}$

Plus la valeur de l'énergie de rehydroxylation est petite, plus il est facile de régénérer les hydroxyles de surfaces enlevés après le détachement de la sous-structure. Les résultats sont présentés sur le tableau 3.

Taux	Énergie de substrat (eV)	Énergie après rehydroxylation (eV)	Énergie de rehydroxylation (eV)
25 % en Cl Ni(OH)Cl	-228.4027	-255.769231	0.423
25 % Ni(OH) <sub>2</sub>	-213.23367	-240.934437	0.0894
50% en Cl Ni(OH)Cl	-213.29813	-237.88275	3.2055
75% en Cl Ni(OH)Cl	-197.773046	-226.66087	-1.097
100 % en Cl NiCl <sub>2</sub>	-197.62321	-225.44686	-0.033

Tableau 3: Calcul de l'énergie de rehydroxylation pour différents taux de recouvrement.

La rehydroxylation est exothermique pour les taux de 75% et 100% et endothermique pour 25% et 50%. Pour le taux de 50%, la valeur est particulièrement élevée rendant difficile la rehydroxylation pour ce taux.

#### **4) Influence de la disposition initiale des atomes en surface sur les structures optimisées**

Nous avons vu qu'après enlèvement de la sous-structure détachée suivie de la dissociation de  $\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{HCl}$ , le taux de recouvrement en Cl peut être maintenu ou bien abaissé. De ce fait nous obtenons différentes configurations correspondant aux même taux de recouvrement. Ainsi, pour le taux de 25%, nous avons trois configurations possibles (Tableau 4). Celle envisagée au départ pour la substitution à 25%, la deuxième obtenue à partir du 25% après enlèvement de  $\text{Ni(OH)}_2$  et la troisième possibilité à partir du 50% après enlèvement de  $\text{Ni(OH)Cl}$  et dissociation de  $\text{H}_2\text{O}$ .



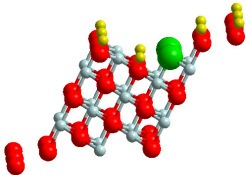
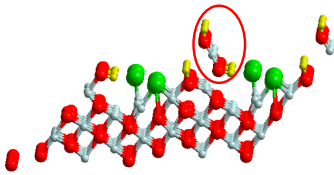
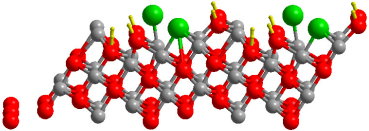
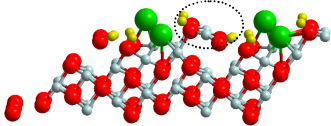
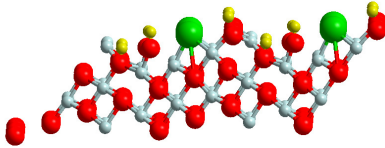
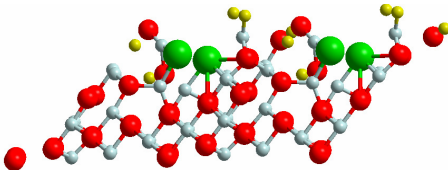
Méthode d'obtention	Système avant optimisation	Système après optimisation
Substitution au taux de 25%		
Rehydroxylation au taux de 25% après enlèvement de Ni(OH) <sub>2</sub> . (Maintien du taux de 25%)		
Rehydroxylation au taux de 50% après enlèvement de Ni(OH)Cl. (Abaissement du taux de recouvrement à 25%)		

Tableau 4 : Evolution structurale de trois configurations possibles pour le taux de 25%.

Les deux premières possibilités conduisent à un détachement de Ni(OH)<sub>2</sub>, tandis que la dernière ne présente aucun détachement. Pour le même taux de recouvrement, l'émergence du détachement de la sous-structure dépend de la disposition initiale des atomes qui donne des topographies différentes pour chaque structure.

Cette variété de comportement se retrouve également pour le taux de 50% en considérant les trois structures du tableau 5.

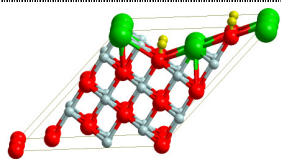
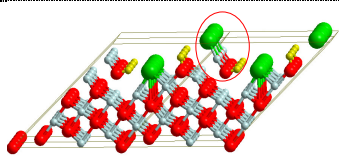
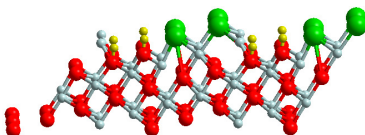
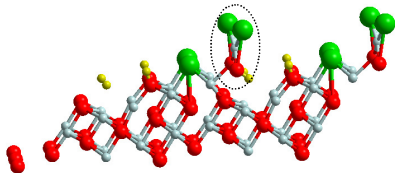
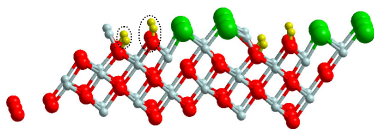
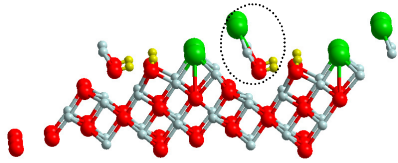
Taux de recouvrement	Système avant optimisation	Système après optimisation
Substitution au taux de 50%		
Rehydroxylation au taux de 75% après enlèvement de Ni(OH)Cl. (Abaissement du taux de recouvrement à 50%)		
Rehydroxylation au taux de 100% après enlèvement de NiCl <sub>2</sub> . (Abaissement du taux de recouvrement à 50%)		

Tableau 5 : Evolution structurale des trois configurations possibles pour le taux de 50%.

Les deux configurations obtenues à partir de 75% et 100% après enlèvement de sous-structures et dissociation de H<sub>2</sub>O conduisent à un détachement contrairement au taux de 50% obtenu par une substitution. Comme pour le taux de 25%, le détachement de la sous-structure au même taux de 50%, dépend aussi de la disposition initiale des atomes.

### **C) Insertion des ions chlorures**

#### **I) Simulation de l'insertion par échange entre un Cl de surface et un O des couches internes**

La deuxième étape d'interaction avec les ions chlorures simulée dans notre travail est celle de l'insertion d'un ion chlorure dans la couche interne d'oxyde. La simulation de cette étape demande l'étude des différentes possibilités d'insertion pour les quatre taux de recouvrement étudiés. Au cours de l'étude de l'étape de substitution, nous avons dénombré seize possibilités différentes pour l'ensemble des quatre taux de recouvrement. Il est nécessaire d'étudier l'insertion pour chacune de ces structures afin de déterminer les sites préférentiels d'insertion pour chaque taux de recouvrement. La totalité de ces sites a été étudiée mais nous ne présenterons que les résultats les plus remarquables. Nous allons illustrer sur un seul taux de recouvrement la démarche suivie pour l'ensemble des taux de recouvrement.

### 1) Dénombrement des différents sites d'insertion pour le taux de 25%

Rappelons que pour le taux de 25 % en Cl, l'étape de substitution a permis d'envisager six possibilités différentes. Parmi celles-ci, nous avons choisi celle comportant deux atomes de Cl, l'un en bas de marche et l'autre en position 2 sur la terrasse, (Figure 39) pour expliquer la méthode suivie pour le dénombrement de différents sites d'insertion. Cette insertion consiste à échanger l'un de ces deux chlores avec un oxygène de la couche d'oxyde.

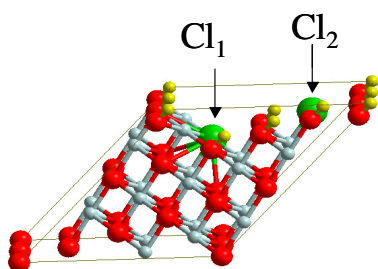


Figure 39 : Structure choisie pour illustrer l'insertion au taux de 25%.

#### a) Insertion de l'atome de chlore situé en position de bas de marche

Pour le Cl situé en bas de marche, il existe quatre possibilités non équivalentes d'insertion si nous considérons les oxygènes les plus proches. Ces oxygènes se répartissent en deux rangées distinctes non équivalentes. Dans chaque rangée, les deux positions sont non équivalentes, l'une étant dans le même plan vertical que les deux atomes du Cl, l'autre étant en dehors de ce plan (Figure 40).

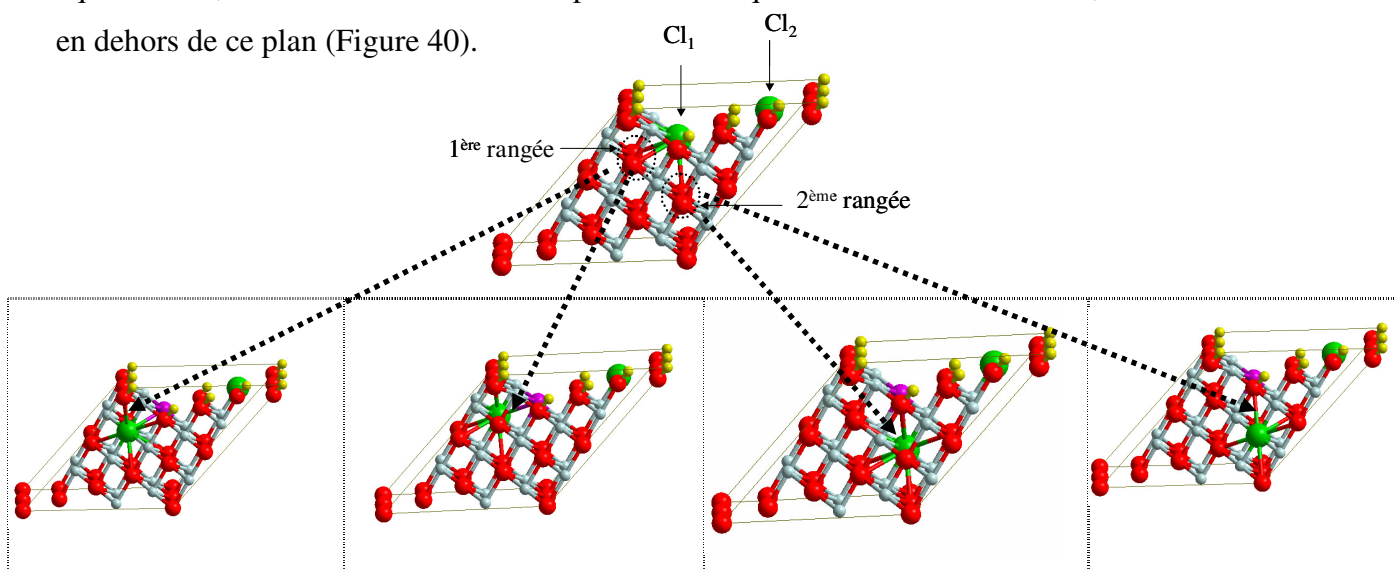


Figure 40: Différentes possibilités pour insérer un atome de Cl situé en position de bas de marche dans la couche interne d'oxyde.

### **b) Insertion de l'atome de chlore situé en position 2 sur la terrasse**

En suivant le même raisonnement, nous trouvons quatre sites non équivalents pour insérer l'atome de chlore en position 2 sur la terrasse dans la couche d'oxyde sous jacente (Figure 41).

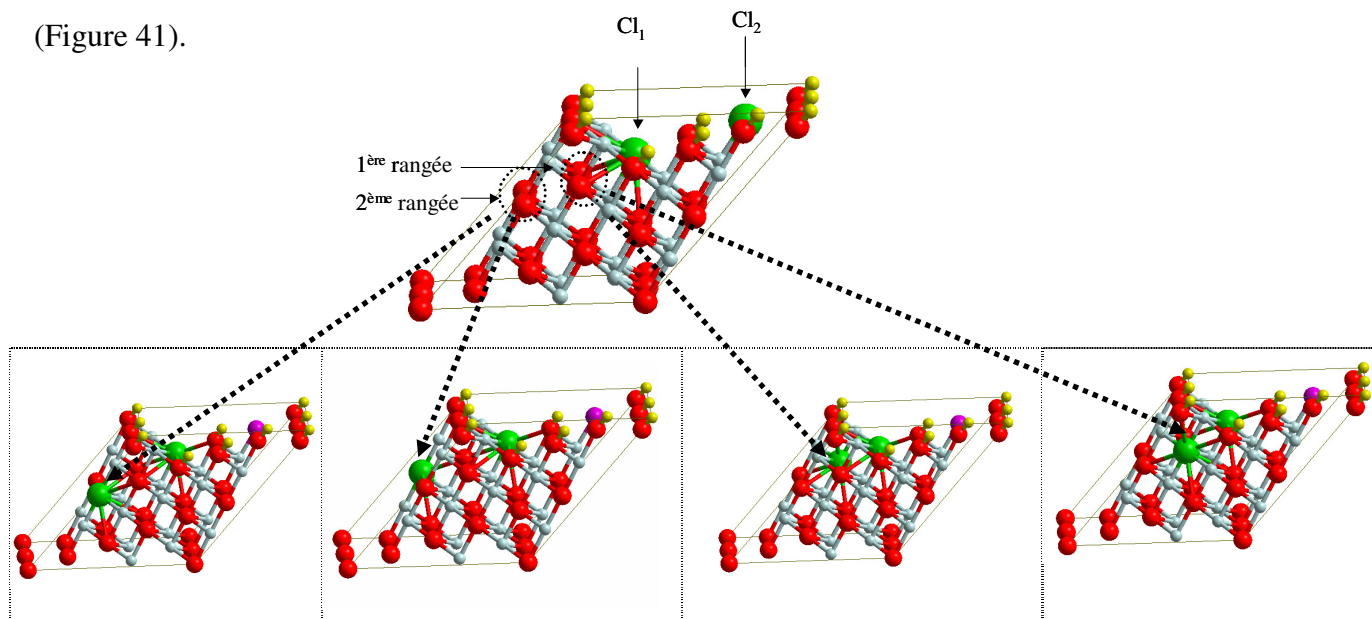


Figure 41: Différentes possibilités pour insérer un atome de Cl situé en position 2 de la terrasse dans la couche interne d'oxyde.

Nous trouvons ainsi huit possibilités d'insertion pour la configuration choisie comme exemple pour le taux de 25%. Ceci donne une idée de la multitude de configurations à envisager pour l'insertion, en partant des seize possibilités recensées pour la substitution.

### **2) Résultats obtenus après relaxation: aspect structural.**

Après le recensement exhaustif des différentes configurations envisageables pour chaque taux, des calculs d'optimisation sur chacune des structures ont été réalisés. Seuls les résultats des sites préférentiels d'insertion sont présentés. Nous avons reporté sur la figure 42 le site d'insertion conduisant après optimisation à la structure la plus stable à chaque taux de recouvrement.

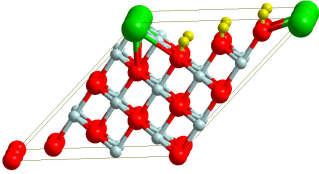
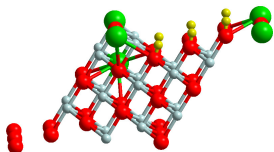
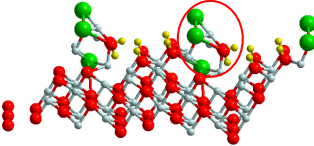
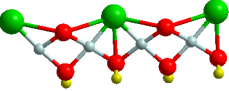
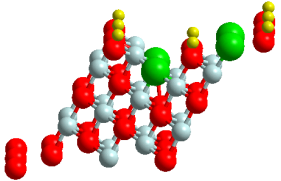
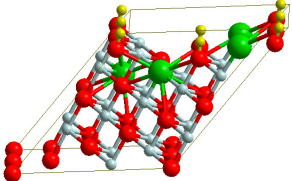
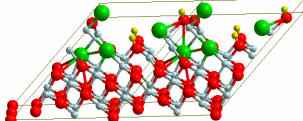
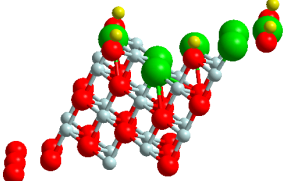
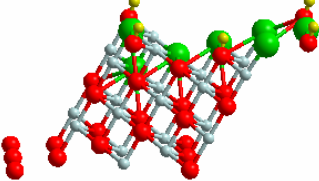
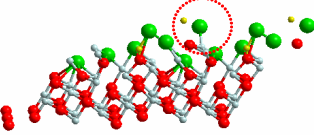

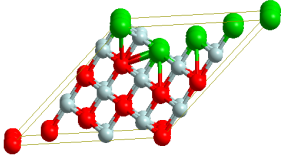
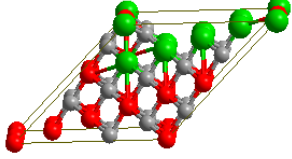
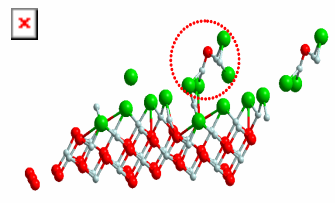
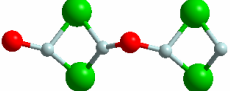
Taux de recouvrement	Système de départ avant insertion	Système inséré avant optimisation	Système inséré après optimisation	Sous-structure
25%				
50%				Difficile d'isoler une sous-structure
75%				
100%				

Figure 42 : Evolution structurale obtenue après optimisation aux quatre taux de recouvrement.

