



**HAL**  
open science

# Etude ab initio de l'adsorption d'acides aminés et peptide sur surfaces modèles d'acier inoxydable

Garrain Pierre-Alain

► **To cite this version:**

Garrain Pierre-Alain. Etude ab initio de l'adsorption d'acides aminés et peptide sur surfaces modèles d'acier inoxydable. Chimie analytique. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2011. Français. NNT: . pastel-00727391

**HAL Id: pastel-00727391**

**<https://pastel.hal.science/pastel-00727391>**

Submitted on 3 Sep 2012

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

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

**THESE DE DOCTORAT DE  
L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE**

Spécialité

Chimie Physique et Chimie Analytique

Présentée par

**Pierre-Alain GARRAIN**

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE**

**Etude *ab initio* de l'adsorption d'acides aminés et peptide sur surfaces  
modèles d'acier inoxydable**

soutenue le 07 novembre 2011 devant le jury composé de

M. Jean François LAMBERT	Professeur à l'UPMC	Examinateur
Mme. Marie Pierre GAIGEOT	Professeur à l'Université d'Evry	Rapporteur
M. Gianfranco PACCHIONI	Professeur à l'Université de Milan	Rapporteur
Mme. Chantal COMPERE	Ingénieur IFREMER	Examinateur
M. Marc BAADEN	Chargé de Recherche à l'IBPC	Examinateur
Mme. Dominique COSTA	Chargé de Recherche à Chimie ParisTech	Directeur de thèse
M. Philippe MARCUS	Directeur de Recherche à Chimie ParisTech	Cofondateur de thèse

---

# Table des matières

---

<b>Introduction</b>	<b>7</b>
<b>I De la théorie à la pratique</b>	<b>19</b>
I.1 Notions de chimie quantique . . . . .	21
I.1.1 Méthode Hartree-Fock . . . . .	22
I.1.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité . . . . .	25
I.1.2.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn . . . . .	25
I.1.2.2 Approche Kohn-Sham . . . . .	26
I.1.2.3 Les différentes classes de fonctionnelles . . . . .	27
I.1.3 La méthode de DFT+U . . . . .	29
I.2 Application à la modélisation des systèmes périodiques . . . . .	30
I.2.1 Modèles périodiques . . . . .	30
I.2.2 Base à onde plane . . . . .	32
I.2.3 Pseudopotentiels . . . . .	33
I.3 Principe d'un calcul VASP . . . . .	34
I.4 Prise en compte des forces de dispersion . . . . .	35
I.5 Dynamiques moléculaires . . . . .	37
I.5.1 Dynamique moléculaire classique . . . . .	37
I.5.1.1 Forme générale du champ de force . . . . .	38
I.5.1.2 Principe de la dynamique moléculaire . . . . .	39
I.5.2 Dynamique moléculaire <i>ab initio</i> . . . . .	40

<b>II Vers un modèle d'acier inoxydable</b>	<b>41</b>
II.1 L'oxyde de chrome . . . . .	43
II.1.1 Détails calculatoires . . . . .	45
II.1.1.1 Mise au point des conditions de calcul . . . . .	45
II.1.1.2 Energie d'adsorption . . . . .	46
II.1.2 Propriétés structurales de $\alpha$ -Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	47
II.1.3 Propriétés électroniques de $\alpha$ -Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	48
II.1.4 Etude de la surface $\alpha$ -Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0001) . . . . .	49
II.1.5 Hydroxylation de la surface $\alpha$ -Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0001) . . . . .	50
II.2 L'oxyde de fer . . . . .	52
II.2.1 Etude du volume de $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	53
II.2.2 Etude de la surface $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	54
II.2.3 Hydroxylation de la surface de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	55
II.3 Comparaison de la réactivité de l'eau sur les surfaces $\alpha$ -Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> et $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	56
II.3.1 Aperçu de la théorie du champ cristallin . . . . .	57
II.3.1.1 Levée de dégénérescence des orbitales $d$ dans un champ cristallin	58
II.3.1.2 Configuration électronique et champ cristallin . . . . .	58
II.3.2 Discussion . . . . .	59
II.4 Films minces Fe <sub>x</sub> Cr <sub>2-x</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	62
II.4.1 Mélange Fe <sub>x</sub> Cr <sub>2-x</sub> O <sub>3</sub> dans le volume . . . . .	63
II.4.2 Localisation du fer dans un "slab" de Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	65
II.4.3 Adsorption de l'eau sur les films de Fe-O-Fe-Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	68
II.4.4 Bilan de la réactivité des surfaces de Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> et Fe-O-Fe-Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : une	
approche thermodynamique . . . . .	70
II.4.4.1 Approche thermodynamique . . . . .	70
II.4.4.2 Résultats . . . . .	72
<b>III Etude de l'adsorption des acides aminés sur les surfaces de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Fe-O-Fe-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> anhydres</b>	<b>77</b>
III.1 Détails calculatoires . . . . .	81
III.1.1 Modèles utilisés . . . . .	82
III.1.2 Nomenclature . . . . .	82

III.1.3	Calcul énergétique . . . . .	84
III.1.3.1	Energie d'adsorption . . . . .	84
III.1.3.2	Energie de dispersion . . . . .	85
III.1.3.3	Energie de liaison . . . . .	85
III.2	Etude de l'adsorption de la glycine sur la surface $\alpha$ -Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0001) . . . . .	86
III.2.1	Adsorption de la glycine sur l'oxyde de chrome à faible taux de recouvrement ( $\theta = 0,25$ ML) . . . . .	86
III.2.1.1	Contribution des forces de dispersion . . . . .	88
III.2.1.2	Déformation de la glycine et de la surface . . . . .	89
III.2.1.3	Analyse de DOS . . . . .	91
III.2.2	Adsorption de la glycine sur l'oxyde de chrome à fort taux de recouvrement ( $\theta = 0,5$ à 1 ML) . . . . .	93
III.2.3	Discussion . . . . .	97
III.3	Etude de l'adsorption de l'acide glutamique sur la surface $\alpha$ -Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0001) . . . . .	97
III.3.1	Adsorption de l'acide glutamique sur l'oxyde de chrome à faible taux de recouvrement ( $\theta = 0,25$ ML) . . . . .	98
III.3.1.1	Energie d'adsorption totale . . . . .	99
III.3.1.2	Energie de liaison Molécule - Surface . . . . .	102
III.3.2	Adsorption de l'acide glutamique sur l'oxyde de chrome à fort taux de re- couvrement ( $\theta = 0,5$ à 1 ML) . . . . .	103
III.3.3	Discussion . . . . .	105
III.4	Influence de la nature de la chaîne latérale . . . . .	106
III.4.1	Adsorption des acides aminés sur l'oxyde de chrome à faible taux de recou- vrement ( $\theta = 0,25$ ML) . . . . .	107
III.4.2	Adsorption de la cystéine et de la thréonine par les groupements -SH et -OH sur l'oxyde de chrome à faible taux de recouvrement ( $\theta = 0,25$ ML) . . . . .	109
III.4.3	Adsorption de la cystéine par les groupements -COOH et -SH . . . . .	111
III.4.4	Adsorption "tri-ancrée" : cas de l'arginine . . . . .	112
III.4.5	Adsorption de la cystéine et de la thréonine sur l'oxyde de chrome à fort taux de recouvrement ( $\theta = 1$ ML) . . . . .	114
III.4.6	Discussion . . . . .	115
III.5	Influence de la nature de la surface anhydre . . . . .	118

III.5.1	Adsorption de la glycine et de l'acide glutamique sur l'oxyde de fer à bas taux de recouvrement ( $\theta = 0,25$ ML) . . . . .	119
III.5.2	Influence de l'augmentation du taux de recouvrement pour la glycine . . . . .	121
III.5.3	Discussion . . . . .	123
<b>IV</b>	<b>Acidité et adsorption</b>	<b>127</b>
IV.1	Propriétés acide-base . . . . .	128
IV.2	Concept acide-base pour les surfaces . . . . .	129
IV.3	Concept acide-base pour les acides aminés . . . . .	130
IV.4	Force des acides et adsorption . . . . .	130
IV.4.1	Acido-Basicité de Brønsted . . . . .	131
IV.4.2	Acido-Basicité de Lewis . . . . .	133
<b>V</b>	<b>Etude de l'adsorption des acides aminés sur des surfaces de <math>\text{Cr}_2\text{O}_3</math> hydroxylées</b>	<b>135</b>
V.1	Rôle de l'acido-basicité de Brønsted de la surface . . . . .	139
V.1.1	Détails calculatoires . . . . .	139
V.1.2	Topologie des surfaces hydroxylées et acidité de Brønsted . . . . .	140
V.1.3	Adsorption de sphère externe . . . . .	143
V.1.3.1	Adsorption à faible taux de recouvrement ( $\theta = 0,25$ ML) . . . . .	143
V.1.3.2	Co-adsorption de la glycine et de l'eau . . . . .	147
V.1.3.3	Autoassemblage de la glycine ( $\theta = 1$ ML) . . . . .	148
V.1.4	Adsorption de sphère interne . . . . .	150
V.1.4.1	Cas de la glycine . . . . .	150
V.1.4.2	Autres acides aminés . . . . .	151
V.1.5	Discussion . . . . .	153
V.2	Extrapolations à l'interface solide/liquide . . . . .	154
<b>VI</b>	<b>Etude de l'adsorption du peptide <math>\text{Glu}_2</math> sur la surface <math>\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3</math> (0001)</b>	<b>161</b>
VI.1	Analyse statistique du $\text{Glu}_2$ en phase gaz et en solution aqueuse . . . . .	164
VI.1.1	Analyse de la conformation du $\text{Glu}_2$ en phase gaz à 300K . . . . .	164
VI.1.2	Analyse de la conformation du $\text{Glu}_2$ en solution aqueuse . . . . .	166
VI.1.3	Analyse des sites d'adsorption de la surface . . . . .	170
VI.1.4	Recherche des différentes conformations de départ . . . . .	171

VI.2 Etude <i>ab initio</i> de l'adsorption du dipeptide de l'acide glutamique sur la surface	
$\alpha$ -Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0001) . . . . .	172
VI.2.1 Energie d'adsorption . . . . .	172
VI.2.2 Energie de liaison . . . . .	175
VI.2.3 Discussion . . . . .	176
<b>Conclusion générale et perspectives</b>	<b>181</b>
<b>A Conformères des acides aminés en phase gaz</b>	<b>187</b>
<b>B Dynamique en phase gaz du dipeptide Glu<sub>2</sub></b>	<b>191</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>193</b>
<b>Articles publiés</b>	<b>211</b>



---

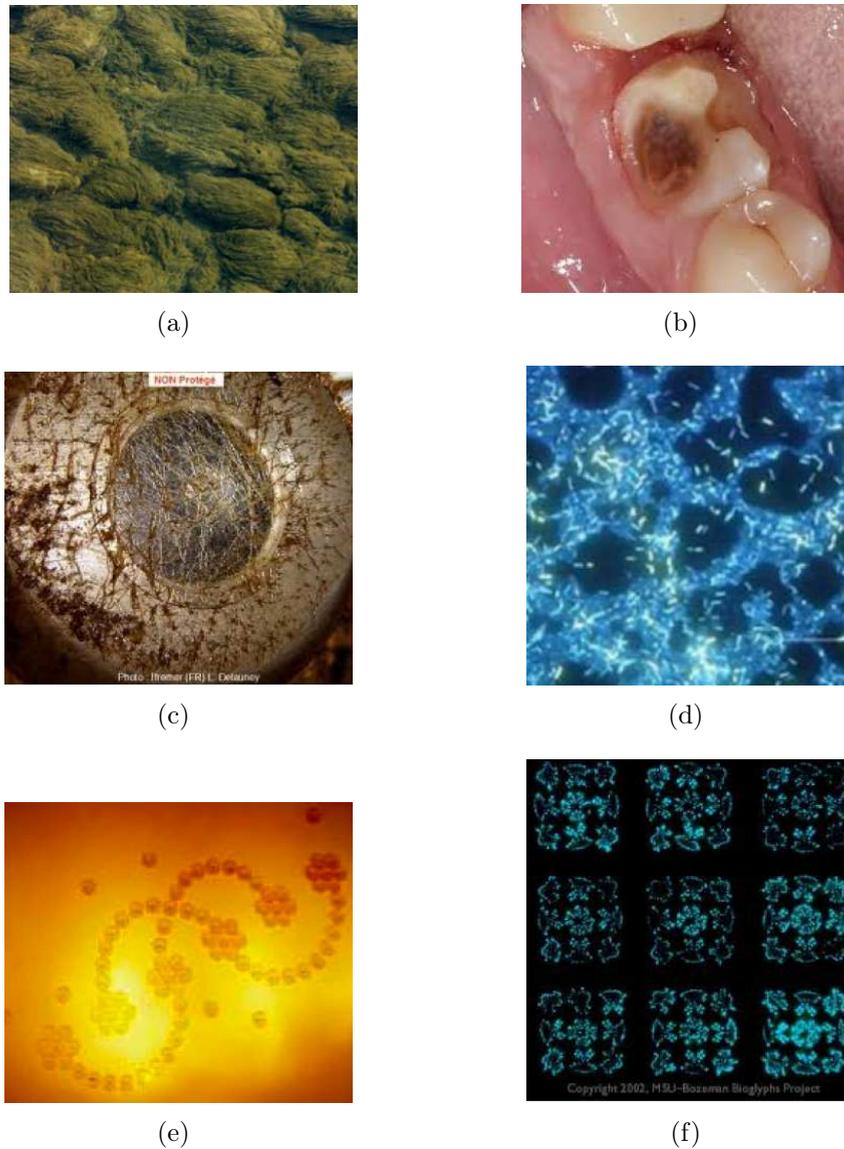
# Introduction

---

Les interactions entre une biomolécule et une surface inorganique sont vraisemblablement antérieures à la vie sur terre (il y a 3,5-3,8 milliards d'années), puisque la synthèse de la liaison peptidique s'est probablement effectuée en phase adsorbée d'acides aminés sur les constituants de la croûte terrestre (voir la référence [1] pour une revue sur le sujet). La biogénèse et la biominéralisation (de silices, perles, coquille d'œuf ou squelette osseux) requièrent la participation des molécules biologiques en contact avec une surface inorganique. Une relation complexe existe donc entre la matière dure et la matière molle.

En surface d'un matériau inorganique immergé en milieu contenant des biomolécules, un biofilm se développe rapidement. Un **biofilm** est une communauté multicellulaire de micro-organismes (bactéries, champignons, algues ou protozoaires), adhérant entre eux et à une surface, et marquée par la sécrétion d'une matrice adhésive et protectrice (MEC, matrice extra cellulaire). La figure 1 montre des exemples de biofilms en milieu naturel ou industriel. C'est un biofilm qui nous fait dérapier sur les cailloux, ou souffrir de caries dentaires. . . Les conséquences de la présence non désirée de biofilms sont importantes, générant par exemple la biocorrosion des structures marines (Fig. 1(c)), l'érosion de bâtiments, la corrosion de structures immergées, ou des problèmes d'hygiène dans l'industrie agroalimentaire, dans les circuits d'eau ou en milieu hospitalier. Par exemple, un circuit d'eau chaude sur lequel adhère un biofilm peut être infecté par des Légionelles (Fig. 1(d)). L'implantation d'un biomatériau (greffe osseuse) contaminé peut générer des infections létales. L'adsorption de bactéries sur des surfaces est en effet un vecteur important de transmission de maladies. Dans les hôpitaux, à l'exception des blocs opératoires lavés entièrement quotidiennement, si les sols sont lavés quotidiennement, ni les murs ni les conduits d'aération ne le sont, générant des risques accrus de transmission de bactéries pathogènes. De la même façon, l'hygiène

des outils médicaux doit être la plus contrôlée possible.



**FIGURE 1 :** Exemples de biofilms formés en milieu naturel (a) algues sur fond marin (b) carie dentaire (c) hublot de bateau (d) colonie de *Légionelles* dans une canalisation de chauffe eau (e-f) BIOGLYPHS, Images de biofilms, voir <http://www.microbialart.com/>

Mais les biofilms ne sont pas uniquement néfastes. Outre le fait que ce sont peut être nos plus anciens parents, il faut leur concéder un certain caractère esthétique, comme illustré sur les figures 1(d) et 1(e). Dans certains cas, une bonne adhésion des cellules avec une surface peut être requise, par exemple dans le cas des exo-greffes osseuses ou des implants dentaires. La bonne intégration d'un matériau dans un organisme vivant est nommée la biocompatibilité. Elle se définit comme la capacité des matériaux à ne pas interférer, ne pas dégrader le milieu biologique dans lequel ces matériaux sont utilisés (un être vivant le plus souvent). Le terme biocompatibilité a trait principalement aux dispositifs médicaux en contact direct, bref ou prolongé, avec les tissus et fluides

internes du corps comme les sondes, les seringues ou les prothèses. Les matériaux biocompatibles sont appelés biomatériaux. Un biomatériau est donc un matériau non viable, d'origine naturelle ou artificielle, utilisé dans l'élaboration de dispositifs médicaux destinés à être mis en contact avec des tissus biologiques. Le titane, les alliages Cobalt-Cr et les aciers inoxydables sont des matériaux métalliques biocompatibles, utilisés notamment pour des prothèses et implants osseux, pour leurs propriétés mécaniques ainsi que pour leur absence de toxicité (Fig. 2). Il est donc nécessaire de

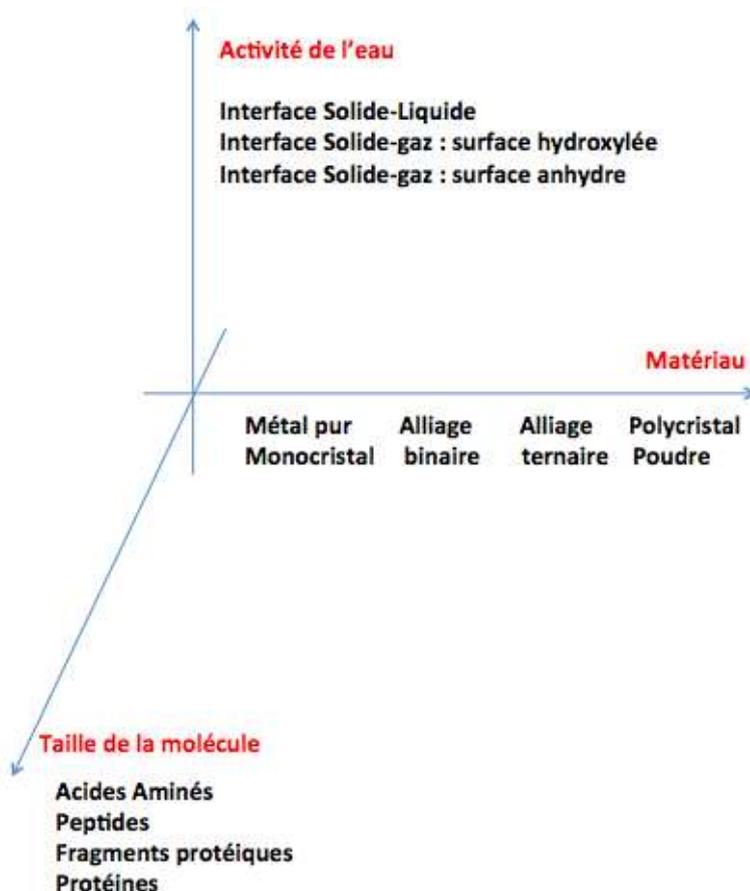


**FIGURE 2** : Exemples de greffes de biomatériaux d'alliage de Ti ou d'acier inoxydable dans un tissu vivant (a) prothèse de hanche du lapin (b) prothèse de hanche de l'humain (c) implant dentaire

contrôler l'adhésion de cellules et bactéries sur les surfaces pour réduire la formation de biofilms lorsqu'ils sont indésirables, ou a contrario de favoriser la biocompatibilité d'un matériau. Cette dernière, qualifiée de "biocompatibilité passive" (absence de rejet et de toxicité), devient "biocompatibilité active". Une très grande activité est vouée depuis quelques années à la compréhension et à l'optimisation de la biocompatibilité, notamment à travers la compréhension du rôle de la surface inorganique [2-4]. Cet effort est motivé notamment pour les greffes osseuses par le vieillissement de la population, qui induit l'exigence d'un temps de séjour de la greffe dans le corps humain croissant (il est actuellement d'une quinzaine d'années), le but étant d'éviter des opérations chirurgicales répétitives chez une population fragilisée par l'âge.

Les premières étapes de la formation d'un biofilm ou de l'immersion d'un matériau en milieu vivant consistent en l'adsorption de protéines et de sucres sur la surface [5,6]. De nombreuses études expérimentales ont porté sur le rôle de ce film primaire d'adhésion sur la croissance ultérieure de bactéries, dont des travaux du Laboratoire de Physico-Chimie des Surfaces (LPCS) [7,8]. Par la fonctionnalisation des surfaces à l'aide de protéines ou de peptides, on peut favoriser l'intégration du biomatériau. Par exemple, la fonctionnalisation de surfaces de biomatériau par les protéines de la matrice extracellulaire ou leurs fonctions actives accélère la croissance osseuse [9].

Mais les études montrent aussi qu'il est nécessaire, pour maîtriser la croissance cellulaire, de comprendre profondément l'interaction des protéines avec les surfaces. De nombreux travaux ont été réalisés par la communauté des chimistes, en utilisant les techniques spectroscopiques de surface, pour mieux comprendre l'adsorption de protéines sur des surfaces et la conformation en résultant. Citons la spectroscopie de photoélectrons X (XPS), les techniques vibrationnelles (Fourier Transformed InfraRed spectroscopy (FTIR), Infrared Reflection Absorption Spectroscopy (IRAS), High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy (HREELS), Sum Frequency Generation (SFG)), la microscopie à champ proche (AFM) et la microbalance à quartz (QCM). La combinaison de techniques complémentaires comme l'XPS (analyse chimique de la surface) et la QCM (évaluation *in situ* de la masse adsorbée) permet par exemple de caractériser la quantité et l'état chimique de la protéine adsorbée [10, 11]. Malgré tout, la question de l'adsorption des protéines sur les surfaces et de la conformation résultante est loin d'être élucidée [12, 13]. La raison



**FIGURE 3 :** Approche "bottom up" de l'interaction biomolécule-surface inorganique

en est que les trois protagonistes de l'adsorption, surface (matière dure), biomolécule (matière molle) et solvant répondent à des descripteurs différents, qui seront en partie abordés au cours de

cette thèse.

Pour faire face à cet important défi conceptuel, quelques équipes ont entamé une approche systématique de complexification graduelle du système, ou approche de type "bottom up", allant du plus simple au plus compliqué. Cette approche peut être déclinée pour les trois partenaires de l'adsorption, surface, molécule et solvant (Fig. 3). Nous mentionnons ici quelques exemples, présentés selon chacun de ces axes :

### Complexification de la biomolécule

L'équipe d'Imamura *et al* a réalisé un travail remarquable (tableau 1) sur l'adsorption des acides aminés, peptides, fragments protéiques et protéines sur surfaces de biomatériaux métalliques (Ti, acier inoxydable) [14–23]. Ces travaux, principalement de FTIR, ont mis en évidence le rôle des résidus acides (carboxylates) sur l'adsorption. Ces résidus acides en interaction avec la surface sont à l'état déprotonnés, même lorsque l'adsorption a lieu à un pH où ceux-ci sont protonnés en solution. Une étude de l'adsorption de peptides (une dizaine de résidus) sur surface d'acier a montré que le nombre et la répartition des résidus acides influaient sur l'adsorption, mettant en évidence les rôles conjoints de la structure primaire et secondaire du peptide. Cette série de travaux est réalisée sur des surfaces pulvérulentes, moins bien définies que des surfaces de matériaux massifs. L'interaction exacte entre les résidus et la surface n'a pas été totalement élucidée.

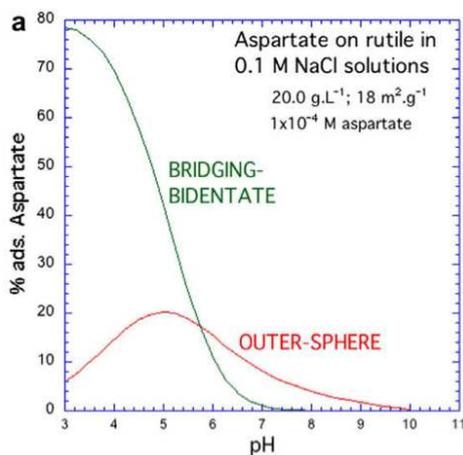
Année	Surface	Molécule adsorbée	Références
1998	Acier inoxydable	BSA	[14]
1999	Acier inoxydable	$\beta$ -Lactoglobuline	[15]
2000	Acier inoxydable	Acides aminés	[16]
2003	Acier inoxydable	Peptides (résidus acides)	[17]
2004	Acier inoxydable	BSA et fragments de peptides	[18]
2004	Acier inoxydable	Acides carboxyliques	[19]
2005	Ti, Ta et Zr	Acides carboxyliques, amines et peptides	[20]
2006	Acier inoxydable	$\beta$ -Lactoglobuline	[21]
2007	Ti	Oligopeptides (résidus acides et basiques)	[22]
2008	Ti	Protéines	[23]

**TABLE 1** : Liste des principales études réalisées par Imamura *et al* concernant l'adsorption d'acides aminés, de peptides et de protéines sur les aciers inoxydables et le titane

Il est plus courant dans la littérature de trouver des travaux ponctuels sur l'adsorption d'acides aminés et de petits peptides sur surfaces métalliques et oxydées, travaux qui ont fait l'objet de revues récentes [1, 24]. Nous ne mentionnerons pas ici les travaux réalisés sur surfaces métalliques

à l'interface solide-gaz dans le domaine des surfaces chirales (voir les références [25, 26] pour des revues sur ce thème), l'adsorption des biomolécules sur surfaces oxydées relevant certainement d'autres mécanismes que sur surfaces métalliques.

La communauté des géochimistes a réalisé un grand nombre de travaux d'adsorption de molécules organiques naturelles (naturally occurring molecules, NOM), dont des acides aminés, sur des surfaces minérales (alumine, boehmite, goethite) et sur  $\text{TiO}_2$ , pour la compréhension de phénomènes interfaciaux en milieu naturel. Dans ce domaine aussi des revues sont disponibles [27, 28]. Sans être exhaustifs, mentionnons les travaux de Persson *et al* [29–31] et Hazen *et al* [32–36]. Très brièvement, le mode d'adsorption est exploré de la manière suivante. Si l'adsorption est dépendante du pH, et si, lors de l'adsorption, la surface et la biomolécule sont de charges opposées, il est conclu que l'adsorption est régie par des lois électrostatiques. De plus, si les spectres IR enregistrés pour la molécule adsorbée sont semblables à ceux de la molécule en solution, il est conclu que l'adsorption est de type sphère externe, c'est-à-dire impliquant des liaisons hydrogène (voir chapitre V). A contrario, si l'adsorption est indépendante du pH, elle n'est pas régie par l'électrostatique. Si de plus, les spectres IR de la molécule adsorbée sont différents de la molécule en solution, il est déduit que l'adsorption est de sphère interne, c'est-à-dire, avec formation d'une liaison iono-covalente avec la surface. Il ressort de ces études que les deux mécanismes d'adsorption coexistent, notamment pour l'ancrage des carboxylates sur les surfaces oxydées (Fig. 4). L'analyse des réactions entre la fonction carboxylate et la surface (ou spéciation à l'interface) permet de prévoir les modes d'adsorption en fonction du pH et de la concentration de l'acide aminé en solution, comme montré sur la Figure 4 pour l'aspartate sur  $\text{TiO}_2$  [33].



**FIGURE 4 :** Modes d'adsorption de l'aspartate sur le rutile, calculés en considérant les pK des différentes réactions de surface. Le mode "bridging bidentate" fait référence à une adsorption de sphère interne

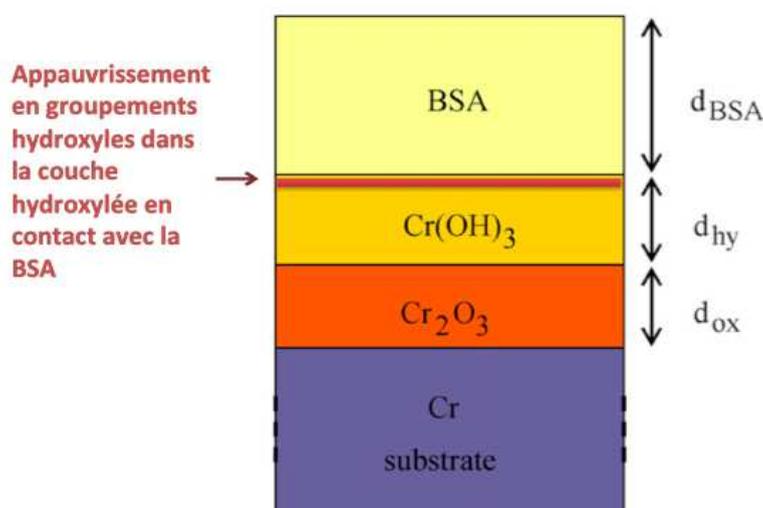
Le rôle des acides carboxyliques est confirmé par les études d'adsorption de peptides sur surfaces oxydées. L'adsorption de peptides de la lysine ( $n = 2$  à  $5$ ) et de la polylysine sur  $\text{TiO}_2$  est due à la formation de liaisons  $\text{Ti-OCO}$  avec le carboxylate alpha d'une part, d'autre part à des interactions électrostatiques entre les résidus basiques chargés positivement et la surface de  $\text{TiO}_2$  chargée négativement [37]. Les mêmes auteurs trouvent que sur un film de Cr hydroxylé, ni la lysine ni ses peptides ne s'adsorbent à pH physiologique, à cause de l'absence d'interactions électrostatiques entre la surface et les résidus. L'adsorption de mutants du peptide EAK16 ( $\text{H-AKAKAEAE-AKAKAEAE-NH}_2$ ) sur  $\text{TiO}_2$  et Au a été caractérisée par NEXAFS, XPS et IR. Le "design" du peptide permet de contrôler le degré d'organisation de la couche peptidique adsorbée. Selon les auteurs, l'adsorption sur la surface a lieu *via* la formation de liaisons  $\text{Ti-O}$  avec les carboxylates, et l'organisation entre peptides *via* les liaisons inter-moléculaires [38]. Cette interprétation est connexe avec les études de couches auto-assemblées d'acides carboxyliques sur métaux ou métaux oxydés [39]. Le rôle des interactions électrostatiques a aussi été mis en évidence lors de l'adsorption de peptides enrichis en résidus basiques sur des surfaces de  $\text{TiO}_2$  et  $\text{SiO}_2$  [40,41]. L'adsorption de fibrine sur  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [42] et de mutants de l'Escherischia Coli sur  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [43] a aussi été attribuée aux résidus basiques. Au contraire, quelles que soient les conditions de pH, la polylysine ne s'adsorbe pas sur la surface d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  [44]. L'adsorption de polyglutamate est, elle, dépendante de la présence de cations en solution [44].

Notons ici que l'étude de l'adsorption d'acides aminés, peptides et oligopeptides comme briques élémentaires des protéines n'a pas seulement un intérêt académique. De possibles retombées pourraient voir le jour dans la synthèse de nanoparticules de catalyseurs métalliques de taille et morphologie contrôlée, la formation de nano-alliages [45] ou la fonctionnalisation de surfaces pour des applications aussi différentes que la nano-électronique [46] ou la dépollution des eaux [47].

### **Complexification du matériau**

L'étude de la complexification graduelle du matériau et de sa surface est réalisée historiquement au LPCS (voir dans le chapitre II la partie concernant la caractérisation des films passifs sur aciers inoxydables). L'adsorption de protéine albumine de sérum bovin (BSA), une protéine globulaire classiquement étudiée, sur des surfaces de complexité croissante, Cr, FeCr et acier inoxydable a été caractérisée au sein du LPCS, et dans le cadre d'un groupement de recherche (BASIS puis GDR 2614, coordonné par Ifremer) [7, 48, 49]. La BSA a une plus grande affinité avec le Cr pur

qu'avec la surface d'acier. Plus tard, l'adsorption de protéines de la MEC sur surfaces modèles des biomatériaux (Ti et Cr) a aussi été caractérisée [50]. Il se forme une couche continue de protéine sur la surface du biomatériau, dont une partie est adsorbée irréversiblement [51]. La quantité de BSA adsorbée sur du Cr pur est indépendante du pH [10], suggérant que les interactions électrostatiques ne sont pas les seules forces pilotant l'adsorption. L'adsorption ne modifie pas la composition cationique du film passif ( $\text{Cr}^{3+}$  dans un oxyde et un hydroxyde). De plus, l'adsorption est irréversible, suggérant la formation de forces iono-covalentes entre la biomolécule et la surface. Dans un travail ultérieur, il a été montré que l'adsorption de BSA se fait au détriment d'un plan de groupements  $-\text{OH}$  de la surface suggérant une adsorption de sphère interne de la BSA sur Ti et Cr [52]. Notons cependant qu'une autre étude n'a pas permis de mettre en évidence un effet du



**FIGURE 5** : Modèle issu des études de l'adsorption de BSA sur Cr pur, d'après Ithubide *et al* [10] et Payet *et al* [50]. La composition du film passif sur Cr et aciers est détaillée dans le chapitre II

degré d'hydroxylation de la surface de  $\text{TiO}_2$  sur l'adsorption de fibronectine [53].

### Complexification de l'interface : activité de l'eau

Les études conjointes d'adsorption de la phase gaz et de la phase liquide sont rarissimes. Le système glycine/silice amorphe a été caractérisé à l'interface solide-gaz et solide-liquide par Lambert *et al* [54, 55]. Dans les deux cas, les résultats de l'étude IR suggèrent que l'adsorption a lieu par la formation d'un réseau de liaisons hydrogène. La glycine est adsorbée sous forme neutre de la phase gaz et sous forme zwitterionique de la phase liquide, avec une possible co-adsorption du solvant. La lysine a été adsorbée de la phase gaz et de la phase liquide sur une surface de Cu. L'adsorption à partir de la phase gaz a été réalisée sur surface métallique et préoxydée. Sur la surface métallique, il y a formation d'une couche ordonnée de lysine. La présence d'O préadsorbé

a pour effet la perte de l'ordre de cette couche. Il est aussi montré que le mode d'adsorption de la lysine à partir de la solution aqueuse dépend de la spéciation de la lysine en solution [56].

Même à partir de ces travaux sur des systèmes simplifiés, il est difficile de caractériser les liaisons entre la surface et la protéine à l'échelle atomique et moléculaire et un concept unificateur permettant de décrire l'interface protéine/surface inorganique est encore manquant. En effet, comme le montrent les précédents exemples, la théorie de Derjaguin and Landau, Verwey and Overbeek (DLVO), qui prend en compte les interactions électrostatiques, de van der Waals et hydrophiles-hydrophobes, actuellement majoritairement utilisée, est insuffisante pour décrire l'ensemble des interactions en jeu et prévoir les modes d'adsorption des biomolécules. Par exemple, les acides aminés acides, glutamique et aspartique s'adsorbent sur l'acier inoxydable à pH acide, alors que les acides aminés et la surface ont une charge positive [16]. La pepsine s'adsorbe dans la SBA-15 (silice microporeuse) dans des conditions où la surface et la protéine sont de même charge [57]. L'adsorption de la BSA sur le Cr est indépendante du pH appliqué et donc de la charge de la surface. Notamment, une monocouche de BSA est formée à un pH de 4 où les deux entités, surface et BSA, sont de charge positive. Ces exemples montrent que les interactions électrostatiques ne peuvent tout expliquer, du moins dans le cas de ces surfaces hydroxylées. En outre, le facteur entropique peut expliquer l'adsorption, un changement conformationnel pouvant compenser des interactions répulsives.

Dans ce contexte, un certain nombre d'études théoriques utilisant des méthodes atomistiques ont été engagées et sont en fort développement, compte tenu de l'importance des enjeux sociétaux sous-jacents à cette question d'une part, et des fortes avancées des capacités de calcul d'autre part. Nous pouvons schématiquement distinguer deux stratégies, dépendant directement de la méthode de calcul :

- Les études *ab initio* traitent de l'adsorption d'acides aminés sur des surfaces modèles (métalliques, oxydes anhydres ou oxydes hydroxylés), en général en absence de solvant. Ici aussi, nous ne mentionnerons pas les études d'adsorption sur surfaces métalliques. Les études réalisées sur surfaces anhydres et hydroxylées sont détaillées dans les chapitres respectifs. De très rares études prennent en compte le solvant, soit sous la forme de micro-solvatation [58], soit explicitement [59–62]. Notons un travail récent utilisant une méthode hybride, DFT-B, dans une étude de l'adsorption de la glycine sur du quartz en présence du solvant [63]. Les

études *ab initio* permettent une exploration exhaustive du mode d'adsorption, incluant la formation de liaisons hydrogène, de liaisons covalentes et, plus récemment, de liaisons faibles (forces de dispersion). Ces études, peu nombreuses en ce qui concerne les surfaces d'oxydes, sont décrites en détail dans les chapitres III et V.

- Les études par champ de force classique traitent de l'adsorption de protéines ou de peptides sur des surfaces en présence de solvant. Les surfaces envisagées sont  $\text{TiO}_2$  [64],  $\text{MgO}$  [65], calcite [66], hydroxyapatite [67], or [68, 69] et des surfaces de type graphite, graphène. Citons aussi les travaux de Robert Latour sur l'adsorption de protéines sur des couches organiques auto-assemblées [70]. Deux travaux ont retenu notre attention. Kang *et al* ont étudié l'adsorption de la protéine HSA (Human Serum Albumine) sur  $\text{TiO}_2$  rutile [71]. Les auteurs ont montré que des liaisons covalentes sont formées sur la surface anhydre entre les fonctions Glu et les Ti de surface, et des liaisons hydrogène sur la surface hydroxylée. Il existe à notre connaissance une seule étude théorique par champ de force de l'adsorption de protéine sur surface d'or [72]. Dans cette étude (Fig. 6), la  $\beta$ -Lactoglobuline interagit avec une surface d'Or chargée positivement (l'or est utilisé dans cette étude comme "modèle" de surface d'acier). Les auteurs ont identifié que les résidus s'approchant le plus de la surface étaient localisés dans le fragment 102-135, et comporte des résidus Thr125 (rouge), Lys100 (orange), Pro50 (jaune), Gln13 (vert), et Thr18 (bleu). Cependant le modèle utilisé pour représenter la surface d'acier inoxydable n'est pas très réaliste. Dans les travaux par champ de force classique, la possibilité d'échange de ligands n'est pas encore envisagée. Sur la surface hydroxylée, seules les liaisons hydrogène et les interactions faibles sont prises en compte.

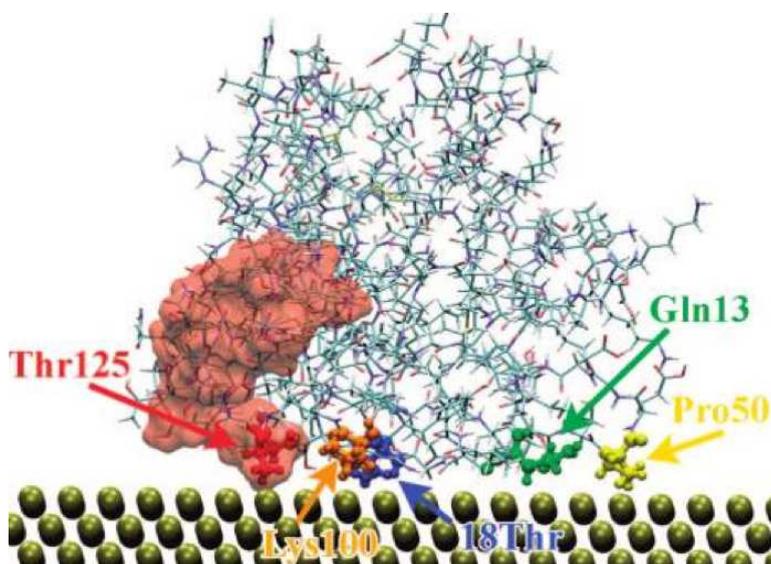


FIGURE 6 : Etude de l'adsorption de la  $\beta$ -Lactoglobuline sur une surface d'Or chargée positivement [72]

Il existe donc un vide méthodologique à combler ainsi qu'un grand nombre de résultats de référence ("benchmarks") à apporter à la communauté sur l'adsorption d'acides aminés et de petits peptides sur surfaces de biomatériaux. Cette thèse présente une approche "bottom up" de l'interaction d'acides aminés et d'un peptide sur surface d'acier inoxydable. Dans ce cadre, nous présenterons tout d'abord les méthodes théoriques utilisées lors de ce travail. Puis nous l'appliquerons à l'étude de l'adsorption de l'eau sur les surfaces de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{Fe-O-Fe-Cr}_2\text{O}_3$  permettant ainsi de modéliser un film passif en surface des aciers inoxydables. Nous étudierons alors l'adsorption des acides aminés sur ces modèles anhydres, puis dans un deuxième temps sur ces modèles hydroxylés. Enfin, nous présenterons une nouvelle méthodologie pour l'étude de l'adsorption de peptides sur des surfaces bien définies. Cette méthodologie est appliquée à l'exemple de l'adsorption du dipeptide de l'acide glutamique ( $\text{Glu}_2$ ) sur  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .



# DE LA THÉORIE À LA PRATIQUE

---

## Introduction

Depuis les années 1960, l'intérêt du calcul quantique n'a cessé d'augmenter. En effet, les calculs quantiques permettent une étude approfondie (à une échelle atomique) de la structure locale et des propriétés électroniques d'une surface, permettant ainsi la confrontation avec des données expérimentales.

La méthode Hartree-Fock est la première méthode de calcul à avoir vu le jour. Bien que cette méthode donne satisfaction dans de nombreux cas, ses limites ainsi que l'absence de prise en compte de la corrélation électronique ont conduit aux développements de nouvelles méthodes. Ces dernières peuvent être classées en deux catégories, les méthodes post Hartree-Fock basées sur la méthode Hartree-Fock mais avec une prise en compte de la corrélation électronique et les méthodes de la théorie de la fonctionnelle de la densité basées sur une observable, la densité électronique. La théorie de la fonctionnelle de la densité s'est distinguée ces dernières années par la bonne qualité des résultats obtenus et les temps de calcul associés. En effet, l'énergie exacte de l'état fondamental pour un système à  $n$  électrons est exprimée comme une fonctionnelle de la densité, permettant ainsi d'éviter les calculs de corrélation qui sont très coûteux. Même si les études de type DFT sont utiles pour prédire les propriétés structurales et électroniques des systèmes caractérisés par de fortes liaisons chimiques, la DFT pure ne tient pas compte des forces de dispersion. Ainsi, nous avons choisi d'utiliser la méthode proposée par Grimme *et al* [73] afin de prendre en compte ces forces de dispersion. Dans le cas d'une minimisation de l'énergie, nous nous déplaçons presque exclusivement vers le bas de la surface d'énergie potentielle (SEP), et le minimum atteint est en général le minimum local le plus proche de la configuration initiale. Dans ce cas il n'est pas possible de surmonter des barrières énergétiques et la dynamique moléculaire est un moyen plus efficace de recherche de configurations de plus basses énergies.

Dans le cadre de ce chapitre, nous effectuerons un bref rappel des notions théoriques dans le but de présenter la théorie de la fonctionnelle de la densité. Puis nous essayerons d'appliquer cette méthode à l'étude d'un système périodique. Nous présenterons le logiciel VASP qui nous a permis de réaliser l'ensemble des calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité et nous introduirons la méthode proposé par Grimme *et al* [73] afin de prendre en compte les forces de dispersion. Pour finir, nous aborderons la dynamique moléculaire, une méthode de choix pour

l'exploration de la SEP et l'étude de milieux condensés en phase liquide.

## I.1 Notions de chimie quantique

La quête de tout chimiste théoricien est de trouver les solutions de l'équation de Schrödinger dont la forme non-dépendante du temps est donnée par l'équation I.1 [74] :

$$\hat{H}(r, R)\psi(r, R) = E\psi(r, R) \quad (\text{I.1})$$

Cette équation décrit la dualité de l'électron possédant un caractère corpusculaire et ondulatoire. Les solutions sont données par les fonctions propres (fonctions d'onde  $\psi$ ) et les valeurs propres  $E$  qui sont les valeurs numériques de l'énergie des états décrits par les fonctions  $\psi$  qui dépendent à la fois de la position des noyaux  $R$ , ainsi que de la position (et du spin) des électrons  $r$ . Dans l'équation I.1,  $\hat{H}$  est l'opérateur Hamiltonien non relativiste défini par la somme des opérateurs associés à l'énergie cinétique ( $\hat{T}$ ) et l'énergie potentielle ( $\hat{V}$ ) :

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (\text{I.2})$$

Pour un système moléculaire comportant  $N$  noyaux de charge  $Z_\alpha e$  et de masse  $M_\alpha$  et  $n$  électrons de masse  $m_e$ , ce dernier peut également être décrit par la relation I.3 :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} \quad (\text{I.3})$$

avec :

$$\begin{aligned} \hat{T}_e &= - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \\ \hat{T}_N &= - \sum_{\alpha=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 \\ \hat{V}_{eN} &= - \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_\alpha e^2}{(4\pi\epsilon_0)|r_i - R_\alpha|} \\ \hat{V}_{ee} &= \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)|r_i - r_j|} \\ \hat{V}_{NN} &= \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\beta>\alpha}^N \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{(4\pi\epsilon_0)|R_\alpha - R_\beta|} \end{aligned}$$

où  $R_\alpha$  et  $r_i$  sont respectivement l'ensemble des coordonnées des  $N$  noyaux et  $n$  électrons. Etant donné que les noyaux ont une masse beaucoup plus importante que celle des électrons, ils se déplacent beaucoup plus lentement. Ainsi, dans la recherche d'une solution approchée, nous pouvons découpler le mouvement des électrons à celui des noyaux qui sont supposés fixes. Dans le cadre de cette approximation de Born-Oppenheimer [75], l'énergie cinétique des noyaux peut être négligée et le terme de répulsion entre noyaux supposé constant. Ainsi, nous pouvons écrire l'Hamiltonien électronique  $\hat{H}_e$  selon la relation I.4 :

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{NN} \quad (\text{I.4})$$

Etant donné que  $\hat{V}_{eN}$  dépend de  $R_\alpha$ ,  $\hat{H}_e$  dépend évidemment des coordonnées nucléaires. Cet opérateur ne commute donc pas avec l'opérateur  $\hat{T}_N$ . Comme ces deux opérateurs apparaissent dans l'Hamiltonien moléculaire  $\hat{H}$ , les mouvements électroniques et nucléaires ne sont pas séparables. Il n'est donc pas possible d'écrire la fonction d'onde totale  $\psi(r_i, R_\alpha)$  sous la forme de deux fonctions d'onde séparées, l'une pour les noyaux, l'autre pour les électrons. Ainsi, les fonctions d'onde propres  $\psi_{e_i}(r_i, R_\alpha)$  dépendent des coordonnées nucléaires et sont solutions de l'équation de Schrödinger électronique. La fonction d'onde totale s'écrit de façon générale sous la forme d'une combinaison linéaire de produits de fonctions d'onde électroniques et de fonctions d'onde nucléaires :

$$\psi(r_i, R_\alpha) = \sum_i \psi_{N_i}(R_\alpha) \psi_{e_i}(r_i, R_\alpha) \quad (\text{I.5})$$

### I.1.1 Méthode Hartree-Fock

La résolution exacte de l'équation de Schrödinger (équation I.1) pour des systèmes avec plus d'un électron n'est pas possible car dans ce cas là, le mouvement des électrons est couplé à celui des autres électrons. Ainsi, afin de résoudre l'équation de Schrödinger pour des atomes ou des molécules polyélectroniques, il est nécessaire de faire certaines approximations comme dans le cas de la méthode Hartree-Fock. Le but est de résoudre l'équation de Schrödinger électronique  $\hat{H}_e \psi_e = E_e \psi_e$  où l'Hamiltonien électronique  $\hat{H}_e$  s'exprime en unités atomiques par la relation I.6 :

$$\hat{H}_e = - \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_\alpha}{|r_i - R_\alpha|} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{|r_i - r_j|} + \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\beta>\alpha}^N \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|R_\alpha - R_\beta|} \quad (\text{I.6})$$

Dans le cas de la méthode Hartree-Fock, chaque électron se déplace à l'intérieur d'un potentiel créé par les noyaux, mais aussi dans le potentiel moyen de tous les électrons. La fonction d'onde  $\psi_e$  est décrite par un unique déterminant de Slater  $\Phi_e$  [76] (équation I.7), lui-même produit antisymétrique de  $n$  fonctions d'onde monoélectroniques.

$$\Phi_e = \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \cdots & \phi_n(1) \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ \phi_1(n) & \cdots & \phi_n(n) \end{vmatrix} \quad (\text{I.7})$$

L'Hamiltonien s'exprime de la manière suivante :

$$\hat{H}_e = \sum_{i=1}^n \hat{h}(i) + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \hat{g}(i, j) + \hat{V}_{NN} \quad (\text{I.8})$$

avec  $\hat{h}(i)$  un opérateur monoélectronique et  $\hat{g}(i, j)$  un opérateur biélectronique. Par analogie avec l'équation I.6, nous pouvons déduire que :

$$\begin{aligned} \hat{h}(i) &= -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_\alpha}{|r_i - R_\alpha|} \\ \hat{g}(i, j) &= \frac{1}{|r_i - r_j|} \end{aligned} \quad (\text{I.9})$$

L'énergie Hartree-Fock est alors calculée par :

$$E = \langle \Phi_e | \hat{H}_e | \Phi_e \rangle \quad (\text{I.10})$$

Cette équation permet d'exprimer l'énergie du calcul Hartree-Fock en fonction d'intégrales mono et biélectroniques :

$$E = \sum_{i=1}^n h_i + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n (J_{ij} - K_{ij}) + V_{NN} \quad (\text{I.11})$$

avec :

$$\begin{aligned} h_i &= \langle \phi_i(1) | \hat{h}(i) | \phi_i(1) \rangle \\ J_{ij} &= \langle \phi_i(1) \phi_j(2) | \hat{g}(1, 2) | \phi_i(1) \phi_j(2) \rangle \\ K_{ij} &= \langle \phi_i(1) \phi_j(2) | \hat{g}(1, 2) | \phi_i(2) \phi_j(1) \rangle \end{aligned}$$

$J_{ij}$  est l'intégrale de Coulomb (répulsions entre deux électrons chacun dans une orbitale) et  $K_{ij}$  est l'intégrale d'échange. Les équations de Hartree-Fock sont données par la relation suivante :

$$\hat{F}\phi_i = \epsilon_{ij}\phi_i \quad (\text{I.12})$$

Il est possible, à l'aide d'une transformation unitaire, de diagonaliser la matrice des multiplicateurs de Lagrange  $\epsilon_{ij}$ , permettant ainsi d'obtenir un nouvel ensemble d'orbitales moléculaires  $\phi'_i$  (appelées orbitales canoniques) associées aux valeurs propres telles que :

$$\hat{F}\phi'_i = \epsilon'_i\phi'_i \quad (\text{I.13})$$

Roothaan [77] a proposé de construire les orbitales moléculaires  $\phi_i$  comme une combinaison linéaire de fonctions de bases centrées sur des atomes  $\chi_\mu$  (LCAO - *Linear Combination of Atomic Orbitals*) [76].

$$\phi'_i = \sum_{\mu=1}^M c_{\mu i}\chi_\mu \quad (\text{I.14})$$

Nous pouvons donc écrire les équations Hartree-Fock (équation I.13) de la façon suivante :

$$\hat{F}\sum_{\mu=1}^M c_{\mu i}\chi_\mu = \epsilon'_i\sum_{\mu=1}^M c_{\mu i}\chi_\mu \quad (\text{I.15})$$

Par intégration à un système matriciel nous obtenons les équation de Roothaan-Hall [77, 78].

$$(\mathbf{F})(\mathbf{C}) = (\mathbf{S})(\mathbf{C})(\epsilon) \quad (\text{I.16})$$

où les éléments de matrice sont définis par :

$$\mathbf{F}_{\mu l} = \langle \chi_\mu | (F) | \chi_l \rangle$$

$$\mathbf{S}_{\mu l} = \langle \chi_\mu | \chi_l \rangle$$

L'opérateur Hartree-Fock  $\hat{F}$  est monoélectronique et dépend de ses propres fonctions propres, non connues initialement. Ainsi ces équations doivent être résolues par une procédure itérative appelée champ auto-cohérent (SCF - *Self Consistent Field*) [74]. Pour cela, il est nécessaire de

choisir au départ un jeu d'essai, de construire l'opérateur de Fock correspondant puis de résoudre le système d'équations. Cette résolution apporte un nouveau jeu de fonctions, lui même réinjecté dans le système d'équations etc... Lorsque la valeur de l'énergie est stationnaire (ceci dépend du seuil fixé entre deux itérations), l'auto-cohérence est atteinte. Un calcul Hartree-Fock consiste à considérer le déplacement des électrons dans le champ des noyaux et dans le champ moyen dû aux autres électrons. Cette approximation ne tient pas compte de la corrélation de mouvement entre les électrons. En effet, à cause de la répulsion coulombienne, il est très improbable que deux électrons se retrouvent très proches l'un de l'autre. C'est la raison pour laquelle la limite Hartree-Fock de l'énergie obtenue variationnellement reste supérieure à la valeur exacte non relativiste de l'énergie. La différence entre l'énergie Hartree-Fock obtenue à l'aide d'une base infinie et la valeur exacte s'appelle l'énergie de corrélation.

## I.1.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité

La fonction d'onde électronique d'une molécule composée de  $n$  électrons dépend de  $3n$  coordonnées d'espace et de  $n$  coordonnées de spin. Cet aspect a motivé d'importantes recherches afin de trouver des fonctions dépendant de moins de variables que la fonction d'onde mais permettant de calculer l'énergie. L'idée élémentaire de la fonctionnelle de la densité (DFT - *Density Functional Theory*) est que l'énergie de l'état fondamental est une fonctionnelle de la densité électronique  $\rho$  [79], en d'autres termes,  $E_0 = E[\rho]$ . Cette théorie est basée sur le postulat proposé par Thomas et Fermi dans lequel les propriétés électroniques peuvent être décrites en termes de fonctionnelles de la densité. Thomas et Fermi ont utilisé leur théorie pour la description d'atomes, mais le manque de précision ainsi que l'impossibilité de traiter des systèmes moléculaires en ont fait un modèle trop simpliste lorsqu'il a été proposé.

### I.1.2.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

C'est Hohenberg et Kohn qui, en 1964, démontrèrent que la densité électronique pouvait être utilisée pour obtenir la solution exacte à l'équation de Schrödinger dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer. D'après le premier théorème de Hohenberg et Kohn, n'importe quelle propriété du système peut être obtenue à partir de la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  de la particule

dans son état fondamental. L'énergie de ce système est donnée par la relation suivante :

$$E[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})\nu_{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (\text{I.17})$$

avec  $F_{HK}[\rho]$ , appelée fonctionnelle universelle, qui dépend de l'énergie cinétique du système  $T_e[\rho]$  et de l'énergie potentielle de l'interaction électron-électron  $V_{ee}[\rho]$  (équation I.18)

$$F_{HK}[\rho] = T_e[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (\text{I.18})$$

et  $\nu_{ext}(\mathbf{r})$ , le potentiel externe défini par la relation suivante :

$$\nu_{ext}(r) = - \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_{\alpha}}{|r_i - R_{\alpha}|} \quad (\text{I.19})$$

Dans un second théorème, Hohenberg et Kohn ont démontré que la densité électronique à l'état fondamental pouvait être calculée à l'aide d'un principe variationnel.

$$E[\rho] \geq E[\rho_0] \quad (\text{I.20})$$

Cependant, le théorème de Hohenberg et Kohn ne dit pas la manière de calculer l'énergie à partir de la densité électronique ou la manière de calculer cette dernière sans connaître au préalable la fonction d'onde  $\psi_i$ .

### I.1.2.2 Approche Kohn-Sham

Kohn et Sham introduisirent un Hamiltonien de référence décrivant un système de  $n$  particules sans interaction mais ayant la même densité que le système réel. Ce dernier point permet de réduire le problème à la résolution de  $n$  équations monoélectroniques couplées, analogues aux équations de Hartree-Fock. L'opérateur de Kohn-Sham est alors défini par la relation suivante :

$$\hat{H}_{KS}[\rho] = -\frac{1}{2}\nabla^2 + \nu_{ext}[\rho] + \nu_H[\rho] + \nu_{xc}[\rho] \quad (\text{I.21})$$

avec  $\nu_H[\rho]$  potentiel de Hartree :

$$\nu_H[\rho] = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}', \quad (\text{I.22})$$

et  $\nu_{xc}[\rho]$  potentiel d'échange et de corrélation

$$\nu_{xc}[\rho] = \frac{\partial E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\partial \rho(\mathbf{r})} \quad (\text{I.23})$$

Nous pouvons dès lors introduire un jeu d'orbitales  $\psi_i(\mathbf{r})$ , appelées orbitales de Kohn-Sham afin de résoudre l'équation aux valeurs propres :

$$\hat{H}_{KS}\psi_i = \epsilon_i\psi_i \quad (\text{I.24})$$

L'utilisation des orbitales de Kohn-Sham permet de minimiser l'énergie du système en résolvant le jeu d'équations de manière auto-cohérente, comme dans le cas de la méthode Hartree-Fock. De plus, la densité exacte peut être déterminée à partir des  $\psi_i(\mathbf{r})$  :

$$\rho = \sum_{i=1}^n |\psi_i|^2 \quad (\text{I.25})$$

Pour finir, l'énergie du système s'exprime par la relation suivante :

$$E_{KS}[\rho] = T_{KS}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})\nu_{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (\text{I.26})$$

avec  $T_{KS}[\rho]$  l'énergie cinétique des électrons sans interaction,  $J[\rho]$  l'énergie d'interaction coulombienne entre les différents électrons (équation I.27) et  $E_{xc}[\rho]$  l'énergie d'échange et de corrélation.

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \quad (\text{I.27})$$

D'après les théorèmes de Hohenberg et Kohn,  $E_{KS}[\rho]$  doit être égale à l'énergie du système établi par la relation I.17. Ainsi, l'énergie d'échange et de corrélation peut être exprimée par :

$$E_{xc}[\rho] = T_e[\rho] - T_{KS}[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho] \quad (\text{I.28})$$

### I.1.2.3 Les différentes classes de fonctionnelles

Formellement, la DFT est donc une méthode exacte. Malheureusement, la forme exacte de l'énergie d'échange et de corrélation reste inconnue, nous obligeant ainsi à faire des approxima-

tions. L'énergie d'échange et de corrélation  $E_{xc}[\rho]$  est alors calculée à l'aide de fonctionnelles et est généralement séparée en deux termes distincts, l'un d'échange  $E_x[\rho]$  et l'autre de corrélation  $E_c[\rho]$ . Plusieurs fonctionnelles ont donc été développées pour traiter chacune de ces contributions, de façon simultanée ou indépendante.

Dans la plus simple des approximations (LDA - *Local Density Approximation*), l'énergie d'échange et de corrélation est uniquement fonction de la densité électronique :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})\epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]d\mathbf{r} \quad (\text{I.29})$$

où  $\epsilon_{xc}[\rho(r)]$  correspond à l'énergie d'échange et de corrélation par particule pour un gaz d'électrons uniforme de densité  $\rho$ . Le potentiel d'échange et de corrélation correspondant est donc défini par :

$$v_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}) = \epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] + \rho(\mathbf{r})\frac{\partial\epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\partial\rho} \quad (\text{I.30})$$

Cette approximation reste cependant une approximation locale dans laquelle l'inhomogénéité de la densité électronique n'est pas prise en compte.

Dans le but d'améliorer cet aspect, l'ajout d'une correction par gradient de densité a été utilisée (GGA - *Generalized Gradient Approximation*) donnant aux fonctionnelles de type GGA une relation de la forme :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = A_x \int \rho(\mathbf{r})^{4/3} F^{GGA}(s)d\mathbf{r} \quad (\text{I.31})$$

où  $s$  est le gradient de la densité réduite avec  $k_F = (3\pi^2\rho(\mathbf{r}))^{1/3}$  :

$$s = \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{2k_F\rho(\mathbf{r})} \quad (\text{I.32})$$

Dans ce cas,  $s$  fait apparaitre un terme quasi local dépendant non seulement de la densité électronique mais également de son gradient au voisinage de  $\mathbf{r}$ .

La dernière grande famille de fonctionnelles, que nous ne détaillerons pas, est celle des fonc-

tionnelles hybrides. Une fraction d'échange calculée de manière exacte est alors introduite dans une fonctionnelle d'échange de type GGA. Dans ce cas, l'expression de  $E_{xc}[\rho]$  devient :

$$E_{xc}^{Hybride}[\rho] = (1 - \alpha)E_{xc}^{GGA}[\rho] + \alpha E_{xc}^{HF}[\rho] \quad (I.33)$$

avec le coefficient ( $\alpha$ ) qui donne le rapport entre Hartree-Fock et la DFT.

### I.1.3 La méthode de DFT+U

La DFT conventionnelle donne des résultats incorrects pour des systèmes à fortes corrélations électroniques. Le problème est dû à l'utilisation de fonctionnelles d'échange et de corrélation qui conduisent à une mauvaise estimation de la corrélation électronique, comme par exemple dans le cas des oxydes de métaux de transition dont les couches  $d$  ou  $f$  sont incomplètes. Pour résoudre ce problème, nous pouvons utiliser des méthodes qui représentent avec précision les énergies d'auto-interaction comme la méthode de DFT+U. Cette méthode de DFT+U permet d'obtenir des résultats corrects à la fois pour l'énergie de cohésion, la largeur de bande interdite (*gap*) et le moment magnétique. Dans cette méthode, les interactions entre électrons dans des états localisés sur le même centre atomique sont traités de la même façon que dans la méthode Hartree-Fock, le reste étant traité en DFT. L'énergie calculée en DFT+U est donnée par la relation suivante :

$$E^{DFT+U}[\rho, n_{Ilm\sigma}] = E^{DFT}[\rho] + E^{on-site}[n_{Ilm\sigma}] - E^{dc}[N_{I\sigma}] \quad (I.34)$$

avec  $E^{DFT+U}$  l'énergie totale du système,  $E^{DFT}$  l'énergie DFT du système,  $E^{on-site}$  l'énergie de Hartree-Fock provenant des interactions sur site entre électrons localisés et  $E^{dc}$  terme de double comptage qui corrige les contributions à l'énergie totale incluses à la fois dans  $E^{DFT}$  et  $E^{on-site}$ . L'énergie d'interaction sur site  $E^{on-site}$  dépend du nombre d'électrons qui occupent les orbitales localisées  $\phi_{Ilm\sigma}$  centrées sur un atome  $I$  et caractérisées par un moment angulaire  $l$ , un nombre quantique magnétique  $m$  et un spin  $\alpha$ . Les nombres d'occupation  $n_{Ilm\sigma}$  sont obtenus par projection des orbitales DFT de Kohn-Sham pour le système total en un ensemble de ces orbitales localisées. La valeur  $N_{I\sigma}$  correspond au nombre total d'électrons pour un spin et un moment angulaire donnés qui sont localisés sur  $I$ . En d'autres termes,

$$N_{I\sigma} = \sum_m n_{Ilm\sigma} \quad (I.35)$$

Afin de calculer  $E^{DFT+U}$ , il est nécessaire de connaître au préalable les expressions de  $E^{on-site}$  et  $E^{dc}$ . Plusieurs expressions ont été proposées dans la littérature, mais nous ne retiendrons que l'approche invariante d'un point de vue rotationnel proposée par Dudarev. Cette méthode conduit à l'énergie :

$$E^{DFT+U}[\rho, n_{Ilm\sigma}] = E^{DFT}[\rho] + \sum_{I,l,m,\sigma} \frac{U_I - J_I}{2} (n_{Ilm\sigma} - n_{Ilm\sigma}^2) \quad (\text{I.36})$$

avec  $E^{DFT}[\rho]$  l'énergie DFT obtenue en utilisant la densité électronique totale et incluant les interactions sur site qui sont incorrectes. Le second terme quant à lui, permet de corriger cet aspect. En effet, ce terme permet une description améliorée de la structure électronique ayant pour effet de déplacer les énergies des états localisés de leur valeur DFT, de sorte que la bande interdite soit agrandie. Le paramètre  $U_I$  (équation I.37) décrit le surcoût énergétique pour placer un électron supplémentaire sur le site  $I$  et le paramètre  $J$  correspond à une énergie d'échange.

$$U = E(d^{n+1}) + E(d^{n-1}) - 2E(d^n) \quad (\text{I.37})$$

La résolution de l'équation I.36 nécessite le choix des paramètres  $U_I$  et  $J_I$ . Ces valeurs ne sont pas connues et peuvent être déduites à partir des calculs Hartree-Fock ou choisies de manière empirique de façon à obtenir la meilleure précision possible pour le calcul des différentes propriétés (paramètre de maille, gap, moment magnétique). Nous retiendrons cette méthode pour la suite car elle est plus simple à mettre en oeuvre et donne des résultats équivalents à la méthode *ab initio*.

## I.2 Application à la modélisation des systèmes périodiques

### I.2.1 Modèles périodiques

La structure de tout cristal peut être décrite par la répétition dans l'espace d'un motif atomique, appelé maille, cette dernière étant décrite par trois vecteurs fondamentaux  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$  et  $\mathbf{a}_3$ . Les coordonnées des atomes du motif par rapport à la maille sont indiquées en tant que coordonnées fractionnaires en fonction des vecteurs de base de la maille (module de base d'un solide).

$$\mathbf{r}_i = x_i \mathbf{a}_1 + y_i \mathbf{a}_2 + z_i \mathbf{a}_3 \quad (\text{I.38})$$

avec  $0 \leq x_i, y_i, z_i \leq 1$ . Le choix de la maille est arbitraire, du moment qu'il puisse remplir l'espace par translation. La maille avec le volume  $V_a$  le plus petit est appelée maille primitive.

$$V_a = |(\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2) \cdot \mathbf{a}_3| \quad (\text{I.39})$$

Une des formes spéciales de la maille primitive est la maille de Wigner-Seitz (WSZ - *Wigner-Seitz Zelle*), cette dernière correspondant à la région de l'espace localisée autour d'un noeud du réseau et à plus proche distance de ce dernier.

Dans le contexte de ce travail, les solides et les surfaces seront décrits à l'aide de modèles périodiques car ils conviennent particulièrement à la description des solides cristallins idéaux. Ces derniers sont des modèles infinis dont l'unité de base contient un nombre fini d'atomes ce qui implique que le potentiel extérieur agissant sur les électrons soit périodique. En d'autres termes,

$$V(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = V(\mathbf{r}) \quad (\text{I.40})$$

avec  $\mathbf{T}$  un vecteur de translation du réseau. La fonction d'onde  $\psi(\mathbf{r} + \mathbf{T})$  est alors obtenue par application d'un opérateur de translation  $\hat{T}$  sur  $\psi(\mathbf{r})$ . Compte tenu de la périodicité du cristal, l'hamiltonien  $\hat{H}$  est également périodique car l'opérateur d'énergie cinétique  $\hat{T}$  reste invariant par translation. Ainsi,

$$\hat{T}\hat{H}(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) = \hat{H}(\mathbf{r} + \mathbf{T})\psi(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = \hat{H}(\mathbf{r})\hat{T}\psi(\mathbf{r}) \quad (\text{I.41})$$

D'après le théorème de Bloch, les fonctions propres peuvent être choisies comme ayant la forme d'un produit d'une fonction d'onde par une fonction  $\psi(\mathbf{r})$  ayant la périodicité du cristal.

$$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = \hat{T}\psi(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{T})\psi(\mathbf{r}) \quad (\text{I.42})$$

Dans cette expression,  $\mathbf{k} = k_1\mathbf{b}_1 + k_2\mathbf{b}_2 + k_3\mathbf{b}_3$  est un vecteur du réseau réciproque, les  $k_i$  sont des entiers et les  $\mathbf{b}_i$  sont les vecteurs de base du réseau réciproque.

Dans le cas où le motif du modèle périodique est une *supercellule*, les conditions aux limites périodiques, appelées conditions de Born Von Karman, impliquent que les fonctions de Bloch

obéissent à la relation

$$\psi(\mathbf{r} + N_j \mathbf{a}_j) = \exp(iN_j \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_j) \psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r}) \quad (\text{I.43})$$

avec  $N_i$  le nombre de cellules répété dans la direction  $\mathbf{a}_i$  et  $k_j = \frac{l_j}{N_j}$  ( $l_j, N_j \in \mathbb{N}$  et  $k_j \in \mathbb{R}$ ). A cause des conditions aux limites, les vecteurs  $\mathbf{k}$  sont réels. Le vecteur général  $\boldsymbol{\kappa}$  à l'intérieur de la maille réciproque est défini avec  $n_i \in \mathbb{N} < N_i$  comme :

$$\boldsymbol{\kappa} = \frac{n_1 \mathbf{b}_1}{N_1} + \frac{n_2 \mathbf{b}_2}{N_2} + \frac{n_3 \mathbf{b}_3}{N_3} \quad (\text{I.44})$$

Le nombre de points  $\boldsymbol{\kappa}$  est le nombre de mailles dans le cristal soit  $N$ . Plus le cristal augmente en taille plus les points  $\boldsymbol{\kappa}$  se rapprochent les uns des autres. Pour  $N_i \rightarrow \infty$ ,  $\boldsymbol{\kappa}$  devient continu et peut avoir toutes les valeurs possibles dans l'espace réciproque. Grâce aux conditions de Born Von Karman, nous pouvons préciser la forme des fonctions d'onde  $\psi_n^\kappa(\mathbf{r})$ , développées en un ensemble fini de fonctions de Bloch  $\chi_\mu^\kappa(\mathbf{r})$  :

$$\psi_n^\kappa(\mathbf{r}) = \sum_{\mu} c_{\mu n}^\kappa \chi_\mu^\kappa(\mathbf{r}) \quad (\text{I.45})$$

avec  $c_{\mu n}^\kappa$  des coefficients déterminés variationnellement en résolvant un ensemble d'équations matricielles couplées.

$$\mathbf{H}^\kappa \mathbf{C}^\kappa = \mathbf{S}^\kappa \mathbf{C}^\kappa \mathbf{E}^\kappa \quad (\text{I.46})$$

avec  $\mathbf{H}^\kappa$  la matrice hamiltonienne dans l'ensemble de base des fonctions  $\psi_n^\kappa(\mathbf{r})$ ,  $\mathbf{C}^\kappa$  la matrice des coefficients  $c_{\mu n}^\kappa$ ,  $\mathbf{S}^\kappa$  la matrice de recouvrement et  $\mathbf{E}^\kappa$  la matrice diagonale des valeurs propres d'une seule particule  $\epsilon_n^\kappa$ .

## I.2.2 Base à onde plane

Le choix d'une méthode pour traiter un système chimique s'accompagne également du choix de la base qui va être utilisée pour décrire celui-ci. Dans le cadre de ce travail, nous avons utilisé la base à onde plane pour le développement de  $\psi_n^\kappa(\mathbf{r})$ . Les ondes planes (PW - *Plane Wave*) d'un

système périodique peuvent être exprimées par la relation suivante :

$$\chi_{\mathbf{K}_n}^{\kappa}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{NV_a}} \exp(i\mathbf{r}(\boldsymbol{\kappa} + \mathbf{K}_n)) \quad (\text{I.47})$$

avec  $\mathbf{K}_n$  un vecteur du réseau réciproque,  $N = N_1N_2N_3$  et  $V_a$  le volume de la maille primitive. Ainsi, d'après l'équation I.45,  $\psi_n^{\kappa}(\mathbf{r})$  est exprimée comme une combinaison linéaire d'ondes planes. La taille de la base est en théorie infinie. En pratique, celle-ci est tronquée afin de rendre possible le calcul lors de la diagonalisation de l'hamiltonien. Un nombre raisonnable d'ondes planes est retenu selon le critère suivant :

$$(\boldsymbol{\kappa} + \mathbf{K}_n)^2 \leq E_{cut} \quad (\text{I.48})$$

avec  $E_{cut}$  le *cutoff* d'énergie cinétique. Plus ce dernier est grand, plus la représentation de la fonction d'onde est précise. Cette précision est aussi recherchée pour la modélisation des éléments locaux au sein des fonctions d'onde. Pour cela un grand nombre d'ondes planes est utilisé et permet de définir les orbitales de coeur à basse énergie et celles subissant des oscillations rapides à cause de leur proximité du noyau. Mais, dans ce cas, il sera nécessaire d'avoir un ensemble de bases d'ondes planes plus grand que les ensembles de gaussiennes.

### I.2.3 Pseudopotentiels

Le concept de pseudopotentiel (PP - *PseudoPotential*) fournit une solution élégante aux limites des ondes planes. En effet, l'intérêt des pseudopotentiels est de réduire la taille du calcul en remplaçant les orbitales de coeurs par un potentiel analytique. Dans un cristal, les électrons de coeur restent localisés près du noyau. La probabilité de trouver un électron de coeur loin du noyau est quasi-nulle. La méthode des pseudopotentiels considère que les électrons de coeur sont "gelés" près du noyau. En effet, l'essentiel des propriétés de la liaison chimique est contenu dans les orbitales de valence.

Le code de calcul VASP utilise trois types différents de pseudopotentiels, les pseudopotentiels à conservation de norme (NC - *Norm-Conserving PP*), les pseudopotentiels ultra-doux (US-PP - *Ultra-Softs PP*) et les combinaisons de pseudopotentiels et d'ondes augmentées linéarisées (PAW - *Projector Augmented-Wave Potential*). Dans le cadre de ce travail, nous avons seulement appliqué

les pseudopotentiels PAW pour la représentation des électrons de valence.

### I.3 Principe d'un calcul VASP

Les calculs ont majoritairement été réalisés à l'aide du logiciel VASP - *Vienna Ab initio Simulation Package*, ce programme étant tout particulièrement adapté aux systèmes périodiques. Ce dernier est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité et les calculs sont réalisés sur la base d'ondes planes. Le logiciel VASP permet de résoudre les équations de Kohn-Sham de manière itérative et offre le choix de deux méthodes d'approximation de la fonctionnelle, l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA). Parmi les fonctionnelles existantes, nous avons choisi pour l'étude des solides et des surfaces la fonctionnelle de Perdew-Wang (PW91) [80].

La résolution du système de Kohn-Sham s'effectue non pas dans l'espace réciproque tout entier mais sur une grille de point  $k$  appartenant à la zone de Brillouin. Il est possible de limiter le calcul de la fonction d'onde électronique à un nombre fini de points  $k$  de la zone de Brillouin, en s'assurant de la convergence de l'énergie totale. Cet ensemble de points  $k$  peut s'obtenir par diverses méthodes comme celle implémentée dans le code VASP, la méthode de Monkhorst et Pack. Pour les semi-conducteurs et isolants, un nombre réduit de point  $k$  suffit, par contre, pour les métaux, une description plus fine de la région proche de la surface de Fermi nécessite d'accroître le nombre de points  $k$ . Des améliorations ont été implémentées dans VASP pour traiter des systèmes métalliques avec un nombre réduit de points  $k$ , telles que l'occupation partielle des niveaux proches de Fermi, comme cela a été proposé dans la méthode de Methfessel et Paxton [81].

En résumé, la résolution du système Kohn-Sham se fait de manière itérative et peut être représentée par la figure I.1. La nouvelle densité  $\rho'_{in}$  est calculée à chaque étape par une combinaison linéaire des densités précédemment calculées :

$$\rho'_{in} = \sum_i \alpha_i \rho_{in} \tag{I.49}$$

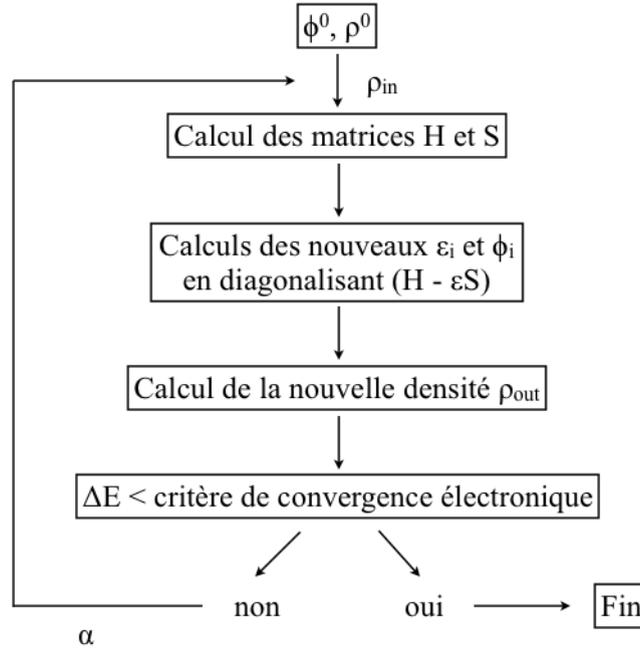


FIGURE I.1 : Cycle autocohérent sur un calcul de convergence VASP

## I.4 Prise en compte des forces de dispersion

Même si les études de type DFT sont utiles pour prédire les propriétés structurales et électroniques des systèmes caractérisés par de fortes liaisons chimiques, la DFT pure ne tient pas compte des forces de dispersion. Dans ce travail, nous avons donc choisi d'utiliser la méthode proposée par Grimme *et al* [73] afin de prendre en compte ces forces de dispersion. Nous ne développons pas la méthode en détail dans cette partie, mais essayons de donner un aperçu des équations utilisées pour le calcul des forces de dispersion. L'énergie du système est alors définie par :

$$E_{DFT-D} = E_{KS} + E_{Disp} \quad (\text{I.50})$$

avec  $E_{KS}$  l'énergie de Kohn-Sham obtenue par un calcul de type DFT et  $E_{Disp}$  la correction de la dispersion.

$$E_{Disp} = E^{(2)} + E^{(3)} \quad (\text{I.51})$$

avec le terme à deux corps donné par :

$$E^{(2)} = \sum_{AB} \sum_{n=6,8,10\dots} s_n \frac{C_n^{AB}}{r_{AB}^n} f_{d,n}(r_{AB}) \quad (\text{I.52})$$

Dans cette équation la première somme porte sur toutes les paires d'atomes du système,  $C_n^{AB}$  indique la moyenne au  $n^e$  ordre du coefficient de dispersion pour la paire d'atome  $AB$  et  $r_{AB}$  leur distance internucléaire. Le facteur de graduation  $s_n$  (qui dépend du choix de la fonctionnelle) est ajusté uniquement pour  $n > 6$  afin de s'assurer de l'exactitude asymptotique. Afin d'éviter des étrangetés pour les courtes distances  $r_{AB}$  et les effets de double comptage de la corrélation à des distances intermédiaires, des fonctions d'amortissements  $f_{d,n}(r_{AB})$  sont utilisées pour déterminer la gamme de correction de la dispersion.

$$f_{d,n}(r_{AB}) = \frac{1}{1 + 6(r_{AB}/(s_{r,n}R_0^{AB}))^{-\alpha_n}} \quad (\text{I.53})$$

avec  $s_{r,n}$  le facteur de graduation des rayons de cutoff  $R_0^{AB}$ . L'interaction à longue portée entre trois atomes n'est pas exactement égale à l'énergie d'interaction calculée entre paires. Pour cela, un terme à trois corps a été utilisé.

$$E^{(3)} = \sum_{ABC} f_{d,3}(\bar{r}_{ABC})E^{ABC} \quad (\text{I.54})$$

avec une somme sur tous les triplets  $ABC$  du système, l'équation I.53 avec  $\alpha = 16$ ,  $s_r = 0,75$  et la moyenne des rayons  $\bar{r}_{ABC}$  est utilisée comme fonction de graduation.

$$E^{ABC} = \frac{C_9^{ABC}(3\cos\theta_a\cos\theta_b\cos\theta_c + 1)}{(r_{AB}r_{BC}r_{CA})^3} \quad (\text{I.55})$$

avec  $\theta_a$ ,  $\theta_b$  et  $\theta_c$  les angles internes du triangle formé par  $r_{AB}$ ,  $r_{BC}$ , et  $r_{CA}$ .

Dans le cadre de ce travail, deux stratégies ont été adoptées : un calcul a posteriori des forces de van der Waals, incluant les coefficients C6 et C8 (appelé D3), puis, lorsque cela a été disponible, un calcul incluant les forces de van der Waals pendant l'optimisation de géométrie, cette fois ci avec la correction C6 uniquement (D2). Nous ne mentionnons pas dans le texte quelle technique a été adoptée, car les résultats sont très proches. Dans tous les cas où les forces de van der Waals pouvaient jouer un rôle sur la géométrie pendant l'optimisation, les calculs ont été refaits en les incluant (forts taux de recouvrement).

## I.5 Dynamiques moléculaires

La dynamique moléculaire consiste à étudier la trajectoire d'une molécule en appliquant les lois de la mécanique classique newtonienne c'est à dire à simuler les mouvements atomiques au cours du temps. Ces mouvements correspondent à des vibrations autour d'un minimum d'énergie, ainsi la dynamique moléculaire permet de s'extraire d'un minimum local. Nous pouvons utiliser la dynamique moléculaire pour étudier le comportement dynamique d'une molécule ou bien faire de la recherche conformationnelle. Dans une simulation de dynamique moléculaire standard, l'énergie totale  $E$  du système moléculaire est une constante. En général nous gardons également le nombre d'atomes  $N$  et le volume  $V$  de la boîte de simulation fixe. Ces simulations se déroulent alors dans l'ensemble microcanonique  $(N,V,E)$ . Souvent il est préférable de maintenir la température constante plutôt que l'énergie, il s'agit alors de simulations dans l'ensemble canonique  $(N,V,T)$ . Dans d'autres cas il peut être avantageux de simuler à pression constante plutôt qu'à volume constant, ce sont des simulations dans l'ensemble isobare-isotherme  $(N,P,T)$ .

### I.5.1 Dynamique moléculaire classique

Dans les simulations classiques, l'hamiltonien du système moléculaire prend la forme :

$$H(\mathbf{p}, \mathbf{r}, m, s) = T(\mathbf{p}, m) + V(\mathbf{r}, s) \quad (\text{I.56})$$

avec  $T$  le terme d'énergie cinétique qui dépend uniquement des masses atomiques  $m$  et définit par

$$T(\mathbf{p}, m) = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i \mathbf{v}_i^2 \quad (\text{I.57})$$

et  $V$  le terme d'énergie potentielle permettant de décrire l'énergie d'interaction en fonction des coordonnées  $\mathbf{r}$  des particules et des paramètres du champ de force  $s$ .

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

l'équation :

$$\mathbf{f}_i = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (\text{I.58})$$

Au temps  $t$ , chaque atome  $i$ , de coordonnée  $\mathbf{r}_i$  et de masse  $m_i$  subira une accélération sous l'action d'une force  $\mathbf{f}_i$  telle que :

$$\mathbf{f}_i(t) = m_i \frac{d\mathbf{v}_i(t)}{dt} \quad (\text{I.59})$$

et

$$\mathbf{v}_i(t) = \frac{d\mathbf{r}_i(t)}{dt} \quad (\text{I.60})$$

avec  $\mathbf{v}_i$ , les vitesses atomiques.

Dans l'hamiltonien du système moléculaire, l'énergie cinétique est entièrement décrite par l'équation I.57 et l'énergie potentielle par des paramètres du champ de force utilisé.

### I.5.1.1 Forme générale du champ de force

De manière générale, l'énergie potentielle dans les champs de force prend la forme suivante :

$$V(\mathbf{r}, s) = V^{bon}(\mathbf{r}, s) + V^{nonb}(\mathbf{r}, s) \quad (\text{I.61})$$

où  $V^{bon}(\mathbf{r}, s)$  correspond aux interactions entre atomes liés par des liaisons covalentes et  $V^{nonb}(\mathbf{r}, s)$  aux interactions dites "non-liées" (van der Waals et électrostatique).

$$V^{bon}(\mathbf{r}, s) = V^{bond}(\mathbf{r}, s) + V^{angle}(\mathbf{r}, s) + V^{dihed}(\mathbf{r}, s) + V^{improp}(\mathbf{r}, s) \quad (\text{I.62})$$

$V^{bon}(\mathbf{r}, s)$  est défini par quatre termes qui permettent de décrire l'élongation des liaisons, la déformation des angles et les torsions pour les angles dièdres périodiques et "impropres".

$$V^{bond}(\mathbf{r}, s) = \sum_{n=1}^{N_b} K_{b_n}^{harm} (b_n - b_{0n})^2 \quad (\text{I.63})$$

avec  $b_n$  la longueur instantanée de la liaison  $n$ ,  $b_{0_n}$  la valeur à l'équilibre et  $K_{b_n}^{harm}$  la constante de force associée.

$$V^{angle}(\mathbf{r}, s) = \sum_{n=1}^{N_\theta} K_{\theta_n}^{harm} (\theta_n - \theta_{0_n})^2 \quad (\text{I.64})$$

avec  $\theta_n$  l'angle instantané et  $\theta_{0_n}$  la valeur à l'équilibre.

$$V^{improp/dihed}(\mathbf{r}, s) = \sum_{n=1}^{N_\varphi} \sum_{m=1}^{p_n} K_{\varphi_{n,m}} [1 + \cos(m_n \varphi_n - \gamma_n)] \quad (\text{I.65})$$

avec l'angle dièdre  $\varphi_n$ , les angles de phase des dièdres  $\gamma_n$ , les termes de la série de Fourier de 1 à  $p_n$  et les constantes de forces associées  $K_{\varphi_{n,m}}$ .