Aucune structure ne conduit à un détachement complet de sous-structure. Les détachements observés sont partiels, les sous-structures formées restant plus ou moins liées à la surface. Les sous-structures formées après optimisation sont proches de la structure  $\text{Ni(OH)Cl}$  pour les taux de 25% et 75% et de celle de  $\text{NiCl}_2$  pour le taux de 100%. Cependant, les similitudes avec les structures cristallines correspondantes sont réduites du fait que l'oxygène mis en surface remplace un chlore et perturbe de ce fait les rangées de Cl présentes dans les structures idéales de  $\text{Ni(OH)Cl}$  ou  $\text{NiCl}_2$ . De ce fait, nous avons retenu le terme de pseudo sous-structure pour désigner ces structures perturbées.

### 3) Évaluation de l'énergie de détachement des sous-structures à différents taux de recouvrement

Bien que nous n'ayons observé de détachement net pour aucune des structures obtenues après l'insertion, nous avons calculé l'énergie nécessaire pour détacher les pseudo sous-structures contenant des atomes d'oxygène à l'aide de l'équation (3) (Tableau 6). Rappelons que plus la valeur de l'énergie de détachement est faible plus le détachement du germe est facile.

Taux de recouvrement	Énergie du système (eV)	Énergie du polymère (eV)	Énergie de substrat (eV)	Énergie de détachement (eV)
25% en Cl <sup>-</sup> Ni(OH)Cl	-264.33692178	- 39.305497	-223.560587	<b>1.4708</b>
75% en Cl <sup>-</sup> Ni(OH)Cl	-233.811581	-10.652047	-220.554456	<b>2.6050</b>
100% en Cl <sup>-</sup> NiCl <sub>2</sub>	- 219.489963	- 31.284068	-186.615276	<b>1.5906</b>

Tableau 6: Énergie de détachement des pseudo sous-structures à différents taux de recouvrement.

Quel que soit le taux, nous obtenons une énergie de détachement élevée confirmant ainsi le fait que les pseudo sous-structures restent fortement liées à la surface. La plus liée correspond au taux de 75% suivie des taux de 100% et 25%, qui ont une énergie comparable.

### 4) Résultats obtenus après relaxation: aspect énergétique

Nous avons calculé l'énergie d'insertion à chaque taux de recouvrement à l'aide de l'équation 2. L'évolution de cette énergie en fonction de taux de recouvrement est présentée sur la figure 43.

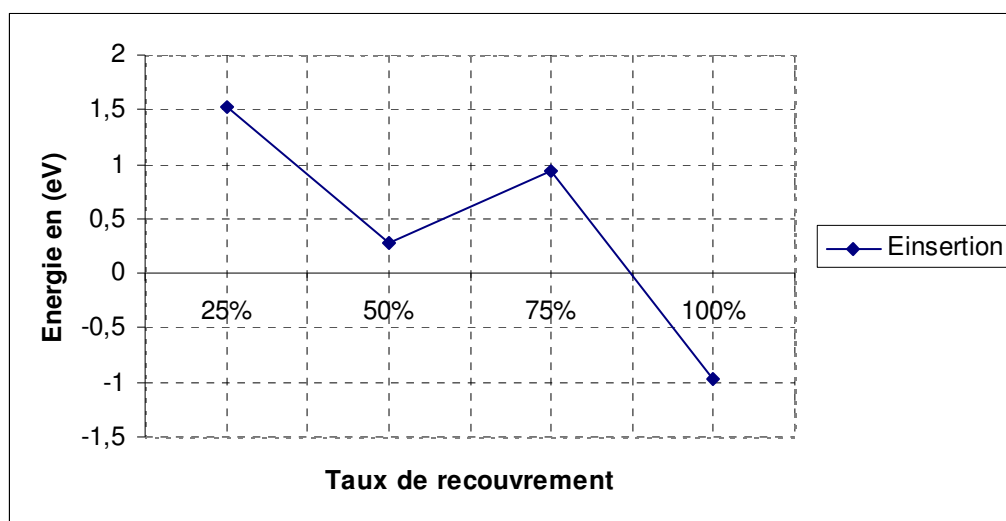


Figure 43 : Evolution de l'énergie d'insertion en fonction du taux de recouvrement

L'énergie d'insertion décroît quand la concentration en  $\text{Cl}^-$  augmente et devient exothermique au taux de 100%. Pour les faibles taux de recouvrement, le gain énergétique dû à la diminution des répulsions électrostatiques n'est pas suffisant pour compenser l'énergie de dilatation du réseau, liée à l'insertion des  $\text{Cl}^-$ , plus volumineux, dans le réseau de l'oxyde. A fort taux de recouvrement, le premier terme l'emporte sur le second rendant le processus global exothermique.

## **II) Insertion avec hydrogénation de l'oxygène mis en surface**

Les études expérimentales ayant montré que la surface de  $\text{NiO}$  est totalement hydroxylée, l'oxygène apparaissant en surface après échange avec  $\text{Cl}^-$  aura tendance à s'associer à un proton pour former un hydroxyle. Afin de tenir compte de cet aspect, nous avons envisagé de procéder à la protonation de cet oxygène de surface par dissociation d'une molécule d'eau, l'hydroxyde restant étant adsorbé sur l'un des deux nickels voisins de l'oxygène mis en surface. Ce procédé est appliqué, pour chaque taux de recouvrement, à la configuration qui a conduit à la structure insérée la plus stable lors des tests précédents. Nous ne présenterons que les résultats obtenus pour le taux de 25%, les résultats étant similaires pour les autres taux. Pour ce taux, nous avons comparé les résultats avec ceux obtenus précédemment (sans hydrogénation de l'oxygène). Nous avons rapporté sur la figure 44 les configurations de départ obtenues avec les deux méthodes d'insertion au taux de 25%.



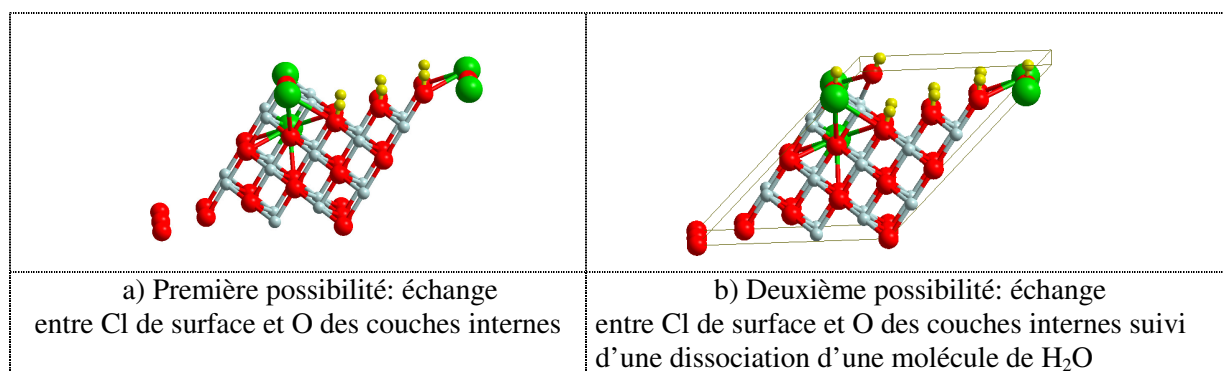


Figure 44 : Illustration des deux mécanismes d'insertion (sans et avec hydrogénation).

Après optimisation, la deuxième structure conduit à une reformation de la molécule H<sub>2</sub>O dissociée sur la surface. Nous avons donc enlevé la molécule d'eau et réoptimisé le substrat restant. Ce dernier a la même composition que la première structure mais avec une conformation différente de la surface (Figure 45).

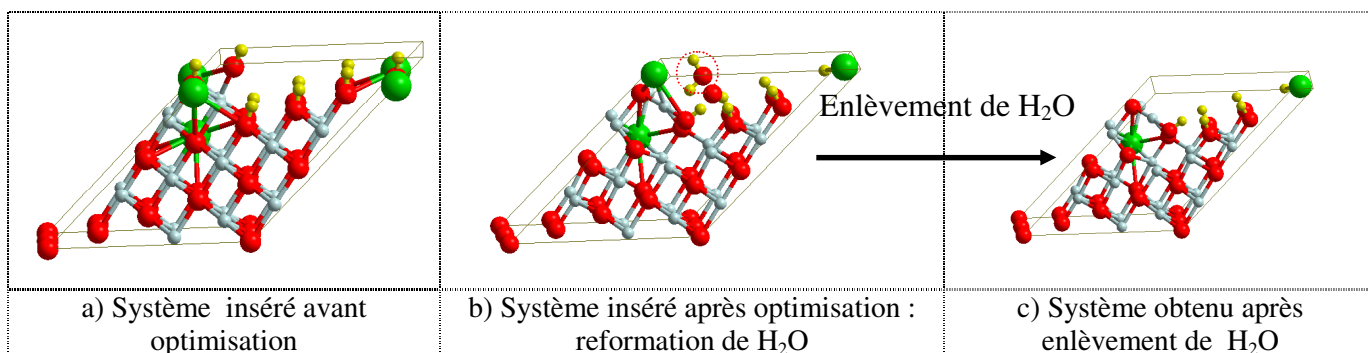


Figure 45 : Résultats obtenus après optimisation de la structure insérée (avec hydrogénation) au taux de 25%.

La figure 46 représente les structures finales obtenues dans les deux cas (avec et sans hydrogénation). La structure finale est moins stable dans le deuxième cas et ne présente ni structuration (formation de sous-structure), ni détachement, contrairement à ce qui a été observé dans le premier cas.



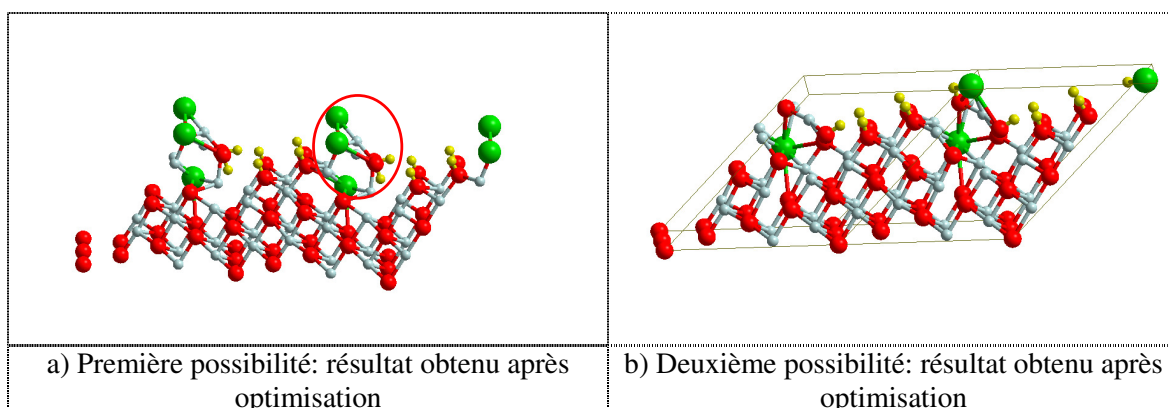


Figure 46 : Résultats obtenus après optimisation pour deux mécanismes d'insertion (sans et avec hydrogénation).

Pour les autres taux, nous observons les mêmes phénomènes avec, à chaque fois, la reformation d'une molécule d'eau et l'absence de détachement de sous-structure.

### **III) Continuité du processus de détachement**

Bien que le détachement observé soit peu prononcé, nous avons enlevé les pseudo-sous-structures formées, pour tester la continuité du détachement pour les trois taux 25%, 75% et 100%. En suivant le même raisonnement que celui appliqué auparavant, nous avons dissocié des molécules de H<sub>2</sub>O sur le substrat restant. Ces tests n'ont pas été appliqués au taux de 50%, puisque, aucun détachement n'a été observé lors de la première étape (Figure 47).

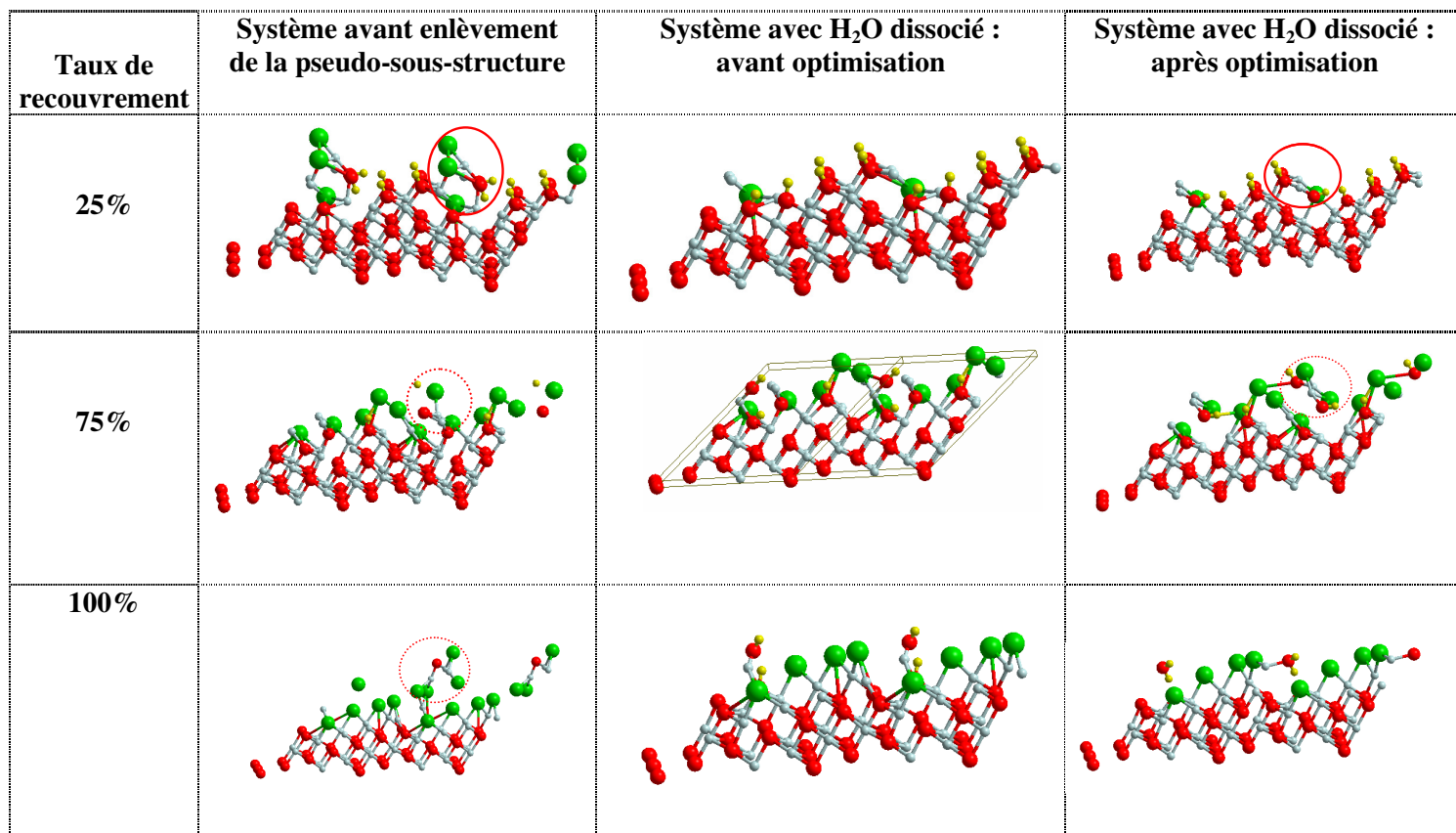


Figure 47 : Evolution structurale des structures après la dissociation de H<sub>2</sub>O aux trois taux de recouvrement.

Après optimisation, les taux de 25% et de 75% présentent de nouveau la formation d'une sous-structure de type Ni(OH)Cl partiellement détachée. Pour le taux de 100%, nous observons la reformation de H<sub>2</sub>O dissociée au départ avec une réorganisation limitée de la surface. Pour ce dernier cas, nous avons envisagé aussi la dissociation de HCl, afin de maintenir la surface totalement chlorurée, mais la structure obtenue après optimisation est peu favorable.

Compte tenu de ces résultats, même si on arrivait à détacher la sous-structure, le processus de la continuité de détachement ne s'effectue pas au-delà de la première étape. Seul le taux de 75% a permis d'avoir un détachement plus marqué que la première étape.

#### **D) Conclusion sur l'influence des marches**

Afin d'évaluer l'influence des marches sur l'interaction des ions chlorures avec la surface de NiO hydroxylée, nous avons construit un modèle périodique comportant une marche monoatomique et ayant une structure permettant une comparaison des résultats avec ceux obtenus avec la surface sans marche. Nous avons évalué, sur ce modèle, les mécanismes

d'adsorption de chlorures par substitution des ions hydroxyles superficiels et leur insertion dans les couches supérieures du réseau d'oxyde.

### **I) Résultats obtenus pour la substitution en surface**

La présence des marches sur la surface induit deux différences importantes par rapport à la surface sans marche.

D'une part, il y a formation au niveau des contremarches de sous-structures très proches de la structure de composés tels que  $\text{Ni(OH)}_2$ ,  $\text{Ni(OH)Cl}$  et  $\text{NiCl}_2$ , et d'autre part détachement net de ces sous-structures.

Les sous-structures formées ont une organisation spatiale et des distances inter-atomiques très proches de celles existant dans certains plans des structures cristallines  $\text{Ni(OH)}_2$ ,  $\text{Ni(OH)Cl}$  et  $\text{NiCl}_2$ . La formation de ces sous-structures au niveau des contremarches est due au fait que, nous avons dès le départ au niveau de la contremarche et suivant le taux de recouvrement, des rangées de Ni insérées soit entre deux rangées d'hydroxyles (comme dans le cas de  $\text{Ni(OH)}_2$ ), soit entre une rangée d'hydroxyle et une rangée de Cl (comme dans le cas de  $\text{Ni(OH)Cl}$ ), soit entre deux rangées de Cl (comme dans le cas de  $\text{NiCl}_2$ ). Ces contremarches évoluent après optimisation vers les structures correspondantes.