Les interactions entre atomes non-liés sont décrites par deux termes,  $V^{LJ}$  pour les interactions de type Lennard-Jones et  $V^C$  pour les interactions électrostatiques.

$$V^{LJ} = \epsilon_{ij} \left( \frac{R_{ij}^*}{r_{ij}} \right)^{12} - 2\epsilon_{ij} \left( \frac{R_{ij}^*}{r_{ij}} \right)^6 \quad (\text{I.66})$$

Le premier terme en  $r_{ij}^{-12}$  correspond à la répulsion entre deux atomes due à l'exclusion de Pauli et le deuxième terme en  $r_{ij}^{-6}$  représente la dispersion attractive de London.

$$V^C = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0\epsilon_1} \times \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{I.67})$$

### I.5.1.2 Principe de la dynamique moléculaire

La mécanique moléculaire nous permet de minimiser l'énergie calculée à partir de l'équation I.61 afin d'obtenir des configurations à basse énergie. Dans le cas d'une minimisation, nous nous déplaçons presque exclusivement vers le bas de la surface d'énergie potentielle (SEP), et le minimum atteint est en général le minimum local le plus proche de la configuration initiale. Dans ce cas il n'est pas possible de surmonter des barrières énergétiques et la dynamique moléculaire est un moyen plus efficace de recherche de configurations de basses énergies. Les simulations de dynamique moléculaire sont en général utilisées pour étudier la structure, la dynamique et certains aspects thermodynamiques de systèmes moléculaires à l'équilibre et hors équilibre. Les équations du mouvement sont alors intégrées dans le temps ce qui permet d'obtenir la trajectoire de chaque atome en fonction du temps. Pour cela, nous utilisons l'algorithme de Verlet dont la formule de

base est donnée par la relation I.68 :

$$\mathbf{r}_i(t_n + \Delta t) = 2\mathbf{r}_i(t_n) - \mathbf{r}_i(t_n - \Delta t) + \frac{\mathbf{f}_i(t_n)}{m_i} \Delta t^2 \quad (\text{I.68})$$

## I.5.2 Dynamique moléculaire *ab initio*

En dynamique moléculaire *ab initio*, il faut prendre en compte le mouvement des noyaux en utilisant la mécanique classique et utiliser l'état électronique du système pour chaque configuration. Dans le code VASP, nous réalisons des dynamiques de type Born-Oppenheimer où l'état électronique fondamental est calculé d'une manière exacte à chaque fois que les positions ioniques  $\mathbf{R}(t)$  sont déterminées. Les forces sont calculées après la détermination de l'état électronique fondamental en utilisant le théorème de Hellmann-Feynman :

$$F_i(R_i) = -\langle \varphi_0 \left| \frac{\partial H}{\partial R_i} \right| \varphi_0 \rangle \quad (\text{I.69})$$

A partir des forces interatomiques, les positions atomiques sont déterminées 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  $t$ .

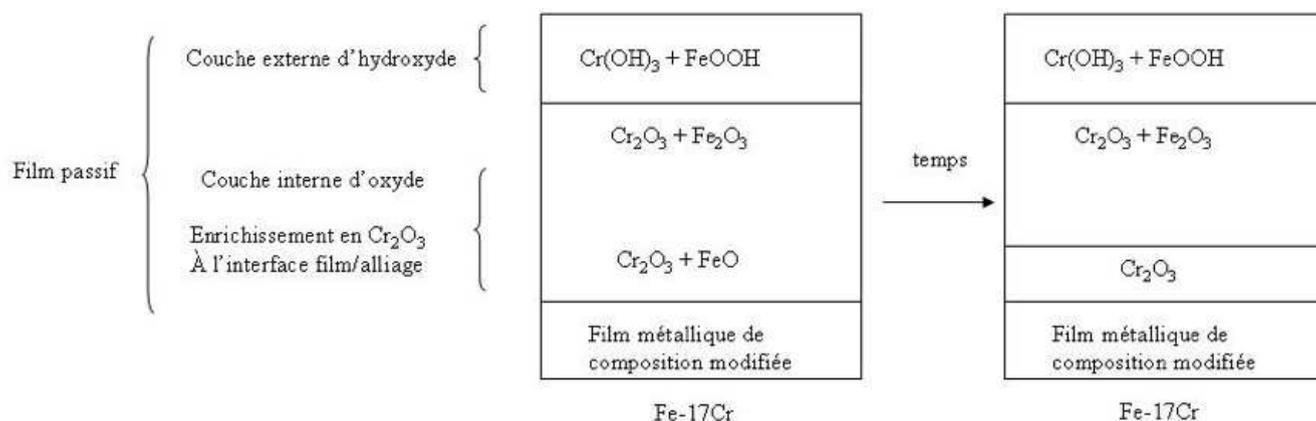
Dans le cadre de ce travail, nous avons cherché à explorer la surface d'énergie potentielle (SEP) de différentes molécules afin de trouver la conformation de plus basse énergie et avons donc réalisé un recuit simulé. Ce recuit simulé consiste en une dynamique moléculaire qui se décompose en une montée lente en "température" et en un palier (NVT). Nous maintenons alors le système à cette "température" optimale (500K) pendant 10 ps. Compte tenu des petites tailles des systèmes étudiés (entre dix et vingt atomes), un temps de palier de 10 ps nous a paru suffisant pour explorer la surface de potentiel. Au cours de ce palier, le système balaie un grand nombre de configurations, et donc une large gamme d'énergie. Nous sélectionnons alors les configurations ayant les énergies les plus basses puis nous abaissons lentement l'énergie cinétique (c'est à dire la "température"). Une fois que le système a atteint une "température" de 10K, nous procédons à une optimisation de géométrie.

# VERS UN MODÈLE D'ACIER INOXYDABLE

---

## Introduction

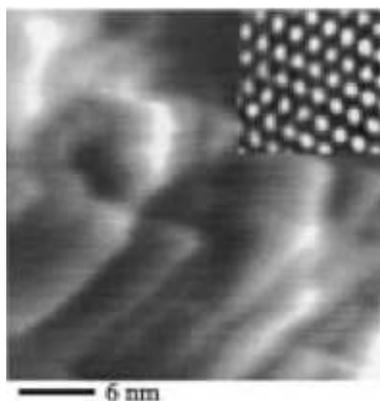
Les aciers inoxydables (alliages austénitiques de composition FeCrNi, Cr = 16-19 %, Ni = 9-13 %) et les alliages Co-Cr sont des alliages biocompatibles utilisés comme implants [82] car ils résistent à la corrosion et sont non toxiques. Ces aciers inoxydables sont recouverts d'un film passif riche en chrome à leurs surfaces [83–88]. Des études expérimentales réalisées sur le chrome pur et sur les alliages Fe-Cr, modèles des aciers inoxydables, ont également montré que le film passif formé en surface des aciers inoxydables est constitué d'un mélange d'oxydes de fer et de chrome, à proportion proche de 75 % de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et 25 % de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [89, 90]. Les études par spectroscopie de photoélectrons X (XPS) ont mis en évidence la nature bicouche des films passifs. L'épaisseur du film passif correspond à quelques couches atomiques et les groupements hydroxyles sont concentrés dans la partie externe du film, formant un (oxy)hydroxyde avec les cations métalliques. En milieu acide, les films passifs formés sur les aciers inoxydables Fe-Cr sont formés d'un film interne d'oxydes de chrome ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) et de fer ( $\text{FeO}$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) et d'une partie externe d'hydroxydes de chrome et de fer. Le film passif stable (c'est à dire dont la composition chimique est stationnaire et n'évolue plus avec le temps de polarisation) est caractérisé par l'existence d'une couche continue de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  à l'interface avec l'alliage (Fig. II.1). De plus, des études structurales sur des alliages



**FIGURE II.1** : Composition du film passif formé sur un alliage Fe-17Cr en milieu 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$

Fe-22Cr (110) et sur Cr (110) ont mis en évidence la formation d'un oxyde  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3(0001)$  couvert de groupements -OH ou d'une couche d'hydroxyde [91, 92]. La réactivité des aciers inoxydables dépend de la composition chimique et de la structure (Fig. II.2) des premières couches de la surface.

L'enrichissement en oxyde de chrome à leurs surfaces, formant ainsi une couche continue dans les films passifs des aciers inoxydables, suggère que la réactivité est gouvernée par la couche d'oxyde



**FIGURE II.2 :** Image STM du film passif formé sur Cr(110) dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M ( $t_{\text{passivation}} = 366$  min,  $\Delta Z = 0,29$  nm) [92]

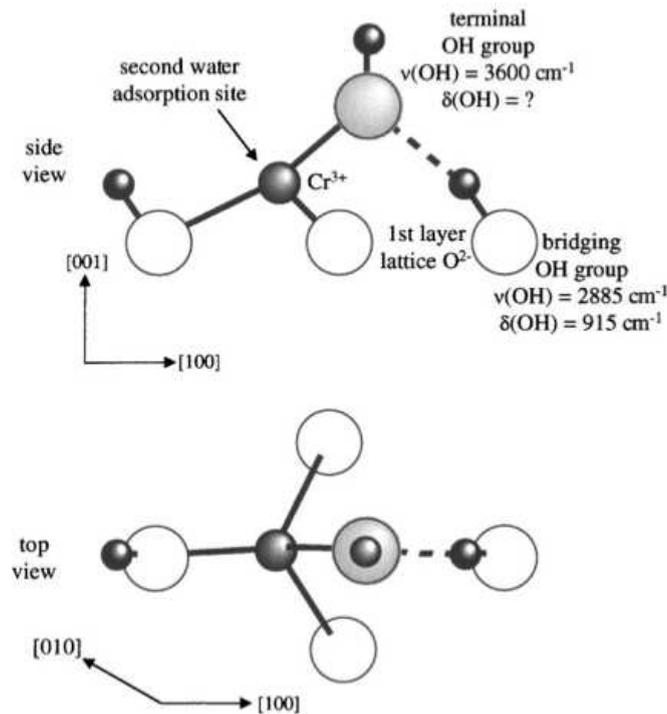
de chrome  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Il a été montré au LPCS, par des études XPS, de spectroscopie à effet tunnel et des études de réactivité vis à vis de molécule sonde ( $\text{NH}_3$ ), que l'oxyde de chrome (0001)- $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , terminé par une monocouche d'hydroxyles (OH)-Cr- $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ou par une monocouche d'hydroxyde (OH)<sub>3</sub>-Cr- $\text{Cr}_2\text{O}_3$  représente un modèle de film passif sur l'acier inoxydable. Ce modèle peut être amélioré par l'incorporation d'atomes de fer en substitution d'atomes de chrome, modélisant ainsi un film  $\text{Fe}_x\text{Cr}_{2-x}\text{O}_3$ . La réactivité de ce film vis à vis de l'eau pour former une couche hydroxylée sera étudiée et comparée à celle de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  pur. En amont de cela, il sera également intéressant d'explorer la réactivité de l'oxyde de fer  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et de la comparer avec celle de l'oxyde de chrome  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

## II.1 L'oxyde de chrome

L'oxyde de chrome (III) de formule chimique  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  est l'un des principaux oxydes du chrome se trouvant à l'état naturel sous la forme d'un minéral rare, l'Eskolaite. Ses propriétés intéressantes comme par exemple sa température de fusion élevée ( $T_F = 2435^\circ\text{C}$ ) et sa cinétique lente de dissolution lui confèrent une large variété d'applications dans des domaines différents. Ce dernier peut agir par exemple comme catalyseur [93] ou comme couche de protection (résistance des aciers inoxydables) [83]. Cette couche de protection est composée dans le cas des alliages Fe-Cr d'une couche interne d'oxyde de chrome  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et d'une couche externe hydroxylée [89–91]. Des études modèles sur des alliages Fe-22Cr ont mis en évidence la formation d'une couche interne d'oxyde  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3(0001)$  à l'interface avec l'eau [91]. De plus, le chrome pur a été étudié comme modèle de résistance aux piqûres des aciers inoxydables. Le Cr métallique est passivé par une couche interne de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et une couche externe de  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  [94]. Les études sur le Cr(110) montre une croissance

d'un film de  $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)$  que ce soit à l'interface avec l'eau [94] ou l'oxygène [95].

La surface de  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  la plus stable sous ultra vide est terminée par des atomes de chrome et est notée  $\text{Cr-Cr}_2\text{O}_3$  [95–100]. Cette surface se termine par des atomes de chrome trois fois coordonnés (le Cr est coordonné 6 fois dans le volume) due à la perte du plan supérieur d'oxygène. L'adsorption de l'eau sur la surface  $\text{Cr-Cr}_2\text{O}_3(0001)$  a été étudiée par XPS, HREELS, TPD et STM [101, 102]. L'eau se dissocie sur la surface de  $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)$  dont la croissance est réalisée sur  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$  et sur  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$  [101] amenant ainsi une hydroxylation totale de la surface. Deux pics de désorption observés à 345 et 295 K ont été attribués à de l'eau liée chimiquement, alors qu'un troisième pic à 200 K correspond à la formation de multicouches. D'après ces résultats et les données obtenues par HREELS, Henderson et Chambers ont proposé un modèle géométrique pour l'eau dissociée sur la surface dans lequel un groupement  $\text{-OH}$  est relié par liaison hydrogène à un hydrogène positionné sur un oxygène ( $\text{O}_s$ ) de surface, second voisin de l'atome de chrome de surface aussi appelé configuration 1-4 (Fig. II.3). Une deuxième molécule d'eau peut



**FIGURE II.3 :** Modèle géométrique proposé par Henderson et Chambers [101] de la structure des groupements  $\text{-OH}$  sur la surface  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3(0001)$

alors s'adsorber sur le Cr de surface, coordonnant ainsi 5 fois ce dernier. Maurice et *al* [102] ont étudié la réactivité de l'eau sur de l'oxyde de chrome en croissance sur  $\text{Cr}(110)$ . D'après une étude quantitative en XPS, les auteurs ont conclu que la densité totale de groupements  $\text{-OH}$  représentait

40% de la couche d'oxygène. Une augmentation de l'exposition à l'eau implique la formation d'une couche de  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  d'une épaisseur proche de la monocouche. La concentration totale en cation du film d'oxyde augmente, prouvant ainsi que les atomes provenant du métal ont été oxydés. De plus, les courbes TDS obtenues indiquent une variété de sites de désorption pour l'eau recombinaée. Pour résumer, ces deux études concluent à l'hydroxylation de la surface de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Un certain nombre d'études théoriques ont été réalisées sur le volume et les surfaces de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  par des méthodes semi-empiriques [103], Hartree-Fock (HF) [104–107], post HF [108], DFT [109–111], DFT+U [112–114] et des méthodes classiques de dynamique moléculaire [115]. Parmi toutes ces méthodes, une approche de type cluster a été utilisée pour étudier la réactivité de l'eau et d'ions et molécules vis à vis de la surface de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Des modèles périodiques utilisant la DFT ont abordé l'adsorption du méthanol et de la méthylamine. Cependant, à cause de la forte corrélation électronique et des propriétés antiferromagnétiques de ce système, des méthodes basées sur HF et sur la DFT pure sont incapables de prédire correctement les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et de surface de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Comme il a été établi par Rohrbach *et al* [112], la GGA+U permet de mieux décrire la stabilité, les phénomènes de relaxation et donc la réactivité de la surface.

Dans le cadre de ce travail, nous présenterons les modèles utilisés et optimisés pour la surface  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3(0001)$  en appliquant la méthode de DFT+U, puis nous considérerons l'adsorption de l'eau sur cette surface. Les différents résultats et modèles obtenus ont été réalisés par Costa *et al* [116] et seront retenus pour la suite de ce travail.

## II.1.1 Détails calculatoires

### II.1.1.1 Mise au point des conditions de calcul

Les conditions de calculs ont tout d'abord été définies par François Lebreau [117] à l'aide du code Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) [118, 119]. La méthode de GGA+U avec la fonctionnelle d'échange corrélation de Perdew-Wang (PW91) [80] basée sur l'approximation du gradient généralisée (GGA) a été utilisée afin de prendre en compte les effets d'autocorrélation électronique. L'utilisation de cette méthode de DFT+U dans VASP implique une représentation des électrons de coeur par potentiel PAW [120, 121]. L'optimisation des paramètres de calcul,

notamment le *cutoff* d'énergie cinétique  $E_c$  et la grille de points  $k$  est nécessaire pour trouver un bon compromis entre précision et temps de calcul. Etant donné que ce travail a été réalisé très récemment [117], nous ne le détaillerons pas dans cette partie et nous nous contenterons de reporter les valeurs optimales pour l'étude d'un tel système. Ainsi, les différents paramètres retenus sont une valeur de *cutoff* de  $E_c = 520$  eV et une grille de point  $k$  de  $3 \times 3 \times 1$  centrée sur  $\Gamma$ .

### II.1.1.2 Energie d'adsorption

Les énergies d'adsorption de l'eau sur la surface d'oxyde de chrome ( $Cr_2O_3$ ) sont calculées en considérant la réaction suivante :



où  $n$  représente le nombre de molécules d'eau en interaction avec la surface d'oxyde de chrome et  $H_2O_{gaz}$  la molécule d'eau en phase gaz. L'énergie d'adsorption est alors donnée par les formules II.2 et II.3.

$$\Delta E_{ads/cell}^{DFT} = E^{DFT}(nH_2O; Cr_2O_3) - nE^{DFT}(H_2O_{gaz}) - E^{DFT}(Cr_2O_3) \quad (II.2)$$

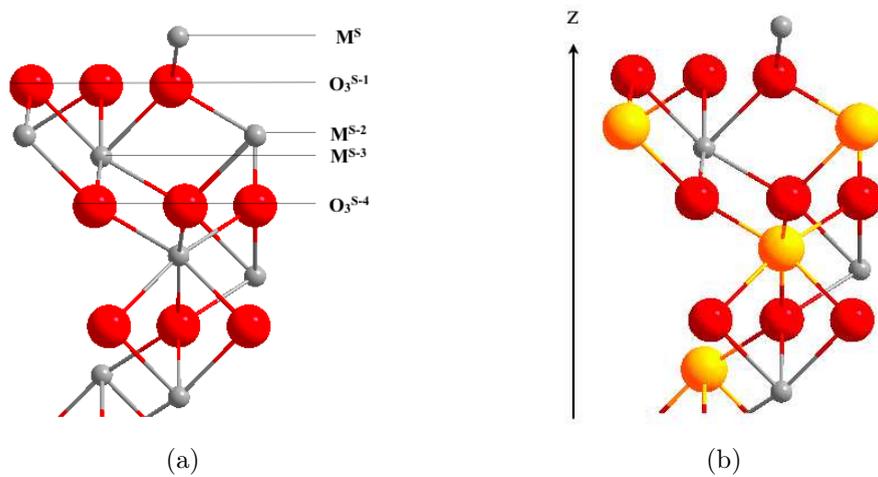
et

$$\Delta E_{ads/n}^{DFT} = \frac{\Delta E_{ads/cell}^{DFT}}{n} \quad (II.3)$$

où  $E^{DFT}(H_2O_{gaz})$  et  $E^{DFT}(Cr_2O_3)$  sont les énergies électroniques totales (calculées à l'aide de la DFT) de la molécule d'eau et de la surface d'oxyde de chrome,  $n$  est le nombre de molécules d'eau dans la cellule et  $E^{DFT}(nH_2O; Cr_2O_3)$  est l'énergie électronique totale des molécules d'eau en interaction avec la surface. La formule II.2 nous permet donc de calculer l'énergie d'adsorption par cellule (donc par aire de surface) alors que la formule II.3 nous permet de calculer l'énergie d'adsorption par molécule adsorbée. Une énergie d'adsorption ( $\Delta E_{ads}^{DFT}$ ) négative indique un processus exothermique ( $\Delta H < 0$ ).

## II.1.2 Propriétés structurales de $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

L'oxyde de chrome  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cristallise dans le système rhomboédrique et sa maille cristalline correspond à celle du corindon Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de groupe d'espace  $R\bar{3}c$ . Les paramètres de maille ont été déterminés expérimentalement ( $a = b = 4,951 \text{ \AA}$  et  $c = 13,566 \text{ \AA}$ ) par diffraction des rayons X [122]. Cette structure peut être décrite comme un empilement hexagonal compact des atomes d'oxygène ( $O^{2-}$ ) avec 2/3 des sites octaédriques occupés par les atomes de chrome ( $Cr^{3+}$ ). Les atomes sont empilés suivant l'axe  $z$  dans l'ordre suivant ...-O<sub>3</sub>-Cr-Cr-O<sub>3</sub>-... (Fig. II.4(a)).



**FIGURE II.4 :** Structure du volume de l'oxyde de chrome Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a) nomenclature des différentes couches (b) antiferromagnétisme ( $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$ ) : Les atomes de chrome en gris sont de spin  $\uparrow$  et les atomes de chrome en orange sont de spin  $\downarrow$

Une optimisation des positions atomiques de la structure et des paramètres de maille est nécessaire pour la suite de cette étude. Elle permet d'obtenir la structure correspondant à des contraintes résiduelles nulles dans le volume pour les paramètres fixés pour les calculs VASP. Les paramètres de maille optimisés sont répertoriés dans le tableau II.1.

	a (Å)	c (Å)	c/a
<b>GGA [112]</b>	4,941	13,829	2,798
<b>GGA + U (U = 5) [112]</b>	5,073	13,839	2,727
<b>GGA + U (U = 5)</b>	5,072	13,850	2,731
<b>Exp. [122]</b>	4,951	13,566	2,740

**TABLE II.1 :** Paramètres structuraux du volume de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a et c)

La méthode de GGA+U ( $U = 5$ ) retenue dans le cadre de cette étude a été comparée avec les

méthodes utilisées (GGA et GGA+ $U$ ) par Rohrbach *et al* [112] et avec les valeurs expérimentales obtenues par Finger *et al* [122]. L'augmentation des paramètres de maille lors de la prise en compte du  $U$  est inhérente à cette méthode. En effet, la prise en compte de la corrélation électronique avec le terme  $U$  provoque une augmentation de la taille du volume de la maille comme nous le verrons ultérieurement.

### II.1.3 Propriétés électroniques de $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

L'oxyde de chrome est un isolant antiferromagnétique (Fig. II.4(b)) dont la température de Néel est  $T_N = 308\text{K}$  [123]. La configuration d'orientation des spins magnétiques des atomes de chrome a été déterminée expérimentalement comme étant  $\uparrow\downarrow\uparrow$  suivant la direction [110] de la maille rhomboédrique [124, 125] et la largeur de bande interdite (*band gap*) comme étant  $E_g = 3,4\text{ eV}$  [126–128]. La configuration électronique de Cr<sup>3+</sup> est  $3d^3$  avec les trois électrons occupant les orbitales  $t_{2g}$  de l'atome de chrome. Des études expérimentales basées sur la spectroscopie de photoélectrons ont montré que la bande de valence est composée d'une hybridation des orbitales  $3d$  du chrome et  $2p$  de l'oxygène [129–131] caractéristique d'un isolant à transfert de charge (CT, *Charge Transfert*). D'autres études suggèrent qu'il s'agit d'un isolant de Mott-Hubard (MH) [132] avec une bande interdite délimitée par des orbitales  $d$  de chaque côté. Des études XPS montrent que cet oxyde est un isolant MH qui possède un caractère CT important dû à l'hybridation  $p-d$ , le classifiant ainsi comme intermédiaire CT-MH [133–135]. Cette classification a été confirmée par Catti *et al* [104] mais les calculs (DFT avec des fonctionnelles hybrides) donnent un *band gap*  $E_g = 15,0\text{ eV}$  beaucoup trop élevé. Une étude réalisée par Dobin *et al* [109] et utilisant la LSDA prédit quant à elle un *band gap* trop petit de  $1,5\text{ eV}$ . Une dernière méthode utilisant la DFT+ $U$  a permis d'ajuster cette valeur à  $3,01\text{ eV}$  et a fait apparaître un caractère intermédiaire CT-MH, impossible à voir apparaître en GGA pure [112]. Cette méthode détermine de manière empirique le paramètre  $U$  qui sera utilisé par la suite. Ce dernier, comme nous l'avons vu auparavant, permet de mieux rendre compte du *band gap*. Cependant, l'ajout de ce terme de répulsion implique une déformation des orbitales qui se traduit par une augmentation du volume. Un compromis est alors nécessaire entre le volume  $V$ , la largeur de bande interdite  $E_g$  et le moment magnétique  $\mu$ . Des tests sur la valeur de  $U$  ont également été réalisés dans le cadre de la thèse de François Lebreau [117]. Comme établi précédemment par Rohrbach *et al* [112], une valeur de  $U = 5\text{ eV}$  a été retenue car elle représente le meilleur compromis acceptable pour la description des propriétés structurales et

électroniques de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Ainsi sont répertoriés dans le tableau II.2, les valeurs de la bande interdite  $E_g$  et le moment magnétique absolu  $|\mu|$  du chrome.

	$\mu$ ( $\mu_B/\text{atome}$ )	$E_g$ (eV)
<b>GGA [112]</b>	2,68	1,2
<b>GGA + U (U = 5) [112]</b>	3,01	2,6
<b>GGA + U (U = 5)</b>	2,9	2,7
<b>Exp. [122, 126–128]</b>	3,80	3,4

**TABLE II.2 :** Moment magnétique  $\mu$  et largeur de bande interdite  $E_g$  pour l'oxyde de chrome

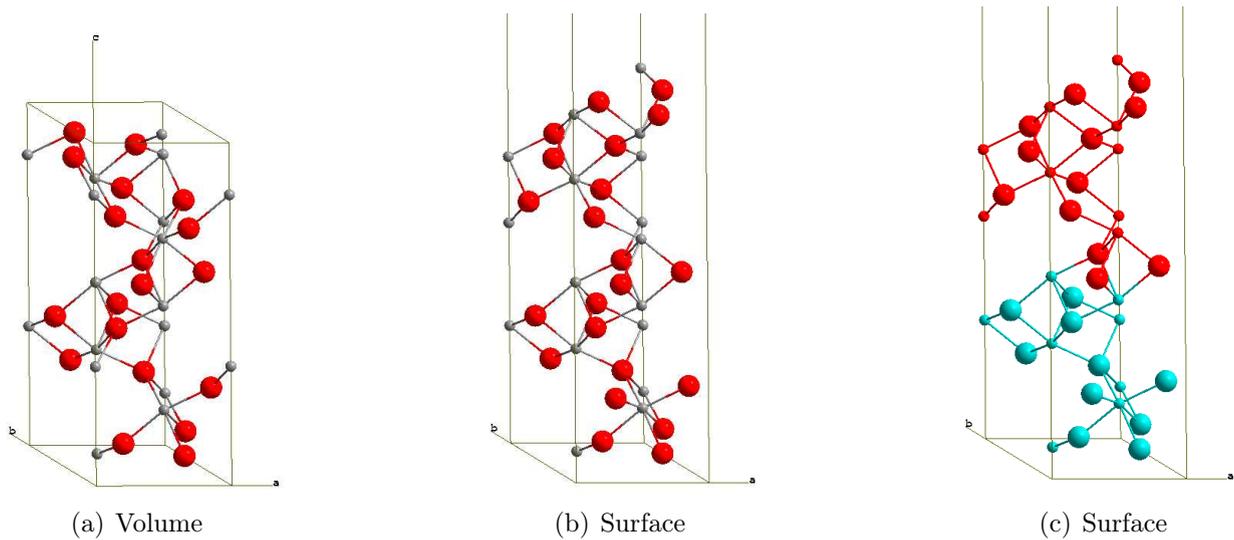
### II.1.4 Etude de la surface $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ (0001)

Pour une orientation donnée, l'oxyde de chrome peut présenter plusieurs terminaisons qui n'ont pas la même stabilité. Des mesures expérimentales LEED [99] et des calculs théoriques [98] ont permis de caractériser la structure superficielle de l'oxyde  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  orienté (0001). Ces études montrent que la surface terminée par un demi plan de chrome (Fig. II.4) est la surface la plus stable et que la création de cette surface implique d'importantes modifications des distances interréticulaires en surface (Tab. II.3).

	<b>GGA [112]</b>	<b>GGA+U [112]</b>	<b>GGA+U</b>	<b>Exp. [99]</b>
$\text{Cr}^S - \text{O}_3^{S-1}$	-62	-60	-67	-58
$\text{O}_3^{S-1} - \text{Cr}^{S-2}$	+10	+12	+8	0
$\text{Cr}^{S-2} - \text{Cr}^{S-3}$	-41	-44	-41	-36
$\text{Cr}^{S-3} - \text{O}_3^{S-4}$	+6,5	+9,2	+10	+17

**TABLE II.3 :** Relaxation (en %) des différentes couches de la surface  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3(0001)$ . La nomenclature des couches est présentée dans la figure II.4(a)

Nous avons ainsi modélisé par DFT+ $U$  une surface d'oxyde de chrome (35 atomes soit 7 couches dont 3 gelées) d'orientation (0001) (Fig. II.5). Cette relaxation de surface est comparable à celle observée pour l'oxyde  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$  de structure identique à  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  et pour lequel la surface est également terminée par un demi plan de cation  $\text{Al}^{3+}$ . Cette surface terminée par un demi plan de chrome montre une relaxation très importante de la couche de surface ( $\approx 60\%$ ) et de la première sous couche ( $\approx 40\%$ ) en très bon accord avec les résultats obtenus expérimentalement [99].

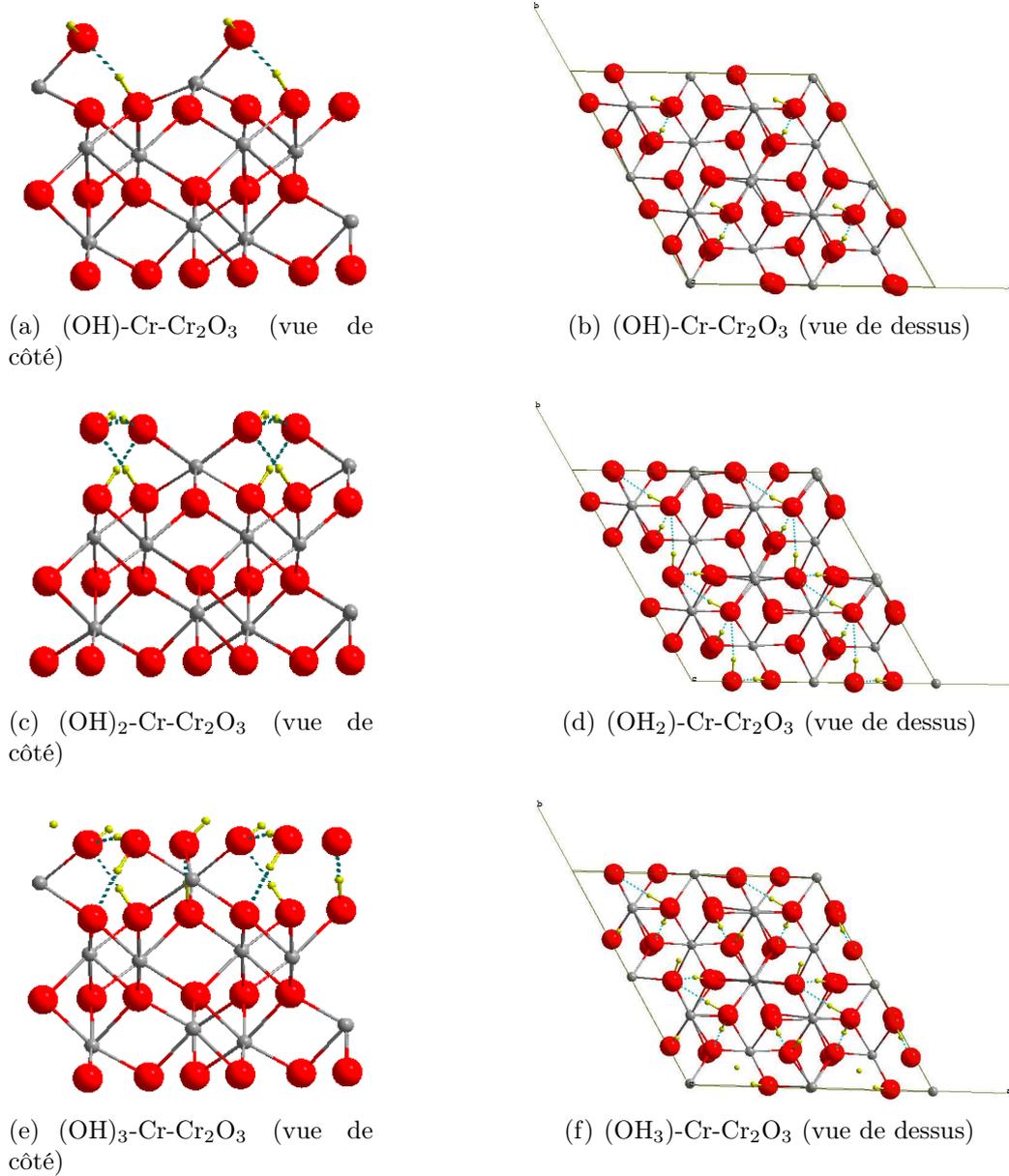


**FIGURE II.5** : Structure du volume et de la surface de l'oxyde de chrome  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (a) Le volume contient 30 atomes (b-c) La surface est composée de 35 atomes soit 7 couches (les atomes en bleu correspondent aux atomes qui sont gelés lors de l'optimisation)

### II.1.5 Hydroxylation de la surface $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ (0001)

L'étude par DFT+U de l'hydroxylation de la surface de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  a été réalisée au sein du laboratoire par Costa *al* [116]. Plusieurs taux de recouvrement ont été étudiés (Fig. II.6), de  $1,2 \text{ H}_2\text{O}/\text{nm}^2$  à  $14,1 \text{ H}_2\text{O}/\text{nm}^2$  correspondant à  $1/4$ , 1, 2 et 3 molécules d'eau par atome de chrome de la surface  $\text{Cr-Cr}_2\text{O}_3(0001)$ . En augmentant le taux de recouvrement, les molécules d'eau complètent la sphère de coordination des atomes de chrome de 3 (surface anhydre), à 4 ( $1,2$  et  $4,7 \text{ H}_2\text{O}/\text{nm}^2$ ), à 5 ( $9,4 \text{ H}_2\text{O}/\text{nm}^2$ ) et à 6 ( $14,1 \text{ H}_2\text{O}/\text{nm}^2$ ). Pour les différents taux de recouvrement étudiés, les molécules d'eau remplacent les atomes d'oxygène du plan manquant et l'énergie d'adsorption se situe entre  $-1,06$  et  $-0,86 \text{ eV}$ . A faible taux de recouvrement ( $1,2 \text{ H}_2\text{O}/\text{nm}^2$ ), l'adsorption est moléculaire, moléculaire/dissociative pour un taux de recouvrement de  $4,7 \text{ H}_2\text{O}/\text{nm}^2$  avec un transfert de protons entre les groupements  $-\text{OH}$ , dissociative pour  $9,4 \text{ H}_2\text{O}/\text{nm}^2$  et pour finir une nouvelle fois moléculaire/dissociative pour  $14,1 \text{ H}_2\text{O}/\text{nm}^2$ . A ce taux de recouvrement, les groupements  $-\text{OH}$  s'organisent pour compléter la sphère de coordination de l'atome de chrome de surface. Les calculs des températures de désorption de l'eau sont en bon accord avec des données expérimentales permettant ainsi de proposer un modèle représentatif de la surface  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  hydroxylée illustré (Fig. II.7(a)).

Une autre terminaison de surface est également envisageable afin de décrire les films passifs sur les aciers inoxydables, la surface OHY (Fig. II.7(b)). Les deux surfaces CrHY et OHY ont la même



**FIGURE II.6 :** Adsorption de l'eau ( $n = 1$  à  $3$ ) sur la surface anhydre de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

densité de groupements -OH (14,1 OH/nm<sup>2</sup>) mais différent dans la coordinence. Le groupement -OH mono coordonné sur la surface terminée par un demi plan de chrome (CrHY) est noté  $\mu_1$ -OH alors que le groupement -OH sur la surface terminée par un plan d'oxygène (OHY) est deux fois coordonnés ( $\mu_2$ -OH) comme cela a été décrit par Costa *et al* [136]. De plus, une molécule d'eau non dissociée à la surface et présente sur la surface CrHY est noté  $\mu_1$ -HOH. Cette surface contient donc deux types de groupes terminaux contrairement à la surface OHY qui n'en contient qu'un.

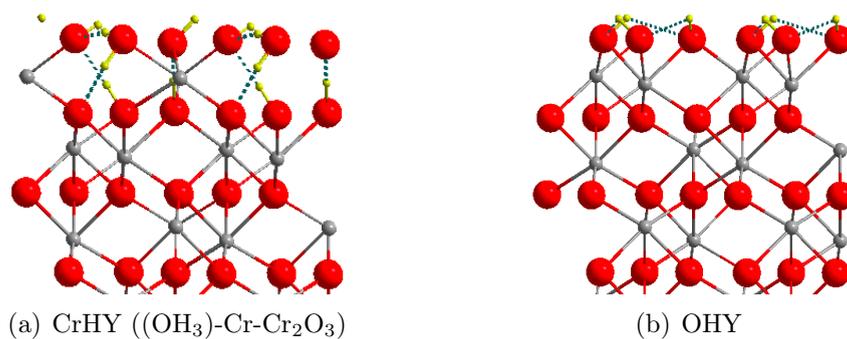


FIGURE II.7 : Structures optimisées des surfaces hydroxylées de l'oxyde de chrome

## II.2 L'oxyde de fer

Les oxydes de fer ont une large variété d'applications dans des domaines comme la catalyse hétérogène [137, 138], les pigments [139] ainsi que les détecteurs de gaz [140]. Cependant, l'interaction de l'eau avec ces surfaces lors de procédés sous conditions ambiantes modifie leur structure et leur composition chimique. La plupart des oxydes métalliques réagissent avec l'eau et deviennent partiellement couverts de molécule d'eau H<sub>2</sub>O et/ou d'eau dissociée sous la forme de groupements -OH [141, 142] ce qui a une influence sur la réactivité. L'hématite  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est la forme la plus stable thermodynamiquement [143, 144] et comme l' $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sa maille cristalline est celle du corindon. Comme pour l'oxyde de chrome sa structure peut être décrite comme un empilement hexagonal compact des atomes d'oxygène (O<sup>2-</sup>) avec 2/3 des sites octaédriques occupés par les atomes de fer (Fe<sup>3+</sup>). L'hématite (0001) est l'une des faces prédominantes [143] et l'étude de l'interaction de l'eau avec la surface  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a fait l'objet de nombreuses études expérimentales [145–168] et théoriques [112, 165, 169–183]. Il existe pour l'oxyde de fer  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> trois terminaisons de surfaces idéales, une terminaison par un demi plan de cation (Fe-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), une terminaison par un plan complet de cations (Fe-Fe-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et une terminaison par un plan d'atomes d'oxygène (O<sub>3</sub>-Fe-Fe-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). La surface la plus stable sous ultraviolet est celle terminée par un demi plan de cations avec une structure fortement relaxée [112, 153, 154, 165, 173, 180, 181, 184]. De plus, des études théoriques sur la surface  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilisant la DFT et des approches thermodynamiques permettent de prédire les différentes terminaisons de surface en fonction du potentiel chimique de l'oxygène [112, 146, 165, 173, 180]. La structure de la surface hydroxylée a été étudiée par Trainor *et al* [165] à l'aide des rayons X et des calculs thermodynamiques *ab initio*. Ils ont montré que deux domaines d'hydroxylation pouvaient exister à savoir une hydroxylation totale du demi plan de cations ((OH)<sub>3</sub>-Fe-H<sub>3</sub>O<sub>3</sub>-Fe-Fe-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et une couche d'oxygène hydroxylée ((OH)<sub>3</sub>-Fe-Fe-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

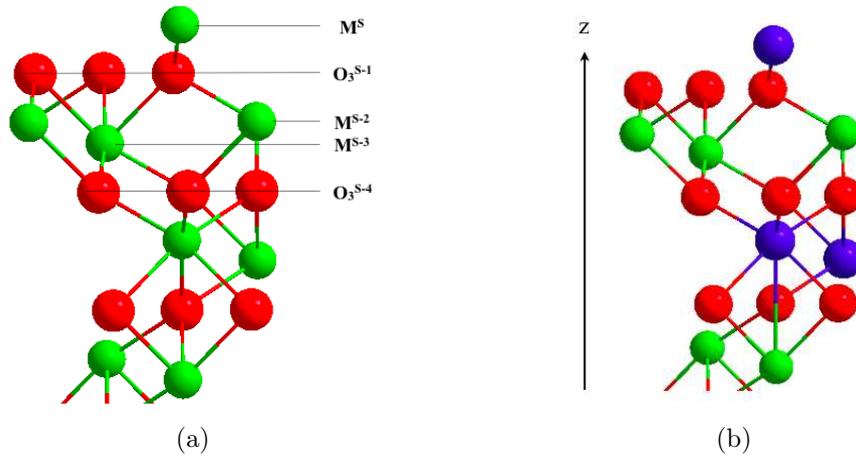
Dans le cadre de ce travail, nous souhaitons comparer la réactivité de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$  avec celle de  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3(0001)$  afin de montrer l'influence de la présence du fer dans l'oxyde de chrome. Ainsi, nous nous sommes seulement intéressés à la surface terminée par un demi plan de cations ( $\text{Fe-Fe}_2\text{O}_3$ ), à la surface complètement hydroxylée ( $(\text{OH})_3\text{-Fe-H}_3\text{O}_3\text{-Fe-Fe-Fe}_2\text{O}_3$ ) et à la surface terminée par une couche d'oxygène hydroxylée ( $(\text{OH})_3\text{-Fe-Fe-Fe}_2\text{O}_3$ ), le but n'étant pas d'étudier de manière approfondie ces surfaces mais de les comparer à l'oxyde de chrome, modèle des films passifs sur les aciers inoxydables. Pour cela, nous présenterons les modèles utilisés et optimisés pour la surface  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$  en appliquant la méthode de DFT+U, puis nous considérerons l'adsorption de l'eau sur cette surface.

### II.2.1 Etude du volume de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Comme nous venons de le voir dans la partie introductive, l'oxyde de fer  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  a la même structure que l'oxyde de chrome  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  et cette dernière peut être décrite comme un empilement hexagonal compact des atomes d'oxygène ( $\text{O}^{2-}$ ) avec 2/3 des sites octaédriques occupés par les atomes de fer ( $\text{Fe}^{3+}$ ). Les paramètres de maille ont été déterminés expérimentalement ( $a = b = 5,035 \text{ \AA}$  et  $c = 13,747 \text{ \AA}$ ) par diffraction des rayons X [122].

L'oxyde de fer est un isolant antiferromagnétique (Fig. II.8(b)) dont la température de Néel est  $T_N = 955\text{K}$  [185]. La configuration d'orientation des spins magnétiques des atomes de fer a été déterminée expérimentalement comme étant  $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$  suivant la direction [110] de la maille rhomboédrique et la largeur de bande interdite (*band gap*) comme étant  $E_g = 2 \text{ eV}$  [186]. L'oxyde de fer est classé dans les isolants à transfert de charge (CT) [134].

L'étude réalisée par François Lebreau [117] sur l'oxyde de chrome a permis de mettre en évidence les paramètres optimum à prendre en compte pour modéliser cette surface et ces derniers sont en accord avec les tests réalisés par Rohrbach *et al* [112]. Ainsi, dans le cas de l'oxyde de fer, nous avons utilisé les paramètres établis par ces derniers. Comme dans le cas de l'oxyde de chrome nous avons utilisé la GGA+U avec la fonctionnelle d'échange corrélation de Perdew-Wang (PW91) [80] basée sur l'approximation du gradient généralisée (GGA). Afin de comparer la réactivité des deux structures et d'étudier l'influence du fer dans l'oxyde de chrome, nous avons utilisé



**FIGURE II.8** : Structure du volume de l'oxyde de fer  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (a) nomenclature des différentes couches (b) antiferromagnétisme ( $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$ ) : Les atomes de fer en bleu sont de spin  $\uparrow$  et les atomes de fer en vert sont de spin  $\downarrow$

les mêmes conditions de calculs que celles utilisées pour l'oxyde de chrome. Nous avons étudié un volume comportant au total 30 atomes (12 atomes de fer et 18 atomes d'oxygène) avec une énergie de *cutoff* de 520 eV et une grille de points k de (3x3x1) centrée sur  $\Gamma$ . Les paramètres de maille ainsi que des propriétés électroniques ont été calculés par GGA + U ( $U = 5$ ) et répertoriés dans le tableau II.4.

	a (Å)	c (Å)	c/a	$\mu$ ( $\mu_B$ /atome)	$E_{gap}$ (eV)
<b>GGA [112]</b>	5,007	13,829	2,772	3,45	0,5
<b>GGA + U (<math>U = 5</math>) [112]</b>	5,067	13,882	2,739	4,11	2,0
<b>GGA + U (<math>U = 5</math>)</b>	5,069	13,893	2,741	4,1	2,0
<b>Exp. [187–189]</b>	5,029	13,730	2,730	4,6-4,9	
<b>Exp. [122, 186]</b>	5,035	13,747	2,730		2,0

**TABLE II.4** : Paramètres structuraux du volume de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (a et c), moment magnétique  $\mu$  et largeur de bande interdite  $E_g$

Comme pour l'oxyde de chrome, cette valeur de  $U = 5$  représente le meilleur compromis acceptable pour la description des propriétés structurales et électroniques de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . La comparaison avec la GGA montre que le terme  $U$  permet une fois de plus de mieux décrire les propriétés électriques de ce matériau.

## II.2.2 Etude de la surface $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Pour une orientation donnée, l'oxyde de fer peut présenter plusieurs terminaisons qui n'ont pas la même stabilité. Dans le cadre de ce travail, nous ne recherchons pas la surface la plus stable

mais nous souhaitons comparer la réactivité des deux oxydes et plus particulièrement l'influence que pourrait avoir la présence d'atomes de fer dans l'oxyde de chrome. Ainsi, nous avons construit et étudié la surface de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  terminée par un demi plan d'atomes de fer ( $\text{Fe}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). La création de cette surface implique également d'importantes modifications des distances interréticulaires en surface comme le montre le tableau II.5.

	GGA [112]	GGA+U [112]	GGA+U	Exp. [99]
$\text{Fe}^S - \text{O}_3^{S-1}$	-53	-57	-63,2	-58
$\text{O}_3^{S-1} - \text{Fe}^{S-2}$	+22	+9,6	+7,4	0
$\text{Fe}^{S-2} - \text{Fe}^{S-3}$	-31	-40	-38,6	-36
$\text{Fe}^{S-3} - \text{O}_3^{S-4}$	+34	+17	+14,7	+17

**TABLE II.5 :** Relaxation (en %) des différentes couches de la surface de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ . La nomenclature des couches est présentée dans la figure II.8(a)

### II.2.3 Hydroxylation de la surface de $\text{Fe}_2\text{O}_3$

En se basant sur le travail réalisé par Costa *et al* [116] sur  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , nous avons adsorbé des molécules d'eau sur la surface  $\text{Fe}-\text{Fe}_2\text{O}_3$  anhydre. Les différents résultats obtenus sont répertoriés dans le tableau II.6. Plusieurs taux de recouvrement ont été étudiés, de 4,7  $\text{H}_2\text{O}/\text{nm}^2$  à 14,1  $\text{H}_2\text{O}/\text{nm}^2$  correspondant à 1, 2 et 3 molécules d'eau par atome de fer de la surface  $\text{Fe}-\text{Fe}_2\text{O}_3(0001)$ . En augmentant le taux de recouvrement, les molécules d'eau complètent la sphère de coordination des atomes de fer de 3 (surface anhydre), à 4 (4,7  $\text{H}_2\text{O}/\text{nm}^2$ ), à 5 (9,4  $\text{H}_2\text{O}/\text{nm}^2$ ) et à 6 (14,1  $\text{H}_2\text{O}/\text{nm}^2$ ). Nous observons que l'énergie d'adsorption par cellule augmente (en valeur absolue) avec le taux de recouvrement (le nombre de molécules par atome de surface), cependant l'énergie d'adsorption par molécule diminue.

n	Terminaisons de la surface	Energie (eV)
1	(OH)-Fe-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-1,12 <sup>1</sup>
		-1,12 <sup>2</sup>
2	(OH) <sub>2</sub> -Fe-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-1,66 <sup>1</sup>
		-0,83 <sup>2</sup>
3	(OH) <sub>3</sub> -Fe-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-2,18 <sup>1</sup>
		-0,73 <sup>2</sup>

**TABLE II.6 :** Adsorption de l'eau sur la surface  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$  à différents taux de recouvrement. n représente le nombre de molécules d'eau par atome de Fer de surface. L'exposant 1 correspond à  $\Delta E_{ads/cell}^{DFT}$  et 2 à  $\Delta E_{ads/n}^{DFT}$

Comme nous l'avons montré pour l'oxyde de chrome, une autre terminaison de surface est également envisageable, la surface OHY(Fe). Les deux surfaces FeHY et OHY(Fe) (Fig. II.9) ont la même densité de groupements -OH ( $14,1 \text{ OH/nm}^2$ ) mais diffèrent dans la coordinence. Le groupement -OH mono coordonné sur la surface terminée par un demi plan de fer est noté  $\mu_1$ -OH alors que le groupement -OH sur la surface terminée par un plan d'oxygène est deux fois coordonné ( $\mu_2$ -OH) comme cela a été décrit par Costa *et al* [136]. De plus, une molécule d'eau non dissociée à la surface et présente sur la surface FeHY est noté  $\mu_1$ -HOH. Cette surface contient donc deux types de groupes terminaux contrairement à la surface OHY(Fe) qui n'en contient qu'un.

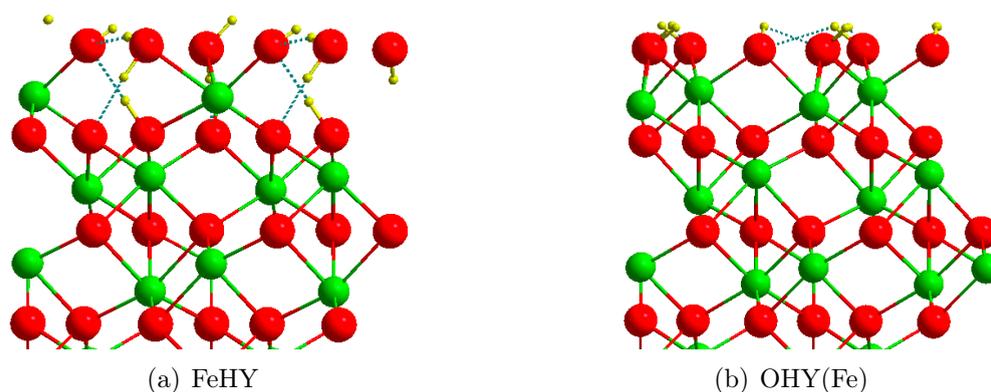


FIGURE II.9 : Structures optimisées des surfaces hydroxylées de l'oxyde de fer

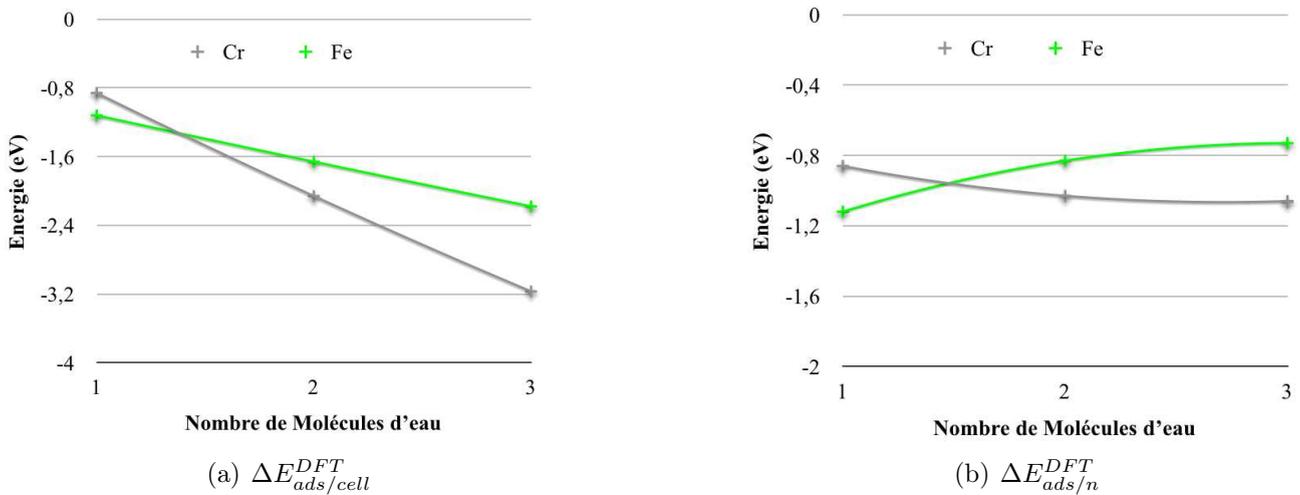
### II.3 Comparaison de la réactivité de l'eau sur les surfaces $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ et $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Nous avons calculé dans le cas de l'oxyde de fer, l'énergie d'adsorption de l'eau à différents taux de recouvrement. Dans cette partie, nous allons comparer la réactivité de l'eau vis à vis de ces deux surfaces en se basant sur les résultats obtenus par Costa *et al* [136] sur l'oxyde de chrome. Les résultats sont répertoriés dans le tableau II.7.

Comme nous pouvons le constater sur la figure II.10(a), l'énergie d'adsorption par cellule augmente (en valeur absolue) avec le taux de recouvrement. A faible taux de recouvrement, l'adsorption de l'eau sur l'oxyde de fer est plus exothermique que sur l'oxyde de chrome. Cependant, lorsque le taux de recouvrement augmente, l'adsorption devient plus exothermique sur l'oxyde de chrome. L'énergie d'adsorption par molécule diminue (en valeur absolue) dans le cas de l'oxyde de fer et augmente (en valeur absolue) dans le cas de l'oxyde de chrome (Fig. II.10(b)).

n	Terminaisons de la surface	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	(OH)-X-X <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0,86 <sup>1</sup>	-1,12 <sup>1</sup>
		-0,86 <sup>2</sup>	-1,12 <sup>2</sup>
2	(OH) <sub>2</sub> -X-X <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-2,06 <sup>1</sup>	-1,66 <sup>1</sup>
		-1,03 <sup>2</sup>	-0,83 <sup>2</sup>
3	(OH) <sub>3</sub> -X-X <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-3,17 <sup>1</sup>	-2,18 <sup>1</sup>
		-1,06 <sup>2</sup>	-0,73 <sup>2</sup>

**TABLE II.7 :** Adsorption de l'eau sur les surfaces  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) et  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) à différents taux de recouvrement (les énergies d'adsorption sont données en eV). n représente le nombre de molécules d'eau par atome X (X = Cr ou Fe) de surface. L'exposant 1 correspond à  $\Delta E_{ads/cell}^{DFT}$  et 2 à  $\Delta E_{ads/n}^{DFT}$



**FIGURE II.10 :** Adsorption de l'eau sur les oxydes de fer et de chrome à différents taux de recouvrement

Nous savons que l'électronégativité du fer (1,83) est plus importante que l'électronégativité du chrome (1,66) donc ce dernier devrait être moins acide. Pour une coordination 3, l'adsorption de l'eau sur l'oxyde de fer est plus exothermique que sur l'oxyde de chrome, donc Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est plus réactif que Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Cependant, lorsque nous augmentons le taux de recouvrement, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> devient plus réactif que Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Cette différence de réactivité vis à vis de l'eau peut être dans un premier temps expliquée grâce à des considérations électrostatiques issues de la théorie du champ cristallin.

### II.3.1 Aperçu de la théorie du champ cristallin

Le modèle du champ cristallin a été proposé en 1930 par H. Bethe [190] pour interpréter les propriétés électroniques du cristal de NaCl. Dans ce modèle, les ions sont considérés comme des sphères rigides et l'interaction entre eux est purement électrostatique. Ce modèle a immédiatement été appliqué aux complexes de métaux de transition par Van Vleck [191].

### II.3.1.1 Levée de dégénérescence des orbitales $d$ dans un champ cristallin

Dans le cas d'un champ cristallin octaédrique, nous pouvons représenter graphiquement la levée de dégénérescence des orbitales  $d$  du métal de transition. Nous obtenons ainsi deux niveaux  $e_g$  et  $t_{2g}$  séparés par  $\Delta_O$  (Fig. II.11(a)). En ce qui concerne le champ cristallin tétraédrique, l'ordre des niveaux doublement et triplement dégénérés est inversé par rapport au complexe octaédrique (Fig. II.11(b)).

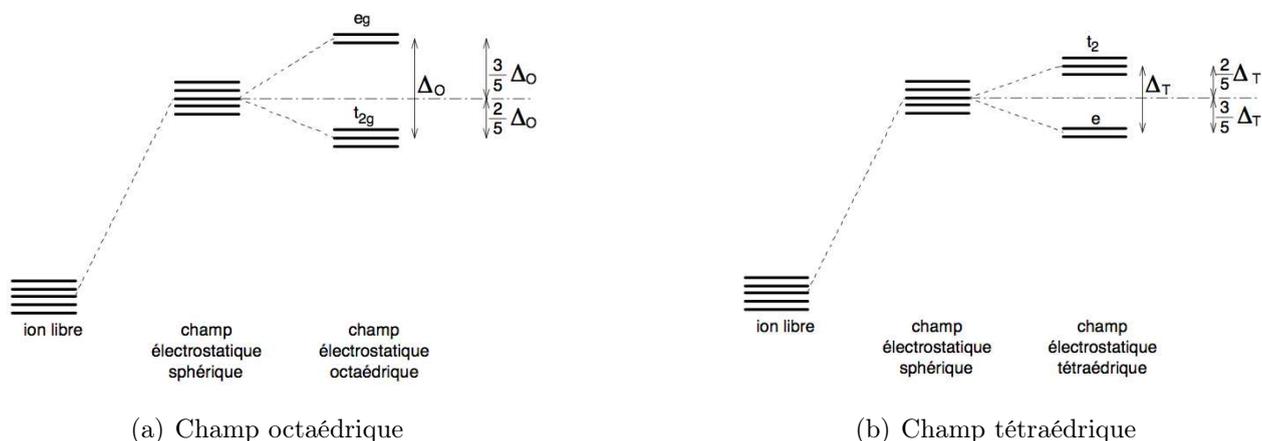


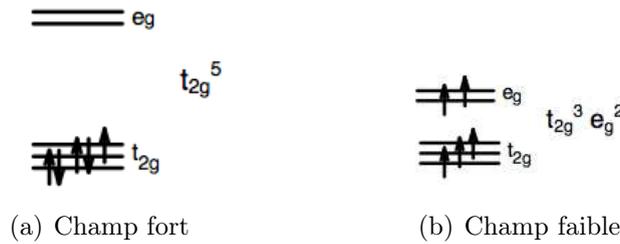
FIGURE II.11 : Levée de dégénérescence des orbitales  $d$  dans un champ cristallin

### II.3.1.2 Configuration électronique et champ cristallin

Pour l'ion métallique  $\text{Cr}^{3+}$  de configuration électronique  $d^3$ , la configuration électronique du complexe octaédrique sera  $t_{2g}^3$  car les électrons occupent les niveaux de plus basse énergie et suivent la règle de Hund (multiplicité de spin maximale). Au delà de trois électrons, l'ajout d'un électron supplémentaire pourra se faire sur une orbitale  $t_{2g}$  ou une orbitale  $e_g$ . Dans ce cas précis, le remplissage dépend de la différence d'énergie entre les niveaux  $e_g$  et  $t_{2g}$  ( $\Delta_O$ ) et de l'énergie d'appariement  $P$ . Si nous considérons l'ion métallique  $\text{Fe}^{3+}$  de configuration électronique  $d^5$ , nous pouvons obtenir (Fig. II.12) :

- un état fondamental de configuration  $t_{2g}^5$  appelé Champ fort (Bas Spin) si  $\Delta_O > P$
- ou un état fondamental de configuration  $t_{2g}^3 e_g^2$  appelé Champ faible (Haut Spin) si  $\Delta_O < P$

La valeur de  $\Delta_O$  qui se détermine à partir des spectres d'adsorption électroniques dépend de la période du complexe de transition, de la charge de l'ion central et de la nature des ligands. En ce qui concerne le champ cristallin tétraédrique, la différence d'énergie entre les orbitales  $e$  et  $t_2$  est plus faible que celle du champ octaédrique ( $\Delta_T = 4/9 \Delta_O$ ), parce qu'il n'y a que  $2/3$  des



**FIGURE II.12** : Champ fort et champ faible pour un ion métallique de configuration électronique  $d^5$

ligands et que leur effet sur les orbitales  $d$  est moins direct. Les énergies des orbitales des complexes tétraédriques ne sont en général pas assez élevées pour forcer les électrons à s'apparier, et de ce fait les configurations à spin faible sont rarement observées. Les données expérimentales d'UV visible (tableau II.8) confirment ces propos.

Ions	Champ octaédrique	$\Delta_O$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Champ tétraédrique	$\Delta_T$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\text{Cr}^{3+}$ ( $d^3$ )	$t_{2g}^3$	17400	$e^2 t_2^1$	7730
$\text{Fe}^{3+}$ ( $d^5$ )	$t_{2g}^3 e_g^2$	14000	$e^2 t_2^3$	6220

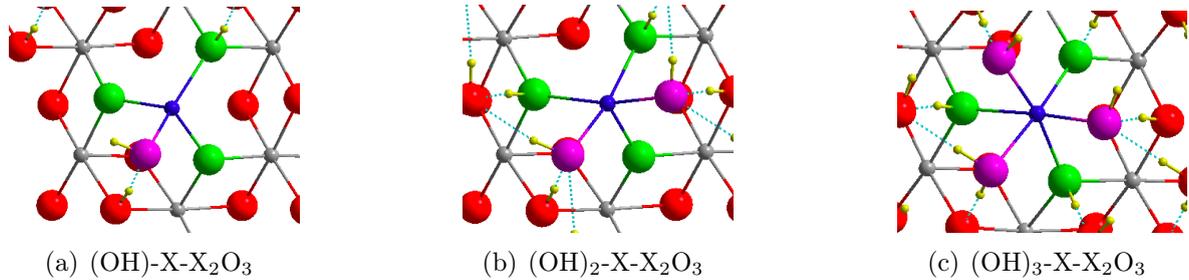
**TABLE II.8** : Configuration électronique et valeurs expérimentales de  $\Delta_O$  [192] pour un complexe de type  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  (avec  $\text{M} = \text{Cr}$  ou  $\text{Fe}$ ).  $\Delta_T$  est calculé comme  $4/9\Delta_O$

### II.3.2 Discussion

L'ion métallique Fer (+III) a une configuration électronique  $d^5$  dans  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . D'après la théorie du champ cristallin, la configuration octaédrique de l'ion  $\text{Fe}^{3+}$  est une configuration à champ faible. Cette dernière impose que les cinq électrons soient célibataires, autrement dit que le magnétisme soit de 5. Dans la partie précédente nous avons calculé un moment magnétique  $\mu_B/\text{atome} = 4,1$  confirmant ainsi la configuration octaédrique à champ faible pour l'ion métallique  $\text{Fe}^{3+}$ . En ce qui concerne l'ion métallique Cr (+III), la configuration électronique de ce dernier est  $d^3$  et la configuration électronique du champ octaédrique est  $t_{2g}^3$ . Les trois électrons sont donc célibataires comme nous l'avons confirmé dans la partie précédente avec le calcul du moment magnétique ( $\mu_B/\text{atome} = 2,9$ ).

Considérons maintenant l'adsorption de l'eau à différents taux de recouvrement pour les oxydes de fer et de chrome. Pour l'adsorption d'une molécule d'eau sur les surfaces anhydres de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , l'atome de surface (Fe ou Cr) est coordonné quatre fois (trois fois pour la surface anhydre). Lors de l'adsorption d'une deuxième et d'une troisième molécules d'eau, la coordinence de l'atome

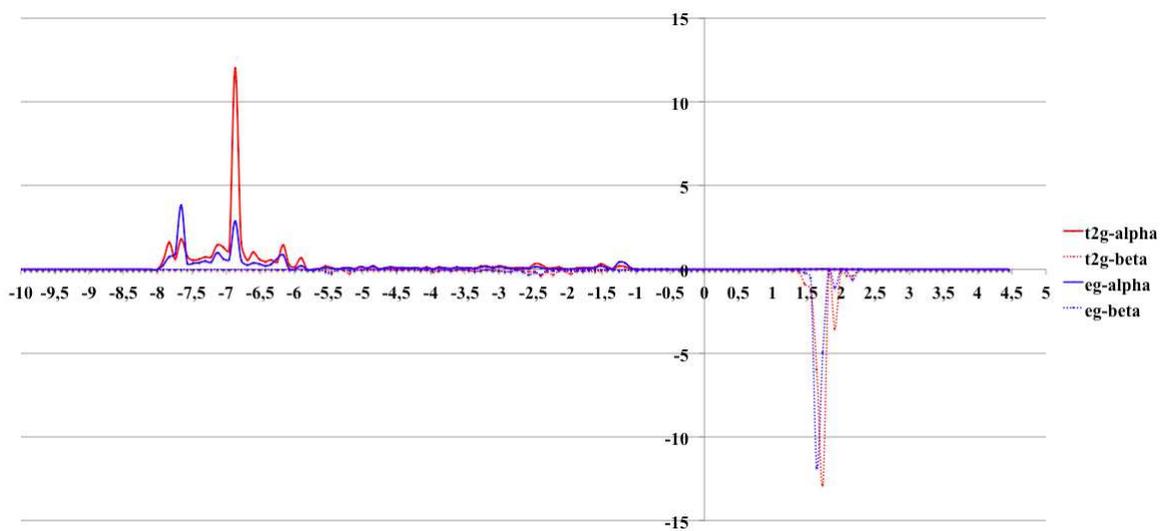
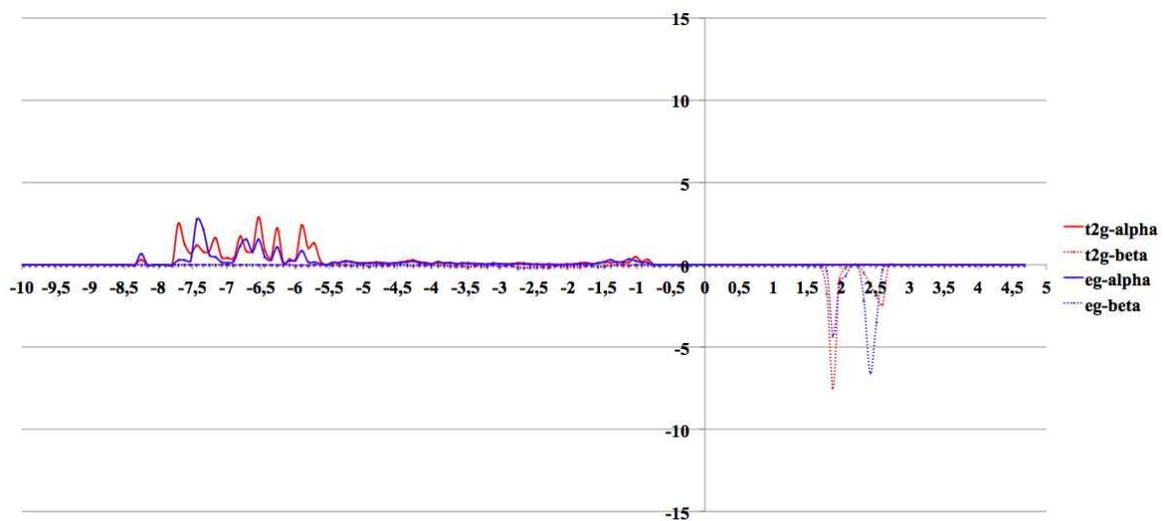
de surface devient respectivement cinq et six (Fig. II.13). Ainsi, à fort taux de recouvrement (trois molécules d'eau par atome de surface), l'atome de surface est dans une configuration octaédrique (six ligands).



**FIGURE II.13 :** Vue de dessus de la coordinence de l'atome X de surface ( $X = \text{Cr}$  ou  $\text{Fe}$ ) pour  $n = 1$  à 3 molécules d'eau. L'atome en bleu correspond à l'ion métallique de surface  $X^{3+}$ , les atomes en vert aux atomes d'oxygène du plan inférieur et les atomes en violet aux molécules d'eau adsorbées en surface

De même, à faible taux de recouvrement (une molécule d'eau par atome de surface), l'atome de surface est dans une configuration tétraédrique (quatre ligands). Ainsi, dans un champ tétraédrique, les orbitales  $e$  sont stabilisées alors que les orbitales  $t_2$  sont déstabilisées. Pour les deux ions métalliques, leur configuration électronique impose un remplissage des orbitales qui sont déstabilisées ( $t_2$ ), ce dernier étant plus favorable à l'ion métallique  $\text{Fe}^{3+}$  ( $\Delta_T(\text{Fe}) < \Delta_T(\text{Cr})$ ). Pour un champ octaédrique, les orbitales  $t_{2g}$  sont stabilisées alors que les orbitales  $e_g$  sont déstabilisées. Pour l'ion métallique  $\text{Cr}^{3+}$ , la configuration électronique de ce dernier impose uniquement le remplissage des orbitales stabilisées ( $t_{2g}$ ), ce qui n'est pas le cas pour l'ion métallique  $\text{Fe}^{3+}$ . Ceci explique qu'à fort taux de recouvrement, l'adsorption de l'eau soit plus exothermique sur l'oxyde de chrome que sur l'oxyde de fer.

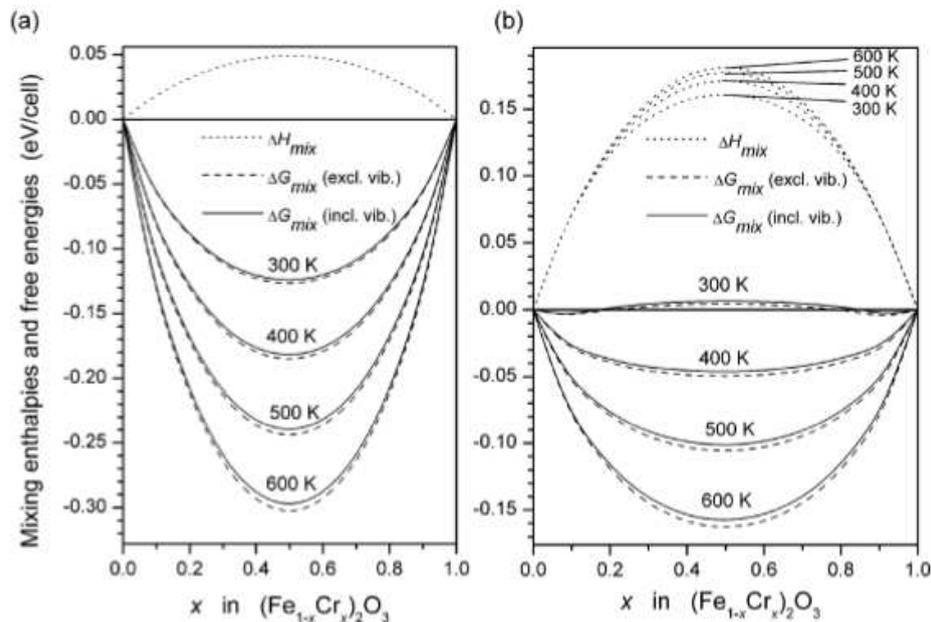
Pour finir, nous pouvons remarquer sur les DOS de l'oxyde de fer (Fig. II.14), qu'il n'y a pas de changement des niveaux relatifs  $e_g$  et  $t_{2g}$ , car ils sont tous les deux occupés par des électrons. Au contraire, comme il a été montré par Costa *et al* [136] dans le cas de l'oxyde de chrome, il y a interversion des niveaux  $e_g$  et  $t_{2g}$  lorsque la coordinence passe de quatre à cinq. Dans le cas de l'oxyde de fer, l'augmentation du nombre des ligands implique une augmentation du nombre d'électrons et donc une répulsion électronique due au peuplement des orbitales  $e_g$ . Dans le cas de l'oxyde de chrome, l'augmentation du nombre des ligands stabilise les orbitales  $t_{2g}$ .

(a) (OH)-Fe-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(b) (OH)<sub>2</sub>-Fe-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(c) (OH)<sub>3</sub>-Fe-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

**FIGURE II.14** : DOS projetées sur l'atome de fer de surface dans le cas de l'adsorption de l'eau sur Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à différents taux de recouvrement

## II.4 Films minces $\text{Fe}_x\text{Cr}_{2-x}\text{O}_3$

Un certain nombre d'études expérimentales ont été réalisées sur les mélanges  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$  par rayons X [193–200], par diffraction des neutrons [200,201], par spectrométrie Mössbauer [194, 196,198–200] et par spectroscopie Infrarouge et Raman [197,202,203]. Les mélanges  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$  existent dans toute la gamme de dilution et ont la structure corindon après recuit à 600°C [199] et 1200°C [198]. Une relation entre le taux de fer et le volume de la maille a été mesurée [198,199,204]. Une certaine tendance à la démixtion a été observée, suggérant une faible énergie libre de mélange [198,205]. Des propriétés magnétiques de super-paramagnétisme ont été observées par étude Mossbauer, dues à la formation d'ordre entre les cations ou à des interactions magnétiques cation-cation [199]. Dans la gamme de composition  $\text{Fe}_x\text{Cr}_{2-x}\text{O}_3$ , on observe un antiferromagnétisme de type  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  pour  $x = 0,8, 1,0$  et  $1,2$  et de type  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  pour  $x < 0,4$  [200]. A notre connaissance il n'existe qu'un travail *ab initio* au sujet du mélange de  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$  réalisé avec la méthode B3LYP, à un taux de Fe égal à celui de Cr, soit  $\text{FeCrO}_3$  [206]. Dans ce travail, il est montré que le magnétisme est de type  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$ ). Des travaux utilisant la dynamique moléculaire classique ont montré que l'enthalpie de mélange est légèrement positive à tous les taux de mélange [207] (Fig. II.15). Une légère stabilisation du mélange pour le taux  $\text{Fe} = \text{Cr}$  a été trouvée par la formation de



**FIGURE II.15** : Energie libre de mélange du système en fonction de la composition (a) sans le terme magnétique (b) avec la contribution magnétique [207]

multicouches  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ , correspondant à une démixtion. Finalement, l'énergie libre de mélange devient négative pour des raisons entropiques (entropie configurationnelle). A notre connaissance,

aucune étude théorique n'a été réalisée considérant les surfaces des mélanges  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Dans cette partie nous présentons une analyse succincte du mélange  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$  dans le volume à différents taux de Fe, suivie d'une étude de la localisation du Fer dans un "slab" de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

### II.4.1 Mélange $\text{Fe}_x\text{Cr}_{2-x}\text{O}_3$ dans le volume

Les taux de Fer  $x = 0, 0,33, 0,66, 1$  et  $2$  ont été choisis. L'étude de la localisation du Fer a été limitée à des faibles taux car le taux de Fe dans les films passifs ne dépasse pas 25%. Aux taux de Fe  $< 1$ , nous avons imposé un magnétisme  $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$  comme dans  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , par contre pour le taux de Fe  $x = 1$ , les antiferromagnétismes  $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$  et  $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$  ont été considérés. Après optimisation du volume, nous obtenons un moment magnétique de 4 pour les atomes de Fer (le même résultat est obtenu pour le "slab"). Le magnétisme après optimisation est de  $\pm 4$  dans le volume. Les résultats d'enthalpie de mélange sont reportés dans le tableau II.9.

<b>x</b>	<b>a</b>	<b>c</b>	<b>c/a</b>	<b>Volume de la cellule (<math>\text{\AA}^3</math>)</b>	<b><math>E_{coh}/M_2O_3</math></b>	<b><math>E_{mix}/M_2O_3</math></b>
<b>0</b>	5,072	13,85	2,731	308,54	-39,98	0
<b>0,33</b>	5,075	13,87	2,730	309,29	-38,18	-0,016
<b>0,66</b>	5,080	13,88	2,730	310,58	-37,33	0,020
<b>1 (<math>\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow</math>)</b>	5,090	13,75	2,700	308,06	-36,60	-0,070
<b>1 (<math>\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow</math>)</b>	5,090	13,86	2,720	311,50	-36,55	-0,02
<b>2</b>	5,097	13,86	2,72	311,91	-34,08	0

**TABLE II.9** : Résultats obtenus pour le mélange  $\text{Fe}_x\text{Cr}_{2-x}\text{O}_3$  dans le volume

Pour  $x = 0,33$ , nous avons considéré un plan total de Fe (Fig. II.16(a)), une paire proche Fe-Fe appartenant à deux demi plans différents (Fig. II.16(b)), et deux atomes de Fe éloignés (Fig. II.16(c)). Les différentes configurations sont isoénergétiques et l'enthalpie de formation de mélange est nulle,  $\Delta E = \pm 0,01$  eV. Pour  $x = 0,66$ , nous avons construit une configuration multicouches (Fig. II.17(a)) et une configuration où le Fe est réparti dans toute la cellule (Fig. II.17(b)). Elles sont également isoénergétiques avec une enthalpie de formation nulle,  $\Delta E = 0,02$  eV. Pour  $x = 1$ , nous avons considéré une configuration de type multicouches (Fig. II.18(a)) et une configuration où les plans de cations sont composés d'un demi-plan de Fe et d'un demi-plan de Cr (Fig. II.18(b)). Pour cette dernière configuration, l'enthalpie de mélange est athermique dans la configuration  $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$  et très légèrement exothermique (-0,07 eV) dans la configuration magnétique  $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$ . Un résultat

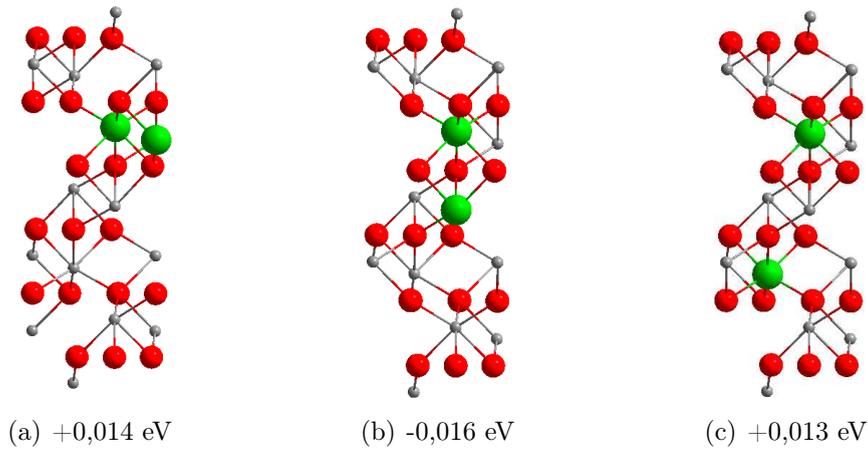


FIGURE II.16 : Configurations considérées pour l'étude du mélange  $\text{Fe}_x\text{Cr}_{2-x}\text{O}_3$  pour  $x = 0,33$ .

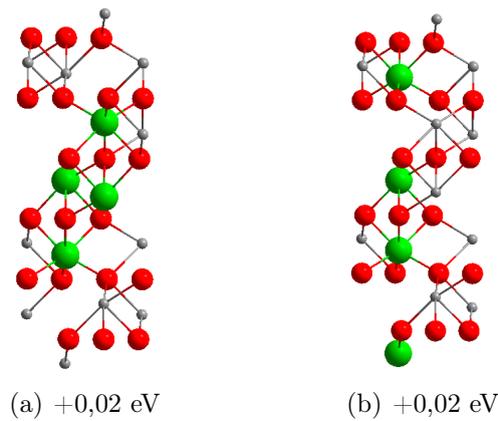


FIGURE II.17 : Configurations considérées pour l'étude du mélange  $\text{Fe}_x\text{Cr}_{2-x}\text{O}_3$  pour  $x = 0,66$ .

beaucoup plus net avait été obtenu par la méthode B3LYP (-80 kJ/mol) [6]. Pour finir, nous

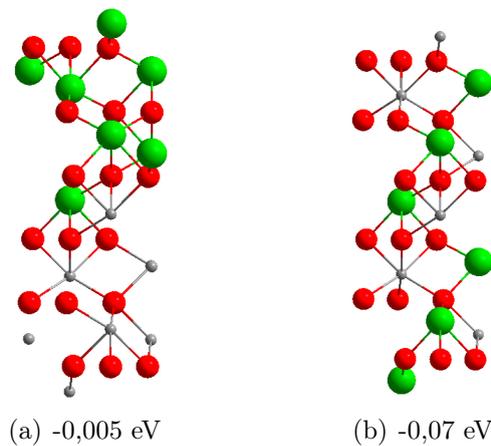
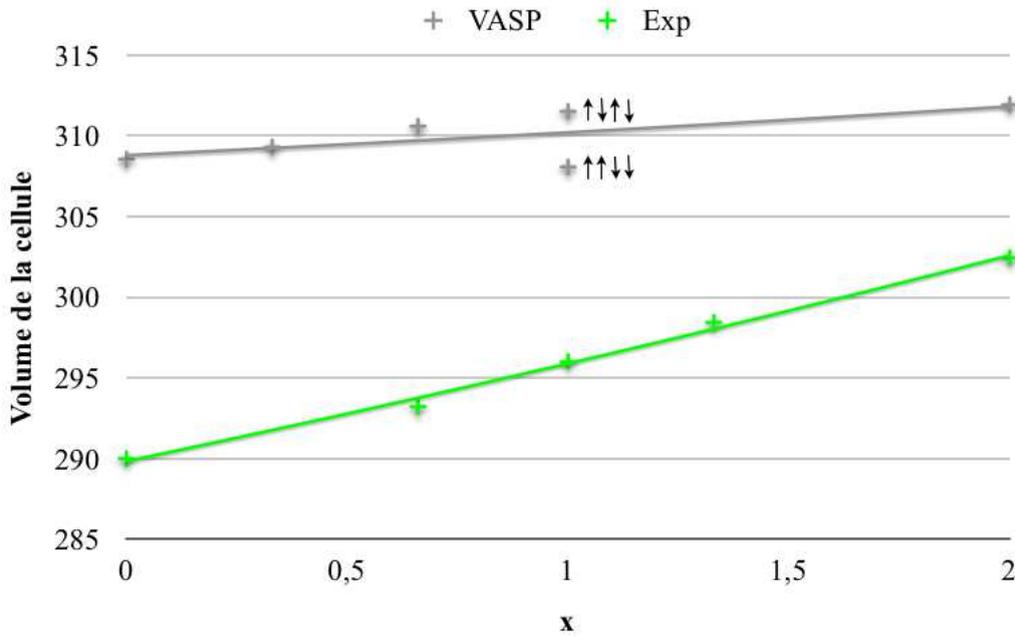


FIGURE II.18 : Configurations considérées pour l'étude du mélange  $\text{Fe}_x\text{Cr}_{2-x}\text{O}_3$  pour  $x = 1$

avons également vérifié que le volume de la cellule augmente avec le taux de Fe (Fig. II.19). Cette étude préliminaire nous a permis de confirmer les résultats obtenus dans la littérature, à savoir que l'enthalpie de mélange  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$  est faiblement athermique, que les différentes positions



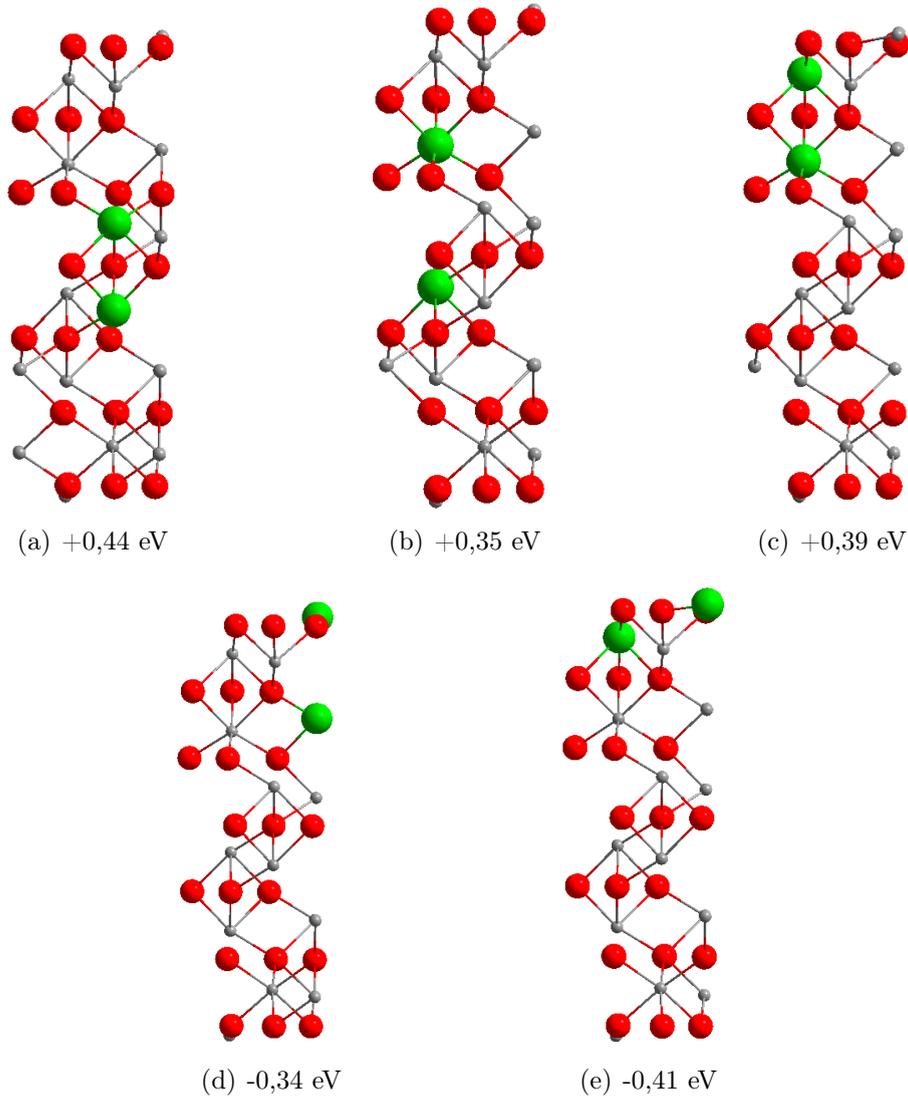
**FIGURE II.19** : Volume de la cellule  $\text{Fe}_x\text{Cr}_{2-x}\text{O}_3$  ( $\text{\AA}^3$ ) reporté en fonction du taux de Fe dans la maille (x). La courbe en grise correspond au calcul VASP et la verte aux données expérimentales [199]

des cations sont isoénergétiques et que le volume de maille augmente avec le taux de Fer.

## II.4.2 Localisation du fer dans un "slab" de $\text{Cr}_2\text{O}_3$

Dans cette partie, nous avons étudié la localisation du  $\text{Fe}^{3+}$  dans un "slab" de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  de plusieurs couches, pour déterminer si les cations  $\text{Fe}^{3+}$  ont une localisation préférentielle. Les films passifs formés sur les aciers inoxydables contenant autour de 25% d'oxyde de Fer, un faible taux de substitution a été choisi. A faible taux de substitution de  $\text{Cr}^{3+}$  par  $\text{Fe}^{3+}$ , nous avons imposé la structure et l'antiferromagnétisme de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ( $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$ ). Ceci implique qu'un nombre pair de  $\text{Fe}^{3+}$  substitue les cations  $\text{Cr}^{3+}$ . La plus faible teneur en  $\text{Fe}^{3+}$  est construite en insérant un couple de cations dans le slab, donnant ainsi une composition  $\text{Fe}_2\text{Cr}_{12}\text{O}_{21}$ . Avec cette cellule en (1 x 1), les modèles considérés sont donc des modèles de couches continues de cations  $\text{Fe}^{3+}$  dans  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Pour maintenir un magnétisme total nul identique à celui de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , seuls des couples de  $\text{Cr}^{3+}$  de spin opposés ont été substitués par un couple de  $\text{Fe}^{3+}$ . L'orientation du spin de chaque atome de  $\text{Fe}^{3+}$  substituant un  $\text{Cr}^{3+}$  a été définie dans la configuration de départ comme étant de même signe que ce  $\text{Cr}^{3+}$ , mais de moment magnétique 4 (au lieu de 3 pour le Cr). Trois zones ont été définies : la surface, la sous-surface (cation dans le plan de cations sous la surface), et l'intérieur du slab. Nous avons considéré une paire de cations  $\text{Fe}^{3+}$  à l'intérieur du slab (les cations étant proches ou éloignés), une paire en sous surface et un cation  $\text{Fe}^{3+}$  en surface (le deuxième cation étant

en sous-surface ou dans le slab, Fig. II.20). Les positions des atomes ont été optimisées avec une taille de cellule fixée. Les couches atomiques de la partie inférieure du slab ont été gelées dans les positions de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  dans le volume. Aucune relaxation significative du cation  $\text{Fe}^{3+}$  en substitution de  $\text{Cr}^{3+}$  n'a été observée, même lorsque le  $\text{Fe}^{3+}$  est localisé en extrême surface.