La présence des rangées de Cl en haut de marche apparaît comme un élément déterminant dans le détachement des contremarches. La présence de Cl, indispensable pour la formation de  $\text{Ni(OH)Cl}$ , semble donc favorable au détachement.

Le calcul de l'énergie de détachement a montré que le détachement complet était nettement plus facile pour les sous-structures de type  $\text{Ni(OH)Cl}$ , puis de  $\text{NiCl}_2$ , tandis que celui de  $\text{Ni(OH)}_2$  est le moins favorable.

En enlevant la sous-structure formée et en procédant à une nouvelle optimisation, nous avons pu évaluer la poursuite du processus de détachement. Les résultats montrent que le processus de détachement peut continuer pour les taux de 25, 75 et 100%, mais pas pour celui de 50%.

L'énergie de substitution est exothermique pour les quatre taux de recouvrements étudiés et par conséquent la substitution des ions hydroxyles par des ions chlorures est un mécanisme favorable sur une surface avec marches, quel que soit le recouvrement en chlorures. Le gain en énergie diminue avec l'augmentation de la concentration de chlorure en surface.

## **II) Résultats obtenus pour l'insertion**

L'analyse détaillée des structures obtenues après optimisation pour les quatre taux de recouvrement étudiés montre que l'insertion de Cl par échange avec l'oxygène du réseau dans la première couche de l'oxyde conduit à un faible détachement de la contremarche pour les trois taux (25%, 75% et 100%). Nous avons observé la formation de pseudo sous-structures qui se différencient des structures des composés Ni(OH)Cl et NiCl<sub>2</sub> par la présence d'oxygène sur des sites normalement occupés par des Cl.

Les molécules d'eau dissociées à la surface pour hydrogéner l'oxygène (échangé avec le Cl) ont tendance à se reformer indiquant qu'en absence de solvant, les oxygènes peuvent rester à l'état d'O<sup>2-</sup>. Par ailleurs, les structures obtenues en enlevant la molécule d'eau formée en surface sont moins stables que celles obtenues sur des systèmes insérés sans procéder à une rehydrogénation.

En enlevant les pseudo-sous-structures formées et en procédant à une nouvelle optimisation, la continuité du détachement a été évaluée. Elle ne se poursuit pas pour les taux de 25%, 50% et 100%. Seul le taux de 75% a permis d'avoir un détachement au delà de la première étape.

Le calcul de l'énergie d'insertion montre que celui-ci est endothermique et diminue avec le taux de recouvrement pour devenir exothermique pour le seul taux de 100%.

## **III) Comparaison entre les deux mécanismes**

Au vu des résultats obtenus, le mécanisme de substitution en surface semble plus favorable que celui de l'insertion. La dissolution de la couche passive semble donc se produire par détachement de sous-structures en surface sans pénétration du chlorure à l'intérieur du cristal. En effet, la substitution conduit à la formation et au détachement de sous-structures bien définies, alors qu'avec l'insertion, les sous-structures obtenues sont moins proches des composés de référence et le détachement moins marqué. Par ailleurs, la poursuite du processus de détachement est observée avec le mécanisme de substitution et non avec le mécanisme d'insertion. Enfin, le fait que la substitution est exothermique à tous les taux de recouvrement, alors que l'insertion ne l'est qu'à fort taux de recouvrement (> 75%), renforce la prépondérance du mécanisme de substitution.

Une analyse comparative détaillée des deux mécanismes sera faite dans le chapitre 6.

## ***E) Bibliographies***

- [1] Dickinson T, Povey AF, Sherwood PMA, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 73, 327 (1977)
- [2] Marcus P, Oudar J, Olefjord I, J. Microsc. Spectrosc. Electron. 4, 63 (1979)
- [3] Hoppe H W, Strehblow H H, Corrosion Sci. 20, 167 (1980)
- [4] Paik W K, Szklarska-Smialowska Z, Surf. Sci. 96, 401 (1980)
- [5] Loechel BP, Strehblow H H, J. Electrochem. Soc., 131, 522 (1984)
- [6] Mitchell DF, Sproule GI, Graham MJ, Appl Surf. Sci., 21, 199 (1985)
- [7] Delichere P, Hugot-Le Goff A, Yu N, J. Electrochem. Soc., 133, 2106 (1986)
- [8] Hummel RE, Smith RJ, Verink ED, Corrosion Sci., 27, 803 (1987)
- [9] Hoppe HW, Strehblow HH, Surf. Interf. Anal., 14, 121 (1989)
- [10] Biwer BM, Pellin MJ, Schauer MW, Gruen DM, Surf. Interface Anal. 14, 635 (1989)
- [11] Hoppe HW, Strehblow HH, Corrosion Science, 31, 167 (1990)
- [12] Floner D, Lamy C, Leger JM, Surf. Sci., 234, 87 (1990)
- [13] Marcus P, in : Oudar J, Marcus P, Clavilier J (eds) Electrochemistry at well-defined surfaces. Special volume of J. Chim. Phys., 88, p 1697 (1991)
- [14] Zuili D, Maurice V, Marcus P, in : Natishan P, Isaacs HS, Janik-Czachor M, Macagno VA, Marcus P, Seo M (eds) Passivity and its breakdown, PV 97-26. The Electrochemical Society Proceedings Series, Pennington, p 1013 (1997)
- [15] Zuili D, Maurice V, Marcus P, J. Electrochem. Soc., 147, 1393 (2000)
- [16] Scherer J, Ocko BM, Magnussen OM, Electrochim. Acta, 48, 1169 (2003)
- [17] Wagner FT, Moylan TE, J. Electrochem. Soc., 136, 2498 (1989)
- [18] Scherer J, Ocko B M, Magnussen OM, Electrochim. Acta, 48, 1169 (2003)
- [19] Suzuki T, Yamada T, Itaya K, J. Phys. Chem., 100, 8954 (1996)
- [20] Zuili D, thèse de l'Université Paris VI (1998)
- [21] Seyeux A, thèse de l'Université Paris VI (2006)
- [22] Seyeux A, Maurice V, Klein LH, Marcus P, J.Solid State Electrochem.,9, 337-346 (2005)
- [23] Seyeux A, Maurice V, Klein LH, Marcus P, J. Electrochem. Soc., 153, B453-B463 (2006)
- [24] Maurice V, Talah H, Marcus P, Surf. Sci. Letters, 284, L431 (1993)
- [25] Maurice V, Talah H, Marcus P, NACE International, September 19-24, Vol. 3B, 2105 (1993)
- [26] Nakamura T, thèse Université Paris VI (1997)
- [27] Miura T, Kobayashi H, Domen Kazunari, J. Phys. Chem B.,105, 10001-10006 (2001)
- [28] Giordano L, Pacchioni G, Surf. Sci. 575, 103-114 (2005)
- [29] Giordano L, Di Valentin C, Pacchioni G, Goniakowski, J, Chem. Phys., 309, 41-47 (2005)
- [30] Pacchioni G, Solid State Science 2, 161-179 (2000)
- [31] Nakajima Y, Doren . J, J.Chem.Phys.,105 (1996)
- [32] Xu Y, Mavrikakis M, S Surf. Sci., 538, 219-232 (2003)

# **Chapitre V : Etude préliminaire de l'influence du solvant sur la corrosion de la surface NiO(111) hydroxylée en présence d'ions chlorures**

## **Introduction**

Les études précédentes sur la surface de NiO avec et sans marches ont été réalisées par des simulations dans le vide et à 0 K. Cependant les études expérimentales ayant lieu en milieu aqueux, il est important d'étudier l'influence du solvant sur la réactivité de la surface NiO en présence de Cl<sup>-</sup>.

L'influence du solvant porte sur plusieurs aspects :

- ✓ La présence du solvant favorise t'elle l'adsorption des chlorures sur la surface et leur insertion ultérieure dans la couche d'oxyde ?
- ✓ La présence de molécules d'eau change t'elle la nature des réorganisations structurales conduisant à l'émergence de sous-structures ?
- ✓ La présence du solvant abaisse-elle l'énergie de détachement rendant possible un détachement spontané ?

Les contraintes de temps n'ont pas permis de mener une étude complète pour répondre à toutes ces questions. Cependant, nous avons fait une étude préliminaire pour jeter les bases méthodologiques d'une étude complète ultérieure.

Dans cette étude préliminaire, nous avons considéré un système constitué de la surface NiO hydroxylée, de l'eau, et de NaCl comme source d'ions chlorures. L'eau a été considérée sous forme de glace et les tests ont été effectués sur une surface sans marche.

La prise en compte de l'effet de solvant peut se faire soit à l'aide d'une méthode de continuum, soit à l'aide d'une méthode discrète avec des molécules explicites de solvant. Cette dernière approche, bien que plus complexe, est plus intéressante car elle permet d'étudier les interactions locales au niveau de la surface. Cette approche a été utilisée dans l'étude de certains phénomènes fondamentaux relatifs à la catalyse hétérogène, l'électrochimie, la corrosion [1-13].

Nous avons abordé l'étude du système complet {NiO(111) hydroxylé+ NaCl + n(H<sub>2</sub>O)} en plusieurs étapes. Dans un premier temps, nous avons étudié un système glace + NaCl pour déterminer la taille optimale de la boîte de molécules d'eau compatible avec la dissociation de NaCl. Ensuite, ces données ont été utilisées pour étudier d'une part le système {NiO(111) hydroxylé+ glace} et, d'autre part, le système complet constitué de {NiO(111) hydroxylé + NaCl + n(H<sub>2</sub>O)}.

## **A) Système glace + NaCl**

Cette première étape nécessite tout d'abord le choix d'une structure pour l'eau. Etant à 0K et dans des conditions périodiques, nous avons choisi de partir de la structure de la glace pour représenter la phase aqueuse.

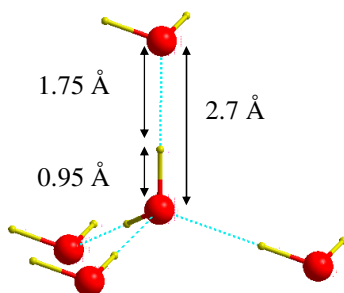
L'étude de la glace est un sujet de recherche très important. Plusieurs études récentes ont été réalisées afin d'étudier la structure et la réactivité de la glace [14-19].

### **I) Etude de la glace**

#### **1) Structures de la glace**

Tous les modèles de la glace doivent obéir aux règles de Bernal-Fowler [1,19]

- ✓ Chaque atome d'oxygène possède deux hydrogènes formant ainsi une molécule d'eau.
- ✓ Chaque molécule d'eau est orientée de façon à ce que ses hydrogènes soient dirigés vers deux des quatre atomes d'oxygène qui l'entourent.
- ✓ L'orientation des molécules d'eau adjacentes se fait de façon à ce qu'il n'y ait qu'un seul hydrogène entre deux oxygènes.



*Figure 1 : Modèle de la glace obéissant aux règles de Bernal-Fowler*

La distance qui sépare les deux atomes d'oxygène les plus proches entre eux (situés au sommet) est de l'ordre de 2.7 Å. La présence des atomes d'hydrogène conduit à la formation des liaisons hydroxyles et des liaisons hydrogènes. Les deux premières liaisons hydroxyles mesurent d (O-H) 0.95 Å et les deux liaisons hydrogènes mesurent 1.75 Å [18-20].

La glace existe sous plusieurs formes, les plus répandues étant les formes: cubique faces centrées (cfc) et hexagonal compact (HC).

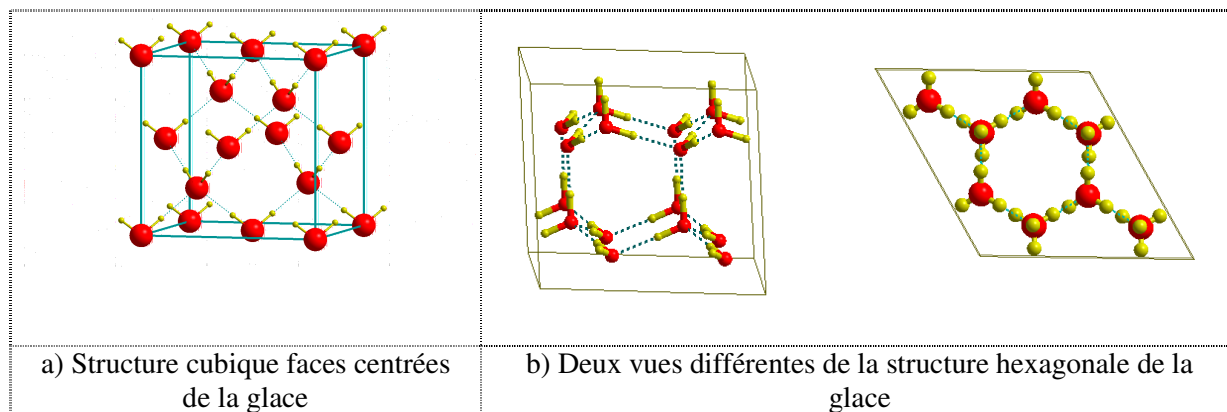


Figure 2 : Structure cubique faces centrées et hexagonale compact

La structure cubique (CFC) de la glace (Figure 2-a) est une forme métastable, qui peut se former par condensation de la vapeur d'eau à pression atmosphérique mais à basse température (entre 135 K et 195 K environ). Le groupe d'espace de cette structure cubique est  $Fd3m$  [19-20].

La structure stable de la glace à pression atmosphérique et à une température entre 200 K et 273K est la forme hexagonale (Figure 2-b). Elle est nommée Ih et le groupe d'espace est  $P6_3/mmc$  [20]. Dans les conditions ordinaires, la glace hexagonale peut exister dans n'importe laquelle des configurations possibles selon la distribution des atomes d'hydrogènes dans le cristal.

## 2) Structure de la glace retenue dans cette étude

Pour ce travail préliminaire, nous avons choisi la surface NiO(111) sans marche, l'épitaxie entre cette surface et la glace étant plus simple à réaliser qu'avec la surface avec marches. La surface NiO(111) sans marche ayant une structure hexagonale, la structure hexagonale de la glace a été préférée à celle de la structure cubique, afin d'avoir la même symétrie pour les deux systèmes et faciliter leur interfaçage. La structure hexagonale de la glace ainsi que la structure de l'oxyde hydroxylé NiO(111) sans marche sont présentées sur la figure 3.

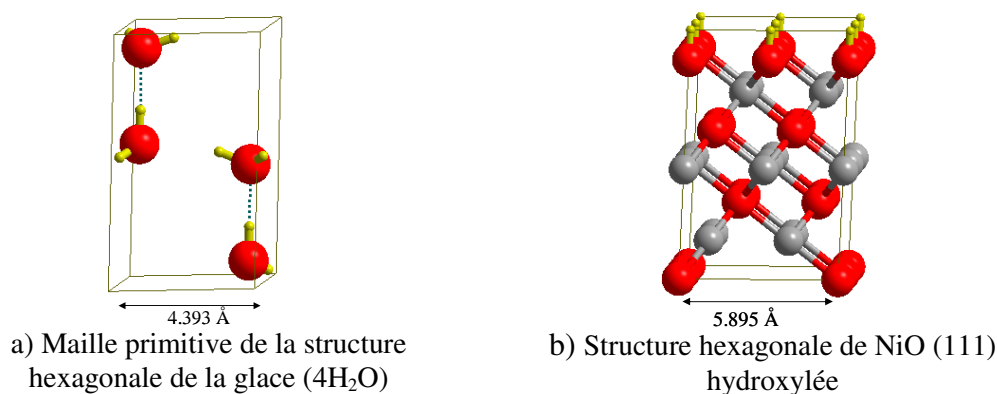


Figure 3 : Structures hexagonales de la glace et de l'oxyde.



Les dimensions des mailles de la glace et de l'oxyde diffèrent sensiblement ( $a = 4.393 \text{ \AA}$  pour la structure de la glace contre  $a = 5.895 \text{ \AA}$  pour l'oxyde). La maille de la glace étant de taille inférieure à celle de l'oxyde, il est nécessaire de la dilater d'un coefficient de 1.17 afin d'adapter les dimensions de la glace à celle de l'oxyde. La figure 4 montre une vue de dessus et une vue de profil du système {NiO(111) hydroxylé + glace}, après adaptation des dimensions de la maille de la glace.

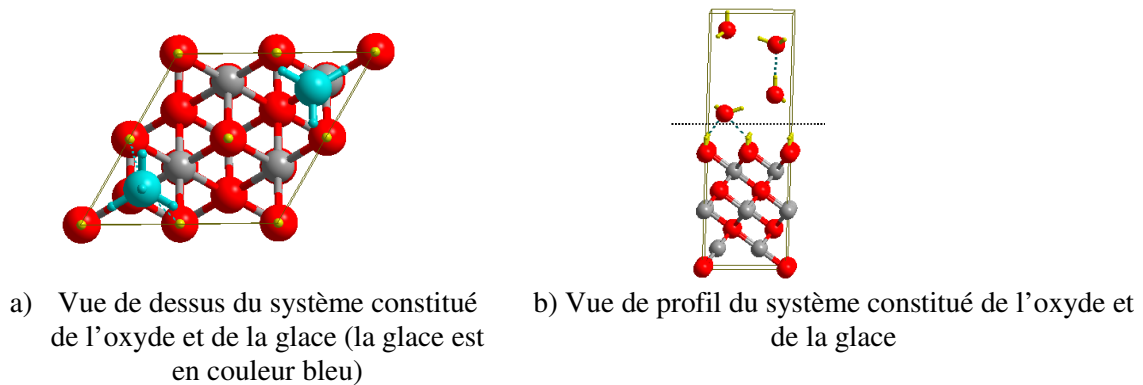


Figure 4 : Vue de dessus et de profil du système constitué de l'oxyde et de la glace.

### 3) Taille des boîtes de glace et effet de la dilatation

Après avoir retenu une maille hexagonale avec un taux de dilatation de 1.17, nous avons effectué des tests d'optimisation pour évaluer l'influence de la dilatation sur la structure de la glace. Sachant que nous aurons à envisager différentes tailles de boîte, les tests ont été effectués sur des boîtes de 4, 8 et 16 molécules de  $\text{H}_2\text{O}$ , afin d'évaluer si le degré de relaxation supplémentaire lié à de grandes tailles de cellules peut mettre en cause la conservation de la structure hexagonale après la dilatation.

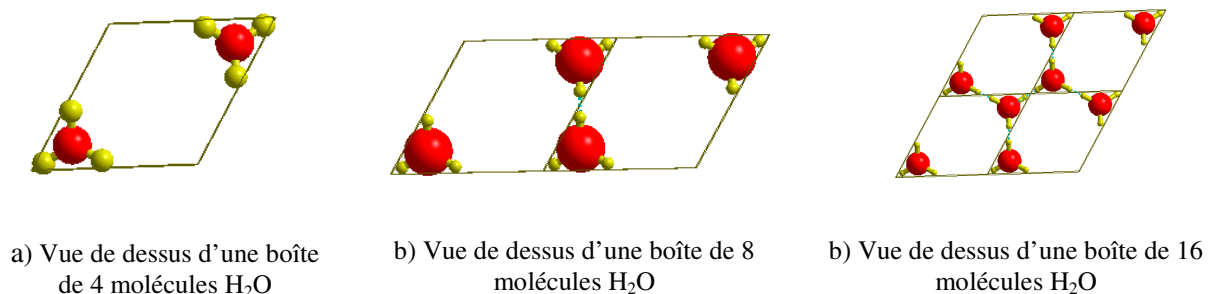


Figure 5 : Boîte de 4, 8 et 16 molécules de  $\text{H}_2\text{O}$ .

L'analyse des structures optimisées montre que la glace garde sa structure hexagonale ordonnée entre les molécules pour les trois tailles de boîte. Ainsi la dilatation permettra

d'obtenir l'interfaçage entre l'oxyde et la glace, tout en gardant la structure ordonnée des molécules d'eau. La figure 6 présente un exemple d'une boîte dilatée de 16 molécules d'eau.

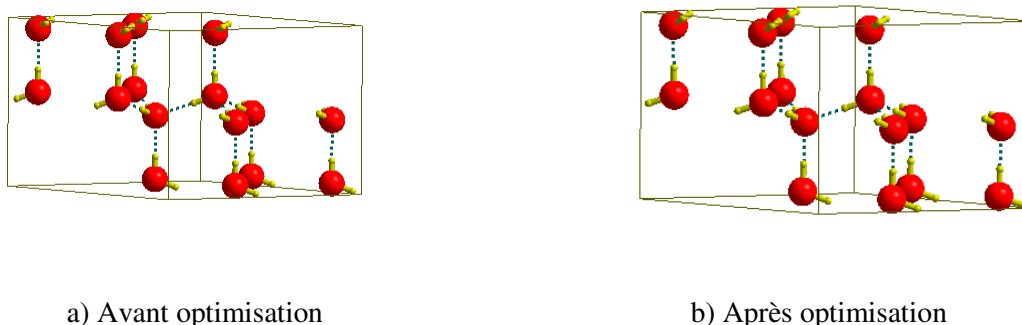


Figure 6 : Boîte dilatée de 16 molécules d'eau avant et après optimisation. La structure de la glace reste ordonnée et la variation des distances avant et après optimisation est très faible.

## **II) Etude du comportement de NaCl dans la glace**

Si nous voulons modéliser l'interaction d'ions chlorures avec la surface de NiO, il faut inclure dans le système une source d'ions chlorures. Nous avons pour cela retenu NaCl, couramment utilisé dans les études de corrosion. Pour pouvoir étudier ensuite le mécanisme de substitution des hydroxyles par des ions chlorures provenant de la dissociation de NaCl, nous devons disposer d'un modèle  $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$  compatible avec la dissociation de NaCl.

Si nous tenons compte de la solubilité de NaCl qui est de 35.9 g par 100 ml, une solution saturée correspond à environ 9 molécules de  $\text{H}_2\text{O}$  pour une molécule NaCl. De ce fait, une boîte de 4 molécules de  $\text{H}_2\text{O}$  est trop petite pour l'étude du système glace + NaCl car elle correspondrait à une solution sursaturée. Il faudra donc envisager des boîtes de plus grandes tailles d'autant que les concentrations réelles seront beaucoup plus faibles que le seuil de saturation (30 g/l pour l'eau de mer).

Le nombre de molécules d'eau dans les sphères de coordination des ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$  en solution aqueuse est l'objet de controverses [22-24]. Les études théoriques et expérimentales donnent des valeurs variant de 4 à 8 molécules d' $\text{H}_2\text{O}$  pour  $\text{Na}^+$  et entre 3 et 6 pour  $\text{Cl}^-$  pour des solutions faiblement concentrées. Ces valeurs diminuent quand la concentration augmente [24]. Le nombre de molécules autour de  $\text{Cl}^-$  doit être inférieur à celui entourant  $\text{Na}^+$ , car à charge égale, plus un ion a un rayon ionique important (1.81 Å pour  $\text{Cl}^-$  contre 0.98 Å pour  $\text{Na}^+$ ) moins il attire de molécules d'eau. Si nous considérons la fourchette basse il faut au moins 7 molécules d'eau pour solvater deux ions de signe opposé. Nous avons donc considéré des boîtes de 7, 8 et 16 molécules pour effectuer des tests sur le système glace + NaCl.

## **1) Etude à 0 K du système glace + NaCl**

Dans un premier temps, nous avons placé une molécule NaCl non dissociée dans chacune des boîtes en substituant à chaque fois une molécule de H<sub>2</sub>O par une molécule NaCl. Après optimisation, on observe une très faible variation de la distance d(Na-Cl) dans la molécule NaCl. Cette absence de dissociation spontanée est normale, l'optimisation ayant lieu à 0 K. Pour tenir compte de l'effet de la température, une approche par la dynamique moléculaire a été utilisée pour étudier le système à la température ambiante de 27°C soit 300 K.

## **2) Etude à 300 K du système glace + NaCl**

### **a) Dynamique moléculaire avec VASP**

Comme indiqué dans la partie Méthodologie, VASP offre la possibilité d'effectuer des simulations de dynamique moléculaire. L'approche implémentée dans ce code est basée sur l'évaluation exacte de l'état fondamental électronique instantané à chaque étape de la dynamique moléculaire.

VASP permet de faire de la dynamique moléculaire à température constante ou du recuit simulé (alternance de cycles de montée, de palier et de descente). Nous avons fait des dynamiques à température constante (300 K) dans un ensemble microcanonique (l'énergie totale, composée de l'énergie électronique + l'énergie cinétique des ions + l'énergie de Madelung des ions est conservée). Les simulations ont été effectuées par tranche de 1fs, ces tranches étant répétées successivement pour des durées de simulation plus longues.

### **b) Paramètres de calculs**

Pour les éléments (Ni, O, H, Cl) nous avons utilisé les mêmes pseudo-potentiels ultra-mous que dans les calculs des chapitres précédents. Afin d'assurer la cohérence, nous avons choisi aussi des pseudo-potentiels ultra-mous pour le Na.

Les systèmes envisagés sont des multiples de la maille NiO sans marche. La grille de K-points de base (441) correspondant à cette maille a été adaptée suivant la multiplicité des structures étudiées (le nombre de Kpoints dans une direction est divisé par deux quand le nombre de mailles est multiplié par deux dans cette direction).

Quant à l'énergie de *cut-off*, nous avons considéré la même valeur (270 eV) que celle utilisée dans les calculs précédents. Elle correspond à la valeur la plus élevée des pseudopotentiels ultramous utilisés, dans ce cas à celle de l'oxygène doux (O<sub>s</sub>).

### 3) Dissociation de la molécule NaCl dans H<sub>2</sub>O

#### a) Simulation de la dissociation spontanée de NaCl dans 7H<sub>2</sub>O

Dans un premier temps, nous avons étudié la possibilité de la dissociation spontanée de la molécule NaCl en substituant une molécule d'eau par une molécule NaCl non dissociée [4,6] (Figure 7).

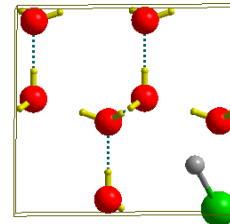


Figure 7 : NaCl en présence de 7H<sub>2</sub>O

Des tests ont été effectués avec des durées successives de 1 à 7 fs en enchaînant des simulations d'une fs. Pour chaque simulation, tous les atomes ont été laissés libres de relaxer pour permettre une réorganisation optimale du système.

Une animation de l'évolution des structures en fonction du temps à l'aide du logiciel Modelview montre que la molécule de NaCl se dissocie et se reforme au cours du temps. La figure 8 présente l'évolution de l'énergie potentielle en fonction du nombre d'itérations pour un temps entre 5 et 6 fs.

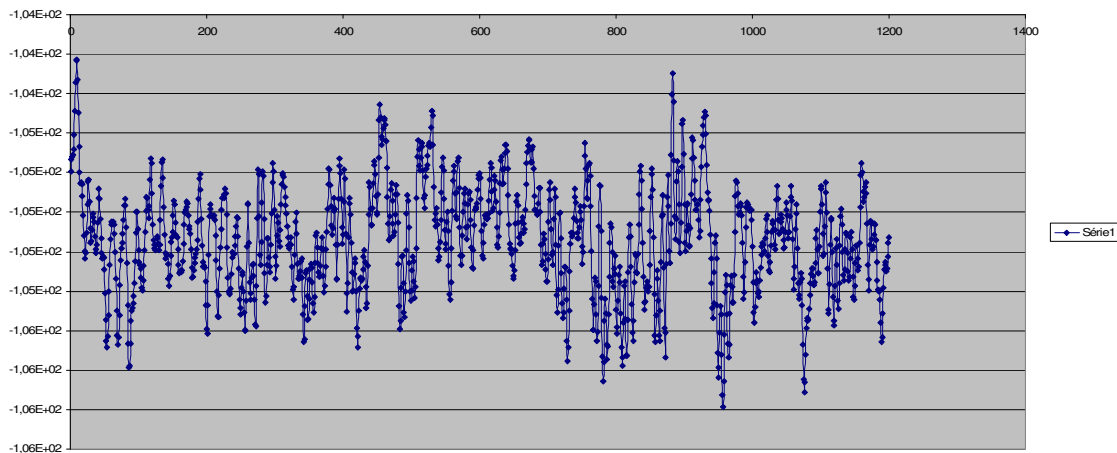


Figure 8 : Evolution de l'énergie potentielle en fonction du nombre d'itérations.

Elle présente un certain nombre de minimums locaux correspondant à la dissociation de NaCl. Nous présentons (Figure 9) celui correspondant à l'itération 781, qui montre une molécule NaCl dissociée avec des ions chlorures solvatés par 3 molécules H<sub>2</sub>O et les cations Na<sup>+</sup> par 4 molécules H<sub>2</sub>O. La frontière de la première sphère de solvation correspond à un rayon de 3.35 Å dans le cas de Na<sup>+</sup> et de 3.84 Å dans le cas de Cl<sup>-</sup>, valeurs trouvées par l'étude des fonctions de corrélation de paires par dynamique moléculaire classique [24]. Les

molécules d'eau s'orientent en fonction de la charge portée par l'ion. Ainsi, les oxygènes de la molécule H<sub>2</sub>O s'orientent vers Na<sup>+</sup>, tandis que les hydrogènes s'orientent vers les Cl<sup>-</sup>.

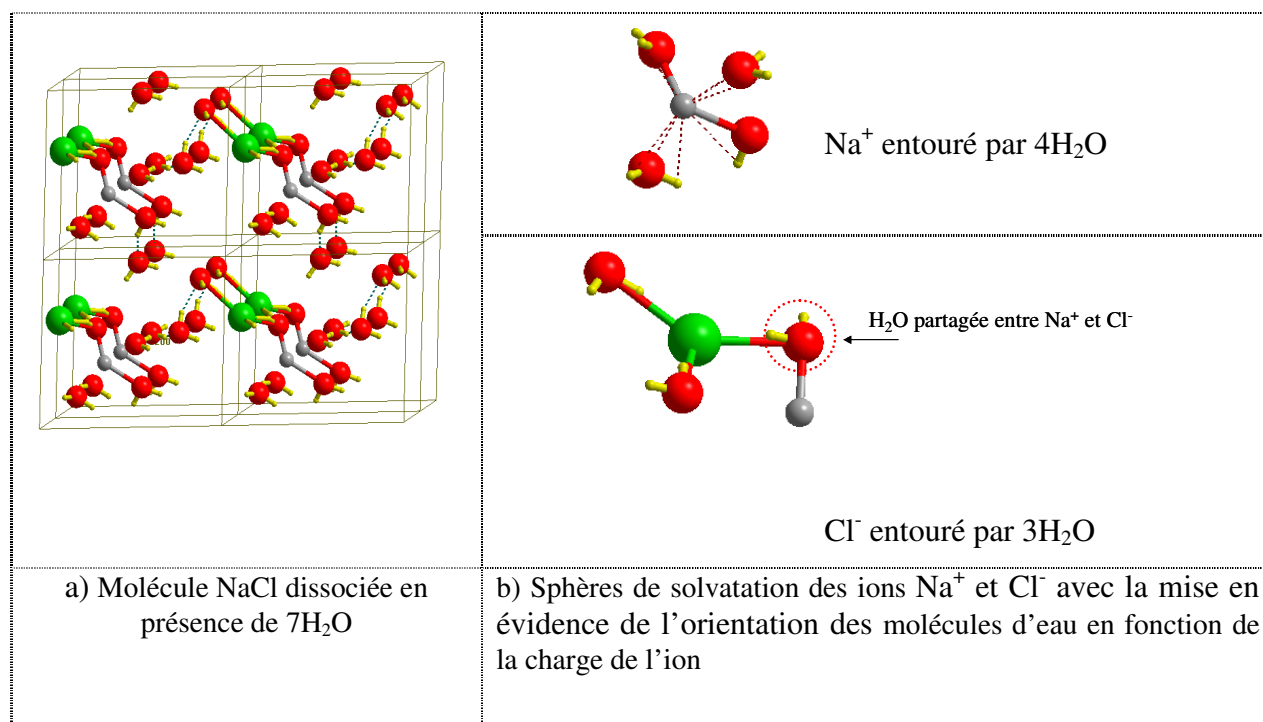


Figure 9 : Structure dissociée de NaCl obtenue à 781 itérations.

Le nombre de molécules d'eau dans la première sphère de solvation des deux ions est égal à la limite inférieure de ce qui est mentionné dans la littérature [24]. Cela peut être dû au fait que la simulation n'a pas été suffisamment longue pour permettre une bonne solvation des ions ou bien à un nombre insuffisant de molécules d'eau dans la boîte. Afin de tenir compte du premier aspect, nous avons choisi de partir de NaCl dissocié avec  $d(\text{Na-Cl}) = 7.728 \text{ \AA}$  et les ions Na<sup>+</sup> et Cl<sup>-</sup> entourés dès le départ par un nombre maximal de molécules d'eau (Figure 10).

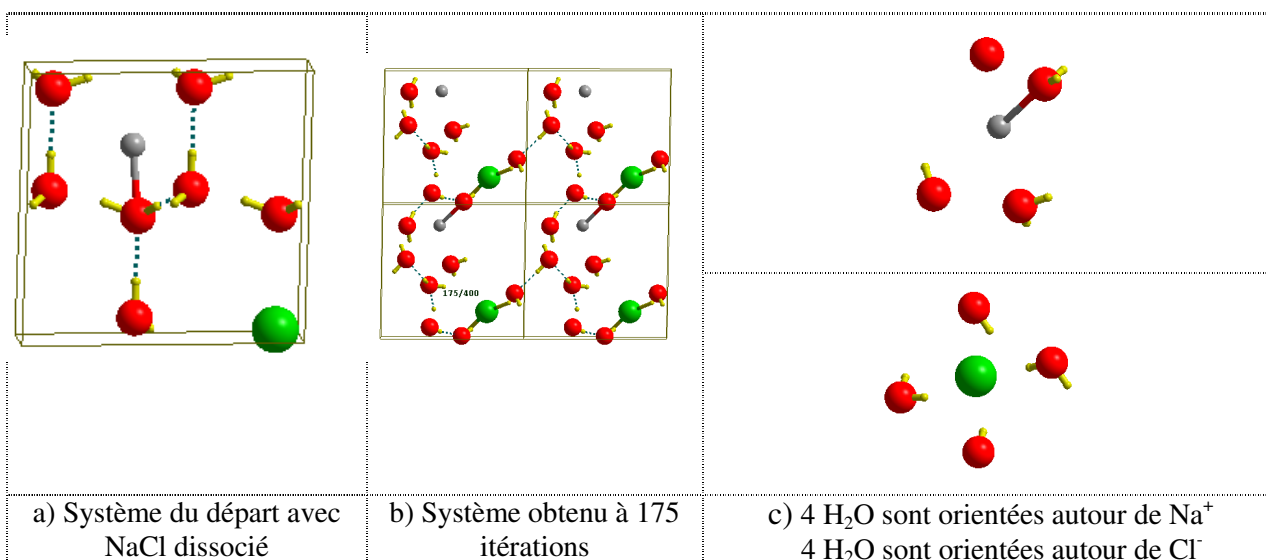


Figure 10: Configurations de NaCl dissocié avant et après 175 itérations.