**FIGURE II.20 :** Configurations considérées pour différentes localisations du Fer dans  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  pour  $x = 0,33$  et énergies de mélange

Les énergies de formation de mélange sont définies comme :

$$E_{mel}(\text{Fe}_x\text{Cr}_{2-x}\text{O}_3) = E_{slab}(\text{Fe}_x\text{Cr}_{2-x}\text{O}_3) - \frac{(2-x)}{2}E_{slab}(\text{Cr}_2\text{O}_3) - \frac{x}{2}E_{slab}(\text{Fe}_2\text{O}_3) \quad (\text{II.4})$$

Lorsque le  $\text{Fe}^{3+}$  est localisé en surface, il est aussi possible de considérer la variation de l'énergie

de surface par rapport à la surface de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , calculée comme :

$$\Gamma = \Gamma_{surf}(\text{Cr}_2\text{O}_3) + \frac{\Delta E_{mel}}{A} \quad (\text{II.5})$$

où  $A$  est l'aire de la cellule en  $\text{m}^2$ , et  $\Delta E_{mel}$  est exprimé en Joule. Dans le tableau II.10 les valeurs des énergies de surface de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  avec substitution en surface, de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  pur et de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sont aussi reportées.

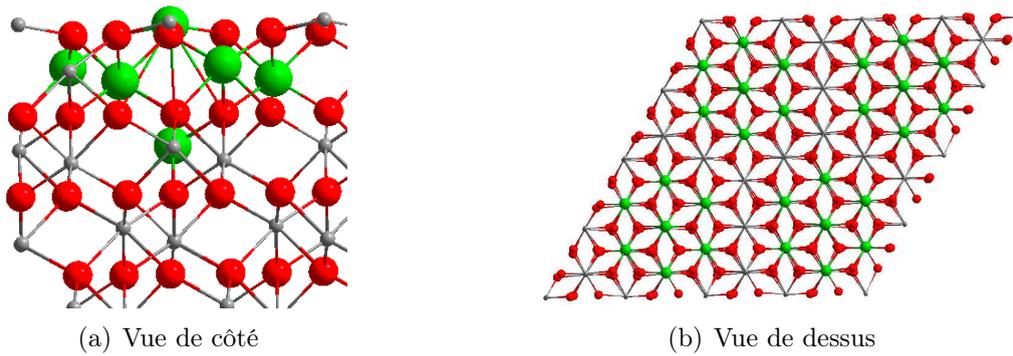
Modèle et Figure	$E_{mel}$ (eV)	$\Delta\Delta E$ (eV)	$\Gamma$ ( $\text{J}/\text{m}^2$ )
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	0	0	1,61
Plan Fe-(Cr)-O-Fe en volume (Fig. II.20(a))	0,44	0,85	
$\text{Fe}^{3+}$ répartis dans le volume (Fig. II.20(b))	0,35	0,76	
Plan Fe-(Cr)-O-Fe en sous surface (Fig. II.20(c))	0,39	0,70	
Fe en surface et Fe dans le volume (Fig. II.20(d))	-0,34	0,07	1,36
Fe-O-Fe en extrême surface (Fig. II.20(e))	-0,41	0	1,30
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0	0	0,94

**TABLE II.10** : Substitutions de  $\text{Cr}^{3+}$  par  $\text{Fe}^{3+}$  considérées dans le slab, énergies de mélanges, énergies référencées à l'état le plus stable, et énergie de surface.

Les valeurs des énergies de mélange peuvent être positives ou négatives. Il apparaît qu'elles sont positives lorsque le Fe est en substitution de Cr à l'intérieur du slab, alors qu'elles sont négatives pour une couche de Fe en surface, la réaction de substitution la plus exothermique étant atteinte lorsque nous avons une couche de Fe en surface et une couche sous-jacente en sous surface, correspondant à une couche de surface de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  de type (Fe-O-Fe). En d'autres termes, il apparaît une tendance à la démixtion, le Fe étant préférentiellement localisé en surface pour des raisons stériques (la taille de l'atome de Fe est plus important que la taille de l'atome de Cr).

Le calcul des énergies de surface et la comparaison aux données obtenues pour le volume permettent d'expliquer ce résultat. Dans le volume,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  a une énergie de cohésion plus forte (plus négative) que  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $E_{coh}(\text{Cr}_2\text{O}_3) < E_{coh}(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ , tableau II.9). Pour cette raison, à structure identique, l'énergie de surface de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  est inférieure à celle de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (il est moins coûteux de briser les liaisons Fe-O que Cr-O, tableau II.10). Le mélange dans le volume étant athermique, voir légèrement endothermique, la localisation des  $\text{Fe}^{3+}$  à l'intérieur du slab n'est pas favorable. Inversement, la localisation des cations  $\text{Fe}^{3+}$  en surface de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  a pour effet une décroissance de l'énergie de surface par rapport à celle de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , l'énergie de surface du slab Fe-O-Fe- $\text{Cr}_2\text{O}_3$  étant intermédiaire entre les énergies de surface de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Des calculs complémentaires sur des cellules plus épaisses ou des cellules plus grandes (2 x 2) ont été menés pour examiner les tendances obtenues à d'autres taux de  $\text{Fe}^{3+}$ , et avec une répartition plus variée. La tendance à la ségrégation d'une couche de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en surface a été confirmée. Nous avons aussi envisagé la clusterisation d'îlots de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en surface de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Pour cela, une cellule en (2 x 2) a été utilisée et un îlot de  $\text{Fe}_8\text{O}_{12}$  a été inséré en surface de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (Fig. II.21). Ce mélange est endothermique de 0.19 eV/cellule. Un calcul complémentaire considérant un îlot de  $\text{Fe}_4\text{O}_6$  en surface de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  a donné la même tendance.



**FIGURE II.21** : Formation d'îlots de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en surface de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$

C'est par la suite le modèle  $\text{Fe-O-Fe-Cr}_2\text{O}_3$  (1 x 1) (Fig. II.20(e)) qui sera retenu pour les études d'adsorption.

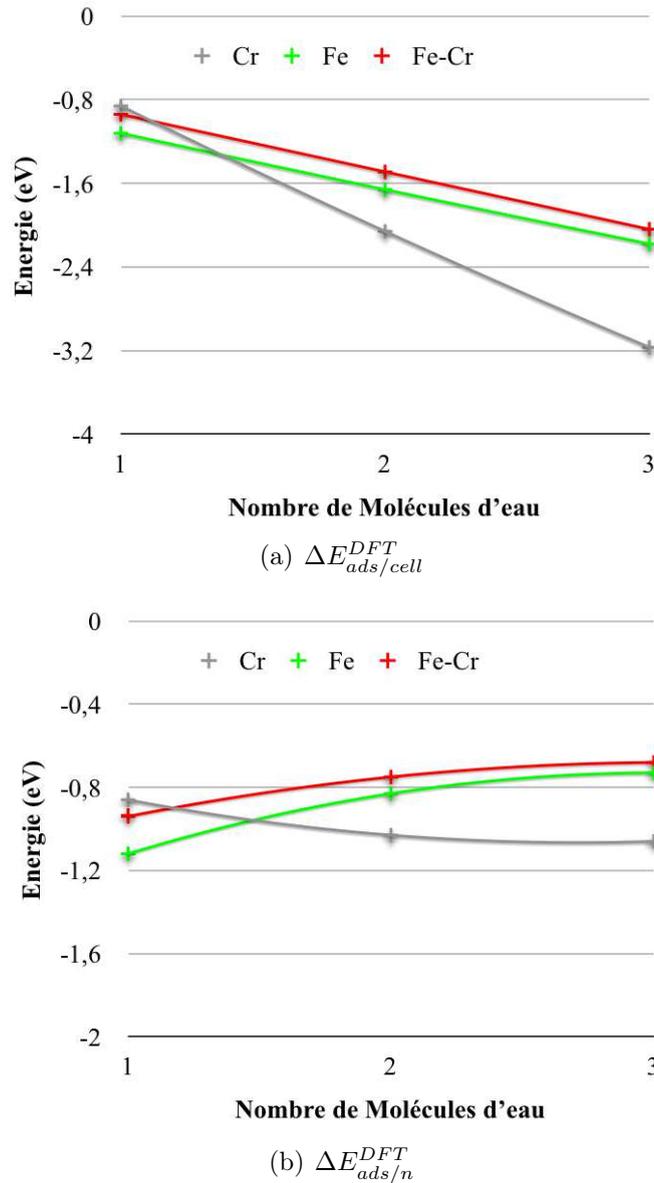
### II.4.3 Adsorption de l'eau sur les films de $\text{Fe-O-Fe-Cr}_2\text{O}_3$

Nous avons reporté dans le tableau II.11 et la figure II.22, l'énergie d'adsorption de l'eau sur l'oxyde de fer, sur l'oxyde de chrome ainsi que sur le film  $\text{Fe-O-Fe-Cr}_2\text{O}_3$  avec le fer en extrême surface à différents taux de recouvrement.

n	Terminaisons de la surface	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Fe-O-Fe-Cr}_2\text{O}_3$
1	(OH)-X- $\text{X}_2\text{O}_3$	-0,86 <sup>1</sup>	-1,12 <sup>1</sup>	-0,94 <sup>1</sup>
		-0,86 <sup>2</sup>	-1,12 <sup>2</sup>	-0,94 <sup>2</sup>
2	(OH) <sub>2</sub> -X- $\text{X}_2\text{O}_3$	-2,06 <sup>1</sup>	-1,66 <sup>1</sup>	-1,49 <sup>1</sup>
		-1,03 <sup>2</sup>	-0,83 <sup>2</sup>	-0,75 <sup>2</sup>
3	(OH) <sub>3</sub> -X- $\text{X}_2\text{O}_3$	-3,17 <sup>1</sup>	-2,18 <sup>1</sup>	-2,04 <sup>1</sup>
		-1,06 <sup>2</sup>	-0,73 <sup>2</sup>	-0,68 <sup>2</sup>

**TABLE II.11** : Adsorption de l'eau sur les surfaces de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{Fe-O-Fe-Cr}_2\text{O}_3$  à différents taux de recouvrement (les énergies d'adsorption sont données en eV). n représente le nombre de molécules d'eau par atome X (X = Cr ou Fe) de surface. L'exposant 1 correspond à  $\Delta E_{ads/cell}^{DFT}$  et 2 à  $\Delta E_{ads/n}^{DFT}$

Nous observons que le film Fe-O-Fe-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se comporte de manière générale comme l'oxyde de fer, ce dernier étant légèrement plus réactif. En effet, l'atome de fer est contraint dans la maille de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> car il est de taille plus importante que l'atome de chrome. Lorsque le taux de recouvrement augmente, l'énergie d'adsorption par cellule augmente (en valeur absolue) et l'énergie d'adsorption par molécule diminue (en valeur absolue).



**FIGURE II.22** : Adsorption de l'eau sur les surfaces de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Fe-O-Fe-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à différents taux de recouvrement

Pour conclure, la position du fer à l'extrême surface d'un volume de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> provoque une réactivité du film Fe-O-Fe-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> semblable à la réactivité de l'oxyde de fer mais légèrement moins exothermique due à l'environnement contraignant exercé par le volume de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## II.4.4 Bilan de la réactivité des surfaces de $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$ et Fe-O-Fe- $\text{Cr}_2\text{O}_3$ : une approche thermodynamique

Nous avons établi dans les paragraphes précédents que :

- la réactivité de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  vis-à-vis de l'eau diffère de celle de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$
- une surface de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  est stabilisée par la présence de Fe en extrême surface
- la réactivité de Fe-O-Fe- $\text{Cr}_2\text{O}_3$  est semblable à la réactivité de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  mais les réactions d'adsorption de l'eau sont légèrement moins exothermiques

Dans les travaux précédents réalisés au sein du laboratoire, il avait été démontré que la surface de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  totalement hydroxylée est stable dans une large gamme de potentiel chimique en eau, les taux d'hydroxylation de sous-saturation n'étant favorisés que dans un très faible domaine de potentiels [116]. La démarche utilisée pour la surface de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  a été adoptée ici pour les surfaces de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et Fe-O-Fe- $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

### II.4.4.1 Approche thermodynamique

L'approche thermodynamique permet d'étudier les modes d'adsorption de l'eau sur les différentes surfaces pour des taux d'hydratation dépendant de la pression extérieure de vapeur d'eau. L'énergie de surface pour un oxyde de type  $\text{X}_2\text{O}_3$  (avec  $\text{X} = \text{Cr}$  ou  $\text{Fe}$ ) dans le vide (une seule surface est relaxée) est définie par la relation suivante :

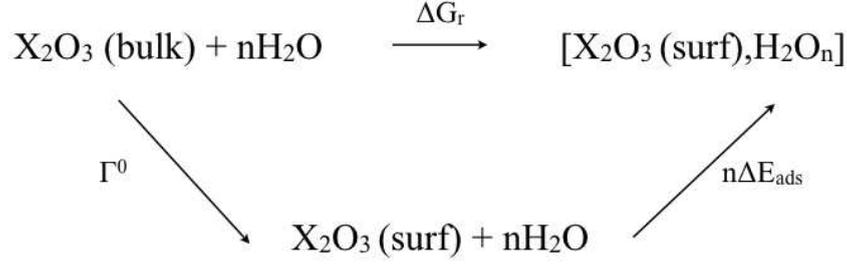
$$\Gamma_{anhy}^0(\text{relax}) \approx \frac{G_{surf}^{relax}(0) - G_{bulk}(0)}{A} - \Gamma_{anhy}^0(\text{nonrelax}) \quad (\text{II.6})$$

avec

$$\Gamma_{anhy}^0(\text{nonrelax}) \approx \frac{G_{surf}^{nonrelax}(0) - G_{bulk}(0)}{2A} \quad (\text{II.7})$$

Cette expression peut être généralisée pour une surface hydratée grâce au cycle thermodynamique suivant :

$\Delta E_{ads}$  représente l'énergie d'adsorption moyenne de  $n$  molécules d'eau sur la surface et  $\Delta G_r$



l'enthalpie libre du système des surfaces hydratées définie par :

$$\Delta G_r = G_{surf}(X_2O_3, nH_2O)(T, P) - G_{bulk}(X_2O_3)(T, P) - n\mu_{H_2O}(T, P) \quad (\text{II.8})$$

Dans ce qui suit, nous négligeons les variations de l'énergie libre des phases condensées avec la pression et la température ce qui implique que :

$$\Delta G_r = G_{surf}(X_2O_3, nH_2O)(0) - G_{bulk}(X_2O_3)(0) - n\mu_{H_2O}(T, P_{H_2O}) \quad (\text{II.9})$$

Afin de faire apparaître l'énergie d'adsorption  $\Delta E_{ads}$  calculée avec VASP ainsi que l'énergie de surface dans le vide  $\Gamma_{hy}^0$ , l'équation II.9 devient :

$$\Delta G_r = G_{surf}(X_2O_3, nH_2O)(0) - G_{surf}(0) + G_{surf}(0) - G_{bulk}(X_2O_3)(0) - n\mu_{H_2O}(T, P_{H_2O}) \quad (\text{II.10})$$

avec

$$A\Gamma_{hy}^0 = G_{surf}(X_2O_3, nH_2O)(0) - G_{surf}(0) - A\Gamma_{anhy}^0(\text{nonrelax}) \quad (\text{II.11})$$

et

$$\Delta E_{ads} = \frac{1}{n} [G_{surf}(X_2O_3, nH_2O)(0) - G_{surf}(0) - n\mu_{H_2O}(0, 0)] \quad (\text{II.12})$$

Ceci implique que

$$\Delta G_r = A\Gamma_{hy} = A\Gamma_{anhy}^0 + n\Delta E_{ads} - n\mu_{H_2O}(T, P_{H_2O}) + n\mu_{H_2O}(0, 0) \quad (\text{II.13})$$

$\Delta\mu_{H_2O}(T, P_{H_2O})$  est alors défini de la façon suivante :

$$\Delta\mu_{H_2O}(T, P_{H_2O}) = \mu_{H_2O}(T, P_{H_2O}) - \mu_{H_2O}(0, 0) \quad (\text{II.14})$$

soit

$$\Delta\mu_{H_2O}(T, P_{H_2O}) = \mu_{H_2O}^0(T, P^0) + RT \ln \frac{P_{H_2O}}{P^0} - \mu_{H_2O}(0, 0) \quad (\text{II.15})$$

ou encore

$$\Delta\mu_{H_2O}(T, P_{H_2O}) = H_{H_2O}^0(T, P^0) - TS_{H_2O}^0(T, P^0) + RT \ln \frac{P_{H_2O}}{P^0} - \mu_{H_2O}(0, 0) \quad (\text{II.16})$$

L'équation II.13 devient alors :

$$A\Gamma_{hy} = A\Gamma_{anhy}^0 + n\Delta E_{ads} - n\Delta\mu_{H_2O}(T, P_{H_2O}) \quad (\text{II.17})$$

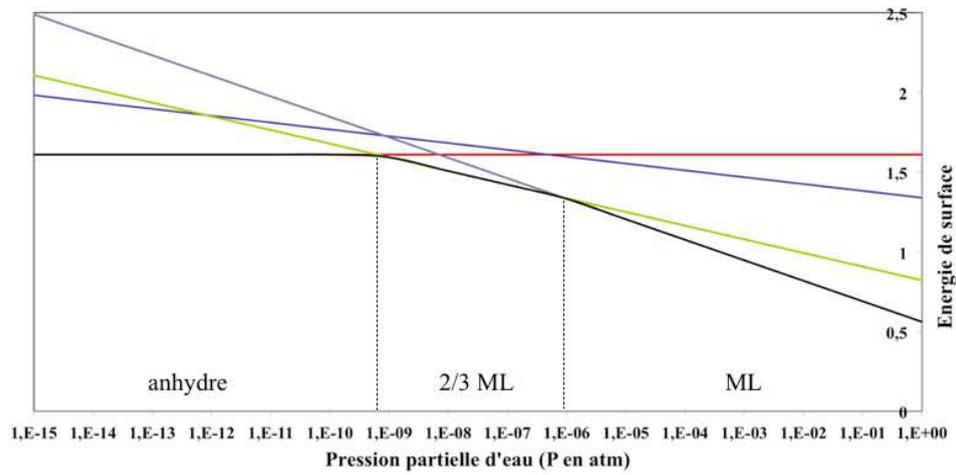
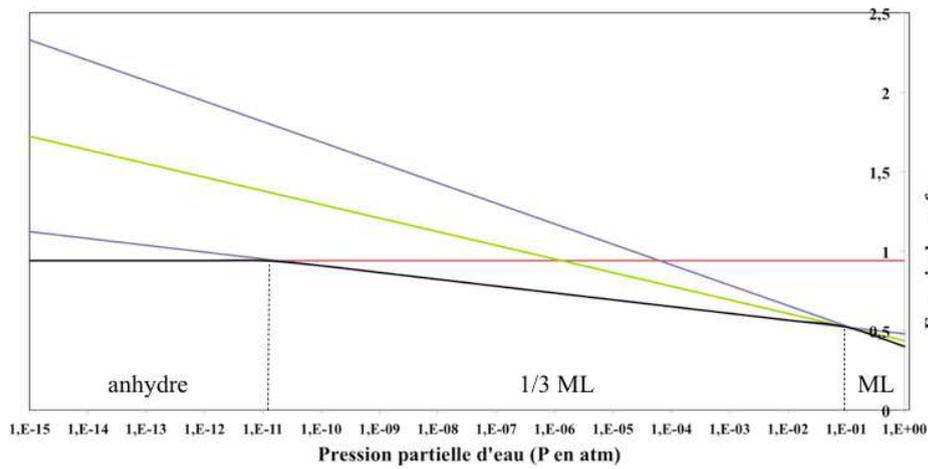
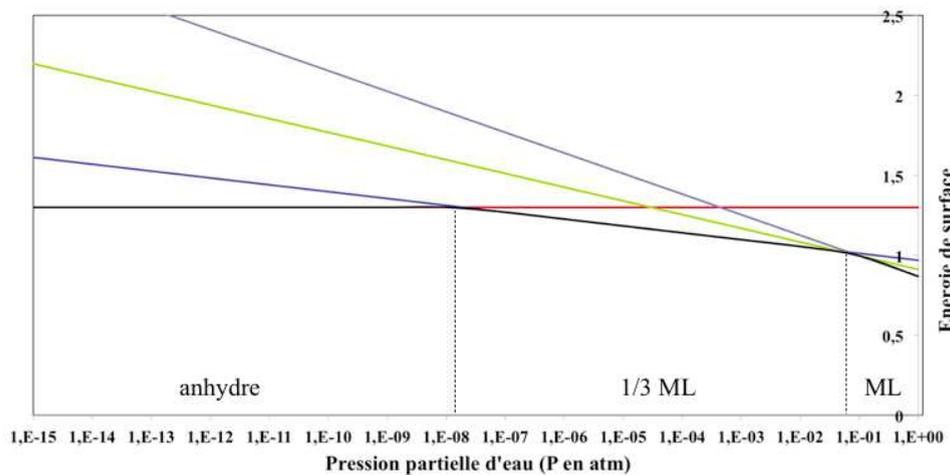
Avec  $\theta$ , le taux de recouvrement en eau de la surface, l'équation II.17 peut finalement s'écrire :

$$\Gamma_{hy} = \Gamma_{anhy}^0 + \theta\Delta E_{ads} - \theta\Delta\mu_{H_2O}(T, P_{H_2O}) \quad (\text{II.18})$$

Les deux premiers termes de l'équation II.18 se calculent à l'aide du logiciel VASP et le troisième terme à l'aide du logiciel Gaussian [208].

#### II.4.4.2 Résultats

La Figure II.23 reporte les énergies de surface de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{Fe-O-Fe-Cr}_2\text{O}_3$  avec différents taux de recouvrement possibles en eau en fonction de la pression partielle en eau à température ambiante. Pour une valeur de pression d'eau donnée, la terminaison la plus stable est celle dont l'énergie de surface est la plus basse. La courbe noire est l'enveloppe des autres courbes, représentant la courbe d'énergie minimale à chaque pression d'eau. Pour les trois surfaces, la surface anhydre est la terminaison la plus stable à faible potentiel chimique en eau, et la surface totalement hydroxylée ( $(\text{OH})_3\text{-Cr-Cr}_2\text{O}_3$ ,  $(\text{OH})_3\text{-Fe-Fe}_2\text{O}_3$  et  $(\text{OH})_3\text{-Fe-O-Fe-Cr}_2\text{O}_3$ , appelée dans la figure ML et correspondant à 14.7 molécule d'eau/nm<sup>2</sup>) est la terminaison la plus stable à fort potentiel chimique en eau. Les comportements sont cependant différents à pression intermédiaire.

(a)  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ (b)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ (c)  $\text{Fe-O-Fe-Cr}_2\text{O}_3$ 

**FIGURE II.23 :** Energies de surfaces ( $\Gamma$ , en  $\text{J/m}^2$ ) en fonction de la pression partielle d'eau ( $P$  en atm) à température ambiante ( $T = 300\text{K}$ ) et des taux de recouvrement d'eau pour  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{Fe-O-Fe-Cr}_2\text{O}_3$ . La courbe rouge correspond à la surface anhydre, la bleu à  $\theta = 4,7 \text{ mol/nm}^2$ , la verte à  $\theta = 9,4 \text{ mol/nm}^2$ , la violette à  $\theta = 14,1 \text{ mol/nm}^2$  et la noire à l'enveloppe d'énergie minimale

Pour  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , nous observons, comme cela a été montré par Sharkas *et al* [116], que les faibles taux de recouvrement d'eau ne sont pas favorisés. Dès que la pression atteint  $10^{-9}$  atm, la surface est recouverte de 2/3 de ML (deux molécules d'eau par Cr) et pour une pression de  $10^{-6}$ , l'hydroxylation est totale. Le comportement est différent pour  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , pour lequel un recouvrement de une molécule/Fe est stable sur une grande gamme de pression partielle d'eau, de  $10^{-11}$  à  $10^{-1}$  atm. Au dessus, nous avons la monocouche d'eau (3 molécules par Fe). Le comportement de la surface Fe-O-Fe- $\text{Cr}_2\text{O}_3$  est qualitativement proche de celle de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , dans le sens où un recouvrement d'une molécule d'eau par Fe est stabilisé dans une gamme étendue de pression, de  $10^{-8}$  à  $10^{-2}$  atm.

## Conclusion

La surface de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  hydroxylée, un modèle de films passifs sur les aciers inoxydables, a été présentée. Pour améliorer ce modèle, nous avons étudié l'oxyde de fer  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , puis inséré du Fe dans  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . La réactivité des surfaces obtenues vis à vis de l'eau pour la modélisation d'un film passif en conditions réelles a aussi été réalisée.

La réactivité de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  vis-à-vis de l'eau diffère de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . En effet, l'adsorption de l'eau sur l'oxyde de fer est plus exothermique que sur l'oxyde de chrome à faible taux de recouvrement. Cependant, lorsque le taux de recouvrement augmente jusqu'à saturation de la surface, l'adsorption devient plus exothermique sur l'oxyde de chrome. En effet, pour une molécule d'eau adsorbée, l'atome métallique de surface est dans une configuration tétraédrique et cette dernière est plus favorable pour l'oxyde de fer. A saturation de la surface (3 molécules d'eau par atome métallique de surface), l'atome de surface se trouve dans une configuration octaédrique et cette dernière est plus stable pour l'oxyde de chrome.

Le mélange  $\text{Fe}_x\text{Cr}_{2-x}\text{O}_3$  a été étudié dans le volume et en surface. Dans le volume, l'enthalpie de mélange  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$  est légèrement exothermique, les différentes positions des cations sont isoénergétiques et le volume de maille augmente avec le taux de Fer. Nous avons également montré qu'une surface de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  est stabilisée par la présence de Fe en extrême surface et que le film Fe-O-Fe- $\text{Cr}_2\text{O}_3$  se comporte de façon similaire à l'oxyde de fer  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  mais est légèrement moins exothermique.

L'approche atomistique thermodynamique suggère que des surfaces ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{Fe-O-Fe-Cr}_2\text{O}_3$ ) partiellement hydroxylées sont stabilisées dans des domaines de pression alors que pour  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , les domaines de stabilité des recouvrements partiels sont quasiment inexistantes. Pour des structures équivalentes et en l'absence de défauts, nous avons donc montré une différence de réactivité intrinsèque entre  $\text{Fe-O-Fe-Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Cette différence de réactivité peut avoir un effet sur les réactivités des surfaces dans la substitution d'un groupement  $-\text{OH}$  par un autre anion (biomolécule ou halogénure par exemple). Cette dernière piste, intéressante pour la compréhension de la résistance à la corrosion des aciers inoxydables, est cependant en dehors du contexte de cette thèse. La réactivité des surfaces  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{Fe-O-Fe-Cr}_2\text{O}_3$  vis à vis des acides aminés est traitée dans le chapitre III.



ETUDE DE L'ADSORPTION DES ACIDES  
AMINÉS SUR LES SURFACES DE  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  
 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ET  $\text{Fe-O-Fe-Cr}_2\text{O}_3$  ANHYDRES

---

## Introduction

L'étude de l'adsorption des acides aminés sur les surfaces d'oxydes métalliques est d'une importance considérable pour la compréhension de la nature des interactions entre des matériaux inorganiques et des molécules biologiques. Ces types d'interactions ont des implications dans des questions fondamentales telles que la création de la vie ou des processus plus appliqués tels que la biocompatibilité des implants médicaux. Il existe quelques travaux expérimentaux d'adsorption d'acides aminés à partir de la phase gaz sur des surfaces définies d'oxydes métalliques, notamment la glycine sur  $Al_2O_3$  [209], la proline sur  $TiO_2$  (110) [210, 211] et sur  $TiO_2$  (001) [212], la glycine sur  $TiO_2$  (110) [213–216] et sur  $TiO_2$  (011) [217], la L-cystéine sur  $TiO_2$  (110) [218] et l'alanine sur  $ZnO$  ( $10\bar{1}0$ ) [219].

Oxyde métallique	Acide aminé	Techniques utilisées	Références
$Al_2O_3/NiAl$ (110)	Glycine	XPS, TPD EXAFS	Tzvetkov <i>et al</i> [209]
$TiO_2$ (110)	Proline	XPS	Idriss <i>et al</i> [210, 211]
$TiO_2$ (001)	Proline	XPS, TPD	Fleming et Idriss [212]
$TiO_2$ (110)	Glycine	UPS, STM	Qiu et Barteau [213]
$TiO_2$ (110)	Glycine	UPS	Soria <i>et al</i> [214, 215]
$TiO_2$ (110)	Glycine	SXPS	Lerotholi <i>et al</i> [216]
$TiO_2$ (011)	Glycine	XPS, TPD	Idriss <i>et al</i> [217]
$TiO_2$ (110)	L-Cystéine	XPS	Ataman <i>et al</i> [218]
$ZnO$ ( $10\bar{1}0$ )	Alanine	XPS	Wöll <i>et al</i> [219]

**TABLE III.1** : Liste des principales études concernant l'adsorption d'acides aminés en phase gaz sur des surfaces d'oxydes métalliques non hydroxylées

L'interaction de la glycine sur un film d' $Al_2O_3$  en croissance sur  $NiAl$  (110) a été étudiée par TPD, XPS et EXAFS. Tzvetkov *et al* ont montré que pour la monocouche de glycine à 110K il y a coexistence entre les formes anioniques et zwitterioniques de la glycine [209]. Contrairement à la monocouche à 110 K, la monocouche formée à 300 K se compose principalement de molécules de glycine dans leur état anionique. Cette espèce est adsorbée avec les atomes d'oxygène du groupe carboxylique pointant vers le substrat. Idriss *al* ont étudié l'adsorption de la glycine sur  $TiO_2$  (011) par XPS et TPD montrant ainsi que les formes zwitterioniques et anioniques de la glycine sont présentes à 300K. Cependant, la forme zwitterionique est moins stable que la structure dissociée [217]. Ces conclusions sont en accord avec d'autres résultats expérimentaux relatifs à l'étude de l'adsorption par XPS de proline sur  $TiO_2$  (110) [210, 211] et à l'étude par STM de glycine sur  $TiO_2$  (110) [213]. La microscopie à effet tunnel a été utilisée pour obtenir des images de la glycine adsorbée sur la surface  $TiO_2$  (110). La glycine forme une couche de structure (2x1) sur une surface

(1x1) de  $\text{TiO}_2$  (110) suggérant une adsorption par un mode *bridge* entre deux atomes de titane selon la direction [001] [213]. Lerotholi *et al* ont étudié l'adsorption de la glycine sur  $\text{TiO}_2$  (110) et ont mis en évidence la présence de glycine sous la forme zwitterionique lors de la formation de multicouches alors qu'à faible taux de recouvrement uniquement la forme dissociée est observée. La glycine interagit avec les deux atomes d'oxygène du groupement -COOH sur un atome de titane de surface de coordination 5 [216]. La L-cystéine a également été étudiée sur la surface de  $\text{TiO}_2$  (110) car elle possède trois groupements fonctionnels. Les auteurs ont montré que, comme dans le cas de l'adsorption de la glycine sur  $\text{TiO}_2$  (110), les groupements -COOH sont déprotonés et interagissent avec un atome de Ti de coordination 5. A un faible taux de recouvrement, le groupement -NH<sub>2</sub> est dans sa forme neutre alors que pour des taux de recouvrement plus important la forme neutre ainsi que la forme protonée coexistent. Cette dernière devient prédominante pour des multicouches de L-cystéine. La majorité des groupements -SH reste dans leur forme neutre mais peuvent se dissocier sur des défauts de surface (atomes d'oxygène vacants) [218]. Enfin l'adsorption de l'alanine sur  $\text{ZnO}$  (10 $\bar{1}$ 0) a également été étudiée par XPS. Les auteurs montrent que pour une température de 300K, l'alanine est dans sa forme dissociée comme il a été montré dans les études précédentes.

Malgré un certain nombre d'études expérimentales, les interactions entre les acides aminés et les surfaces ne sont pas encore complètement connues à l'échelle moléculaire [1]. Sur cette question, des études théoriques peuvent apporter des idées sur le mécanisme d'adsorption, à savoir le mode d'adsorption, la géométrie d'adsorption ainsi que le taux de recouvrement de la surface en fonction du potentiel chimique de l'adsorbat. Le tableau III.2 rassemble les données sur les études *ab initio* d'adsorption d'acides aminés sur surfaces d'oxydes anhydres. En ce qui concerne l'étude réalisée par Arrouvel *et al* sur l'adsorption de la glycine sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , la forme anionique de la glycine interagissant perpendiculairement à la surface est la forme la plus stable [220]. Borck *et al* ont montré que la méthylamine interagissait fortement avec les deux surfaces  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  par le doublet non liant de l'atome d'azote induisant ainsi une forte relaxation de la surface [111]. Ces mêmes auteurs ont également montré que l'adsorption de méthanol et méthoxy sur  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  se faisait en site *hollow* contrairement à la surface de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pour laquelle l'adsorption se fait au dessus (*on top*) du cation métallique de surface [110]. De Leeuw *et al* ont étudié l'adsorption de la glycine, la proline et l'hydroxyproline sur deux surfaces de l'hydroxyapatite la face (0001) et la face (01 $\bar{1}$ 0). Les acides aminés interagissent fortement avec l'hydroxyapatite (01 $\bar{1}$ 0) et sont capables d'établir

Oxyde métallique	Molécules	Références
$Al_2O_3$ (0001)	Glycine	Arrouvel <i>et al</i> [220]
$Al_2O_3$ (0001)	Méthylamine	Borck <i>et al</i> [111]
$Cr_2O_3$ (0001)	Méthylamine	Borck <i>et al</i> [111]
$Cr_2O_3$ (0001)	Méthanol, Méthoxy	Borck <i>et al</i> [110]
Hydroxyapatite	Glycine, Proline, Hydroxyproline	de Leeuw <i>et al</i> [221]
$TiO_2$ (110)	Glycine, Proline	Tonner [222]
$TiO_2$ (110)	Glycine	Ojamäe <i>et al</i> [223]
$TiO_2$ (110)	Acide aspartique	Guo <i>et al</i> [224]
$TiO_2$ (101)	Glycine	Szieberth <i>et al</i> [225]
ZnO (0001)	Glycine	Irrera <i>et al</i> [226]
ZnO ( $10\bar{1}0$ )	Alanine	Wöll <i>et al</i> [219]
ZnO ( $10\bar{1}0$ )	Glycine	Dominguez <i>et al</i> [227]

**TABLE III.2 :** Liste des principales études théoriques concernant l'adsorption d'acides aminés en phase gaz sur des surfaces d'oxydes métalliques anhydres et de molécules organiques sur l'oxyde de chrome

de multiples interactions en interagissant avec deux atomes de calcium de la surface. L'hydroxyproline interagit plus fortement sur les deux surfaces mais les trois acides aminés devraient être de bons sites pour la nucléation et la croissance de la surface ( $01\bar{1}0$ ) de l'hydroxyapatite [221]. Une étude DFT a également été réalisée sur l'adsorption de glycine sur  $TiO_2$  (110) par Ojamäe *et al*. Ils ont trouvé que les configurations les plus stables étaient obtenues lorsque la glycine interagissait avec la surface par son groupement -COOH dans un mode *bridge* et par des liaisons hydrogène entre son groupement amine et les atomes d'oxygène de la surface [223]. L'étude DFT de l'interaction de l'acide aspartique avec cette même surface a été réalisée par Guo *et al*. L'acide aspartique interagit fortement avec deux atomes de Ti de la surface par les groupements -COOH et -NH<sub>2</sub> [224]. Ces résultats sont en accords avec ceux obtenus par Irrera *et al* sur l'adsorption de la glycine sur ZnO (0001). En effet, les auteurs montrent qu'à un faible taux de recouvrement la glycine s'adsorbe parallèlement à la surface dans sa forme anionique. Le groupement -COOH interagit avec deux Zn de surface et une liaison supplémentaire est formée entre le groupement amine et un Zn de surface [226]. L'adsorption de l'alanine a également été effectuée sur ZnO ( $10\bar{1}0$ ). Wöll *et al* ont montré à la fois par XPS et des calculs de type DFT que l'alanine s'adsorbe dans sa forme dissociée et dans un mode *bidentate* [219]. Pour finir, Dominguez *et al* ont étudié l'interaction de la glycine avec la surface de ZnO ( $10\bar{1}0$ ). Les auteurs ont montré que quel que soit le taux de recouvrement et le mode d'adsorption, la glycine se trouve dans sa forme dissociée. A  $\theta = 1$  ML, la glycine s'adsorbe par l'une ou l'autre de ses fonctions avec des énergies similaires. Pour des faibles taux de recouvrement ( $\theta = 0,25$  ou  $0,5$  ML), la glycine interagit avec ses deux

groupements [227].

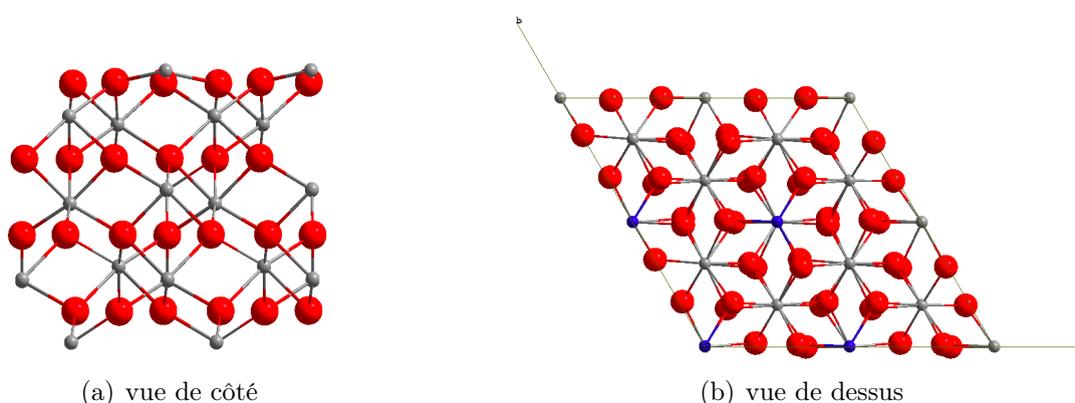
Les films passifs en surface des aciers inoxydables sont composés à la fois d'oxyde de chrome et de fer. Dès lors, nous avons décidé d'étudier la réactivité de différentes surfaces anhydres et tout particulièrement celle des films  $Fe_xCr_{2-x}O_3$ . A notre connaissance, l'adsorption des acides aminés sur les surfaces d'aciers inoxydables n'a pas été réalisée sur le plan théorique et fera l'objet de ce chapitre. Ainsi, nous étudierons tout d'abord l'adsorption de la glycine (le plus petit des acides aminés) sur la surface de l'oxyde de chrome  $\alpha-Cr_2O_3$ . Le rôle du mode d'adsorption ainsi que du taux de recouvrement sera discuté. Afin de réaliser une étude complète des forces mises en jeu, la prise en compte des forces de dispersion sera également envisagée. Ensuite, nous regarderons de plus près le rôle de la chaîne latérale des acides aminés sur l'adsorption. Nous adsorberons des acides aminés par différents groupements, à savoir les groupements -OH et -SH en considérant respectivement la thréonine et la cystéine. Enfin, le cas de l'adsorption "tri-ancrée" sera abordé dans le cas de l'arginine. Pour finir, nous comparerons la différence de réactivité entre les surfaces de  $\alpha-Cr_2O_3$ ,  $\alpha-Fe_2O_3$  et les films  $Fe-O-Fe-Cr_2O_3$ .

### III.1 Détails calculatoires

Comme nous l'avons expliqué dans les chapitres précédents, cette étude théorique a été réalisée à l'aide de la fonctionnelle de la densité (DFT) et de l'approximation du gradient généralisé (GGA) de Perdew et Wang [80]. Pour résoudre l'équation de Kohn-Sham, nous avons utilisé le logiciel VASP [228, 229], bien adapté aux matériaux à propriétés magnétiques. Dans le cas des systèmes corrélés (les oxydes métalliques par exemple), il a été montré que les limites de la DFT pure peuvent être dépassées par une approche de DFT + U, méthode dans laquelle la corrélation électronique est prise en compte par l'ajout à l'hamiltonien d'un site de répulsion de type Coulomb appelé terme de Hubbard. Cette approche de GGA + U (avec ici  $U = 5$ ) a été utilisée par Rohrbach *et al* [112] pour décrire les effets de la corrélation dans l'oxyde. Une énergie de cutoff de 520 eV et une grille de point k de (2x2x1) ont été choisis en se rapportant au chapitre précédent sur l'étude des surfaces (2 x 2). Même si les études de type DFT sont utiles pour prédire les propriétés structurales et électroniques des systèmes caractérisés par de fortes liaisons chimiques, la DFT pure ne tient pas compte des forces de dispersion. Dans ce travail, nous avons donc choisi d'utiliser la méthode proposée par Grimme *et al* [73] afin de prendre en compte ces forces de dispersion.

### III.1.1 Modèles utilisés

Le modèle utilisé pour représenter la surface anhydre de l'oxyde de chrome a été présenté dans le chapitre II. Nous avons donc étudié l'adsorption des acides aminés (AA) sur la surface  $\alpha-Cr_2O_3$  (0001) terminée par un demi plan de chrome (Fig. III.1). Afin d'étudier différents taux de recouvrement, nous avons construit une cellule (2 x 2) de dimension (10,14 Å x 10,14 Å) présentant quatre atomes de chrome en surface (Fig. III.1(b)). Nous avons introduit  $n = 1$  à 4 acides aminés sur la surface et les taux de recouvrement correspondants sont donc de 0,25 ( $n = 1$ ; 1,2 molécules/nm<sup>2</sup>), 0,5 ( $n = 2$ ; 2,4 molécules/nm<sup>2</sup>) et 1 ML ( $n = 4$ ; 4,9 molécules/nm<sup>2</sup>).