Dans ce cas, la molécule NaCl se reforme et se dissocie en début de simulation, mais reste dissociée après 175 itérations. Cependant le nombre de molécules d'eau dans la sphère de solvation reste toujours dans la limite inférieure. Pour cette raison, nous sommes passés dans un premier temps de 7 à 8 molécules d'eau dans la boîte et ensuite à 16 H<sub>2</sub>O afin de tenir compte de la deuxième remarque.

### b) Simulation de la dissociation de NaCl dans 8H<sub>2</sub>O

Nous avons effectué la dissociation de NaCl avec 8 H<sub>2</sub>O au lieu de 7 H<sub>2</sub>O en insérant la molécule NaCl dans la boîte au lieu de la substituer à une molécule d'eau comme précédemment (Figure 11-a). Dès le départ, nous avons considéré une molécule NaCl dissociée avec les ions entourés par un maximum de molécules d'eau.

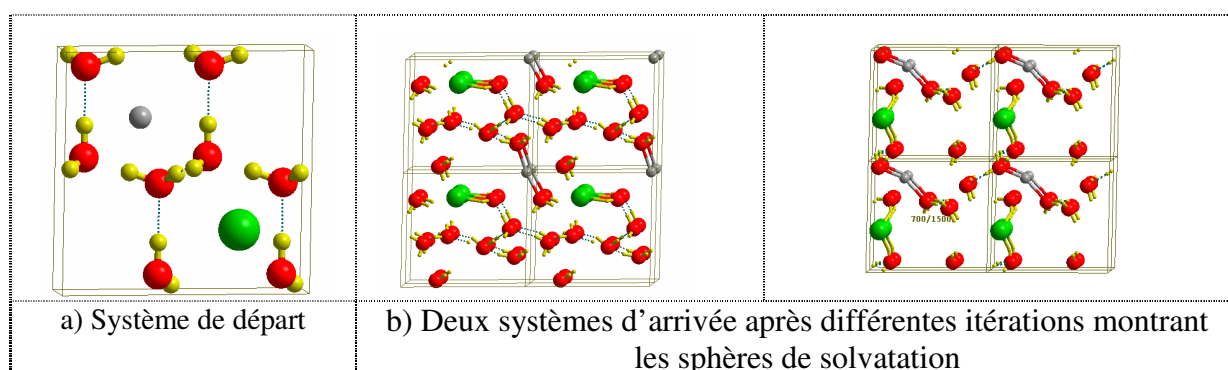


Figure 11: Dissociation de NaCl dans 8 H<sub>2</sub>O avant et après simulation dynamique.

Au cours de la simulation dynamique, la molécule NaCl dissociée au départ le reste et le nombre de molécules H<sub>2</sub>O entourant les ions Na<sup>+</sup> et Cl<sup>-</sup> augmentent (Figure 12).

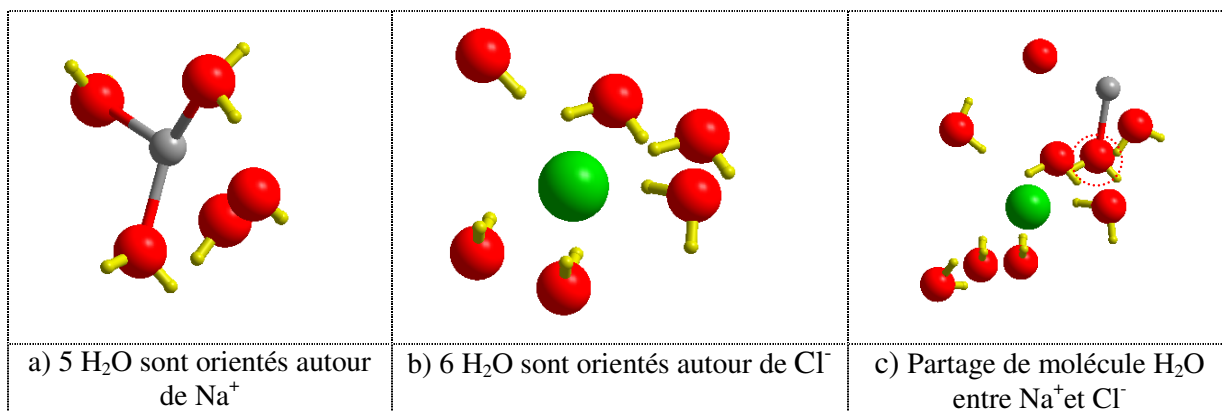


Figure 12: Nombre de molécules H<sub>2</sub>O entourant les ions Na<sup>+</sup> et Cl<sup>-</sup>.

Ces résultats confirment que la sphère de solvation entourant les ions Na<sup>+</sup> et Cl<sup>-</sup> augmente avec le nombre de molécules d'eau présentes dans la boîte. Des tests de calculs ont été effectués avec une boîte de 16 molécules d'eau afin de vérifier si nous pouvions atteindre la limite supérieure du nombre de molécules dans les sphères de solvation déterminée dans les études publiées [24].

### c) Simulation de la dissociation de NaCl dans 15H<sub>2</sub>O

Nous avons placé une molécule NaCl non dissociée dans une boîte de 16H<sub>2</sub>O en substituant une molécule de H<sub>2</sub>O par une molécule NaCl (Figure 13-a). Après une durée de simulation de 3 fs, la molécule NaCl s'est dissociée. En fonction du nombre d'itérations, nous avons Na<sup>+</sup> solvato par 6 H<sub>2</sub>O et Cl<sup>-</sup> entouré par 5 H<sub>2</sub>O (Figure 13-b & 13-c).

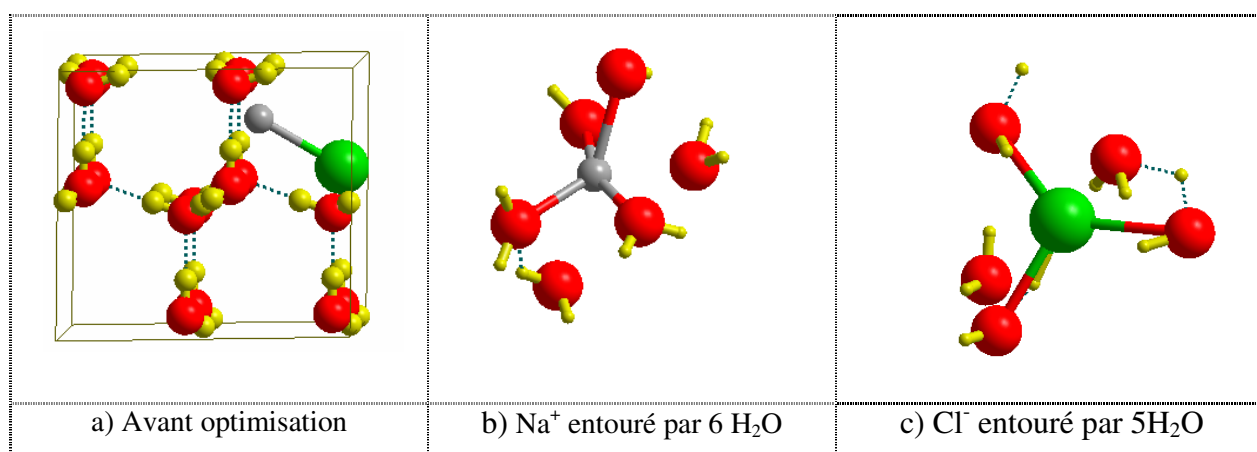


Figure 13 : Dissociation de NaCl dans 16 H<sub>2</sub>O.

Ces résultats montrent que pour une boîte de 15 H<sub>2</sub>O ainsi que pour une boîte de 8 H<sub>2</sub>O on s'approche de la limite supérieure des sphères de solvation données dans la littérature [24] et correspondant à une solution diluée.

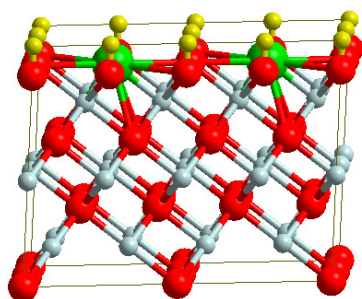
## **B) Influence du solvant sur la réactivité d'une surface NiO(111) hydroxylée avec les ions chlorures**

Dans un premier temps, nous avons étudié un système {NiO(111) hydroxylé + H<sub>2</sub>O + Cl} en supposant des Cl adsorbés à la surface (en substitution des hydroxyles), l'ensemble étant au contact d'une couche de solvant. Dans un deuxième temps, nous avons envisagé le système complet {NiO(111) hydroxylé + NaCl + n(H<sub>2</sub>O)} afin d'étudier toutes les étapes comprenant la dissociation de NaCl, la substitution des hydroxyles par les Cl<sup>-</sup> et la réactivité du système résultant.

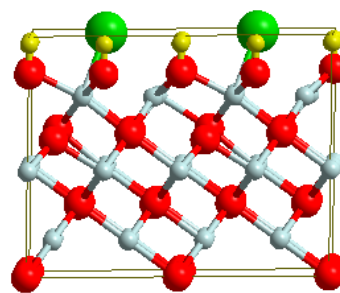
Les tests précédents montrent que les boîtes de 7, 8, et 15 molécules de H<sub>2</sub>O sont représentatives de la solvation de NaCl pour différentes concentrations. Le choix de la taille de la boîte est un compromis entre la nécessité d'avoir une cellule suffisamment grande pour donner plus de flexibilité dans l'établissement de liaison hydrogènes et le fait que l'agrandissement de la taille de la cellule pour l'oxyde implique un temps de calcul plus important. Compte tenu de ces contraintes, la boîte de 8 H<sub>2</sub>O est un bon compromis pour une étude préliminaire.

### **I) Influence de la taille de l'oxyde**

Le choix de 8 molécules H<sub>2</sub>O impose une cellule d'oxyde double de celle utilisée dans les chapitres précédents. Nous avons donc vérifié au préalable que le doublement de la cellule de NiO(111) sans marche ne modifiait pas les réorganisations observées sur la surface sans marche au chapitre 3, en faisant des tests pour une concentration de 25% de Cl<sup>-</sup> substitués.



a) Maille (4x2) avant optimisation



b) Maille (4x2) après optimisation

*Figure 14 : Réorganisation de la surface de NiO(111) hydroxylée et substituée à 25% en Cl<sup>-</sup> pour une maille (4x2).*

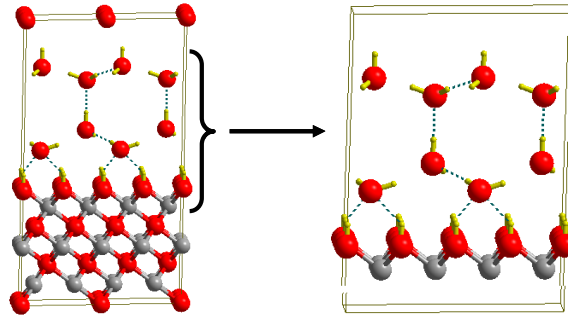
Les tests effectués ont montré qu'avec une maille d'oxyde double (4x2), nous observons les mêmes réorganisations que sur une maille simple (2x1) (Figure 14). La séparation en deux couches distinctes de la couche de surface est reproduite. Les ions chlorures forment la couche la plus externe, tandis que la couche sous-jacente est formée des



ions hydroxyles. Ces deux couches sont séparées par une distance de 1,205 Å dans la cellule simple, tandis que dans le cas de la cellule double, la distance est de l'ordre de 1,285 Å. Les distances interatomiques obtenues après optimisation sont similaires.

## II) Épitaxie NiO(111) hydroxylé + glace

Nous avons disposé la glace sur la surface NiO(111) hydroxylée de manière à optimiser les liaisons hydrogènes entre les molécules d'eau de la glace et les hydroxyles de surface (Figure 15).



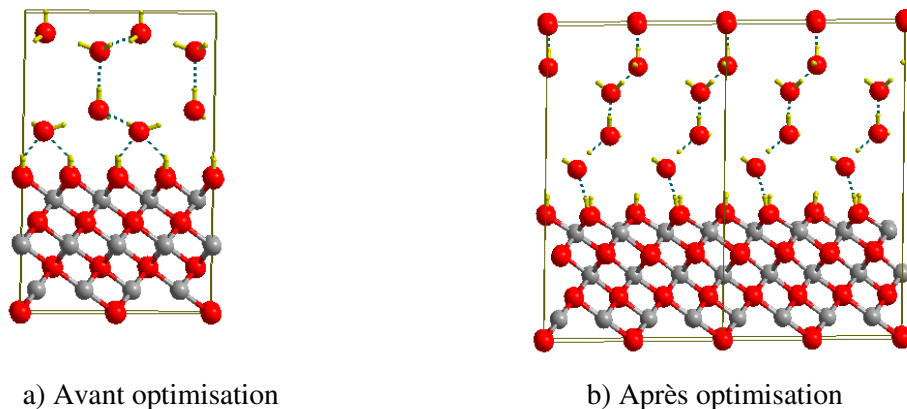
Agrandissement de l'interface surface/glace

Figure 15 : Épitaxie NiO(111) hydroxylé + glace

Nous aurions pu envisager un modèle symétrique hydroxylé sur les deux faces, mais cela aurait rendu difficile la comparaison avec les résultats antérieurs (l'étude de la surface NiO(111) dans le vide).

## III) Structure d'équilibre du système NiO(111 hydroxylé) + glace

Après optimisation, la glace garde une structure hexagonale ordonnée avec une légère variation des distances interatomiques (Figure 16).



a) Avant optimisation

b) Après optimisation

Figure 16 : Evolution structurale du système en épitaxie NiO(111)/OH/glace après optimisation.

L'énergie de solvation de la surface est obtenue à l'aide de la formule (1)

$$E_{\text{solvation}} = (E_{\text{surface+glace}}) - (E_{\text{surf}} + E_{\text{glace}}) \quad (1)$$

$E_{\text{surface+glace}}$  : Énergie du système constitué de l'oxyde + 8 H<sub>2</sub>O (-442.585591 eV)

$E_{surf}$  : Énergie de la surface totalement hydroxylée (-324.886310 eV)

$E_{glace}$  : Énergie de 8 H<sub>2</sub>O dans une boîte hexagonale dilatée (-115.9759 eV)

L'énergie de solvation de la surface est de l'ordre de -1.72 eV, elle est essentiellement due aux liaisons hydrogènes existants entre les molécules H<sub>2</sub>O et les hydroxyles de la surface.

#### **IV) Influence de la glace sur la réorganisation superficielle de l'oxyde**

Nous avons étudié l'influence de la glace sur la réorganisation superficielle de l'oxyde pour les quatre taux de recouvrement en Cl<sup>-</sup> (25%, 50%, 75% et 100%). Une optimisation des couches supérieures a été réalisée dans les mêmes conditions que celles effectuées dans le vide afin de comparer l'évolution structurale entre l'étude réalisée dans le vide et celle réalisée en présence du solvant.

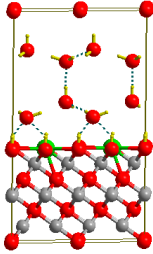
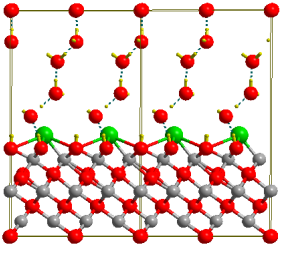
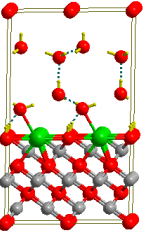
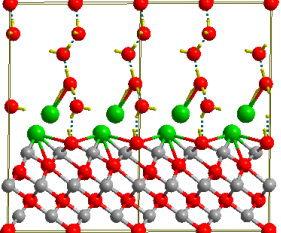
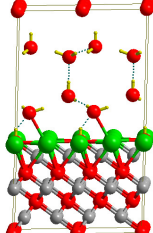
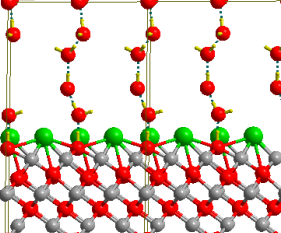
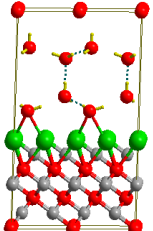
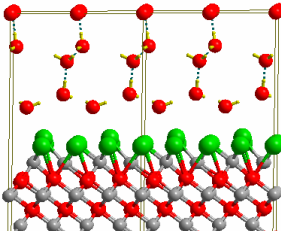
	Structure du système avant optimisation	Structure du système après optimisation
Taux de 25%		
Taux de 50%		
Taux de 75%		
Taux de 100%		

Tableau 1 : Evolution structurale de la surface d'oxyde en présence de glace pour quatre taux de substitution des hydroxyles superficiels par des ions chlorures.

L'analyse des structures obtenues montre que pour trois taux de recouvrement en Cl<sup>-</sup> (25%, 50% et 75%), l'oxyde subit une évolution structurale superficielle semblable à celle obtenue dans le vide. Nous observons la séparation en deux couches distinctes de la couche de surface initiale, les ions chlorures forment la couche la plus externe tandis que la couche sous-jacente est formée des ions hydroxyles. La distance séparant les deux couches est moins importante que celle qui a été trouvée lors de l'étude réalisée dans le vide (tableau 2).

	Taux de 25%	Taux de 50%	Taux de 75%
Etude réalisée dans le vide	1,205 Å	0,902 Å	0,784 Å
Etude réalisée en présence de solvant	1,000 Å	0,666 Å	0,613 Å

Tableau 2 : Influence du solvant sur la distance séparant les deux couches (Cl-OH).

En outre, une analyse plus fine de la couche de Cl montre l'existence d'une séparation en deux couches de Cl aux taux de 50%, 75% et 100%, l'une étant plus éloignée de la surface que l'autre ( $\Delta Z = 0.02$  Å pour 75% et 0.544 Å pour 100%). Au taux de 50%, cette séparation est beaucoup plus nette et atteint 1 Å. Par ailleurs, ce taux de 50% conduit à une réorganisation particulière de l'interface oxyde-solvant. En effet, durant l'optimisation, un transfert de proton a eu lieu entre un OH de la surface et une molécule d'eau de la première couche de solvant, cette dernière cédant à son tour un proton à une molécule d'eau de la deuxième couche de solvant formant un H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>. Les Cl de la deuxième couche se retrouvent éloignés de la surface de l'oxyde et sont complexés par ces groupements H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>.

L'arrangement des molécules H<sub>2</sub>O entre eux dans la boîte est perturbé au taux de 25% et 100% et fortement perturbé aux taux de 50% et 75%, traduisant une évolution de H<sub>2</sub>O glace en eau liquide.

Malgré ces différences entre les deux types d'études (dans le vide et en présence de solvant), la présence de solvant ne modifie pas la nature de la réorganisation superficielle. En effet, les structures émergentes sont semblables et nous avons toujours l'absence de détachement des sous-structures de types Ni(OH)Cl et NiCl<sub>2</sub> (contrairement à ce qui est observé en présence de marche).

## V) Influence du solvant sur l'énergie de substitution des ions hydroxyles par des ions chlorures

Nous avons évalué l'influence du solvant sur les aspects énergétiques de l'interaction des ions chlorures avec la surface NiO(111) sans marche en calculant l'énergie de substitution en présence de solvant. Celle-ci a été évaluée en utilisant la formule suivante :

$$\Delta E_{subst} = (E_{surf/Cl^-/glace} + E_{H_2O}) - (E_{surf/OH^-} + E_{HCl} + E_{glace}) \quad (2)$$

$E_{HCl}$  : Energie de référence d'une molécule de HCl isolée. (-6,0899 eV)

$E_{H_2O}$  : Energie de référence d'une molécule de H<sub>2</sub>O isolée. (-13,8951 eV)

$E_{surf/Cl^-/glace}$  : Energie après optimisation de la structure correspondant, à un taux de substitution donné, en présence de la glace.

$E_{surf/OH^-}$  : Energie après optimisation de la surface totalement hydroxylée

La figure 17 présente l'évolution de l'énergie de substitution en fonction du taux de recouvrement pour les deux études réalisées dans le vide et en présence de solvant.

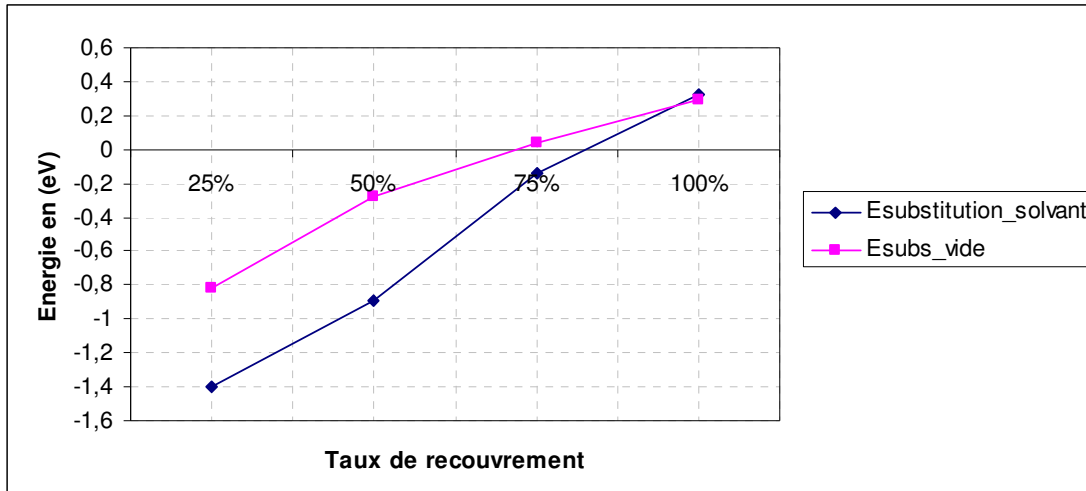


Figure 17: Energie de substitution en fonction du taux de recouvrement en Cl avec et sans solvant (glace).

L'analyse de cette courbe montre qu'en présence de solvant, l'énergie de substitution par ion chlorure augmente avec le taux de recouvrement et devient endothermique au dessus de 80%. Cette évolution est similaire à celle observée dans le vide (endothermique à partir de 75%). Cependant, par rapport aux résultats dans le vide, on note un abaissement général des énergies de substitution par l'effet de solvant sauf pour le taux de 100%, pour lequel l'énergie de substitution reste inchangée avec la présence du solvant (Figure 17).

L'essentiel du gain est dû aux liaisons hydrogènes établies entre les molécules H<sub>2</sub>O et les hydroxyles de surface. Le nombre des ions hydroxyles de surface diminue quand le taux recouvrement en Cl<sup>-</sup> augmente, d'où une diminution de gain énergétique. Le gain est pratiquement nul pour le taux de recouvrement de 100% en Cl<sup>-</sup>, où il n'y a plus d'hydroxyles de surface.

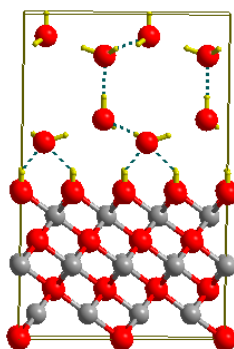
La présence de solvant favorise donc la substitution des ions hydroxyles par des ions chlorures.

### **C) Comportement de l'oxyde NiO(111) hydroxylé en présence de glace et de NaCl à 300 K**

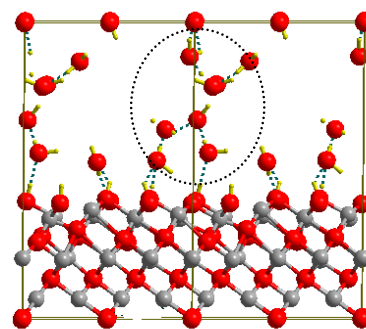
Dans les chapitres précédents, nous avons étudié la substitution des ions hydroxyles par des chlorures en utilisant un modèle statique, sans aborder le mécanisme de cette substitution. Afin d'explorer cet aspect, nous avons procédé à une étude par dynamique moléculaire à 300K du système complet {NiO(111) hydroxylé + NaCl + 8(H<sub>2</sub>O)}. Nous avons procédé en deux étapes : d'abord l'étude de NiO(111) hydroxylé + 8(H<sub>2</sub>O) puis NiO(111) hydroxylé + 8(H<sub>2</sub>O) + NaCl.

#### **I) Système NiO(111) hydroxylé + 8(H<sub>2</sub>O)**

L'étude du système NiO(111) hydroxylé + 8(H<sub>2</sub>O) réalisée en optimisation statique a été présentée dans le paragraphe (B-III). Nous avons simulé son évolution à 300 K par dynamique moléculaire sur une durée de 4 fs (Figure 18).



a) Système en début de simulation



b) Système en fin de simulation

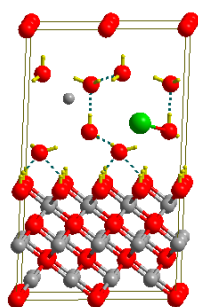
*Figure 18 : Evolution structurale de l'oxyde en présence de 8H<sub>2</sub>O.*

Au cours de la simulation, nous observons à la surface d'oxyde un resserrement de la distance entre la couche d'hydroxyles et la couche de Ni sous-jacente.

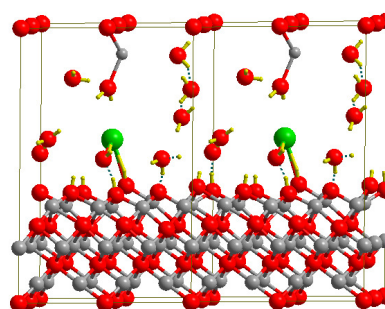
Nous observons également une réorganisation des molécules d'eau pour former de longues chaînes liées par des liaisons hydrogènes et reliant la surface de départ à la couche inférieure du slab du dessus. Au cours de ce processus, un proton est arraché de la surface hydroxylée et transféré de proche en proche jusqu'à la couche du dessus pour obtenir une hydroxylation partielle de celle-ci et par conséquent une déshydroxylation partielle de la surface de départ. Ce phénomène peut être dû à l'absence d'hydroxyles sur la surface inférieure du slab. Des calculs seront à faire pour éclaircir cet aspect.

## II) Système NiO(111) hydroxylé + 8(H<sub>2</sub>O) + NaCl

Pour réaliser ce travail, nous avons considéré un système complet {NiO(111) hydroxylé + NaCl + 8(H<sub>2</sub>O)} avec une molécule NaCl dissociée dès le départ en présence de 8 H<sub>2</sub>O (Figure 19).



a) Système en début de simulation



b) Système en fin de simulation

Figure 19 : Evolution structurale du système total constitué de NiO(111) hydroxylé+ 8H<sub>2</sub>O+ NaCl.

Ce système a été simulé en dynamique moléculaire sur une durée de 7fs. La molécule NaCl reste dissociée durant toute la simulation.

Les Cl<sup>-</sup> se rapprochent de la surface sans toutefois s'adsorber directement sur la surface dont ils restent séparés par une couche comprenant à la fois des molécules d'eau et des hydroxyles de surface (Figure 20)

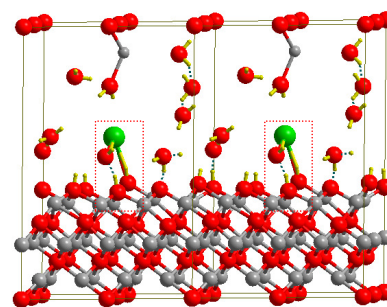


Figure 20 : Cl<sup>-</sup> se rapprochant de la surface

A l'opposé, les ions  $\text{Na}^+$  migrent vers la surface inférieure du slab du dessus où ils s'adsorbent directement sur la couche  $\text{O}^{2-}$ .

Il ne semble donc pas avoir de simulation spontanée des ions hydroxyles de surface par des ions chlorures dans les considérations de notre étude de simulation (300 K, boîte de 8  $\text{H}_2\text{O}$ , temps de simulation de 6 fs). Il se peut que le temps de simulation ne soit pas suffisant pour observer l'échange, il se peut également que le potentiel (qui n'est pas pris en compte ici) facilite la substitution.

## **D) Conclusion**

Une étude préliminaire a été menée afin d'évaluer l'influence du solvant ( $\text{H}_2\text{O}$ ) sur la réactivité du système  $\text{NiO}(111)$  hydroxylé en présence d'ions chlorures. Nous avons considéré dans une première approche la surface  $\text{NiO}(111)$  sans marche et nous avons modélisé l'eau sous forme de glace pour respecter les conditions de périodicité de VASP.

La forme hexagonale de la glace a été choisie afin de faciliter son interfaçage avec la structure de l'oxyde.

L'étude du système complet constituée de  $\{\text{NiO}(111) \text{ hydroxylé} + \text{NaCl} + n(\text{H}_2\text{O})\}$  a été faite en plusieurs étapes. Nous avons commencé par tester la taille de la boîte de  $\text{H}_2\text{O}$  nécessaire pour dissocier  $\text{NaCl}$  et obtenir une bonne solvation. Des calculs de dynamique moléculaire à 300 K ont été utilisés sur des boîtes d'eau de différentes tailles. Les résultats obtenus ont montré que les boîtes contenant 8 et 15 molécules  $\text{H}_2\text{O}$  permettaient de reproduire la solvation de  $\text{NaCl}$  en solution diluée. Nous avons retenu la boîte de 8  $\text{H}_2\text{O}$  pour la suite du travail, celle-ci étant un bon compromis permettant à la fois la dissociation de  $\text{NaCl}$  et la solvation des ions et un temps de calculs raisonnable pour l'étude du système complet.

L'étude du système  $\text{NiO}(111)$  hydroxylé sans marche avec des ions hydroxyles substitués par des ions chlorures à quatre taux de recouvrement (25%, 50%, 75% et 100%) a été faite en présence de la glace afin de comparer ces nouveaux résultats à ceux déjà obtenus aux mêmes taux de recouvrement mais réalisés dans le vide. Les calculs d'optimisation ont été réalisés dans les mêmes conditions que les calculs précédents (chapitre 3). Les résultats ont montré qu'aux taux de 25%, 50% et 75%, la présence de solvant ne change pas fondamentalement la nature des réorganisations des couches superficielles de la couche initiale (séparation en deux couches distinctes d'hydroxyles et de chlorures) et ne conduit à aucun détachement de sous-structures. L'effet principal du solvant est de diminuer la distance séparant ces deux couches. La séparation de la couche de  $\text{Cl}^-$  en deux couches distinctes est

également observée aux taux de 50%,75% et 100%, l'effet étant plus prononcé à 50%. Par ailleurs, pour le taux de 50%, nous avons observé le transfert de proton entre un OH de la surface et une molécule d'eau de la première couche de solvant, qui cède à son tour un proton à une molécule d'eau de la deuxième couche de solvant pour former un  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

Du point de vue énergétique, l'effet de solvant est notable et se traduit par un abaissement de l'énergie de substitution des  $\text{OH}^-$  par des  $\text{Cl}^-$  pour tous les taux de recouvrement sauf celui de 100%.

L'étude du système complet  $\{\text{NiO}(111) \text{ hydroxylé} + \text{NaCl} + n(\text{H}_2\text{O})\}$  a été réalisée en dynamique moléculaire avec la molécule NaCl dissociée dès le départ en présence de 8 molécules  $\text{H}_2\text{O}$ . Les résultats n'ont pas mis en évidence une adsorption spontanée de  $\text{Cl}^-$  sur la surface saturée par des hydroxyles. Cependant, les  $\text{Cl}^-$  restent au voisinage de la surface. Une adsorption de  $\text{Na}^+$  a été observée sur la face du slab supérieur. Elle résulte d'une déshydroxylation de la surface de départ et une hydroxylation de la couche inférieure du slab du dessus par un transfert de protons concertés le long du réseau de molécules d'eau reliant les deux surfaces.

A la lumière des résultats obtenus avec cette étude préliminaire, les perspectives envisageables sont d'une part l'influence de la taille de la boîte et de sa densité en NaCl sur le mécanisme de substitution des hydroxyles superficielles par des ions chlorures et d'autre part l'influence du solvant sur l'insertion des ions chlorures. Par ailleurs, sur la base de la méthodologie mise au point dans notre travail, il faudrait étudier l'effet de solvant pour une surface avec marche, les études expérimentales et les simulations effectuées au cours de ce travail ayant mis en évidence le rôle majeur des marches.

Les calculs effectués au cours de cette étude ne tiennent pas en compte de l'effet de potentiel. Or, le potentiel constitue un facteur important de la corrosion localisée. Cette influence se traduit à travers le potentiel de piqûration qui est défini comme la valeur critique du potentiel métal-solution en dessous de laquelle la corrosion localisée ne se manifeste pas et au-dessus de laquelle on observe le développement de piqûres stables.

Il est donc important de prendre en considération le potentiel lors des simulations. Si des approches existent pour tenir compte de l'effet du potentiel au cours de calculs de DFT pour l'étude des surfaces métalliques, l'extension de ces méthodes aux oxydes nécessite le développement d'une méthodologie spécifique. Ceci constituera un prolongement intéressant de ce travail.