**FIGURE III.1** : Modèle utilisé pour représenter la surface de l'oxyde de chrome  $\alpha-Cr_2O_3$  (0001) (les atomes d'oxygène sont représentés en rouge, les atomes de chrome en gris et les atomes représentés en bleus sont les quatre atomes de chrome de surface)

### III.1.2 Nomenclature

Afin de décrire les différents modes d'adsorption des acides aminés sur la surface, nous avons adopté la nomenclature suivante (dans le cas de la glycine, l'orientation globale n'est pas mentionnée car cette molécule, au contraire des autres acides aminés, ne possède pas de chaîne latérale) :

*Orientation globale de l'acide aminé<sup>1</sup> / Mode d'adsorption<sup>2</sup> (Groupe fonctionnel de l'acide aminé en interaction avec la surface-Orientation du groupe fonctionnel de l'acide aminé en interaction avec la surface<sup>3</sup>) / Site d'adsorption<sup>4</sup>*

- 
1. orientation de la chaîne principale par rapport à la surface (parallèle ou perpendiculaire)
  2. unidentate (unid), bidentate (bid) ou bridge, Fig. III.3
  3. orientation du COOH par rapport à la surface (parallèle ou perpendiculaire)
  4. top (t) ou hollow (h), Fig. III.2

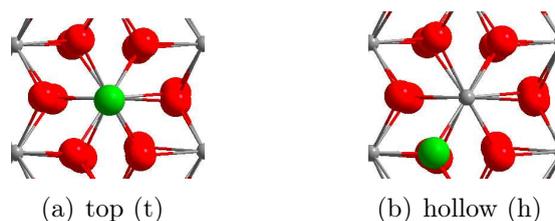


FIGURE III.2 : Sites d'adsorption possibles sur la surface d'oxyde de chrome  $\alpha-Cr_2O_3$  (0001)

Le mode d'adsorption *unidentate* (Fig. III.3(a)) correspond à une liaison formée avec un atome de chrome de la surface, le mode *bidentate* (Fig. III.3(b)) à deux liaisons avec un même atome de chrome et *bridge* (Fig. III.3(c)) à deux liaisons avec deux atomes de chrome de la surface.

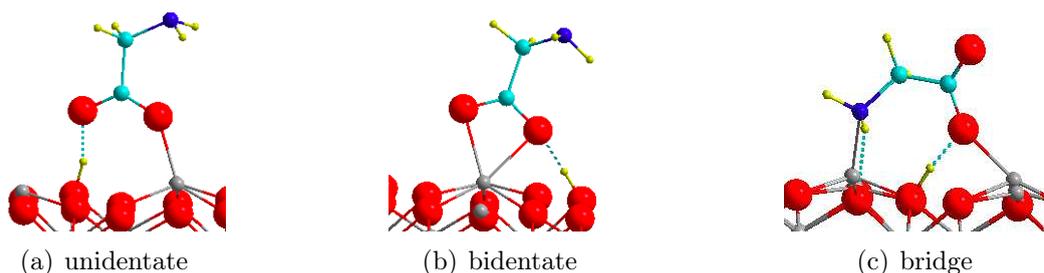


FIGURE III.3 : Modes d'adsorption possibles pour les acides aminés sur la surface d'oxyde de chrome  $\alpha-Cr_2O_3$  (0001). L'exemple pris ici est celui de la molécule de glycine mais ces modes restent valables dans le cas des autres acides aminés (les atomes d'oxygène sont représentés en rouge, l'atome d'azote en bleu foncé, les atomes de carbone en bleu clair et les atomes d'hydrogène en jaune)

Ainsi, *unid*( $\alpha-COOH$ -*para*)/*top* (Fig. III.4(a)) décrit l'adsorption de la glycine par le groupement  $-COOH$  dans un mode *unidentate*, le groupement  $-COOH$  étant parallèle à la surface et l'atome d'oxygène  $O$  en position *top* (au dessus) du chrome de surface. De la même manière, *bridge*( $\alpha-COOH$ -*para,NH\_2*)/*hollow* (Fig. III.4(b)) décrit l'adsorption de la glycine par les groupements  $-COOH$  (parallèle à la surface) et  $-NH_2$  dans un mode *bridge*, l'atome d'oxygène  $O$  ainsi que l'atome d'azote  $N$  étant en position *hollow*.

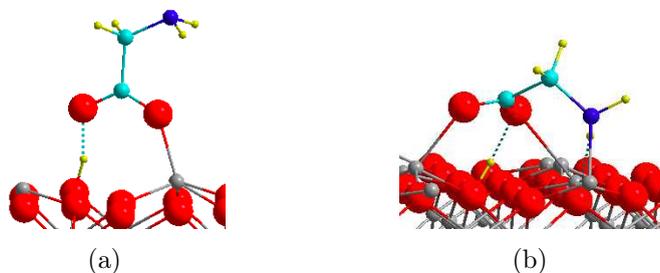
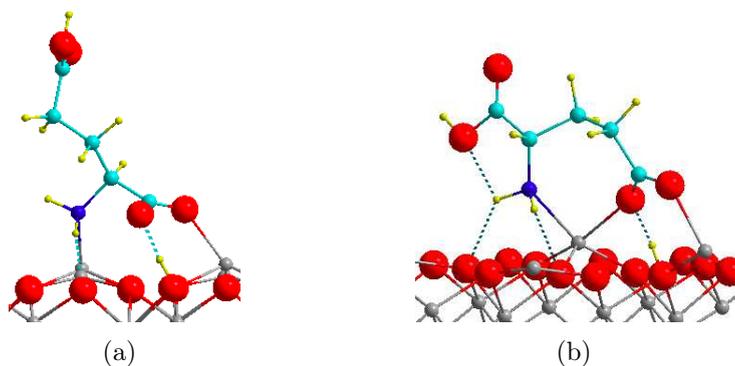


FIGURE III.4 : Nomenclature adoptée pour la description de l'adsorption de la glycine sur l'oxyde de chrome (a) *unid*( $\alpha-COOH$ -*para*)/*top* (b) *bridge*( $\alpha-COOH$ -*para,NH\_2*)/*hollow*

De la même manière que pour la molécule de glycine, *perp/bridge( $\alpha$ -COOH-para, $NH_2$ )/hollow* (Fig. III.5(a)) décrit l'adsorption de l'acide glutamique perpendiculaire à la surface par les groupements -COOH (parallèle à la surface) et -NH<sub>2</sub> dans un mode *bridge*, l'atome d'oxygène *O* ainsi que l'atome d'azote *N* étant en position *hollow*. Pour terminer sur un dernier exemple, la conformation *para/bid(COOH(R), $NH_2$ )bridge(COOH(R)))/hollow* (Fig. III.5(b)) décrit l'adsorption de l'acide glutamique (parallèle à la surface) par les groupements -COOH(R) et -NH<sub>2</sub> dans un mode *bidentate* et par le groupement -COOH(R) dans un mode *bridge* (le groupement -COOH(R) interagit avec deux atomes de chrome de surface), les deux atomes d'oxygène et l'atome d'azote étant en position *hollow*.



**FIGURE III.5** : Nomenclature adoptée pour la description de l'adsorption de l'acide glutamique sur l'oxyde de chrome (a) *perp/bridge( $\alpha$ -COOH-para, $NH_2$ )/hollow* (b) *para/bid(COOH(R), $NH_2$ )bridge(COOH(R)))/hollow*

### III.1.3 Calcul énergétique

#### III.1.3.1 Energie d'adsorption

Les énergies d'adsorption des acides aminés sur la surface d'oxyde de chrome ( $Cr_2O_3$ ) sont calculées en considérant la réaction suivante :



où  $n$  représente le nombre d'acides aminés en interaction avec la surface d'oxyde de chrome et  $NAA_{gaz}$  l'acide aminé neutre en phase gaz. L'énergie d'adsorption (ou de réaction lors de la déprotonation) est alors donnée par les formules III.2 et III.3.

$$\Delta E_{ads/cell}^{DFT} = E^{DFT}(nAA; Cr_2O_3) - nE^{DFT}(NAA_{gaz}) - E^{DFT}(Cr_2O_3) \quad (III.2)$$

et

$$\Delta E_{ads/n}^{DFT} = \frac{\Delta E_{ads/cell}^{DFT}}{n} \quad (III.3)$$

où  $E^{DFT}(AA_{gaz})$  et  $E^{DFT}(Cr_2O_3)$  sont les énergies électroniques totales (calculées à l'aide de la DFT) de l'acide aminé dans sa forme neutre et de la surface d'oxyde de chrome,  $n$  est le nombre d'acides aminés dans la cellule et  $E^{DFT}(nAA; Cr_2O_3)$  est l'énergie électronique totale des acides aminés en interaction avec la surface. La formule III.2 nous permet donc de calculer l'énergie d'adsorption par cellule (donc par aire de surface) alors que la formule III.3 nous permet de calculer l'énergie d'adsorption par molécule adsorbée. Une différence d'énergie négative indique un processus exothermique ( $\Delta H < 0$ ).

### III.1.3.2 Energie de dispersion

Pour traiter des forces de dispersion, nous avons choisi d'utiliser la méthode proposée par Grimme *et al* [73]. La contribution dispersive est alors déduite de l'énergie totale d'adsorption grâce à la formule III.4.

$$\Delta E_{ads/n}^D = [E^D(nAA; Cr_2O_3) - nE^D(NAA_{gaz}) - E^D(Cr_2O_3)]/n \quad (III.4)$$

Il est donc maintenant possible de calculer l'énergie d'adsorption corrigée par la dispersion avec la formule III.5.

$$\Delta E_{ads/n}^{DFT-D} = \Delta E_{ads/n}^{DFT} + \Delta E_{ads/n}^D \quad (III.5)$$

### III.1.3.3 Energie de liaison

L'énergie d'adsorption d'un acide aminé sur l'oxyde de chrome est la résultante de la formation de liaisons et de la déformation de la surface et de l'acide aminé. Il est donc intéressant de décomposer l'énergie d'adsorption en plusieurs contributions, à savoir le coût de la déformation de la surface et de l'acide aminé lors de l'adsorption et le gain apporté par la formation de liaisons ionocovalentes entre l'acide aminé et la surface. Cette dernière contribution, qui correspond à une énergie électronique de liaison molécule/surface, est appelée ici "énergie de liaison" et est donnée

par la formule III.6.

$$\Delta E_{liaison}^{DFT} = \Delta E_{ads/n}^{DFT} - \Delta E_{deformation}^{DFT}(AA_{gaz}) - \Delta E_{deformation}^{DFT}(Cr_2O_3) \quad (III.6)$$

Cette énergie de liaison exprime un processus exothermique et est donc négative. Les énergies de déformation étant toujours positives, l'énergie de liaison sera ainsi inférieure (supérieure en valeur absolue) à  $\Delta E_{ads/n}^{DFT}$ . Le choix du maintien de la valeur algébrique est motivé par l'utilisation de cette valeur dans les calculs d'énergie libre (chapitres V et VI).

## III.2 Etude de l'adsorption de la glycine sur la surface $\alpha$ - $Cr_2O_3$ (0001)

Nous avons tout d'abord étudié l'adsorption de la glycine sur l'oxyde de chrome en testant la nature du groupe fonctionnel ( $\alpha$ -COOH<sup>5</sup> et/ou  $NH_2$ ) en interaction avec la surface, le site d'adsorption (*top*, Fig. III.2(a) ou *hollow*, Fig. III.2(b)) et pour finir, le mode d'adsorption (*unidentate*, *bidentate* et *bridge*). Nous avons également considéré le transfert d'un proton du groupement -COOH vers la surface stabilisant ainsi la forme anionique de la glycine. Ces modes d'adsorption ont été étudiés à différents taux de recouvrement, de la molécule isolée jusqu'à saturation de la surface (une glycine par atome de chrome de surface). Les différents résultats sont répertoriés dans le tableau III.3 (les énergies pour  $\theta = 0,5$  et 1 ML ne seront pas discutées dans cette partie mais figurent dans le tableau afin de faciliter la lecture de l'évolution du taux de recouvrement).

### III.2.1 Adsorption de la glycine sur l'oxyde de chrome à faible taux de recouvrement ( $\theta = 0,25$ ML)

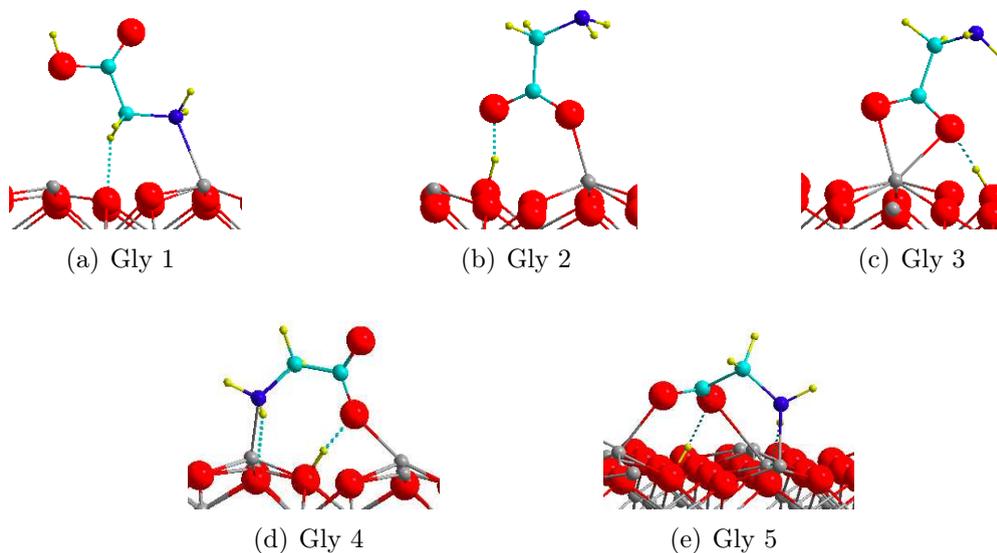
Considérant tout d'abord la glycine dans sa forme neutre (NGly), nous avons comparé l'adsorption par les groupements  $-NH_2$  et  $\alpha$ -COOH. L'interaction de la glycine dans sa forme neutre par le groupement  $-NH_2$  (Fig. III.6(a)) donne une énergie d'adsorption  $\Delta E_{ads/n}^{DFT}$  ( $= \Delta E_{ads/cell}^{DFT}$ )<sup>6</sup> = -0.86 eV. L'interaction par le groupement  $\alpha$ -COOH (Fig. III.6(b)) est plus exothermique avec

---

5. les acides  $\alpha$ -aminés se définissent par le fait que leur groupe amine est lié à l'atome de carbone adjacent au groupe acide carboxylique (le carbone  $\alpha$ ), ce qui leur confère la structure générique  $H_2N-CHR-COOH$ , où R représente la chaîne latérale, qui identifie l'acide  $\alpha$ -aminé

6. à  $\theta = 0,25$  ML, l'énergie d'adsorption par cellule est identique à l'énergie d'adsorption par molécule car il n'y a qu'une molécule de glycine présente à la surface

une énergie  $\Delta E_{ads/n}^{DFT} = -1.05$  eV. Nous remarquons que pendant l'optimisation de géométrie, le groupement  $\alpha$ -COOH se dissocie spontanément sur un oxygène de la surface (oxygène en position 4 comme dans la référence [116]) et forme ainsi une liaison hydrogène. Ce même résultat a été trouvé dans le cas de l'adsorption de molécules d'eau pour lesquelles l'état stable de dissociation est (1-4). Contrairement à l'eau, la dissociation est spontanée avec un gain de 0.1 eV. Ceci est dû au caractère acide du groupement  $\alpha$ -COOH en comparaison avec l'eau. Si nous comparons maintenant l'adsorption par le groupement  $\alpha$ -COOH en position *top* (Fig. III.6(b)) et en position *hollow* (Fig. III.6(c)) nous observons une stabilisation de seulement 0.05 eV pour la position *hollow*. L'atome de chrome de surface en interaction avec la glycine a une symétrie tétraédrique



**FIGURE III.6 :** Structures optimisées de la glycine sur  $Cr_2O_3$  à  $\theta = 0.25$  ML (a) *unid(NH<sub>2</sub>)/top* (b) *unid( $\alpha$ -COOH-para)/top* (c) *bid( $\alpha$ -COOH-para)/hollow* (d) *bridge( $\alpha$ -COOH-perp,NH<sub>2</sub>)/hollow* (e) *bridge( $\alpha$ -COOH-para,NH<sub>2</sub>)/hollow*

lors d'une adsorption en position *top* (Fig. III.6(b)) et bipyramide trigonale lors d'une adsorption en position *hollow* (Fig. III.6(c)). Dans cette dernière configuration, le mélange des orbitales  $3d$  de l'atome de chrome avec les orbitales  $2p$  de l'atome d'oxygène est favorisé pour des raisons géométriques et aussi parce que les orbitales  $e_g$  sont stabilisées comme nous le détaillerons ultérieurement. Une stabilisation plus importante est obtenue lorsque le nombre de liaisons avec la surface augmente. La configuration *bridge( $\alpha$ -COOH-para,NH<sub>2</sub>)/hollow* (Fig. III.6(e)) est la configuration la plus stable de la glycine avec une énergie d'adsorption de  $\Delta E_{ads/n}^{DFT} = -1.59$  eV. Les deux atomes d'oxygène du groupement  $\alpha$ -COOH sont en position *hollow* et forment ainsi deux liaisons Cr-O de 2.13 et 3.00 Å. Il est important de noter ici que la formation d'une liaison supplémentaire a une influence significative sur la valeur de l'énergie d'adsorption ( $\Delta E_{ads/n}^{DFT} = -1.59$  et  $\Delta E_{ads/n}^{DFT} = -1.37$

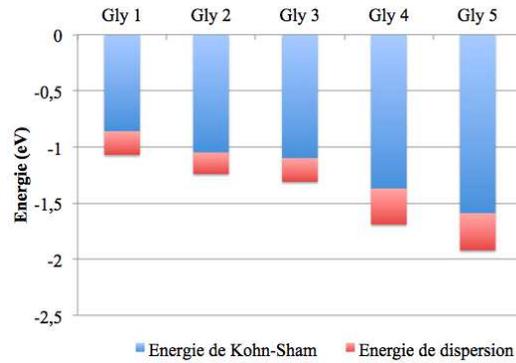
eV respectivement pour les configurations Fig. III.6(e) et Fig. III.6(d)). Pour conclure, à faible taux de recouvrement, la molécule de glycine interagit préférentiellement dans sa forme anionique avec deux/trois atomes de chrome présents à la surface et les atomes des groupes fonctionnels de la glycine se positionnent dans un site *hollow*. Dans la configuration la plus stable, trois atomes (N, O, O) de la glycine sont dans un site *hollow* et trois liaisons avec trois atomes de chrome de surface sont formées (Fig. III.6(e)).

Nomenclature	N	$\theta = 0,25$	$\theta = 0,5$	$\theta = 1$
<i>unid</i> ( $NH_2$ )/ <i>t</i> <b>Gly 1</b> (Fig. III.6(a))	1	-0,86 <sup>1</sup> -0,86 <sup>2</sup> (-0,21) -1,07 <sup>3</sup>	-1,42 <sup>1</sup> -0,71 <sup>2</sup> (-0,26) -0,97 <sup>3</sup>	-2,67 <sup>1</sup> -0,67 <sup>2</sup> (-0,37) -1,04 <sup>3</sup>
<i>unid</i> ( $\alpha$ -COOH- <i>para</i> )/ <i>t</i> <b>Gly 2</b> (Fig. III.6(b))	1	-1,05 <sup>1</sup> -1,05 <sup>2</sup> (-0,19) -1,24 <sup>3</sup>	-2,11 <sup>1</sup> -1,06 <sup>2</sup> (-0,25) -1,31 <sup>3</sup>	-4,61 <sup>1</sup> -1,15 <sup>2</sup> (-0,25) -1,40 <sup>3</sup>
<i>bid</i> ( $\alpha$ -COOH- <i>para</i> )/ <i>h</i> <b>Gly 3</b> (Fig. III.6(c))	2	-1,10 <sup>1</sup> -1,10 <sup>2</sup> (-0,21) -1,32 <sup>3</sup>	-2,03 <sup>1</sup> -1,01 <sup>2</sup> (-0,23) -1,24 <sup>3</sup>	-5,63 <sup>1</sup> -1,41 <sup>2</sup> (-0,23) -1,64 <sup>3</sup>
<i>bridge</i> ( $\alpha$ -COOH- <i>perp</i> , $NH_2$ )/ <i>h</i> <b>Gly 4</b> (Fig. III.6(d))	2	-1,37 <sup>1</sup> -1,37 <sup>2</sup> (-0,32) -1,69 <sup>3</sup>	-2,60 <sup>1a</sup> , -2,70 <sup>1b</sup> , -3,46 <sup>1c</sup> -1,30 <sup>2a</sup> , -1,35 <sup>2b</sup> , -1,73 <sup>2c</sup> (-0,27) -2,00 <sup>3c</sup>	-6,89 <sup>1</sup> -1,72 <sup>2</sup> (-0,47) -2,19 <sup>3</sup>
<i>bridge</i> ( $\alpha$ -COOH- <i>para</i> , $NH_2$ )/ <i>h</i> <b>Gly 5</b> (Fig. III.6(e))	2-3	-1,59 <sup>1</sup> -1,59 <sup>2</sup> (-0,33) -1,92 <sup>3</sup>	-3,37 <sup>1</sup> -1,69 <sup>2</sup> (-0,44) -2,13 <sup>3</sup>	-5,94 <sup>1</sup> -1,48 <sup>2</sup> (-0,54) -2,02 <sup>3</sup>

**TABLE III.3** : Données géométriques et énergétiques calculées pour différentes conformations de la glycine sur  $Cr_2O_3$  à  $\theta = 0,25, 0,5$  et  $1$  ML (les valeurs entre parenthèses correspondent à la correction due à la dispersion). N représente le nombre de liaisons avec la surface. Les énergies d'adsorption (en eV) sont calculées à l'aide des équations III.2, III.3, III.4 et III.5. L'exposant 1 correspond à  $\Delta E_{ads/cell}^{DFT}$ , 2 à  $\Delta E_{ads/n}^{DFT}$  et 3 à  $\Delta E_{ads/n}^{DFT-D}$ ; a correspond à l'alignement selon  $[1\ 0\ 0]$ , b à  $[0\ 1\ 0]$  et c à  $[1\ 1\ 0]$

### III.2.1.1 Contribution des forces de dispersion

La figure III.7 ainsi que le tableau III.3 reportent les contributions de Kohn-Sham ( $\Delta E_{ads/n}^{DFT}$ ) et de dispersion ( $\Delta E_{ads/n}^D$ ) sur le calcul de l'énergie d'adsorption corrigée par la dispersion ( $\Delta E_{ads/n}^{DFT-D}$ ). Pour la glycine neutre adsorbée par le groupement  $-NH_2$ , l'énergie de dispersion est de  $-0,21$  eV ce qui représente 20% de l'énergie totale ( $\Delta E_{ads/n}^{DFT-D} = -1,07$  eV). La même valeur ( $-0,19$  eV) a été calculée pour une autre conformation dans laquelle la liaison C-C de la glycine est également perpendiculaire à la surface (Fig. III.6(b)) et cette fois ci, l'énergie de dispersion représente 18% de l'énergie totale ( $\Delta E_{ads/n}^{DFT-D} = -1,24$  eV). L'énergie de dispersion augmente (en valeur absolue) à



**FIGURE III.7 :** Energie de Kohn-Sham et de dispersion pour les différentes conformations de la glycine sur  $Cr_2O_3$  à  $\theta = 0,25$  ML

-0,32/-0,33 eV quand la liaison C-C de la molécule de glycine est parallèle à la surface ce qui représente 19% et 17% respectivement pour les conformations illustrées Fig. III.6(d) et Fig. III.6(e) soit une énergie d'adsorption totale respective de  $\Delta E_{ads/n}^{DFT-D} = -1,69$  eV et  $\Delta E_{ads/n}^{DFT-D} = -1,92$  eV. Ces résultats nous montrent que l'énergie de dispersion augmente lorsque la liaison C-C de la molécule de glycine passe d'une position perpendiculaire à une position parallèle à la surface, du fait que les distances entre la glycine et la surface sont plus courtes. Cette tendance a été récemment observée pour l'étude du phénol sur la surface d' $Al_2O_3$  [230]. Dans le cas que nous venons de présenter, nous avons montré que l'inclusion de l'énergie de dispersion modifiait la valeur absolue de l'énergie d'adsorption (il y a une stabilisation lorsque la liaison C-C de la molécule de glycine est parallèle à la surface) mais pas la tendance obtenue avec la DFT pure.

### III.2.1.2 Déformation de la glycine et de la surface

L'énergie d'adsorption de la glycine sur l'oxyde de chrome est la résultante de la formation de liaisons et de la déformation de la surface et de la glycine. La déformation de la surface consiste essentiellement en une déformation selon l'axe  $z$ . En effet, l'atome de chrome de surface est relaxé dans le plan des oxygènes dans une symétrie triangulaire [116] et l'adsorption de la glycine induit une extraction de l'atome de chrome de ce plan. Pour illustrer ce propos, nous pouvons citer la conformation *bridge*( $\alpha$ -COOH-*para*,NH<sub>2</sub>)/*hollow* (Fig. III.6(e)). Les atomes de chrome de surface liés par les groupements  $\alpha$ -COOH et -NH<sub>2</sub> sont en coordinences quatre et ils sont extraits de +0,4 Å pour l'atome de chrome lié au groupement  $\alpha$ -COOH et +0,3 Å pour celui lié au groupement -NH<sub>2</sub>. Le squelette de la glycine est également déformé dans le plan  $\langle xy \rangle$  et l'angle  $\widehat{CCN}$  diminue de 8°. Lors de cette déformation, les atomes d'oxygène et d'azote se positionnent dans les sites *hollow* au dessus du plan des atomes de chrome. Les autres conformations donnent les mêmes

résultats. Il est donc intéressant de décomposer l'énergie d'adsorption en plusieurs contributions, à savoir le coût de la déformation de la surface et de la glycine lors de l'adsorption et le gain apporté par la formation de liaisons en calculant l'énergie de liaison donnée par la formule III.6. Les différents résultats obtenus pour la glycine sont répertoriés dans le tableau III.4.

Nomenclature	$\Delta E_{liaison}^{DFT}$	$\Delta E_{def}^{DFT}(GLY)$	$\Delta E_{def}^{DFT}(Cr_2O_3)$
<i>unid</i> ( $NH_2$ )/ <i>t</i> <b>Gly 1</b> (Fig. III.6(a))	-0,92	0,06	0,21
<i>unid</i> ( $\alpha$ - <i>COOH-para</i> )/ <i>t</i> <b>Gly 2</b> (Fig. III.6(b))	-2,02	0,37	0,59
<i>bid</i> ( $\alpha$ - <i>COOH-para</i> )/ <i>h</i> <b>Gly 3</b> (Fig. III.6(c))	-2,11	0,33	0,87
<i>bridge</i> ( $\alpha$ - <i>COOH-perp,NH_2</i> )/ <i>h</i> <b>Gly 4</b> (Fig. III.6(d))	-2,48	0,39	0,73
<i>bridge</i> ( $\alpha$ - <i>COOH-para,NH_2</i> )/ <i>h</i> <b>Gly 5</b> (Fig. III.6(e))	-2,94	0,59	0,76
<i>unid</i> ( $\alpha$ - <i>COOH-perp</i> )/ <i>t</i> <b>Gly 6</b> (Fig. III.9)	-1,27	0,19	0,61

**TABLE III.4** : Energies de liaison et de déformation de la molécule de glycine et de la surface pour différentes conformations à  $\theta = 0,25$  ML. Les énergies sont données en eV et l'énergie de liaison est calculée selon la formule III.6

A première vue nous remarquons que l'énergie de liaison augmente (en valeur absolue) lorsque le nombre de liaisons entre la surface et la glycine augmente, et l'énergie de déformation augmente également pour la surface et la molécule due aux contraintes associées à l'accommodation à la surface. De plus, il semble que l'énergie de liaison soit additive. L'énergie de liaison (Fig. III.8) pour la conformation *bridge*( $\alpha$ -*COOH-para,NH\_2*)/*hollow* ( $\Delta E_{liaison}^{DFT} = -2,94$  eV) est la somme de l'énergie de liaison de la conformation *unid*( $NH_2$ )/*top* ( $\Delta E_{liaison}^{DFT} = -0,92$  eV) et de la conformation *unid*( $\alpha$ -*COOH-para*)/*top* ( $\Delta E_{liaison}^{DFT} = -2,02$  eV). Nous pouvons ainsi définir l'énergie de liaison par la relation suivante :

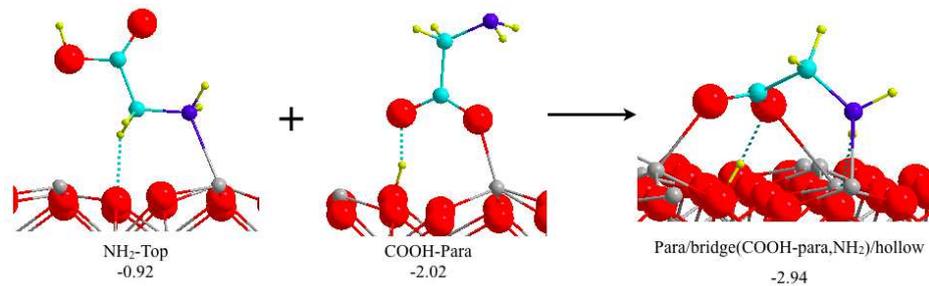
$$\Delta E_{liaison}^{DFT} = \sum_{i=1}^N \epsilon_i N_i \quad (III.7)$$

ou  $\epsilon_i$  correspond à un mode d'adsorption par un groupement donné (par exemple une adsorption par un groupement -COOH perpendiculaire à la surface se noterait  $\epsilon_{COOH-perp}$ ) et  $N_i$  le nombre de liaisons associées à ce mode d'adsorption. Ainsi pour la conformation *bridge*( $\alpha$ -*COOH-*

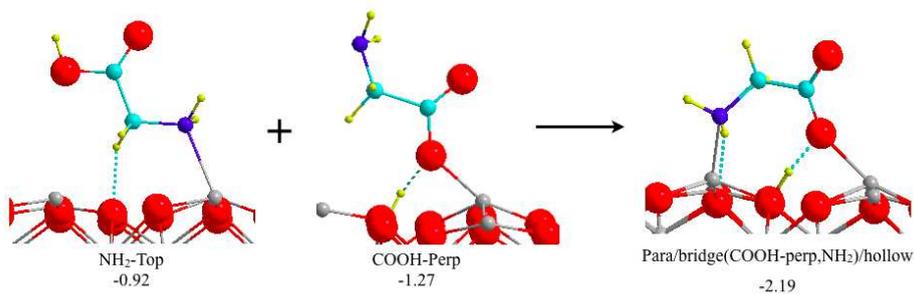
$para,NH_2)/hollow$  ( $\Delta E_{liaison}^{DFT} = -2,94$  eV, Fig. III.6(e)) :

$$\Delta E_{liaison}^{DFT} = (\epsilon_{COOH-para} \times 1) + (\epsilon_{NH_2} \times 1) = (-2,02) + (-0,92) = -2,94$$

Afin de pouvoir représenter la conformation  $bridge(\alpha-COOH-perp,NH_2)/hollow$ , nous avons adsorbé la glycine par le groupement  $\alpha-COOH$  perpendiculaire à la surface (Fig. III.9) et l'énergie de liaison pour cette dernière conformation est de -1,27 eV. Dans ce dernier exemple nous observons une différence de 0,3 eV par rapport au résultat obtenu par le calcul. Cette différence peut être expliquée par le fait que l'adsorption par le groupement  $-COOH$  perpendiculaire à la surface n'est pas tout à fait la même dans les deux cas. Afin d'expliquer cette tendance, nous avons effectué une analyse électronique (DOS) de ces trois dernières conformations.



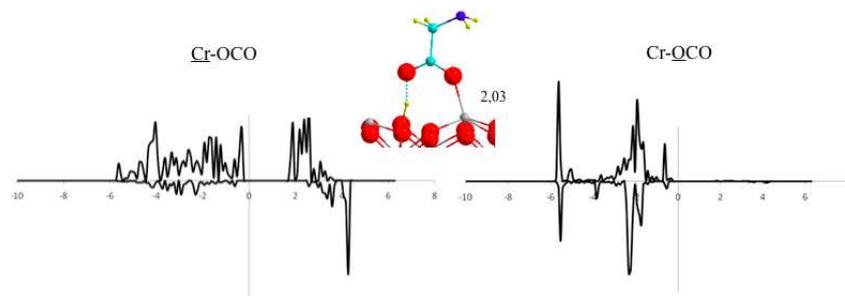
**FIGURE III.8** : Décomposition de l'énergie de liaison pour la conformation  $bridge(\alpha-COOH-para,NH_2)/hollow$  ( $\Delta E_{liaison}^{DFT} = -2,94$  eV)



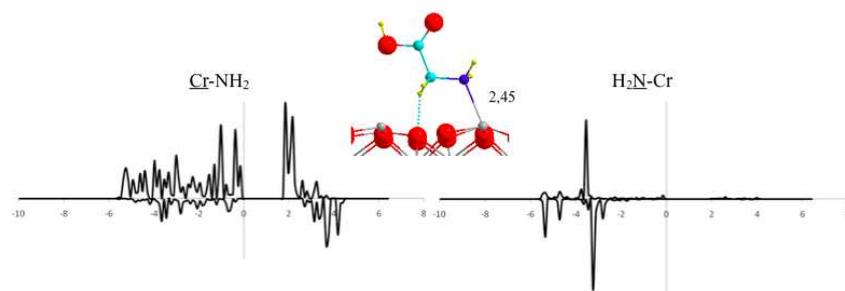
**FIGURE III.9** : Décomposition de l'énergie de liaison pour la conformation  $bridge(\alpha-COOH-perp,NH_2)/hollow$  ( $\Delta E_{liaison}^{DFT} = -2,48$  eV)

### III.2.1.3 Analyse de DOS

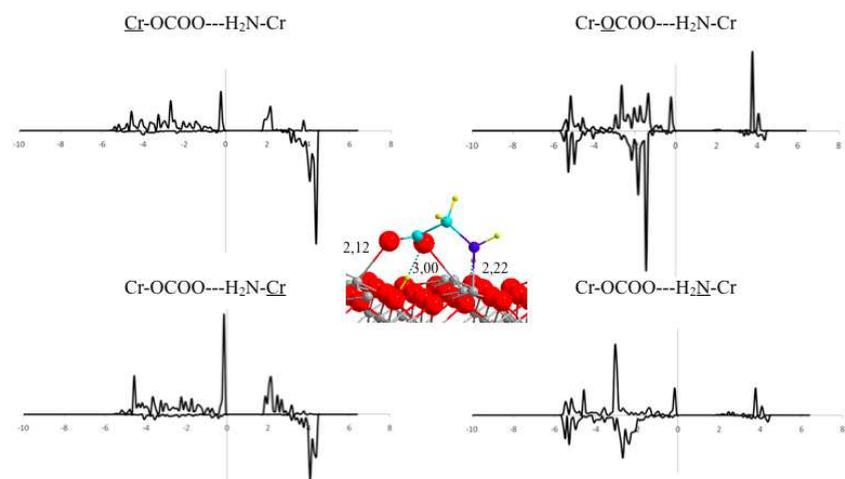
La figure (Fig. III.10) montre les densités d'états projetées des orbitales  $3d$  de l'atome de chrome en surface ainsi que des orbitales  $2p$  des atomes d'oxygène et d'azote impliqués dans les liaisons  $COO(-Cr)$  et  $N(-Cr)$  pour les conformations  $unid(NH_2)/top$  (Fig. III.6(a)),  $unid(\alpha-COOH-para)/top$  (Fig. III.6(b)) et  $bridge(\alpha-COOH-para,NH_2)/hollow$  (Fig. III.6(e)). Les DOS montrent



(a) unid( $\alpha$ -COOH-para)/top



(b) unid( $NH_2$ )/top



(c) bridge( $\alpha$ -COOH-para, $NH_2$ )/hollow

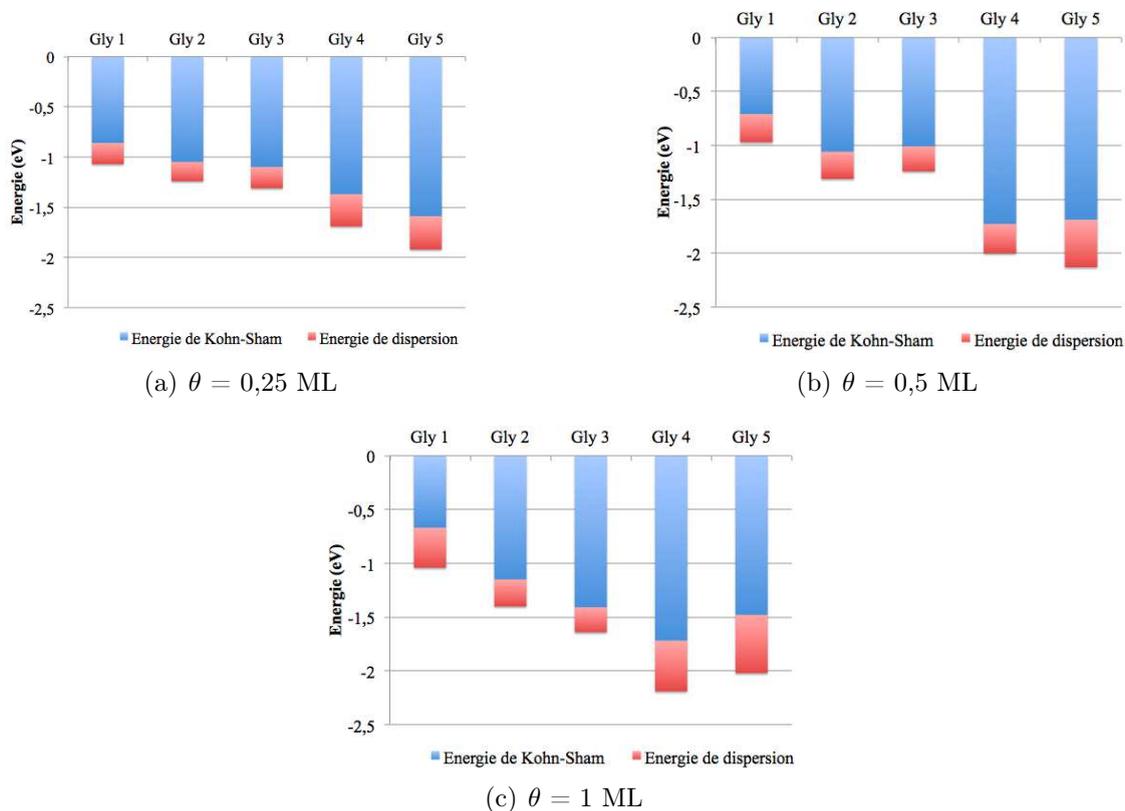
**FIGURE III.10** : DOS projetées pour la glycine sur  $Cr_2O_3$  à  $\theta = 0,25$  ML

des recouvrements entre les orbitales  $3d$  de l'atome de chrome et les orbitales  $2p$  des atomes d'oxygène et d'azote montrant ainsi que les liaisons Cr–O et Cr–N ont un caractère ionocovalent. Les populations totales des orbitales  $3d$  de Cr (3,95 pour Gly 1, 3,88 pour Gly 2 et 3,90 pour Gly 5) et  $2p$  de O (5,20 pour Gly 1, 5,17 pour Gly 2 et 5,14 pour Gly 5) et N (3,35 pour Gly 1, 3,33 pour Gly 2 et 3,34 pour Gly 5), ne changent pas en fonction du mode d'adsorption de la glycine,

expliquant pourquoi les énergies de liaison sont additives. Ce simple résultat sera confirmé plus tard par l'étude d'autres acides aminés et de peptides sur la surface de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

### III.2.2 Adsorption de la glycine sur l'oxyde de chrome à fort taux de recouvrement ( $\theta = 0,5$ à 1 ML)

Nous présentons maintenant l'adsorption de la glycine sur l'oxyde de chrome avec une augmentation du taux de recouvrement, de  $\theta = 0,5$  ML à  $\theta = 1$  ML (Fig. III.12, Fig. III.13 et Fig. III.14). L'influence du taux de recouvrement et les énergies d'adsorption totales (incluant les forces de dispersion) sont reportées respectivement dans le tableau III.3 et la figure III.11.



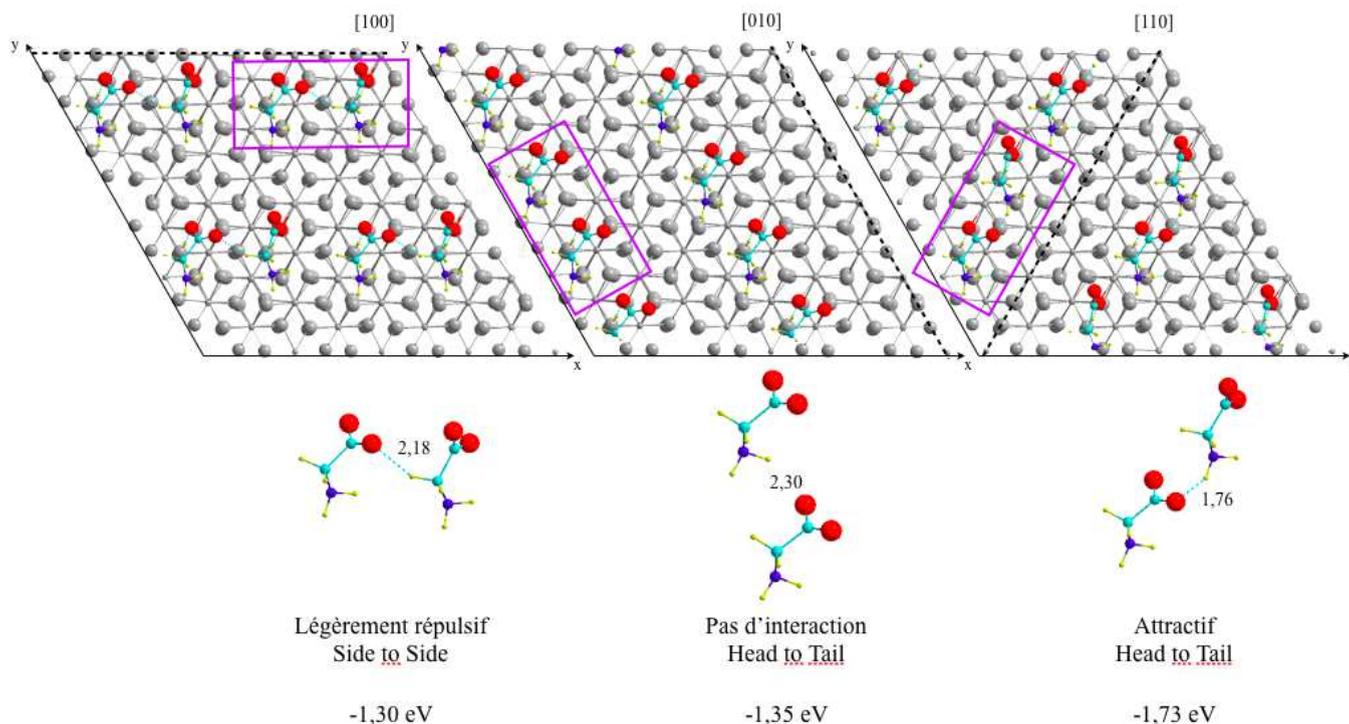
**FIGURE III.11** : Energie de Kohn-Sham et de dispersion pour les différentes conformations de la glycine sur  $\text{Cr}_2\text{O}_3$

Tout d'abord nous observons que l'énergie d'adsorption par cellule ( $\Delta E_{ads/cell}^{DFT}$ ) augmente (en valeur absolue) avec l'augmentation du taux de recouvrement. Cette tendance s'explique par le fait que le nombre de liaisons Cr-GLY augmente et également que la coordinence des atomes de chrome de surface augmente. Dans le cas de l'adsorption *unidentate* de la glycine par les groupements  $\alpha$ -COOH ou  $-\text{NH}_2$  (Fig. III.6(b) et Fig. III.6(a)), il n'y a pas d'influence significative ( $\Delta E_{ads/n}^{DFT}$  ne change pas) du taux de recouvrement sur le mode d'adsorption (absence d'interactions latérales

significatives au niveau de la DFT). La contribution de la dispersion à l'énergie d'adsorption augmente légèrement avec le taux de recouvrement (-0,21, -0,26, et -0,37 eV pour  $\theta = 0,25$ , 0,5 et 1 ML) impliquant une augmentation de la contribution de la dispersion à l'énergie d'adsorption de 20 à 27%. Effectivement, les distances entre les atomes des molécules voisines sont aux alentours de 3,2-3,5 Å pour O-O et O-N par exemple, ce qui correspond bien au minimum pour les forces de van der Waals. Dans le cas de l'adsorption *bidentate* de la glycine par le groupement  $\alpha\text{-COOH}$  (Fig. III.6(c)), nous observons une augmentation de l'énergie d'adsorption par molécule (en valeur absolue) à  $\theta = 1$  ML ( $\Delta E_{ads/n}^{DFT-D} = -1,64$  eV à  $\theta = 1$  ML alors que  $\Delta E_{ads/n}^{DFT-D} = -1,32$  eV à  $\theta = 0,25$  ML) car tous les atomes de chrome de surface sont en coordinence cinq.