## ***E) Bibliographies***

- [1] Calatayud M, Markovits A, Minot C, Chapter 11 of the American Scientific Publisher book, "Quantum Chemical Calculations of Surfaces and Interfaces of Materials", Eds: Basiuk V A, Ugliengo P. uk , p183-210 (2008)
- [2] Minot C, Surf. Sci.562, 237 (2004)
- [3] Mart U, Jung C, Koyama M, Kubo M, Miyamoto, Surf. Sci. 244, 640 (2005)
- [4] Girardet C, Toubin C, Surf. Sci. Rep. 44, 159 (2001).
- [5] Petrenko VF, Withworth RW, Physics of Ice, Oxford University Press, (1999)
- [6] Tielens F, Minot C, Surf.Sci, 600, 357-365 (2006)
- [7] Kolb DM, Surf.Sc.500, 722(2002)
- [8] Raybaud R, Digne M, Iftimie R, Wellens W, Euzen P, Toulhoat H, J. Catal.201,236(2001)
- [9] Izvekov S, Mazollo A, Van Opdorp K, G.A, J. Chem. Phys.114, 3284(2001)
- [10] Picaud S, Hoang PNM, Girardet C, Surf. Sci.278, 339 (1992)
- [11] Picaud S, Girardet C, Chem.Phys.Lett.209, 4, 340-346 (1993)
- [12] Abdel Halim WS, Shalabi AS, Surf. Sci, 221, 53-61 (2004)
- [13] Desai SK, Pallasana V, Neurok M, J.Phys.Chem.B114, 10954 (2001)
- [14] Hirsch TK, Ojamae L, J. Phys. Chem. B 108, 15856 (2004)
- [15] Calatayud M, Courmier D, Minot C, .Chem. Phys. Lett. 369, 287 (2003)
- [16] Kuo LJ, Singer SJ, Phys. Rev. E 67, 016114 (2003)
- [17] Casassa S, Pisani C, J. Chem. Phys.116, 9864 (2002)
- [18] Casassa S, Calatayud M, Doll K, Minot C, Pisani C, Chem. Phys. Lett. 409, 110–117 (2005)
- [19] Bernal JD, Fowler RH, J. Chem. Phys. 1, 515 (1933)
- [20] [www.lsbu.ac.uk/water/ice1c.html](http://www.lsbu.ac.uk/water/ice1c.html)
- [21] Honjo G, Kitamura N, Shimaoka K, Mihama, K, J. Phys. Soc, 11, 527-536 (1956)
- [22] Bauschicher CW, Langhoff S R, Partridge H, Rice J E, Komornicki A, J.Phys.Chem, 95, 5142 (1991)
- [23] Masamura M, J.Phys.Chem.A, 106, 8925 (2002)
- [24] Jardon-Valadez E, Eugenia Costas M, J. Molecular. Struct, 677, 227-236 (2004)

## **Chapitre VI : Discussion et synthèse**

### **Introduction**

Nous avons vu dans l'étude bibliographique du chapitre I que trois mécanismes conduisant à la rupture de la passivité sont généralement considérés : le mécanisme d'adsorption des ions  $\text{Cl}^-$ , le mécanisme de pénétration des ions  $\text{Cl}^-$  et le mécanisme de rupture du film. Dans notre travail, nous avons étudié des réactions relatives au mécanisme d'adsorption (par substitution des ions hydroxyles par des ions chlorures) et des réactions relatives au mécanisme de pénétration (par échange entre un  $\text{Cl}$  de surface et un  $\text{O}$  des couches internes) sur une surface  $\text{NiO}(111)$  hydroxylée sans et avec marches.

Les résultats exposés dans les chapitres précédents (chapitres III & IV) ont permis de caractériser les modifications structurales et les évolutions énergétiques de la surface  $\text{NiO}(111)$  hydroxylée (sans et avec marches) observées en l'absence et en présence de  $\text{Cl}^-$ . Ceux présentés dans le chapitre V constituent une étude préliminaire de l'effet du solvant sur la réactivité de la surface  $\text{NiO}(111)$  hydroxylée sans marche à l'échelle atomique.

Nous proposons dans ce chapitre :

- ✓ de faire la synthèse des résultats obtenus à l'échelle atomique et d'évaluer leur pertinence vis-à-vis de la rupture de la passivité sur la surface sans et avec marches, en les confrontant aux résultats expérimentaux disponibles sur le nickel.
- ✓ de déterminer laquelle des deux réactions étudiées est la plus favorable pour expliquer la rupture de la passivité sur la surface de nickel passivée.
- ✓ d'analyser le rôle des ions  $\text{Cl}^-$  dans les réactions étudiées.
- ✓ d'examiner l'effet du solvant à partir des résultats préliminaires obtenus.

### **A) Synthèse des résultats obtenus et pertinence pour la rupture de la passivité**

Des travaux expérimentaux associant la technique d'analyse de surface par XPS à des mesures radiochimiques [1,2] ont permis de montrer que la couche passive préalablement formée sur le nickel en absence des ions  $\text{Cl}^-$  puis exposée aux ions  $\text{Cl}^-$  renferme une importante concentration de  $\text{NiCl}_2$  et de  $\text{Ni}(\text{OH})\text{Cl}$ . Les auteurs ont attribué la présence de

Ni(OH)Cl à la substitution des ions OH<sup>-</sup> par des ions Cl<sup>-</sup> et la présence de NiCl<sub>2</sub> à l'incorporation d'ions Cl<sup>-</sup> dans le film. Les expériences de radiochimie [1-2] ont expliqué la diminution considérable de la concentration superficielle en chlorure par la dissolution du chlorure de nickel dans la solution.

Un résultat majeur de notre étude théorique est la mise en évidence de la réorganisation de la surface passivée conduisant à la formation de sous-structures plus ou moins proches des composés du nickel (Ni(OH)<sub>2</sub>, Ni(OH)Cl ou NiCl<sub>2</sub>) en fonction du taux de recouvrement en Cl<sup>-</sup> et de la nature de la surface (avec ou sans marches). La formation de ces sous-structures corrobore les résultats expérimentaux cités ci-dessus qui concluaient à la présence de Ni(OH)Cl et NiCl<sub>2</sub>.

Le composé NiCl<sub>2</sub> étant plus soluble que NiO (tableau 1), on peut supposer une dissolution ultérieure de ce composé amorçant ainsi l'amincissement du film passif.

	NiCl <sub>2</sub>	Ni(OH)Cl	NiO	Ni(OH) <sub>2</sub>
Valeur de solubilité en mg/l	38.5	-	1.1	5.48 10 <sup>-16</sup> (très peu soluble)

*Tableau 1: Solubilité des différents composés de nickel.*

Par ailleurs, les détachements superficiels observés dans certains cas amplifieraient le passage en solution de ces composés et pourraient expliquer la dissolution de composés peu solubles comme Ni(OH)<sub>2</sub>.

Ainsi, l'amincissement du film passif résulterait de la formation localisée de sous-structures proches de certains composés du Ni. Ces complexes passeraient en solution par dissolution. Le passage en solution serait favorisé par la tendance au détachement observée dans nos calculs.

## **I) Rôle des marches**

### **1) Aspects structuraux**

Les résultats obtenus sur les deux types de surface étudiées, NiO(111) hydroxylée sans marche et avec marches ont permis de mettre en évidence le rôle de la présence des marches monoatomiques sur la réactivité de la surface. Avec ou sans marches, les structures optimisées font apparaître en surface une séquence de plans O-Ni-OH/Cl typique des séquences de plans existants dans les composés lamellaires du nickel Ni(OH)Cl et NiCl<sub>2</sub>. Cependant, les sous-structures obtenues sont beaucoup plus proches des structures de référence sur les surfaces avec marches et c'est uniquement en présence de marches que nous observons un détachement de sous-structures telles que Ni(OH)<sub>2</sub>, Ni(OH)Cl, et NiCl<sub>2</sub>, essentiellement au niveau des contremarches.

Si nous admettons que la dissolution du film passif nécessite que les structures chlorurées formées en surface se séparent de la couche d'oxyde, l'amincissement du film passif formé sur le nickel serait peu probable sur la surface sans marche, car les sous-structures ne se détachent pas de la surface de façon significative. Ce résultat est en accord avec les travaux expérimentaux ayant montré la présence des marches sur la surface NiO hydroxylée et une réactivité de dissolution localisée aux bords de marches [3-10].

## 2) Aspects énergétiques

Nous avons rassemblé sur la figure 1 les énergies de substitution et d'insertion obtenus pour les deux types de surfaces de NiO(111) hydroxylées (sans et avec marches) en fonction du taux de recouvrement en Cl<sup>-</sup>.

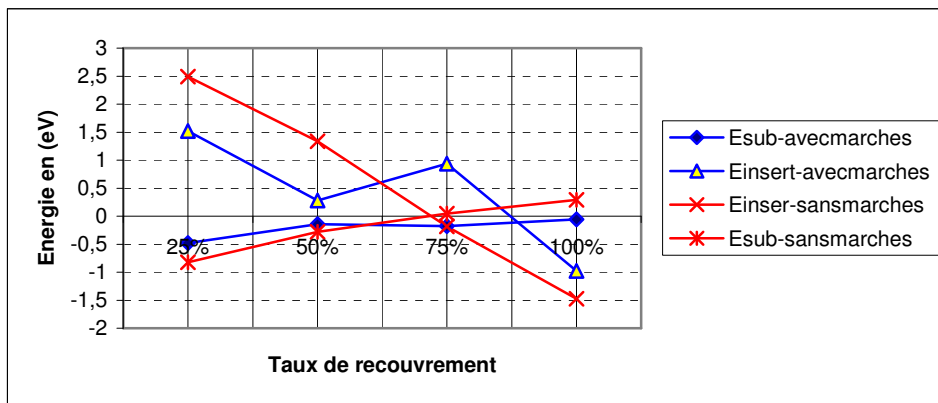


Figure 1 : Variation des énergies de substitution et d'insertion pour les surfaces de NiO(111) hydroxylées sans et avec marches en fonction du taux de recouvrement en Cl<sup>-</sup>.

Nous observons les mêmes tendances pour les deux types de surfaces (avec ou sans marches) avec un effet plus ou moins prononcé de la présence des marches. L'énergie de substitution, très exothermique à faible taux de recouvrement, augmente avec le taux de recouvrement, cette variation est due aux répulsions électrostatiques entre les Cl<sup>-</sup>, qui augmentent à fort taux de recouvrement. La présence de marches modifie faiblement l'énergie de substitution (0.345 eV au maximum), mais surtout celle-ci demeure exothermique pour tous les taux de recouvrements en présence de marches. L'effet de la présence des marches est beaucoup plus marqué sur l'insertion avec une diminution qui peut atteindre une valeur de 1.05 eV au taux de 50%.

Nous avons présenté, sur la figure 2, le bilan énergétique global pour une surface avec marches. Cette courbe montre que le gain énergétique dû à la substitution ne peut compenser le coût énergétique de l'insertion qu'au dessus d'un taux de 75%.

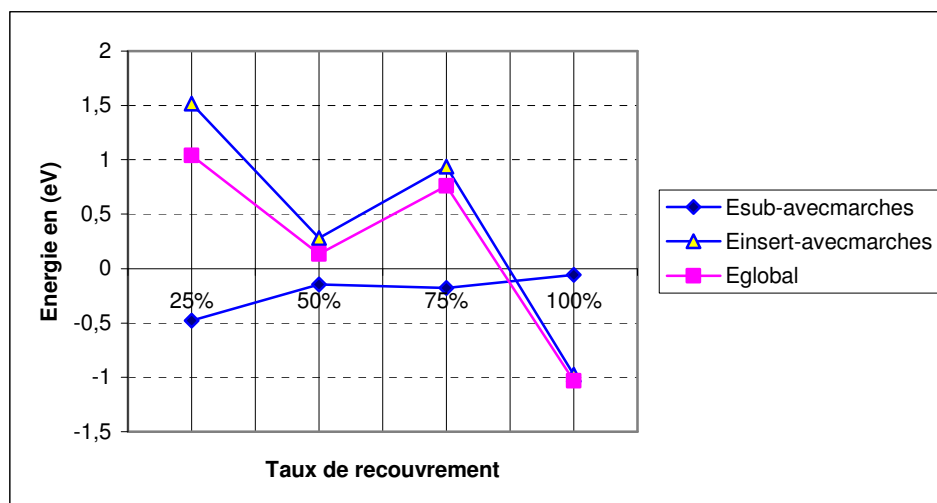


Figure 2: Variation de l'énergie globale (substitution + insertion) en fonction du taux de recouvrement pour la surface de NiO(111) hydroxylée avec marches.

Ces résultats structuraux et énergétiques montrent l'effet des marches monoatomiques superficielles sur les réactions pouvant conduire à la rupture de la passivité. Celles-ci jouent un rôle prépondérant permettant la formation de sous-structures bien définies et promouvant leur détachement de la surface. Les marches rendent la substitution des OH<sup>-</sup> par Cl<sup>-</sup> favorable à tous les taux de recouvrement et abaissent considérablement l'énergie d'insertion à faible taux de recouvrement (25% et 50%). Compte tenu de cette première conclusion, nous nous limiterons aux surfaces avec marches pour la suite de la discussion.

## **B) Comparaison des mécanismes de substitution et d'insertion sur la surface avec marches**

Après avoir étudié le mécanisme d'adsorption par substitution des ions hydroxydes par des ions chlorures et le mécanisme d'insertion par échange entre un Cl<sup>-</sup> de surface et O des couches internes, il est nécessaire de comparer les résultats obtenus pour chacun d'eux afin de déterminer lequel de ces deux mécanismes semble le plus pertinent pour la rupture de la passivité sur une surface NiO(111) hydroxylée avec marches.

De point de vue de l'évolution structurale, l'analyse des résultats a montré que la substitution des ions hydroxydes par des ions chlorures pour les quatre taux de recouvrement étudiés conduit à la formation et au détachement de sous-structures bien définies de types Ni(OH)Cl et NiCl<sub>2</sub>. Le processus de détachement se poursuit pour l'étape de la substitution indiquant ainsi que la réaction de substitution tend à dissoudre complètement la couche passive.

La réaction d'insertion conduit à des sous-structures moins proches des composés de référence et qui présentent un détachement de la surface moins marqué. Cette réaction semble donc défavorable d'un point de vue structural.

Du point de vue énergétique, la substitution est favorable pour les quatre taux de recouvrement, tandis que l'insertion ne l'est qu'à fort taux de recouvrement (> 75%). Ces résultats corroborent les études expérimentales réalisées sur le film passif formé en absence de  $\text{Cl}^-$  puis exposé aux ions  $\text{Cl}^-$  par addition de chlorure de sodium dans la solution [1-2]. En effet, ces études ont montré que l'incorporation des chlorures dans la couche d'oxyde NiO formé en l'absence de chlorure est très faible. Les chlorures ne pénétreraient donc pas dans la couche interne d'oxyde préformé en leur absence.

Cette analyse nous permet de conclure que parmi les deux réactions superficielles considérées dans notre étude, la réaction de substitution doit être privilégiée pour discuter les mécanismes conduisant à la rupture de la passivité sur la surface NiO hydroxylée avec marches.

Compte tenu de cette deuxième conclusion, nous nous limiterons à l'étude du mécanisme de substitution pour la suite de la discussion.

### **C) Effet des ions chlorures**

Nous proposons ici d'évaluer le rôle des ions chlorures en confrontant nos résultats obtenus sur la surface avec marches aux résultats expérimentaux obtenus en présence ou non d'ions chlorures. Ainsi, nous allons discuter en premier lieu les résultats obtenus sans  $\text{Cl}^-$ , puis évaluer le rôle de  $\text{Cl}^-$  sur les principaux phénomènes observés sur une surface avec marches : apparition des sous-structures et détachement des contremarches en mettant en évidence l'influence du taux de recouvrement en  $\text{Cl}^-$ .

#### **I) En absence d'ions chlorures**

Alors que la croissance de piqûres nécessite la présence d'ions  $\text{Cl}^-$ , il existe cependant des études où l'attaque localisée de la surface passivée a été observée à l'échelle nanoscopique en leur absence, indiquant une rupture localisée de la passivité en l'absence d'ions agressifs [10].

Nos calculs d'optimisation sur une surface avec marches, ont montré qu'en absence d'ions chlorures nous avons un détachement de la contremarche lié à la formation d'une sous-structure de type  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ .  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  étant peu soluble, ce processus de détachement pourrait être à l'origine d'un amincissement progressif du film par détachement continu de fragments.

Cependant, nos calculs montrent que l'énergie de détachement de fragments  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  est relativement élevée (1.37 eV) et qu'il n'y a pas continuité de détachement au delà de la première étape. La présence de solvant et la prise en compte du potentiel pourraient contribuer à abaisser l'énergie de détachement et assurer la continuité du phénomène.

## **II) En présence d'ions chlorures**

Nos calculs DFT effectués sur une surface NiO hydroxylée avec marches en présence de  $\text{Cl}^-$  ont montré la formation de complexes de composés chlorurés ( $\text{Ni}(\text{OH})\text{Cl}$  et  $\text{NiCl}_2$ ) qui se détachent au niveau des contremarches.  $\text{Ni}(\text{OH})\text{Cl}$  se forme pour les taux de recouvrement de la surface par les chlorures de 25%, 50%, et 75% tandis que  $\text{NiCl}_2$  se forme exclusivement au taux de recouvrement de 100% (tableau 2).

Dans les conditions où se forme  $\text{Ni}(\text{OH})\text{Cl}$ , seules les configurations avec des rangées de Cl sur le haut des marches conduisent à un détachement de sous-structures. Celles-ci sont bien définies quel que soit le taux de recouvrement. L'énergie de détachement ne varie pas dans l'ordre des taux de recouvrement, mais selon la séquence 50% > 75% > 25%. La sous-structure  $\text{NiCl}_2$  est plus facile à détachée que celle de  $\text{Ni}(\text{OH})\text{Cl}$ .

Pour exposer le métal au milieu environnant, le processus de détachement doit se poursuivre jusqu'à la dissolution complète de la couche passive. Nous avons compilé sur le tableau 2 toutes les structures substituées utilisées dans l'étude de la poursuite de détachement en procédant selon les cas à la dissociation de  $\text{H}_2\text{O}$  ou de HCl. Ainsi, nous présentons le type de sous-structure obtenue à chaque taux de recouvrement au premier détachement et nous avons précisé s'il y a la poursuite du détachement ou non après la dissociation de  $\text{H}_2\text{O}$  ou HCl.