### La configuration bridge( $\alpha\text{-COOH-perp,NH}_2$ )/hollow (Fig. III.13)

A  $\theta = 0,5$  ML, il existe plusieurs possibilités d'organiser les molécules de glycine sur la surface en formant des lignes de différentes directions [0 1 0], [1 1 0] et [1 0 0] (Fig. III.12). Dans chaque

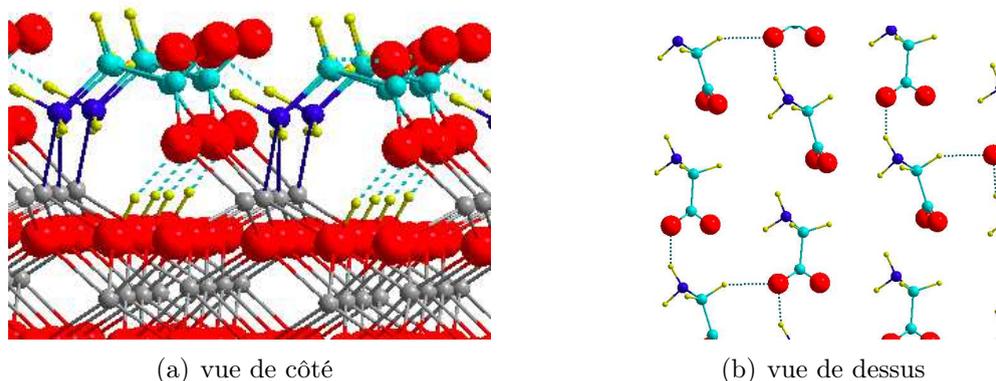


**FIGURE III.12 :** Différents modes d'adsorption de la glycine sur  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  à  $\theta = 0,5$  ML pour la conformation bridge( $\alpha\text{-COOH-perp,NH}_2$ )/hollow (les énergies reportées sur la figure représentent  $\Delta E_{ads/n}^{DFT}$ )

cas, nous observons une légère réorientation du groupement  $\alpha\text{-COO}$ , incliné de  $8^\circ$  par rapport à sa position initiale dans le but de favoriser des interactions latérales. Pour la direction [1 0 0], les molécules de glycine sont disposées en *Side to Side* avec une faible répulsion latérale ne changeant pas ainsi la valeur de l'énergie d'adsorption ( $\Delta E_{ads/n}^{DFT} = -1,30$  eV) par rapport à  $\theta = 0,25$  ML.

Pour la direction  $[0\ 1\ 0]$ , les molécules de glycine sont disposées en *Head to Tail* sans interactions latérales. De ce fait, l'énergie d'adsorption est la même qu'à faible taux de recouvrement ( $\Delta E_{ads/n}^{DFT} = -1,36$  eV). Pour finir, pour la direction  $[1\ 1\ 0]$ , les molécules de glycine sont également disposées en *Head to Tail* mais cette fois avec une interaction attractive COO-NH<sub>2</sub> (COO—H = 1,76 Å). L'énergie d'adsorption devient donc plus exothermique qu'à faible taux de recouvrement ( $\Delta E_{ads/n}^{DFT} = -1,73$  eV et  $\Delta E_{ads/n}^{DFT} = -1,37$  eV respectivement pour  $\theta = 0,5$  ML et  $\theta = 0,25$  ML). La contribution de la stabilisation par la liaison hydrogène est de -0,36 eV et l'énergie de dispersion est de -0,27 eV, légèrement plus importante qu'à faible taux de recouvrement. La direction  $[1\ 1\ 0]$  est donc la plus stable ( $\Delta E_{ads/n}^{DFT-D} = -2,00$  eV) grâce aux interactions latérales (attractives) entre les molécules de glycine.

A  $\theta = 1$  ML, l'énergie d'adsorption totale est de -2,19 eV. Comme à faible recouvrement, nous avons calculé les différentes contributions de l'énergie d'adsorption. Nous avons alors trouvé une cohésion pour la couche de glycinat de -1,4 eV (interaction attractive COO-NH<sub>2</sub>) et une déformation de +0,57 eV pour la molécule de glycine et +1,03 eV pour la surface. La déformation de la glycine est identique à  $\theta = 0,25$  ML mais la déformation de la surface est plus importante. Effectivement, à  $\theta = 1$  ML l'atome de chrome de surface est en coordinence 5 (Fig. III.13(a)) et est extrait de +0,8 Å par rapport au plan des atomes d'oxygène, en comparaison avec une extraction de +0,3/0,4 Å pour un atome de chrome en coordinence 4 à faible taux de recouvrement.



**FIGURE III.13** : Structure optimisée de la conformation bridge( $\alpha$ -COOH-perp,NH<sub>2</sub>)/hollow à  $\theta = 1$  ML

### La configuration bridge( $\alpha$ -COOH-para, $NH_2$ )/hollow (Fig. III.14)

A  $\theta = 0,5$  ML, nous avons seulement étudié la direction  $[0\ 1\ 0]$ . Dans ce cas, le groupement  $\alpha$ -COOH est parallèle à la surface et un atome de chrome sur deux est en coordinence 5. En conséquence, l'adsorption est plus exothermique qu'à faible taux de recouvrement ( $\Delta E_{ads/n}^{DFT-D} = -2,13$  eV et  $\Delta E_{ads/n}^{DFT} = -1,92$  eV respectivement). Si nous considérons uniquement l'énergie calculée par DFT pure, nous pouvons nous rendre compte que les deux dernières conformations (*bridge*( $\alpha$ -COOH-perp, $NH_2$ )/hollow et *bridge*( $\alpha$ -COOH-para, $NH_2$ )/hollow) ont sensiblement la même énergie d'adsorption ( $\Delta E_{ads/n}^{DFT} = -1,69$  et  $\Delta E_{ads/n}^{DFT} = -1,59$  eV respectivement). Cependant, l'énergie de dispersion lorsque le groupement  $\alpha$ -COOH est parallèle à la surface est de  $-0,44$  eV contre  $-0,33$  eV lorsque le groupement  $\alpha$ -COOH est perpendiculaire à la surface ce qui rend la conformation  $\alpha$ -COOH-para plus stable que la conformation  $\alpha$ -COOH-perp. Ceci est un cas intéressant pour lequel l'énergie de dispersion permet de discriminer deux structures isoénergétiques avec la DFT pure.

A  $\theta = 1$  ML, la conformation avec le groupement  $\alpha$ -COOH parallèle à la surface est moins exothermique qu'à  $\theta = 0,5$  ML ( $\Delta E_{ads/n}^{DFT-D} = -2,02$  eV contre  $\Delta E_{ads/n}^{DFT-D} = -2,13$  eV) à cause des répulsions latérales entre les molécules (Fig. III.14(b)). En effet, l'énergie de cohésion pour la couche de glycinate est de  $+2,88$  eV ce qui implique de la répulsion entre les molécules de glycine. L'énergie de dispersion ( $-0,54$  eV) représente 18% de l'énergie totale d'adsorption. Pour finir, le fait de tenir compte de l'énergie de dispersion ne modifie pas les tendances obtenues avec la seule prise en compte de la DFT.

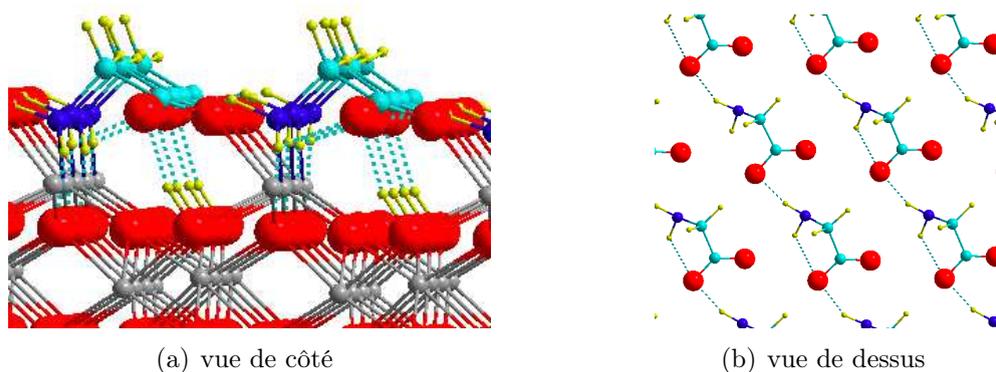


FIGURE III.14 : Structure optimisée de la conformation *bridge*( $\alpha$ -COOH-para, $NH_2$ )/hollow à  $\theta = 1$  ML

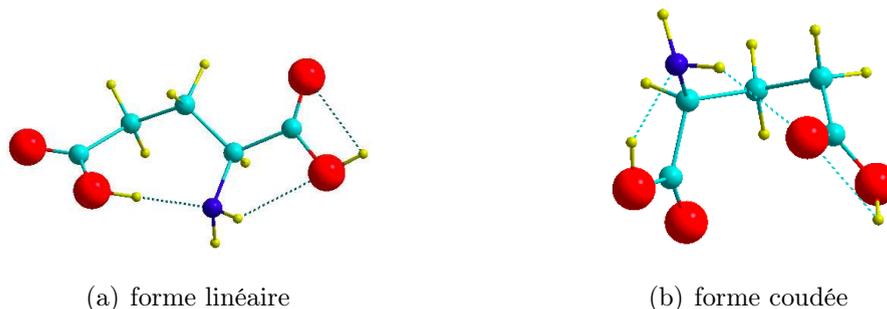
### III.2.3 Discussion

A partir de ces résultats, il est possible de décrire l'adsorption de la glycine sur la surface d'oxyde de chrome. L'adsorption est contrôlée par une forte interaction des groupements de la glycine avec la surface et l'absence de gêne stérique entre les molécules de glycine à fort taux de recouvrement. Il est intéressant de mentionner ici que l'adsorption de la glycine sur la surface (0001)- $\text{Cr}_2\text{O}_3$  est un système particulier car la structure de la glycine (distance O-N de 2,59 Å) est compatible avec la structure cristallographique de la surface (la distance entre deux atomes d'oxygène en position *hollow* est de 2,65 Å) permettant ainsi la formation de plusieurs liaisons. Les calculs montrent que les liaisons ionocovalentes, les liaisons hydrogènes et les forces de dispersion contribuent à la stabilisation de la molécule de glycine sur la surface. A  $\theta = 0,25$  et  $0,5$  ML la configuration la plus stable est la configuration *bridge*( $\alpha$ -COOH-*para*, $\text{NH}_2$ )/*hollow* (Fig. III.6(e)) car elle maximise les interactions avec les atomes de chrome de surface. Cependant, des clusters de molécules pourraient exister car l'énergie d'adsorption augmente (en valeur absolue) avec le taux de recouvrement. Il est possible que des domaines "haute densité" coexistent avec des domaines "basse densité". A  $\theta = 1$  ML, la configuration la plus stable est la *bridge*( $\alpha$ -COOH-*perp*, $\text{NH}_2$ )/*hollow* (Fig. III.6(d)) dans laquelle la glycine forme un plan dense de structure proche de celle du plan de glycine solide [231]. Nous avons montré au cours de cette étude que la contribution de l'énergie de dispersion augmente lorsque la liaison C-C de la molécule de glycine se trouve en position parallèle à la surface et lorsque que la glycine s'auto-assemble sur la surface. Pour conclure, les tendances observées avec la DFT pure restent inchangées avec l'inclusion des forces de dispersion.

## III.3 Etude de l'adsorption de l'acide glutamique sur la surface $\alpha$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$ (0001)

Nous avons montré dans la partie précédente que l'adsorption de la molécule de glycine par le groupement  $\alpha$ -COOH était plus forte que par le groupement  $-\text{NH}_2$ . C'est pourquoi, nous avons étudié le rôle de la présence de deux groupements  $-\text{COOH}$  dans le cas d'un acide aminé, l'acide glutamique (Fig. III.15). L'étude de cet acide aminé augmente la complexité du système car il existe en phase gaz 21 conformères [232] (pour seulement 7 dans le cas de la glycine [233]) et permet ainsi l'étude de plusieurs modes d'adsorption comme nous le verrons ultérieurement. De plus, le choix de l'acide glutamique nous permet d'évaluer les forces de dispersion lorsque la

taille de la molécule augmente. Enfin, il est également possible de compléter l'étude sur l'énergie de liaison et ainsi vérifier les hypothèses émises dans le cas de la glycine.



**FIGURE III.15 :** Structures géométriques les plus stables de l'acide glutamique (Glu) d'après la référence [232]

En adoptant une stratégie similaire à celle utilisée précédemment pour l'étude de la glycine, nous avons étudié l'adsorption de l'acide glutamique (Glu) dans sa forme dissociée sur l'oxyde de chrome. Pour cela, nous avons testé différentes orientations de l'acide glutamique par rapport à la surface (parallèle ou perpendiculaire), l'orientation des groupements  $-COOH$  (parallèle ou perpendiculaire), le site d'adsorption (*top* ou *hollow*), le mode d'adsorption (*unidentate*, *bidentate* et *bridge*) et le nombre de fonctions ancrées à la surface (uni, bi et tri-ancrée). La molécule d'acide glutamique a été optimisée en partant de la forme linéaire (Fig. III.15(a)) et de la forme coudée (Fig. III.15(b)). Cette dernière est la plus stable, comme cela a déjà été montré par Sun *et al* [232], et a donc été choisie comme référence en phase gaz. Les résultats à différents taux de recouvrement (de  $\theta = 0,25$  à 1 ML) sont résumés dans les tableaux III.5 et III.7.

### III.3.1 Adsorption de l'acide glutamique sur l'oxyde de chrome à faible taux de recouvrement ( $\theta = 0,25$ ML)

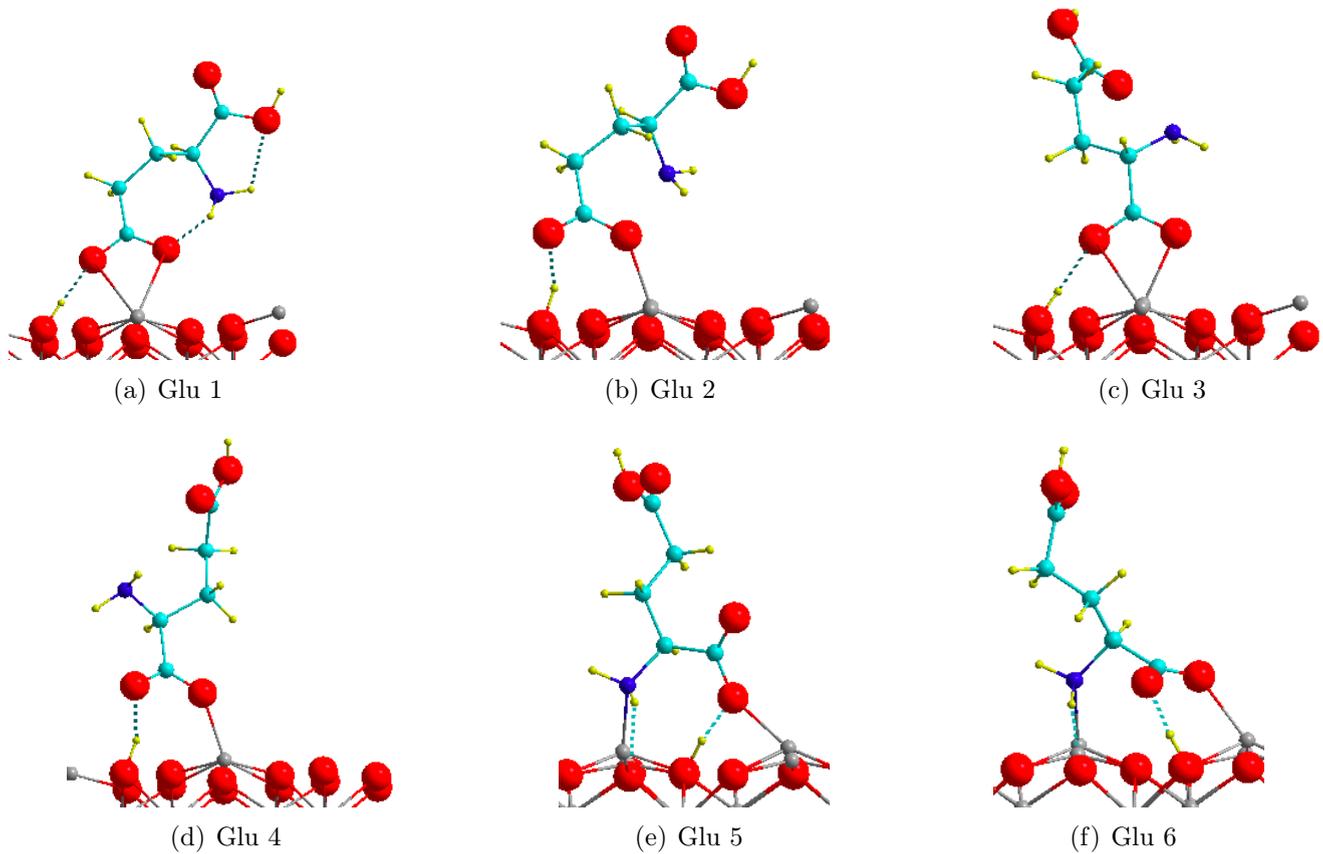
Tout d'abord, nous avons adsorbé l'acide glutamique perpendiculairement à la surface et dans un deuxième temps parallèlement à celle-ci. En comparaison avec la glycine, de nouvelles configurations apparaissent car l'acide glutamique possède deux groupements  $-COOH$ . En effet, si la glycine permet un mode d'adsorption uni-ancré (sur un atome de Cr) ou bi-ancré (sur deux atomes de Cr), nous allons explorer si l'acide glutamique est susceptible de présenter un mode tri-ancré (liaison avec trois Cr de surface).

Nomenclature	N	$\theta = 0,25$
<i>perp/bid(COOH(R)-para)/top</i> <b>Glu 1</b> (Fig. III.16(a))	2	-0,65 <sup>1</sup> (-0,30) -0,95 <sup>2</sup>
<i>perp/unid(COOH(R)-para)/top</i> <b>Glu 2</b> (Fig. III.16(b))	1	-0,74 <sup>1</sup> (-0,34) -1,08 <sup>2</sup>
<i>perp/bid(<math>\alpha</math>-COOH-para)/top</i> <b>Glu 3</b> (Fig. III.16(c))	2	-0,86 <sup>1</sup> (-0,27) -1,13 <sup>2</sup>
<i>perp/unid(<math>\alpha</math>-COOH-para)/top</i> <b>Glu 4</b> (Fig. III.16(d))	1	-0,87 <sup>1</sup> (-0,28) -1,15 <sup>2</sup>
<i>perp/bridge(<math>\alpha</math>-COOH-perp,NH<sub>2</sub>)/hollow</i> <b>Glu 5</b> (Fig. III.16(e))	2	-1,27 <sup>1</sup> (-0,35) -1,62 <sup>2</sup>
<i>perp/bridge(<math>\alpha</math>-COOH-para,NH<sub>2</sub>)/hollow</i> <b>Glu 6</b> (Fig. III.16(f))	2-3	-1,29 <sup>1</sup> (-0,48) -1,77 <sup>2</sup>
<i>para/bid(COOH(R),NH<sub>2</sub>)bridge(<math>\alpha</math>-COOH)/hollow</i> <b>Glu 7</b> (Fig. III.17(a))	3	-0,77 <sup>1</sup> (-0,65) -1,42 <sup>2</sup>
<i>para/bid(COOH(R)-perp,NH<sub>2</sub>)/hollow</i> <b>Glu 8</b> (Fig. III.17(b))	2	-1,19 <sup>1</sup> (-0,53) -1,72 <sup>2</sup>
<i>para/bid(COOH(R),NH<sub>2</sub>)bridge(COOH(R))/hollow</i> <b>Glu 9</b> (Fig. III.17(c))	3	-1,56 <sup>1</sup> (-0,57) -2,13 <sup>2</sup>

**TABLE III.5** : Données géométriques et énergétiques calculées pour différentes conformations de l'acide glutamique sur  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  à  $\theta = 0,25$  ML (les valeurs entre parenthèses correspondent à la correction due à la dispersion). N représente le nombre de liaisons avec la surface. Les énergies d'adsorption (en eV) sont calculées avec les équations III.2, III.3, III.4 et III.5. L'exposant 1 correspond à  $\Delta E_{ads/cell}^{DFT}$  ou à  $\Delta E_{ads/n}^{DFT}$  et 2 à  $\Delta E_{ads/n}^{DFT-D}$

### III.3.1.1 Energie d'adsorption totale

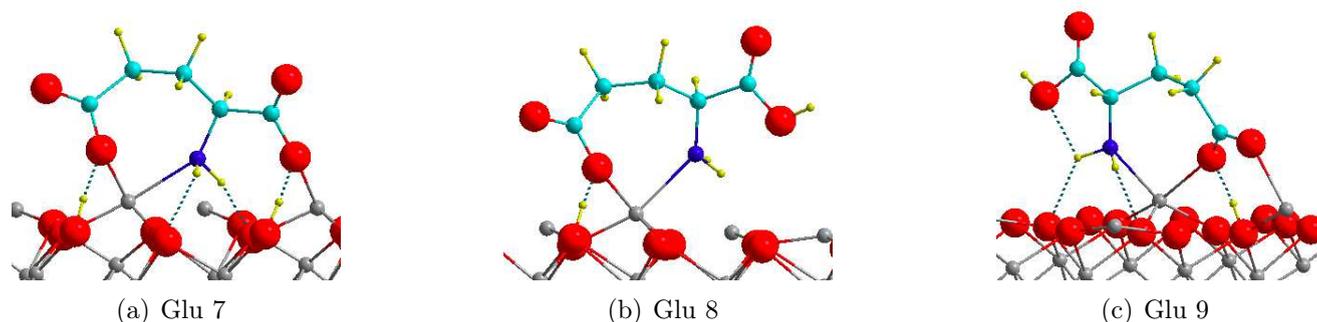
Pour les configurations perpendiculaires (Fig. III.16), l'interaction par les groupements  $\alpha$ -COOH et -COOH(R) a été étudiée. Au vue des précédents résultats obtenus pour la glycine, les deux groupements -COOH ont été dissociés. L'interaction par le groupement  $\alpha$ -COOH ( $\Delta E_{ads/n}^{DFT-D} \approx -1,15$  eV pour les modes *unidentate* (Fig. III.16(d)) et *bidentate* (Fig. III.16(c))) donne une énergie d'adsorption qui est plus exothermique que pour le groupement -COOH(R) ( $\Delta E_{ads/n}^{DFT-D} = -1,08$  eV pour le mode *unidentate* (Fig. III.16(b)) et  $\Delta E_{ads/n}^{DFT-D} = -0,95$  eV pour le mode *bidentate* (Fig. III.16(a))). Notons ici que le groupement  $\alpha$ -COOH est légèrement plus acide que le groupement -COOH(R). En effet, dans le cas du groupement  $\alpha$ -COOH, le groupement -NH<sub>2</sub> (électroattracteur) est lié au carbone  $\alpha$  de la molécule. La polarité de la liaison O-H est alors plus importante (effet inductif -I par le groupement -NH<sub>2</sub>), l'hydrogène est donc moins attaché à l'oxygène et est plus facilement détachable ce qui augmente l'acidité de l'acide carboxylique. En considérant toujours l'acide glutamique perpendiculaire à la surface, une stabilisation plus importante est obtenue lorsque le nombre de liaisons avec la surface augmente (Fig. III.16(e) et Fig. III.16(f)). Ces deux



**FIGURE III.16 :** Structures optimisées de l'acide glutamique perpendiculaire à  $Cr_2O_3$  à  $\theta = 0.25$  ML (a) *perp/bid(COOH(R)-para)/top* (b) *perp/unid(COOH(R)-para)/top* (c) *perp/bid( $\alpha$ -COOH-para)/top* (d) *perp/unid( $\alpha$ -COOH-para)/top* (e) *perp/bridge( $\alpha$ -COOH-perp, $NH_2$ )/hollow* (f) *perp/bridge( $\alpha$ -COOH-para, $NH_2$ )/hollow*

dernières conformations lient deux atomes de chrome de surface par les groupements  $\alpha$ -COOH et  $NH_2$  et donnent une énergie d'adsorption totale (corrigée avec la dispersion) de -1,62 eV pour la première et de -1,77 eV pour la seconde. Dans ce cas, nous remarquons que l'inclusion de la dispersion permet de discriminer deux modes d'adsorption iso-énergétiques par DFT pure ( $-1,28 \pm 0,01$  eV pour les deux conformations).

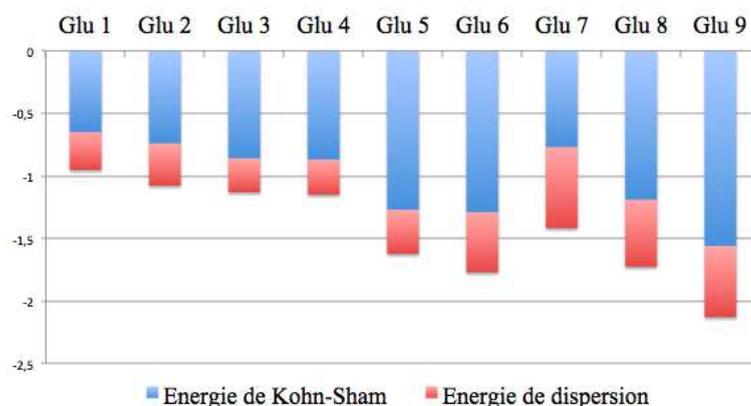
Pour les configurations parallèles, la conformation *para/bid(COOH(R)-perp, $NH_2$ )/hollow* (Fig. III.17(b)) interagit avec un seul atome de chrome de surface par les groupements -COOH(R) et - $NH_2$  et donne une énergie d'adsorption totale ( $\Delta E_{ads/n}^{DFT-D} = -1,72$  eV) qui est un peu moins exothermique que la configuration Glu 6 ( $\Delta E_{ads/n}^{DFT-D} = -1,77$  eV). Une adsorption où le groupement -COOH est en position pontante de deux Cr de surface a également été modélisée (Fig. III.17(c)) et est la configuration la plus stable ( $\Delta E_{ads/n}^{DFT-D} = -2,13$  eV). Dans ce cas, il y a sur la surface deux atomes de chrome liés et trois atomes (N, O, O) en position *hollow*. La comparaison des structures Glu 7 et Glu 9 montrent que l'addition d'une liaison supplémentaire par le groupement -COOH



**FIGURE III.17** : Structures optimisées de l'acide glutamique parallèle à  $Cr_2O_3$  à  $\theta = 0.25$  ML (a) *para/bid(COOH(R),NH<sub>2</sub>)bridge( $\alpha$ -COOH)/hollow* (b) *para/bid(COOH(R)-perp,NH<sub>2</sub>)/hollow* (c) *para/bid(COOH(R),NH<sub>2</sub>)bridge(COOH(R))/hollow*

peut être trop coûteuse pour la molécule.

Les différentes énergies d'adsorption observées peuvent effectivement être analysées grâce à l'étude de la déformation de la molécule et de la surface. En effet, il y a une compétition entre l'augmentation du nombre de liaisons avec la surface qui tend à stabiliser celle-ci et la déformation à la fois de la surface et de la molécule adsorbée. Pour la figure III.17(a) ( $\Delta E_{ads/n}^{DFT-D} = -1,42$  eV), les trois groupements interagissent avec la surface mais les déformations de l'acide glutamique (+0,92 eV) et de la surface (+2,06 eV) sont très importantes (Tableau III.6) montrant ici qu'une adsorption tri-ancrée n'est pas favorisée. Pour conclure cette partie, à faible taux de recouvrement et sur la base des optimisations géométriques, il apparaît que l'acide glutamique interagit préférentiellement avec deux atomes de chrome présents à la surface (Fig. III.17(c)). Le groupement -COOH(R) lie deux atomes de chrome et le groupement -NH<sub>2</sub> s'adsorbe sur un des deux atomes de chrome. Dans ce cas, un atome de chrome de surface est en coordinence 4 et l'autre en coordinence 5. Contrairement à la molécule de glycine, l'énergie d'adsorption n'augmente (en valeur absolue)



**FIGURE III.18** : Energie de Kohn-Sham et de dispersion pour les différentes conformations de l'acide glutamique sur  $Cr_2O_3$  à  $\theta = 0,25$  ML

pas forcément quand le nombre de liaisons avec la surface et le nombre d'atomes en position *hollow* augmentent. En effet, si nous regardons la configuration *para/bid(COOH(R),NH<sub>2</sub>)bridge(α-COOH)/hollow*, une trop grande déformation de la molécule et surtout de la surface diminuent (en valeur absolue) l'énergie d'adsorption. De plus, dans le cas de l'acide glutamique, l'inclusion des forces de dispersion peut modifier le rang obtenu avec la DFT en comparant les différentes structures (Fig. III.18). En effet, la contribution dispersive à l'énergie d'adsorption augmente (en valeur absolue) lorsque nous passons d'une orientation perpendiculaire à une orientation parallèle. En conséquence, la configuration appelée Glu 7, qui est moins stable que les configurations dans lesquelles l'acide glutamique est adsorbé perpendiculairement à la surface par le groupement α-COOH ou COOH(R) (Glu 1, Glu 2, Glu 3 et Glu 4) si nous ne considérons que la DFT pure, devient plus stable.

### III.3.1.2 Energie de liaison Molécule - Surface

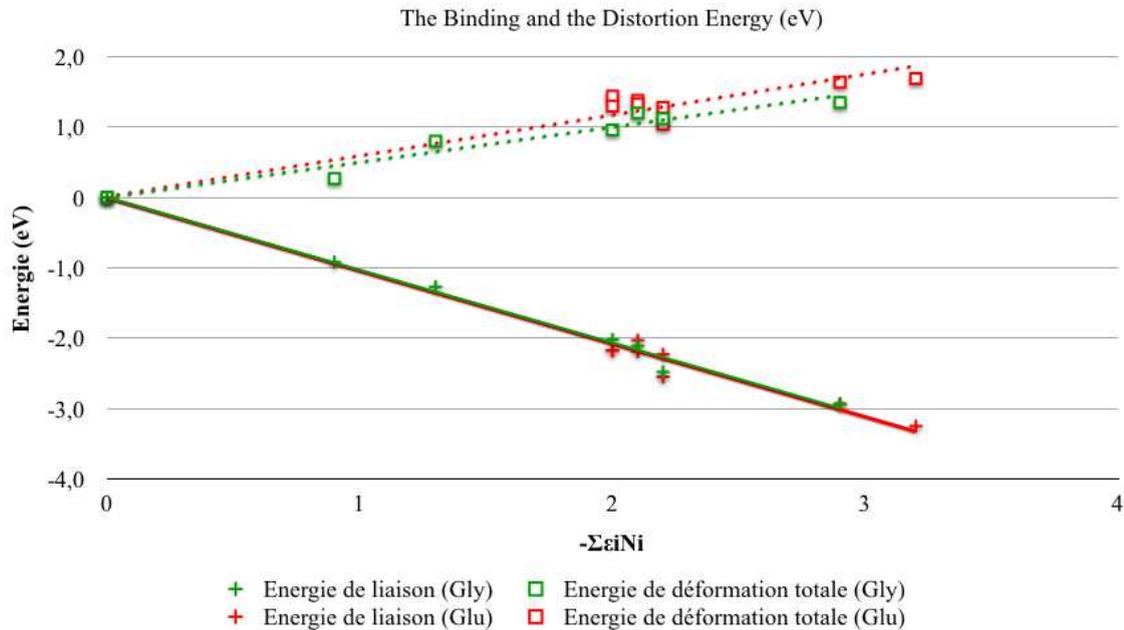
Comme nous l'avons fait pour la glycine, il est intéressant de décomposer l'énergie d'adsorption en énergies de liaison et de déformation (équation III.6). Pour tous les modes d'adsorption de

Nomenclature	$\Delta E_{liaison}^{DFT}$	$\Delta E_{def}^{DFT}(GLU)$	$\Delta E_{def}^{DFT}(Cr_2O_3)$
<i>perp/bid(COOH(R)-para)/t</i> <b>Glu 1</b> (Fig. III.16(a))	-2,03	0,47	0,91
<i>perp/unid(COOH(R)-para)/t</i> <b>Glu 2</b> (Fig. III.16(b))	-2,18	0,84	0,60
<i>perp/bid(α-COOH-para)/t</i> <b>Glu 3</b> (Fig. III.16(c))	-2,19	0,41	0,92
<i>perp/unid(α-COOH-para)/t</i> <b>Glu 4</b> (Fig. III.16(d))	-2,17	0,60	0,70
<i>perp/bridge(α-COOH-perp,NH<sub>2</sub>)/h</i> <b>Glu 5</b> (Fig. III.16(e))	-2,55	0,50	0,78
<i>perp/bridge(α-COOH-para,NH<sub>2</sub>)/h</i> <b>Glu 6</b> (Fig. III.16(f))	-2,93	0,81	0,83
<i>para/bid(COOH(R),NH<sub>2</sub>)bridge(α-COOH)/h</i> <b>Glu 7</b> (Fig. III.17(a))	-3,75	0,92	2,06
<i>para/bid(COOH(R)-perp,NH<sub>2</sub>)/h</i> <b>Glu 8</b> (Fig. III.17(b))	-2,23	0,13	0,91
<i>para/bid(COOH(R),NH<sub>2</sub>)bridge(COOH(R))/h</i> <b>Glu 9</b> (Fig. III.17(c))	-3,25	0,53	1,16

**TABLE III.6 :** Energies de liaison et de déformation de l'acide glutamique et de la surface pour différentes conformations à  $\theta = 0,25$  ML. Les énergies sont données en eV et l'énergie de liaison est calculée selon la formule III.6

l'acide glutamique, le tableau III.6 reporte la description des différentes liaisons formées, l'énergie

de liaison et les énergies de déformation de la surface et de la molécule adsorbée. Tout d'abord nous observons que l'énergie de liaison augmente (en valeur absolue) avec l'augmentation du nombre de liaisons. Nous remarquons aussi que l'énergie de déformation de l'acide glutamique et de la surface augmentent lorsque le nombre de liaisons avec la surface augmente. L'étude



**FIGURE III.19 :** Energie de liaison et de déformation totale pour l'adsorption de la glycine et de l'acide glutamique sur l'oxyde de chrome

précédente sur la glycine nous laissait suggérer que l'énergie de liaison était la somme des différentes liaisons (additivité). Nous avons donc tracé l'énergie de liaison (Fig. III.19) à l'aide de la relation III.7 établie précédemment. Comme nous pouvons le constater, cette énergie augmente (en valeur absolue) linéairement avec le nombre de liaisons (nature et type) et est donc, ici aussi, additive. Il est intéressant de noter que la pente de la droite de l'énergie de liaison est supérieure (en valeur absolue) à la pente de l'énergie de déformation totale (déformation de la glycine, de l'acide glutamique et de la surface). Ceci suggère que l'augmentation de la taille de la molécule va favoriser l'augmentation du nombre de liaisons et minimiser la déformation.

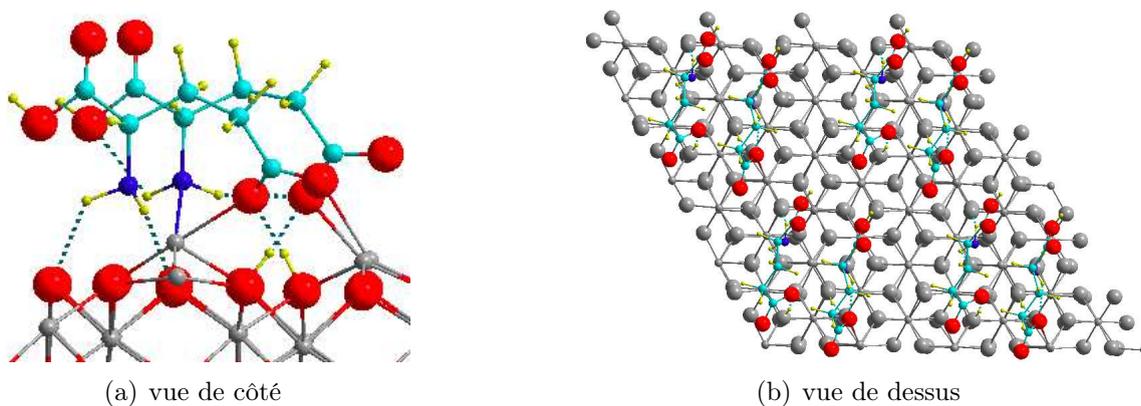
### III.3.2 Adsorption de l'acide glutamique sur l'oxyde de chrome à fort taux de recouvrement ( $\theta = 0,5$ à 1 ML)

Nous avons choisi d'étudier l'influence du taux de recouvrement pour la configuration la plus stable à bas taux de recouvrement (Glu 9) et pour les deux configurations (Glu 5 et Glu 6) qui étaient les plus stables pour la glycine (tableau III.7).

Nomenclature	$\theta = 0,25$	$\theta = 0,5$	$\theta = 1$
<i>perp/bridge</i> ( $\alpha$ -COOH- <i>perp</i> ,NH <sub>2</sub> )/ <i>h</i> <b>Glu 5</b> (Fig. III.16(e))	-1,27 <sup>1</sup> -1,27 <sup>2</sup> (-0,35) -1,62 <sup>3</sup>	-2,47 <sup>1</sup> -1,23 <sup>2</sup> (-0,41) -1,64 <sup>3</sup>	-6,54 <sup>1</sup> -1,64 <sup>2</sup> (-0,38) -2,02 <sup>3</sup>
<i>perp/bridge</i> ( $\alpha$ -COOH- <i>para</i> ,NH <sub>2</sub> )/ <i>h</i> <b>Glu 6</b> (Fig. III.16(f))	-1,29 <sup>1</sup> -1,29 <sup>2</sup> (-0,48) -1,77 <sup>3</sup>	-2,75 <sup>1</sup> -1,38 <sup>2</sup> (-0,45) -1,83 <sup>3</sup>	
<i>para/bid</i> (COOH(R),NH <sub>2</sub> ) <i>bridge</i> (COOH(R))/ <i>h</i> <b>Glu 9</b> (Fig. III.17(c))	-1,56 <sup>1</sup> -1,56 <sup>2</sup> (-0,57) -2,13 <sup>3</sup>	-2,96 <sup>1</sup> -1,48 <sup>2</sup> (-0,53) -2,01 <sup>3</sup>	

**TABLE III.7** : Données géométriques et énergétiques calculées pour différentes conformations de l'acide glutamique (perpendiculaire et parallèle) sur  $Cr_2O_3$  à  $\theta = 0,25, 0,5$  et  $1$  ML (les valeurs entre parenthèses correspondent à la correction due à la dispersion). Les énergies d'adsorption (en eV) sont calculées avec les équations III.2, III.3, III.4 et III.5. L'exposant 1 correspond à  $\Delta E_{ads/cell}^{DFT}$ , 2 à  $\Delta E_{ads/n}^{DFT}$  et 3 à  $\Delta E_{ads/n}^{DFT-D}$

Notons tout d'abord que pour les configurations Glu 5 et Glu 6, l'énergie d'adsorption augmente (en valeur absolue) avec le taux de recouvrement  $\theta$ , contrairement à la configuration Glu 9. Dans le cas où l'acide glutamique est parallèle à la surface (Glu 9), chaque molécule d'acide glutamique interagit avec deux atomes de chrome de surface et le taux de recouvrement maximum devient donc  $\theta = 0,5$  ML (Fig. III.20(a) et III.20(b)). Nous remarquons qu'à ce taux de recouvre-

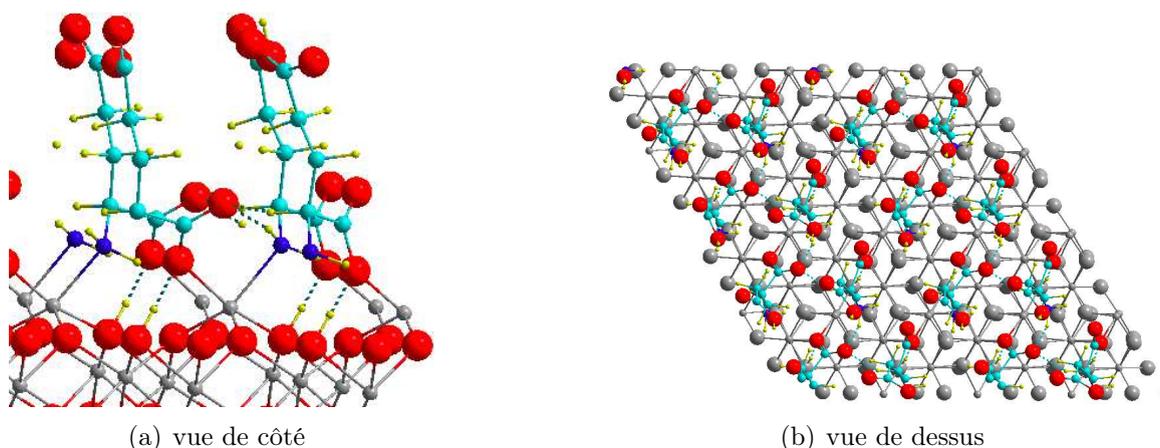


**FIGURE III.20** : La configuration *para/bid*(COOH(R),NH<sub>2</sub>)*bridge*(COOH(R))/hollow (Glu 9) à  $\theta = 0,5$  ML

ment, l'énergie d'adsorption ( $\Delta E_{ads/n}^{DFT-D} = -2,01$  eV) diminue (en valeur absolue) en comparaison avec  $\theta = 0,25$  ML ( $\Delta E_{ads/n}^{DFT-D} = -2,13$  eV). Dans le cas de la glycine nous avons pu observer que l'énergie d'adsorption maximale était de  $\Delta E_{ads/n}^{DFT-D} = -2,19$  eV pour la configuration *bridge*( $\alpha$ -COOH-*perp*,NH<sub>2</sub>)/hollow à  $\theta = 1$  ML car cette dernière optimisait le nombre de liaisons avec la surface et dans un même temps minimisait les interactions (répulsives) latérales. Dans le cas de la

configuration Glu 9, nous remarquons qu'à  $\theta = 0,5$  ML, l'énergie d'adsorption diminue (en valeur absolue) à cause de la présence d'une gêne stérique.

Pour les configurations dans lesquelles l'acide glutamique est perpendiculaire à la surface (Glu 5, Fig. III.21 et Glu 6), cette gêne stérique diminue car la chaîne latérale est orientée de manière perpendiculaire à la surface. Ces configurations d'adsorption sont très comparables à celles de la glycine. Comme pour cette dernière, lorsque nous augmentons le taux de recouvrement, l'énergie d'adsorption augmente en valeur absolue.