Taux de subst Comportement	25%	25%	50%	75%	100%
Sous-structure obtenue lors de la première optimisation	Ni(OH)Cl	Ni(OH) <sub>2</sub>	Ni(OH)Cl	Ni(OH)Cl	NiCl <sub>2</sub>
Après dissociation H <sub>2</sub> O		Détachement du Ni(OH) <sub>2</sub>	Pas de détachement	Détachement du Ni(OH)Cl	Détachement du Ni(OH)Cl
Après dissociation HCl	Pas de détachement				Pas de détachement
Taux de recouvrement après dissociation de H <sub>2</sub> O ou HCl	Maintien au taux de 25%	Maintien au taux de 25%	Abaissement au taux de 25%	Abaissement au taux de 50%	Abaissement au taux de 50%

Tableau 2 : compilation des données relatives à la poursuite de détachement obtenue pour chaque taux de recouvrement étudié sur la surface NiO hydroxylée avec marches.

Après rehydroxylation de la surface par dissociation de l'eau, le processus du détachement se poursuit aux taux initiaux de 25%, 75% et 100%, tandis que le taux de 50% ne présente pas de nouveau détachement.

Ces résultats sont cohérents avec le mécanisme d'adsorption proposé par la littérature [11-15] qui suppose que les chlorures forment des complexes (des "sous-structures" dans notre cas) avec les ions métalliques qui sont ensuite transférés dans l'électrolyte, conduisant ainsi à l'amincissement local et progressif du film passif, et éventuellement à la mise à nu du métal et au démarrage d'une intense dissolution locale.

Selon certains auteurs, l'influence principale des chlorures serait un empoisonnement de la passivation du nickel et de la rupture du film passif par un phénomène d'adsorption compétitive entre OH<sup>-</sup> et Cl<sup>-</sup> [1]. Des études expérimentales ont montré que la structure formée en l'absence de Cl<sup>-</sup> reste inchangée après exposition à Cl<sup>-</sup> et que le mécanisme de dissolution localisée aux bords des marches est semblable à celui observé en l'absence de Cl<sup>-</sup> [4,7,10].

Le mécanisme suggéré par nos calculs ne pourrait rendre compte de l'effet du Cl<sup>-</sup> qu'en supposant un équilibre entre la formation et la dissolution au niveau des bords de marches de l'oxyde, la dissolution se produisant par formation et détachement de sous-structure. Globalement et quelles que soient les conditions considérées, nous pouvons dire que la présence d'ions chlorures aura tendance à favoriser les réactions de destruction du film passif au détriment des réactions qui participent à sa construction.



#### **D) Effet de solvant**

L'étude préliminaire réalisée sur la surface NiO(111) hydroxylée sans marche a montré que la présence du solvant modifiait peu les réorganisations des couches superficielles de l'oxyde mais abaissait de façon notable les énergies de substitution. Ces résultats ne mettent pas en cause les mécanismes étudiés en l'absence de solvant, l'effet du solvant se limitant à abaisser les barrières énergétiques. Une étude de l'effet de solvant sur le mécanisme d'insertion est nécessaire pour valider ces premières conclusions.

L'effet de solvant devra faire l'objet d'études complémentaires, notamment en augmentant le nombre d'ions chlorures dans la partie glace (suffisamment pour atteindre les taux de 25% à 100%) et les temps de simulation.

La méthodologie mise en place lors de notre étude pourra être utilisée pour étudier l'influence du solvant sur l'énergie de détachement ainsi que l'éventuelle dissolution des sous-structures dans le solvant. Au préalable des tests seront à faire pour évaluer les conditions de dissociation des composés Ni(OH)Cl et NiCl<sub>2</sub> dans l'eau pure.

#### **E) Critères de rupture de la passivité du nickel par dissolution de la couche d'oxyde**

L'examen détaillé des résultats obtenus sur les deux types de surfaces NiO(111) hydroxylée (sans ou avec marches) a permis d'écarter l'hypothèse d'un mécanisme de dissolution sur une surface sans marche. En se basant sur les résultats de notre étude sur la surface NiO hydroxylée avec marches, nous proposons les critères suivant pour la rupture de la passivité par un mécanisme de dissolution.

- ✓ Une surface entièrement couverte par une structure ordonnée d'espèces OH<sup>-</sup> peut donner lieu à un premier détachement d'une sous-structure de types Ni(OH)<sub>2</sub>, mais il ne se poursuit pas en absence de Cl<sup>-</sup>.
- ✓ Il est nécessaire de substituer ces ions hydroxyles par des ions chlorures pour assurer la poursuite du détachement des sous-structures formées sur la contremarche.
- ✓ Une substitution à faible teneur en Cl<sup>-</sup> suffit pour amorcer un premier détachement d'un composé de nickel de type Ni(OH)Cl de la surface d'oxyde au niveau des contremarches.
- ✓ Il est préférable que cet ion Cl<sup>-</sup> soit adsorbé en haut de marche.
- ✓ La poursuite de ce détachement et la dissolution complète de la couche passive nécessitent la présence de Cl<sup>-</sup>.

## ***F) Bibliographies***

- [1] Herbelin JM, thèse de l'Université Paris VI (1990)
- [2] Marcus P, Herbelin JM, Corros. Sci., 34, 1123 (1993)
- [3] Maurice V, Inard V, Marcus P, Critical Factors in: Localized Corrosion III, Natishan PM, Kelly RG, Frankel GS, Newman RC (eds), The Electrochemical Society Proceedings Series, PV 98-17, Pennington, NJ, 552-562 (1999)
- [4] Seyeux A, thèse de l'université Paris VI (2006)
- [5] Seyeux A, Maurice V, Klein LH, Marcus P, J.Solid State Electrochem.,9, 337-346 (2005)
- [6] Seyeux A, Maurice V, Klein LH, Marcus P, J. Electrochem. Soc., 153, B453-B463 (2006)
- [7] Maurice V, Klein LH, Marcus P, Electrochem. And Solid State Letters, 4, B1-B3 (2001)
- [8] Maurice V, Talah H, Marcus P, Surf. Sci., 304, 98 (1994)
- [9] Maurice V, Klein LH, Marcus P, Surf. And Interface Anal. 34, 139 (2002)
- [10] Maurice V, Nakamura T, Klein L, Marcus P, in: European Federation of Corrosion Publications Number 45 (Local Probe Techniques for Corrosion Research) Eds. Oltra R, Maurice V, Akid R, Marcus P, 71-82 (2007)
- [11] Strehblow HH, Mechanisms of Pitting Corrosion in "Corrosion Mechanisms in Theory and Practice", 2<sup>nd</sup> Edition, Chapter 7, Ed. Marcus P, Dekker M Inc. New York (2002)
- [12] Mankowski G, Lemaitre C, Strehblow HH, Corrosion par piqûres in : Corrosion localisée, Eds. Dabosi F, Beranger.G, Baroux.B, 173-239, les Editions de Physique (1994)
- [13] Hoar TP, Jacob WR, Nature, 216, 1299 (1967)
- [14] Kolotyrkin YJ, Corros., 19, 261 t (1964)
- [15] Loechel BP, Strehblow HH, J. Electrochem. Soc., 131, 713 (1984)

## *Conclusion générale et perspectives*

Les travaux menés au cours de cette thèse ont porté sur la modélisation atomistique par DFT (conditions périodiques) de l'interaction d'ions chlorures avec la surface NiO(111) hydroxylée avec et sans marches, et son application à l'étude de la rupture de la passivité du nickel. Pour réaliser ce projet, nous avons mené une étude théorique en utilisant le code *VASP*, qui permet de simuler un cristal périodique.

Nous avons considéré deux mécanismes proposés dans la littérature pour expliquer la rupture de la passivité du nickel. Le premier mécanisme considère que l'étape d'adsorption des ions chlorures conduit à la dissolution du film passif, tandis que le deuxième suppose que l'adsorption ions chlorures est suivie de leur insertion dans le réseau de la couche d'oxyde. Lors de ce travail, nous avons évalué les aspects énergétiques et structuraux de ces mécanismes en simulant l'adsorption des  $\text{Cl}^-$  par substitution des ions  $\text{OH}^-$  pour différents taux de recouvrement en  $\text{Cl}^-$ , suivie d'une pénétration des ions  $\text{Cl}^-$  dans les couches superficielles de l'oxyde par échange avec les ions  $\text{O}^{2-}$ .

Dans la première partie du travail, nous avons considéré la surface NiO(111) hydroxylée sans marche et nous avons optimisé les trois couches atomiques supérieures formant une séquence O-Ni-Cl/OH. Les résultats obtenus montrent que la substitution est énergétiquement favorable à faible taux de recouvrement des ions chlorures et devient défavorable pour des taux de recouvrement supérieurs à 70%. Du point de vue structural, les structures substituées aux taux de 25%, 50% et 75% font apparaître en surface une séquence de plans O-Ni-OH/Cl typique des séquences de plans qui existent dans les composés lamellaires du nickel tels que Ni(OH)Cl et NiCl<sub>2</sub>. Une séparation des couches d'extrême surface en deux sous-couches d'OH et Cl a été observée. Elle résulte d'un effet de la mixité des espèces OH/Cl dans le plan de surface en réponse aux répulsions électrostatiques. Au taux de 100%, l'absence de mixité des espèces dans le plan de surface de la structure substituée annihile la réorganisation superficielle.

L'insertion d'ion  $\text{Cl}^-$  dans les couches superficielles de l'oxyde, par échange avec les ions  $\text{O}^{2-}$ , ne devient favorable qu'à partir d'un taux de 70% en  $\text{Cl}^-$ . L'optimisation des structures insérées aboutit à des structures peu organisées caractérisées par l'absence des séquences alternant les plans anioniques et cationiques.

A la lumière de ces résultats, il apparaît que, sur une surface sans marche, la réaction de substitution est la plus favorable, elle pourrait se produire essentiellement aux taux de recouvrement en chlorure inférieurs à 70%. Elle conduirait à la formation en extrême surface de motifs structuraux assimilable à ceux rencontrés dans le composé Ni(OH)Cl. Cependant, la formation de ces motifs et leur absence de détachement est insuffisante pour expliquer le processus qui conduit à la rupture de la couche passive sur le nickel.

Afin d'étudier l'influence du solvant sur la réactivité du système NiO hydroxylé en présence d'ions chlorures, nous avons mené une étude préliminaire sur la surface NiO(111) sans marche en présence d'une boîte hexagonale de 8 molécules d'eau en épitaxie sur la surface. Les résultats ont montré que la présence de solvant ne change pas la nature de la réorganisation des couches superficielles des systèmes substitués. L'effet le plus notable de la présence du solvant est l'abaissement de l'énergie de substitution pour les trois taux de recouvrement de 25%, 50% et 75%.

L'étude du système complet constitué de {NiO(111)/OH + NaCl + n(H<sub>2</sub>O)} a été réalisée en dynamique moléculaire à 300 K en plusieurs étapes. Les premiers tests de calculs ont pu montrer que des boîtes de 8 et 15 molécules de H<sub>2</sub>O peuvent conduire à la dissociation de NaCl et à sa solvatation. Dans ce travail, nous avons étudié le système complet en considérant l'oxyde NiO hydroxylé en présence de 8 molécules de H<sub>2</sub>O et d'une molécule de NaCl dissociée dès le départ. Les résultats obtenus montrent l'absence d'adsorption spontanée de Cl<sup>-</sup> sur la surface d'oxyde hydroxylé, mais plutôt une déshydroxylation de la surface de départ et hydroxylation de la couche inférieure du slab de dessus par un transfert de proton.

Les études expérimentales réalisées sur le nickel ayant prouvé que la couche passive est terminée par une surface NiO(111) hydroxylée comportant des marches, il nous est apparu essentiel d'introduire ces défauts structuraux pour mieux évaluer leur rôle sur la réactivité superficielle.

L'effet des marches a été étudié avec un modèle périodique comportant une marche monoatomique et ayant une structure de terrasses permettant une comparaison des résultats avec ceux obtenus sur la surface sans marche. Nous avons considéré les mêmes réactions et utilisé les mêmes méthodes d'optimisation que lors de la première partie de cette étude. Les résultats obtenus ont permis de mieux comprendre, d'un point de vue structural et énergétique l'effet des ions chlorures sur les réactions pouvant conduire à la rupture de la passivité sur la surface

NiO(111) hydroxylée avec marches et de mettre en évidence la réaction qui serait la plus favorable. La substitution conduit à la formation et au détachement au niveau des contremarches de sous-structures bien définies et très proches de la structure de composés tels que Ni(OH)Cl et NiCl<sub>2</sub>. La présence de Cl<sup>-</sup> en haut de marche est indispensable pour le détachement ainsi que la poursuite du processus de détachement assimilable à un mécanisme de dissolution. Dans la réaction d'insertion, les sous-structures obtenues sont moins proches des composés de référence et le détachement est moins marqué. Du point de vue structural, la réaction de substitution semble donc plus favorable que celle d'insertion. De plus, la substitution est exothermique à tous les taux de recouvrement en Cl<sup>-</sup>, alors que l'insertion ne l'est que pour un taux de recouvrement supérieur à 75%. Sur la base de ces résultats, nous avons proposé quelques critères pour la rupture de la passivité par un mécanisme de dissolution. L'absence des ions Cl<sup>-</sup> peut donner lieu à un premier détachement des sous-structures au niveau des contremarches, mais la poursuite de ce détachement nécessite l'adsorption des ions chlorures localisée sur les bords de marches.

Ce travail ouvre des perspectives attrayantes pour des études ultérieures. Nous proposons d'approfondir l'étude par dynamique moléculaire de la substitution des ions hydroxyles par des ions chlorures en présence de solvant en procédant à des simulations plus longues et faisant varier la taille de boîte (modélisant le solvant) ainsi que sa densité en NaCl, pour permettre une étude du mécanisme de substitution à différents taux de recouvrement.

Il serait très intéressant de faire également l'étude sur la surface NiO hydroxylée avec marches en présence de solvant afin d'évaluer si la présence de molécules d'eau modifie la formation et le détachement de sous-structures observées aux contremarches.

Pour finir, il est également important d'étudier l'influence du potentiel, ce dernier étant un facteur très important dans les phénomènes de corrosion.

## **Modélisation atomistique des interactions entre les ions chlorures et la surface du nickel passivé**

### **Résumé :**

Afin de mieux comprendre les mécanismes de rupture de la couche passive formée sur le nickel, nous avons étudié l'interaction des ions chlorures avec la surface NiO(111) hydroxylée en utilisant le code VASP. Deux réactions ont été étudiées : une réaction d'adsorption en substituant des ions hydroxyles par des ions  $\text{Cl}^-$  et une réaction d'insertion par échange entre  $\text{Cl}^-$  et  $\text{O}^{2-}$  du réseau de l'oxyde.

L'étude de la surface NiO(111) hydroxylée sans marche suggère que la réaction de substitution peut se produire aux taux de recouvrement en  $\text{Cl}^-$  inférieurs à 70% et conduirait à la formation de germes similaires aux motifs formant Ni(OH)Cl. La réaction d'insertion ne devient favorable qu'à partir d'un taux de 70%. La présence de solvant ( $\text{H}_2\text{O}$ ) n'entraîne pas de changement de la nature des réorganisations des couches obtenues après adsorption, mais un abaissement de l'énergie de substitution a été observé pour tous les taux excepté celui de 100%.

Afin d'évaluer le rôle des marches sur la réactivité de la surface NiO(111) hydroxylée, nous avons construit un modèle périodique comportant une marche monoatomique et une terrasse de même orientation (111). La présence de marches sur la surface induit deux différences importantes pour la réaction de substitution : la formation au niveau des contremarches de sous-structures très proches de la structure de composés tels que Ni(OH)Cl et  $\text{NiCl}_2$ , et un détachement net de ces sous-structures favorisant leur dissolution. Après l'insertion, ces sous-structures sont moins proches des composés de référence et le détachement est moins prononcé. Enfin, le fait que l'énergie de substitution soit exothermique à tous les taux de recouvrements suggère la prépondérance de cette réaction dans les mécanismes conduisant à la rupture de la passivité.

**Mots clés :** DFT, rupture de passivité, NiO,  $\text{Cl}^-$ , rôle des marches, effet de solvant.

## **Atomistic modelling of the interactions between chloride ions and the passivated nickel surface**

### **Abstract:**

In order to better understand the mechanisms of breakdown of the passive layer formed on nickel, we have studied by DFT the interactions between chloride ions and the hydroxylated NiO(111) surface using the VASP code. Two reactions have been considered: (i) adsorption of  $\text{Cl}^-$  by substituting the surface hydroxyls, (ii) insertion by exchange between  $\text{Cl}^-$  and  $\text{O}^{2-}$  from the oxide lattice.

The study of the smooth hydroxylated NiO(111) layer suggests that the substitution reaction could take place at  $\text{Cl}^-$  coverages below 70% and would result in Ni(OH)Cl complexes. The insertion reaction becomes favorable for  $\text{Cl}^-$  coverages above 70%. The presence of a solvent ( $\text{H}_2\text{O}$ ) does not change the nature of the reorganization of the layers observed under vacuum, but leads to a decrease of the substitution energy for all coverages except for 100%.

In order to assess the role of surface steps in the reactivity of the hydroxylated NiO(111) layer, we have built a periodical model including a monoatomic step and a terrace with the same orientation (111) as the smooth NiO(111) surface. The presence of steps on the surface induces two important differences during the substitution reaction: the formation, at the step edges, of substructures which are very similar to the structure of Ni compounds such as Ni(OH)Cl and  $\text{NiCl}_2$ , as well as a clear separation of those substructures from the surface, likely promoting their dissolution. After insertion, the substructures are less similar to the reference compounds and the separation is less pronounced. Finally, the fact that the substitution energy is exothermic for all coverages suggests the preponderance of this reaction in the mechanisms leading to the breakdown of passivity

**Keys words:** DFT, passivity breakdown, NiO,  $\text{Cl}^-$ , role of surface steps, solvent effect.