**FIGURE III.21** : La configuration perp/bridge(COOH-perp,NH<sub>2</sub>)/hollow (Glu 5) à  $\theta = 1$  ML

Dans le cas des configurations Glu 9 et Glu 5, nous observons que la coordinence de l'atome de chrome de surface passe de 4 pour un taux de recouvrement de 0,25 ML à 5 pour un taux de recouvrement de 0,5 ML dans le cas où l'acide glutamique est parallèle à la surface et de 1 ML lorsque l'acide glutamique est perpendiculaire à la surface. Pour finir, nous pouvons conclure qu'il y a une compétition entre l'augmentation du taux de recouvrement qui stabilise la surface et les interactions latérales. L'étude de cet acide aminé (l'acide glutamique) suggère que le taux de recouvrement ainsi que la nature de la chaîne latérale déterminent le mode d'adsorption sur l'oxyde de chrome.

### III.3.3 Discussion

Une première remarque concerne l'étude de l'effet de l'inclusion des forces dispersives sur l'adsorption de l'acide glutamique. Nous avons montré au cours de cette étude que la contribution de l'énergie de dispersion augmente lorsque l'acide glutamique se trouve en position parallèle à la surface. Contrairement à la glycine, les tendances observées avec la DFT pure changent avec l'inclusion

des forces de dispersion. A partir de ces résultats, il est possible de décrire l'adsorption de l'acide glutamique sur la surface d'oxyde de chrome. Cette adsorption est contrôlée, à faible taux de recouvrement, par la compétition entre la tendance à former des liaisons fortes entre les groupements -COOH et la surface d'une part, et le coût de déformation de la molécule d'autre part. A fort taux de recouvrement, il y a compétition entre une forte interaction des groupements de l'acide aminé avec la surface et la répulsion entre les chaînes latérales des molécules d'acide glutamique. A  $\theta = 0,25$  ML la configuration la plus stable est la *para/bridge(COOH(R),NH<sub>2</sub>)/hollow* (Fig. III.17(c)) avec l'acide glutamique en position parallèle qui maximise les interactions avec les atomes de chrome de surface. Notons que le mode d'adsorption trouvé est différent de celui de la glycine. Pour un taux de recouvrement maximal ( $\theta = 1$  ML), la configuration la plus stable est la même que celle obtenue pour la glycine (*perp/bridge( $\alpha$ -COOH-perp,NH<sub>2</sub>)/hollow*) car elle maximise les interactions avec les atomes de chrome de surface et dans un même temps, minimise les interactions (répulsives) latérales. La chaîne latérale de l'acide glutamique joue un rôle sur le mode d'adsorption à bas taux de recouvrement mais cet effet est éliminé à fort taux de recouvrement. Nous remarquons cependant que la chaîne latérale a peut être une influence sur l'énergie d'adsorption car pour un même mode d'adsorption il y a une perte de 0,2 eV par rapport à la glycine. Nous allons développer ce dernier point dans le paragraphe suivant.

### III.4 Influence de la nature de la chaîne latérale

Nous avons pu constater dans la partie précédente que la chaîne latérale joue un rôle important sur le mode d'adsorption de l'acide glutamique. Nous avons également montré que l'énergie de liaison dépend essentiellement du mode d'adsorption et de la nature du groupement en interaction avec la surface. Dans cette partie nous avons donc calculé l'énergie de liaison ainsi que l'énergie d'adsorption des différents acides aminés pour un même mode d'adsorption (tableau III.8 et figure III.24) afin d'étudier l'influence de la longueur et/ou de la nature de la chaîne latérale sur la valeur des énergies et nous avons également envisagé l'adsorption par les groupements -SH dans le cas de la cystéine (Cys) et -OH dans le cas de la thréonine (Thr). Cette étude a été complétée par l'adsorption de la cystéine par les groupements -COOH et -SH et par l'adsorption "tri-ancrée" de l'arginine. Pour terminer, nous avons réalisé une étude à fort taux de recouvrement pour la cystéine et la thréonine. Comme dans le cas de la glycine et de l'acide glutamique, les énergies d'adsorption sont corrigées par les forces de dispersion. Notons que pour les autres acides aminés,

contrairement à la glycine et à l'acide glutamique, le mode d'adsorption le plus stable n'a pas été systématiquement recherché.

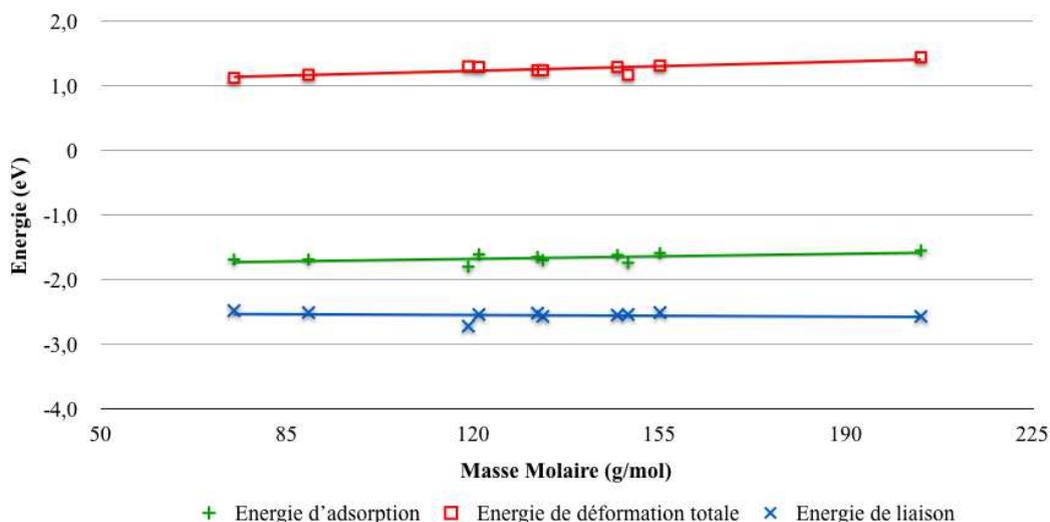
### III.4.1 Adsorption des acides aminés sur l'oxyde de chrome à faible taux de recouvrement ( $\theta = 0,25$ ML)

Afin de calculer les énergies d'adsorption, il est nécessaire d'obtenir au préalable le minimum absolu (donc l'énergie la plus basse) de l'acide aminé en phase gaz. Or plus la taille de l'acide

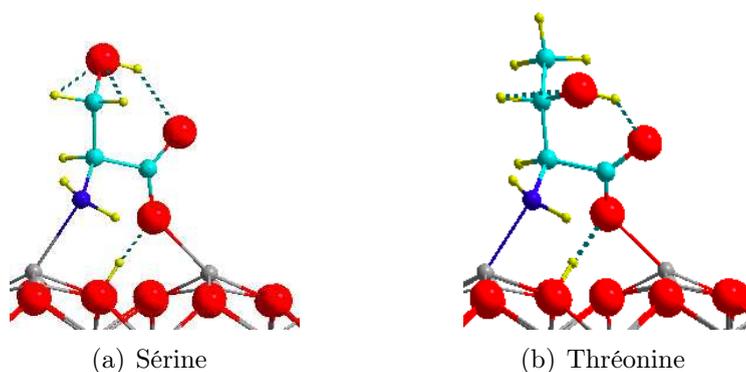
Nom	Masse molaire	$\Delta E_{ads/n}^{DFT-D}$	$\Delta E_{liaison}^{DFT}$	$\Delta E_{def}^{DFT}(AA)$	$\Delta E_{def}^{DFT}(Cr_2O_3)$
<i>Glycine</i>	75,07	-1,69 (-1,36)	-2,48	0,39	0,73
<i>Alanine</i>	89,09	-1,69 (-1,34)	-2,51	0,38	0,79
<i>Thréonine</i>	119,12	-1,80 (-1,42)	-2,69	0,42	0,85
<i>Cystéine</i>	121,16	-1,61 (-1,25)	-2,54	0,52	0,77
<i>Asparagine</i>	132,12	-1,65 (-1,28)	-2,52	0,46	0,78
<i>Acide Aspartique</i>	133,10	-1,70 (-1,33)	-2,57	0,43	0,81
<i>Acide Glutamique</i>	147,13	-1,62 (-1,26)	-2,55	0,50	0,79
<i>Histidine</i>	155,16	-1,59 (-1,20)	-2,51	0,48	0,83
<i>Tryptophane</i>	204,23	-1,55 (-1,13)	-2,57	0,63	0,81

**TABLE III.8 :** Energie totale, énergie de liaison et énergies de déformation (en eV) pour différents acides aminés dans la configuration *perp/bridge*( $\alpha$ -COOH-*perp*,NH<sub>2</sub>)/*hollow* à  $\theta = 0,25$  ML. Les valeurs entre parenthèses correspondent à  $\Delta E_{ads/n}^{DFT}$ . La masse molaire est en g/mol

aminé augmente, plus le nombre de conformations possibles augmente. A titre d'exemple, il existe 21 conformères de l'acide glutamique en phase gaz et seulement 7 pour la glycine. Nous avons donc réalisé systématiquement des calculs de dynamique moléculaire *ab initio* afin d'obtenir le minimum absolu des différents acides aminés en phase gaz (Annexe A). Nous pouvons dès lors constater que l'énergie d'adsorption ainsi que l'énergie de déformation des acides aminés et de la surface augmentent très peu (en valeur absolue) avec la taille de l'acide aminé (Fig. III.22). Les différences d'énergies sont très faibles (0,25 eV d'écart entre la conformation la plus stable et la moins stable). Excepté pour la molécule de thréonine, l'énergie de liaison est de  $\Delta E_{liaison}^{DFT} = -2,52 \pm 0,05$  eV pour tous les autres acides aminés. Cette énergie dépend donc peu de la nature de l'acide aminé et donc de la longueur de la chaîne latérale. Cependant, cette tendance peut dépendre de la nature de cette chaîne latérale si cette dernière possède (à une distance voisine du groupement  $\alpha$ -COOH) un ou des groupements ayant des effets inductifs (+I) ou (-I). En effet, dans le cas de la thréonine, nous pouvons supposer que le groupement -OH a un effet inducteur (-I) ce qui rend le groupement  $\alpha$ -COOH plus acide que pour les autres acides aminés. Ainsi, les

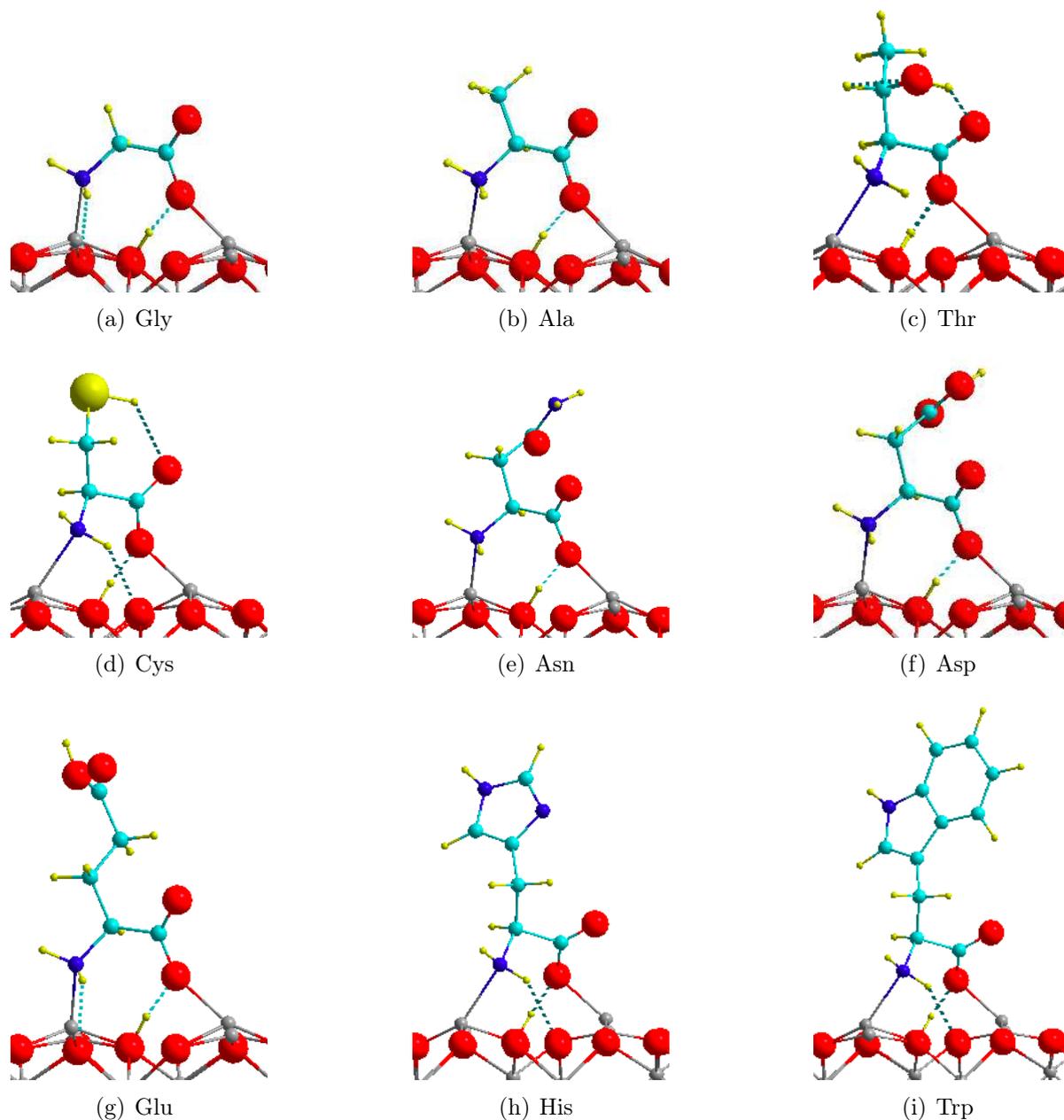


**FIGURE III.22** : Energies de liaison, d'adsorption et de déformation totales pour les différents acides aminés dans la configuration *perp/bridge(COOH-perp,NH<sub>2</sub>)/hollow* à  $\theta = 0,25$  ML



**FIGURE III.23** : Structures optimisées de la sérine et de la thréonine sur  $Cr_2O_3$  à  $\theta = 0,25$  ML dans la configuration *perp/bridge( $\alpha$ -COOH-perp,NH<sub>2</sub>)/hollow*

énergies d'adsorption et de liaison sont plus importantes (en valeur absolue) pour cet acide aminé. Afin de confirmer ce résultat, nous avons étudié la molécule de sérine (structure voisine de la thréonine avec le groupement -OH dans la même position, Fig. III.23) et nous avons obtenu une énergie d'adsorption de  $\Delta E_{ads/n}^{DFT-D} = -1,86$  eV et une énergie de liaison de  $\Delta E_{liaison}^{DFT} = -2,60$  eV. Ces résultats confirment nos hypothèses établies précédemment. Cependant, si nous considérons la cystéine nous remarquons également que cette molécule possède un groupement électronégatif (-I). Tout comme la thréonine et la sérine, ce groupement se trouve à une distance de trois liaisons du groupement  $\alpha$ -COOH. A cette distance, l'effet inductif est déjà très atténué dans les deux cas mais l'électronégativité de l'atome d'oxygène ( $\chi = 3,44$ ) est plus importante que celle de l'atome de soufre ( $\chi = 2,58$ ). Ceci explique que dans le cas de la cystéine l'effet inductif n'est pas ressenti par le groupement  $\alpha$ -COOH.

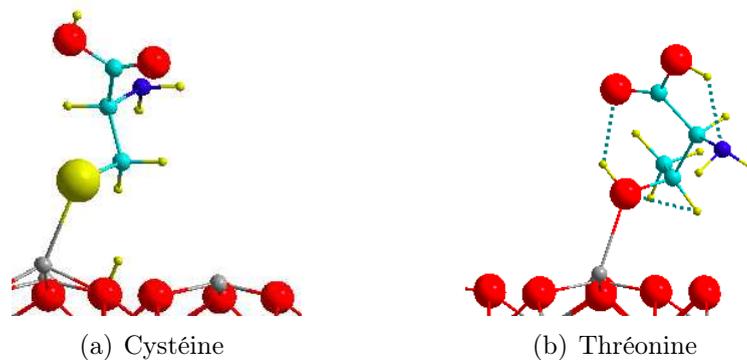


**FIGURE III.24** : Structures optimisées des différents acides aminés sur  $Cr_2O_3$  à  $\theta = 0,25$  ML pour la configuration *perp/bridge*( $\alpha$ -COOH-*perp*, $NH_2$ )/*hollow*

### III.4.2 Adsorption de la cystéine et de la thréonine par les groupements -SH et -OH sur l'oxyde de chrome à faible taux de recouvrement ( $\theta = 0,25$ ML)

Nous avons étudié l'adsorption des acides aminés par les fonctions  $\alpha$ -COOH et  $NH_2$ . Les acides aminés étant les molécules de base des protéines, il est intéressant d'étudier l'interaction de ces derniers par leur chaîne latérale avec la surface de  $Cr_2O_3$ . Ainsi, nous avons adsorbé la cystéine par le groupement -SH et la thréonine par le groupement -OH (Fig. III.25) car ce sont des fonctions

latérales susceptibles d'interagir directement avec la surface. L'adsorption de la cystéine par le



**FIGURE III.25** : Structures optimisées de l'adsorption de la thréonine par le groupement -OH et de la cystéine par le groupement -SH sur l'oxyde de chrome à faible taux de recouvrement ( $\theta = 0,25$  ML)

groupement -SH donne une énergie d'adsorption de  $-0,47$  eV. Ce minimum d'énergie est obtenu lorsque le groupement -SH se dissocie à la surface (comportement similaire au groupement -COOH). Dans le cas du groupement -SH la dissociation (non spontanée) implique une stabilisation de  $-0,15$  eV. Contrairement à cela, il n'y a pas de déprotonation du groupement -OH lors de l'adsorption de la thréonine et l'énergie obtenue est de  $-0,80$  eV. Notons que l'adsorption par la chaîne latérale est beaucoup moins exothermique que l'adsorption par les groupements du squelette. Ceci suggère qu'à faible taux de recouvrement, le mode d'adsorption de tous les acides aminés est identique, à savoir par les groupements -COOH et  $-NH_2$ . Comme nous l'avons vu

Acides aminés	Nomenclature	$\Delta E_{ads/n}^{DFT-D}$	$\Delta E_{liaison}^{DFT}$	$\Delta E_{def}^{DFT}(AA)$	$\Delta E_{def}^{DFT}(Cr_2O_3)$
Cystéine	<i>perp/unid(SH)/h</i> (Fig. III.25(a))	-0,47	-1,34	0,34	0,78
Thréonine	<i>perp/unid(OH)/h</i> (Fig. III.25(b))	-0,80	-0,79	0,11	0,22

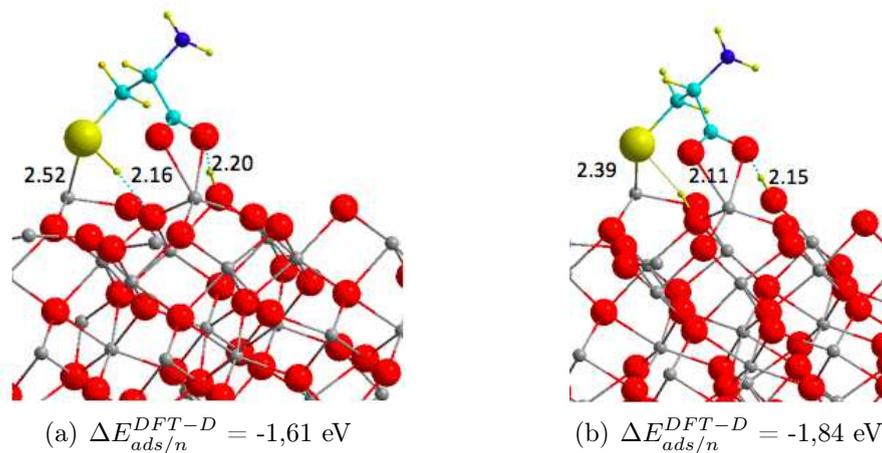
**TABLE III.9** : Données géométriques et énergétiques calculées pour l'adsorption de la cystéine et de la thréonine par les groupements -SH et -OH sur l'oxyde de chrome à  $\theta = 0,25$  ML. Dans ce cas précis,  $\Delta E_{liaison}^{DFT}$  correspond à  $\epsilon_i$  (équation III.7)

précédemment, lors de l'adsorption, la molécule ainsi que la surface se déforment. L'énergie de liaison, qui nous sera utile pour la suite de ce travail nous permet de comparer les différentes forces de liaison. L'énergie de liaison pour le groupement -SH est de  $\epsilon_{SH} = -1,34$  eV alors que pour le groupement -OH cette énergie est de  $\epsilon_{OH} = -0,79$  eV. Ces deux calculs supplémentaires nous permettent d'obtenir les énergies de liaison des différents groupements présents dans les acides aminés avec l'oxyde de chrome. Nous obtenons donc la classification suivante pour l'affinité des groupements fonctionnels avec la surface :  $-COOH (-2,10 \text{ eV}) > -SH (-1,34 \text{ eV}) > -NH_2 (-0,92 \text{ eV})$

> -OH (-0,79 eV)

### III.4.3 Adsorption de la cystéine par les groupements -COOH et -SH

D'après le classement établi précédemment, les fonctions les plus réactives sont les groupements -COOH et -SH. Ce résultat suggère que l'adsorption de la cystéine pourrait se faire par les groupements  $\alpha$ -COOH et -SH. Le calcul montre effectivement que ce mode d'adsorption (Fig. III.26) est exothermique avec une énergie d'adsorption de -1,84 eV lorsque la molécule est dissociée. Ce mode est ainsi plus favorable que l'adsorption par les groupements  $\alpha$ -COOH<sub>perp</sub> et -NH<sub>2</sub> (-1,61 eV, Fig. III.24(d)). Lorsque la fonction -SH n'est pas dissociée, les deux modes d'adsorption ( $\alpha$ -COOH-SH et  $\alpha$ -COOH<sub>perp</sub>-NH<sub>2</sub>) sont isoénergétiques. C'est donc l'adsorption dissociative de la fonction -SH qui explique le gain d'énergie. Cependant, la configuration la plus stable pour la

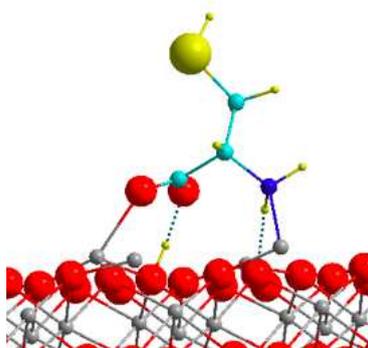


**FIGURE III.26 :** Cystéine adsorbée sur  $Cr_2O_3$  par les fonctions  $\alpha$ -COOH et -SH (a) -SH n'est pas dissocié (b) -SH est dissocié. Les contributions à l'adsorption dues à la dispersion sont identiques pour les deux configurations et égales à -0,5 eV. Les longueurs de liaison sont en Å

cystéine est obtenue lors de l'adsorption par les fonctions  $\alpha$ -COOH<sub>para</sub> et -NH<sub>2</sub> (Fig. III.27), pour laquelle l'énergie d'adsorption est de  $\Delta E_{ads/n}^{DFT-D} = -1,98$  eV ( $\Delta E_{ads/n}^{DFT} = -1,57$  eV). Il ne nous a en effet pas été possible, pour des raisons stériques vraisemblablement, de stabiliser une configuration similaire avec le groupement -SH. L'énergie de liaison pour l'adsorption par les groupements  $\alpha$ -COOH et -SH (Fig. III.26(b)) a été calculée et reportée dans le tableau III.10.

Acides aminés	$\Delta E_{liaison}^{DFT}$	$\Delta E_{def}^{DFT}(AA)$	$\Delta E_{def}^{DFT}(Cr_2O_3)$
Cystéine (Fig. III.26(b))	-2,99	0,94	0,70

**TABLE III.10 :** Données énergétiques calculées pour l'adsorption de la cystéine par les groupements  $\alpha$ -COOH et -SH sur l'oxyde de chrome à  $\theta = 0,25$  ML (conformation la plus stable)

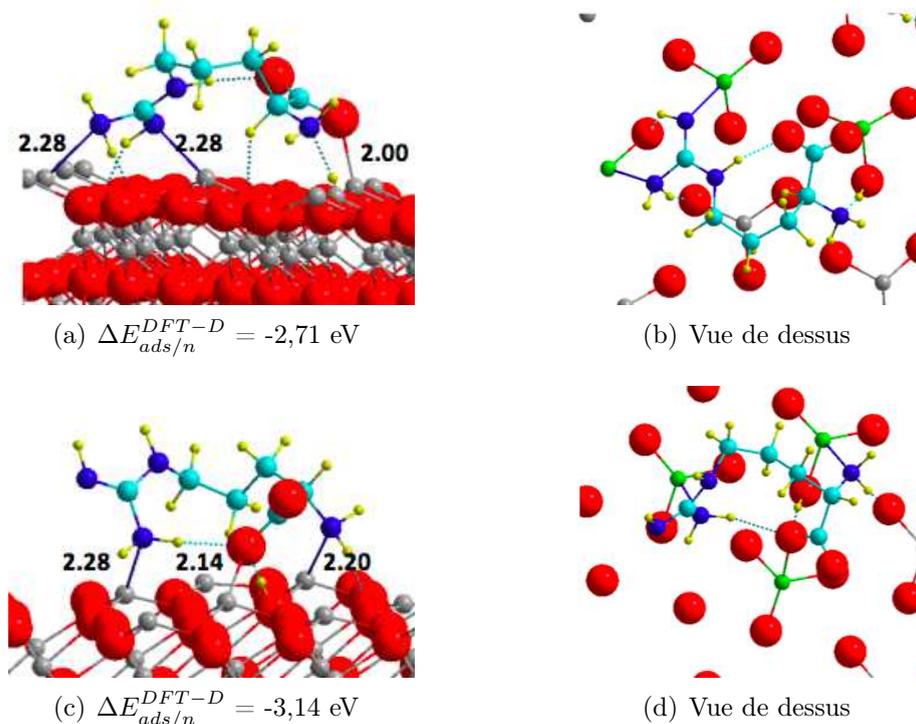


**FIGURE III.27** : Cystéine adsorbée sur  $Cr_2O_3$  par les fonctions  $\alpha$ -COOH<sub>para</sub> et -NH<sub>2</sub>. L'énergie d'adsorption est de  $\Delta E_{ads/n}^{DFT-D} = -1,98$  eV

### III.4.4 Adsorption "tri-ancrée" : cas de l'arginine

Dans les paragraphes précédents, nous avons étudié l'adsorption d'acides aminés dans un mode uni-ancré (adsorption par une seule fonction, -COOH, -NH<sub>2</sub>, -SH ou -OH) et dans un mode bi-ancré (adsorption par les fonctions  $\alpha$ -COOH et -NH<sub>2</sub> ou  $\alpha$ -COOH et -SH). Dans le cas de l'acide glutamique, nous avons trouvé que l'adsorption se fait aussi de façon bi-ancrée (-NH<sub>2</sub> et -COOH(R)), la déformation de la molécule étant trop endothermique pour permettre l'adsorption en mode tri-ancré ( $\alpha$ -COOH et -NH<sub>2</sub> et -COOH(R)). Il est intéressant d'étudier le cas de l'arginine qui est un acide aminé à chaîne relativement longue, pour explorer si dans ce cas précis il est possible de stabiliser une adsorption bi-ancrée et tri-ancrée à l'aide du groupement -NH<sub>2</sub>(R) de la chaîne latérale. Deux tautomères de l'arginine sont très proches en énergie, la forme pour laquelle la chaîne latérale peut être (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-NH-C(=NH)NH<sub>2</sub> ou (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-N=C(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (Annexe A), cette dernière étant la plus stable d'après nos calculs et la littérature [234]. L'adsorption de ces deux tautomères a été étudiée, et c'est la forme (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-NH-C(=NH)NH<sub>2</sub> qui est stabilisée, vraisemblablement parce que le groupement -NH(R) terminal est plus réactif que le groupement -NH<sub>2</sub>(R) vis-à-vis du cation Cr<sup>3+</sup>. Les configurations de départ des adsorptions bi-ancrées et tri-ancrées ont été déduites de la dynamique *ab initio* en phase gaz. En effet, nous avons obtenu une configuration de l'arginine (Annexe A) pour laquelle les distances entre la fonction  $\alpha$ -COOH et les fonctions -NH<sub>2</sub> latérales sont de 5,3 et 8,1 Å respectivement, distances compatibles avec l'adsorption des fonctions -NH<sub>2</sub> sur un Cr premier et deuxième voisin respectivement du Cr sur lequel s'adsorbe la fonction  $\alpha$ -COOH (plus de détails sur cette démarche seront donnés dans le chapitre VI). Après optimisation, nous avons obtenu dans les trois cas, une adsorption tri-ancrée (Fig. III.28). Dans le mode tri-ancré COO-NH(R)-NH<sub>2</sub>(R) (Fig. III.28(a)), les fonctions  $\alpha$ -COOH, -NH(R) et -NH<sub>2</sub>(R), sont liées à des Cr premiers (5,07 Å) et seconds voisins respectivement (8,78 Å). Cette configuration est exother-

mique avec une énergie d'adsorption de  $\Delta E_{ads/n}^{DFT-D} = -2,71$  eV ( $\Delta E_{ads/n}^{DFT} = -1,60$  eV). Dans le cas de l'adsorption par  $COO-NH_2-NH_2(R)$  (Fig. III.28(c)), les groupements  $-NH_2$  se lient à deux Cr premiers voisins du Cr où est lié le groupement  $\alpha-COOH$ . L'énergie d'adsorption  $\Delta E_{ads/n}^{DFT-D} = -3,14$  eV ( $\Delta E_{ads/n}^{DFT} = -2,13$  eV) est alors la plus importante (en valeur absolue). L'adsorption par les groupements  $\alpha-COOH$  et  $NH_2$  en mode bi-ancré converge vers cette configuration tri-ancrée.



**FIGURE III.28 :** Configurations tri-ancrées de l'arginine sur  $Cr_2O_3$  (a-b)  $COO-NH(R)-NH_2(R)$  (c-d)  $COO-NH_2-NH_2(R)$  (les atomes en vert correspondent aux atomes de chrome de surface)

L'énergie de liaison pour ces deux configurations a été calculée et reportée dans le tableau III.11. Il est intéressant de noter que l'énergie de liaison est du même ordre de grandeur pour les deux configurations.

Acides aminés	$\Delta E_{liaison}^{DFT}$	$\Delta E_{def}^{DFT}(AA)$	$\Delta E_{def}^{DFT}(Cr_2O_3)$
Arginine (Fig. III.28(a))	-3,15	0,72	0,69
Arginine (Fig. III.28(c))	-3,19	0,47	0,70

**TABLE III.11 :** Données énergétiques calculées pour l'adsorption de l'arginine sur l'oxyde de chrome à  $\theta = 0,25$  ML

La contribution des forces de van der Waals à l'énergie d'adsorption est, dans les deux cas, de l'ordre de l'électron-Volt. Le pourcentage des forces de van der Waals à l'énergie d'adsorption est donc significativement plus important que pour l'acide glutamique (-0,65 eV, tableau III.5). Des valeurs de l'ordre de 1 eV d'interaction de van der Waals entre les acides aminés et la surface

ont été calculées par d'autres auteurs, Ugliengo *et al* pour l'adsorption d'acides aminés sur la silice [235] et Heinz *et al* sur l'or [45].

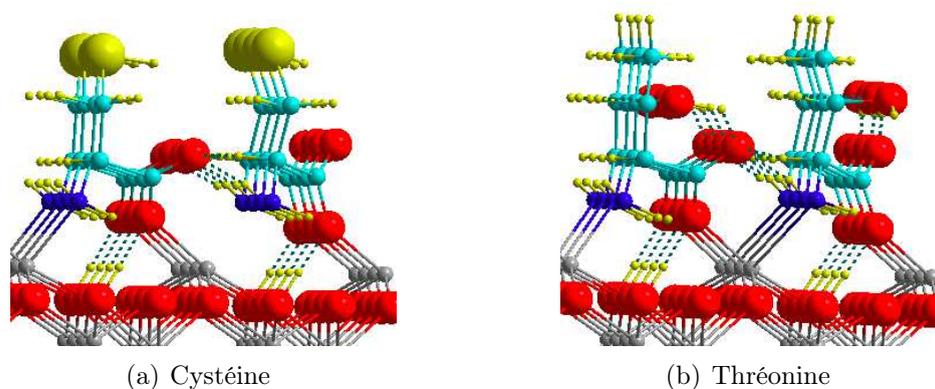
### III.4.5 Adsorption de la cystéine et de la thréonine sur l'oxyde de chrome à fort taux de recouvrement ( $\theta = 1$ ML)

Pou finir cette étude, nous avons également adsorbé la cystéine et la thréonine dans la configuration *perp/bridge*( $\alpha$ -COOH-*perp*, $NH_2$ )/*hollow* sur l'oxyde de chrome à  $\theta = 1$  ML afin de vérifier si la nature de la chaîne latérale pouvait avoir une influence à fort taux de recouvrement. Dans

Acides aminés	Nomenclature	N	$\theta = 1$ ML	Cohésion
Cystéine	<i>perp/bridge</i> ( $\alpha$ -COOH- <i>perp</i> , $NH_2$ )/ <i>h</i> (Fig. III.29(a))	2	-6,17 <sup>1</sup> -1,54 <sup>2</sup> (-0,38) -1,92 <sup>3</sup>	-0,74
Thréonine	<i>perp/bridge</i> ( $\alpha$ -COOH- <i>perp</i> , $NH_2$ )/ <i>h</i> (Fig. III.29(b))	2	-6,58 <sup>1</sup> -1,65 <sup>2</sup> (-0,37) -2,02 <sup>3</sup>	-2,08
Acide glutamique	<i>perp/bridge</i> ( $\alpha$ -COOH- <i>perp</i> , $NH_2$ )/ <i>h</i> (Fig. III.21(a))	2	-6,54 <sup>1</sup> -1,64 <sup>2</sup> (-0,38) -2,02 <sup>3</sup>	-1,09
Glycine	<i>bridge</i> ( $\alpha$ -COOH- <i>perp</i> , $NH_2$ )/ <i>h</i> (Fig. III.13(a))	2	-6,89 <sup>1</sup> -1,72 <sup>2</sup> (-0,47) -2,19 <sup>3</sup>	-1,45

**TABLE III.12 :** Données géométriques et énergétiques calculées pour l'adsorption de la cystéine et de la thréonine dans la conformation *perp/bridge*( $\alpha$ -COOH-*perp*, $NH_2$ )/*hollow* sur l'oxyde de chrome à  $\theta = 1$  ML (les valeurs entre parenthèses correspondent à la correction due à la dispersion). Les résultats obtenus dans le cas de la glycine et l'acide glutamique sont également reportés afin de faciliter la comparaison. Les énergies d'adsorption (en eV) sont calculées avec les équations III.2, III.3, III.4 et III.5. L'exposant 1 correspond à  $\Delta E_{ads/cell}^{DFT}$ , 2 à  $\Delta E_{ads/n}^{DFT}$  et 3 à  $\Delta E_{ads/n}^{DFT-D}$

le cas de la cystéine, nous obtenons une énergie d'adsorption totale de -6,17 eV (-1,92 eV par molécule) et dans le cas de la thréonine, l'énergie d'adsorption totale est de -6,58 eV (-2,02 eV par molécule). Si nous comparons ces deux résultats aux cas de la glycine (-6,89 eV, -2,19 eV) et de l'acide glutamique (-6,54 eV, -2,02 eV), nous remarquons que l'adsorption de la glycine à fort taux de recouvrement est le plus favorable. Pour l'acide glutamique et la thréonine, l'adsorption à fort taux de recouvrement est équivalente. Cependant, dans le cas de la cystéine, l'adsorption est moins exothermique que pour les autres molécules considérées. L'énergie de cohésion nous montre que lorsque la taille de l'acide aminé augmente, la cohésion au sein des acides aminés diminue (en valeur absolue). De ce fait, à fort taux de recouvrement, l'adsorption de la glycine est plus

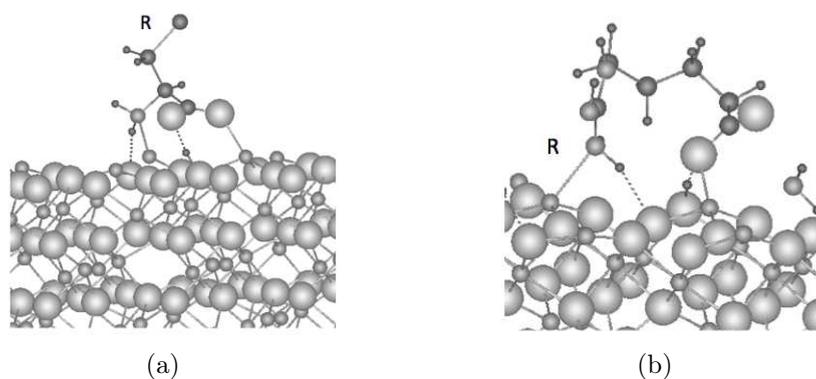


**FIGURE III.29 :** La configuration *perp/bridge*( $\alpha$ -COOH-*perp*,NH<sub>2</sub>)/*hollow* à  $\theta = 1$  ML pour la cystéine et la thréonine

exothermique de -0,72 eV par rapport à la cystéine et de -0,31 par rapport à l'acide glutamique. Cette différence d'énergie est due à la différence d'énergie de cohésion entre les différents acides aminés. Cependant, nous avons montré que pour la thréonine, l'explication est différente. A faible taux de recouvrement l'adsorption de la thréonine est plus exothermique que l'adsorption de la glycine. De plus, l'énergie de cohésion des molécules de thréonine est également plus exothermique que celle de la glycine. Or à fort taux de recouvrement, l'adsorption de la glycine devient plus favorable. Cette différence s'explique par la théorie du champ cristallin que nous avons évoqué dans le chapitre II. A  $\theta = 1$  ML, l'atome de surface est en configuration octaédrique et l'adsorption d'acides aminés va peupler les orbitales liantes. Or, la molécule de glycine est moins acide que la thréonine donc sa base conjuguée est plus forte. Ainsi, dans cette configuration (coordination 5-6), la base la plus forte s'adsorbe plus fortement sur la surface. Nous reviendrons sur ce point dans le chapitre IV.

### III.4.6 Discussion

Nous avons réalisé une étude exhaustive de l'adsorption de la glycine et de l'acide glutamique sur l'oxyde de chrome. Ce travail a permis de montrer qu'à faible taux de recouvrement la glycine interagit par les groupements -COOH et -NH<sub>2</sub>, stabilisant ainsi sa forme anionique sur la surface. Pour les autres acides aminés, la chaîne latérale peut jouer un rôle dans l'adsorption de deux façons, soit dans le même mode d'adsorption que la glycine, en ayant un effet électronique sur l'acido-basicité des fonctions -COOH et -NH<sub>2</sub> (Fig. III.30(a)), soit par interaction directe avec la surface (Fig. III.30(b)). Le premier rôle possible a fait l'objet d'une étude détaillée, qui nous a permis de conclure que cet effet est faible. Pour un même mode d'adsorption, les acides aminés



**FIGURE III.30** : Rôle de la chaîne latérale dans l'adsorption des acides aminés sur  $Cr_2O_3$  (a) effet inductif (b) effet d'interaction directe avec la surface

ont une énergie d'adsorption située entre -1,55 eV et 1,80 eV, variant selon l'ordre :



En effet, dans le cas de la thréonine, le groupement -OH a un effet inducteur (-I) ce qui rend le groupement  $\alpha$ -COOH plus acide que pour les autres acides aminés. Ainsi, les énergies d'adsorption sont plus importantes (en valeur absolue) pour cet acide aminé. Dans le cas du tryptophane, la longueur de la chaîne carbonée implique une diminution de l'acidité du groupement  $\alpha$ -COOH et donc une énergie d'adsorption moins importante (en valeur absolue).

L'influence de la chaîne latérale sur l'adsorption peut être plus importante si il y a possibilité d'interaction directe avec la surface. C'est le cas d'acides aminés tels que l'acide glutamique et l'acide aspartique (acides aminés polaires acides, fonction -COOH), l'arginine, l'asparagine, la lysine et la glutamine (acides aminés basiques, fonction -NH<sub>2</sub>), la cystéine et la méthionine (fonction -SH) et la thréonine, la sérine et la tyrosine (fonction -OH). Pour les autres acides aminés, la présence des fonctions organiques de type CH<sub>3</sub> (alanine, valine, leucine et isoleucine) ou de cycles (histidine, phénylalanine, proline, tryptophane) ne nous ont pas semblé favoriser une interaction avec la surface. L'histidine, qui possède un cycle azoté pourrait avoir une réactivité vis-à-vis de  $Cr_2O_3$ . Ainsi, nous avons observé que l'acide glutamique, comme la glycine, s'adsorbe dans un mode bi-ancré, mais cette fois-ci l'adsorption a lieu par les groupements -COOH(R) et non par le  $\alpha$ -COOH. Un mode tri-ancré par les deux fonctions COOH génère une déformation de la molécule de l'acide glutamique qui n'est pas compensée par le gain d'énergie de la formation d'une liaison supplémentaire. La situation est différente pour la cystéine, pour laquelle l'adsorption la plus stable reste une adsorption par les deux fonctions du squelette. Dans ce cas, bien que la

fonction -SH soit plus réactive que la fonction  $-NH_2$ , ce sont des contraintes géométriques qui rendent préférentielle l'adsorption par  $-COOH$  et  $-NH_2$ . Parmi les cas étudiés, seule l'arginine, grâce à une chaîne latérale longue terminée par un  $-NH_2$ , permet une adsorption tri-ancrée, à la fois par les fonctions du squelette et par la chaîne latérale. En conséquence, c'est l'acide aminé pour lequel l'adsorption est la plus exothermique de tous les acides aminés envisagés. A ce gain d'énergie par tri-ancrage s'ajoute l'influence de l'orientation de la molécule par rapport à la surface, une adsorption parallèle à la surface permettant de maximiser les interactions faibles de la molécule vers la surface. Nous pouvons noter ici que la formation de chaque liaison  $Cr-NH_2$  est moins exothermique que la liaison  $Cr-COOH$ , mais l'adsorption de l'arginine sur  $Cr_2O_3$  est plus exothermique que l'adsorption de l'acide glutamique, pour deux raisons : il y a une liaison de plus entre une fonction et la surface, et la contribution des forces de dispersion est plus importante. Finalement, nous pouvons proposer le classement suivant pour les énergies d'adsorption des acides aminés sur  $Cr_2O_3$  :

<b>Arginine</b>	>	<b>Acide glutamique</b>	>	<b>Autres acides aminés</b>
Tri-ancrage		Bi-ancrage		Bi-ancrage
$\alpha-COOH$		$-COOH(R)$		$\alpha-COOH$
$-NH_2$		$-NH_2$		$-NH_2$
$-NH_2(R)$				
Orientation parallèle		parallèle		perpendiculaire
-3,13 eV		-2,13 eV		-1,55-1,98 eV

Il est intéressant de noter que les deux acides aminés à plus forte interaction avec la surface sont un acide aminé acide et un basique, un résultat suggéré par des résultats expérimentaux [16]. Ce résultat est explicable par le caractère acide de Lewis/base de Brønsted de  $Cr_2O_3$ , comme le montre le prochain chapitre. Cependant, nous sommes ici dans des conditions modèles sans solvant, où la complexité des interfaces (charges des surfaces, spéciation des molécules) ne peut être prise en compte. Une adéquation des résultats avec des données issues de l'interface solide-liquide peut donc être casuel. La situation est cependant différente lorsque le taux de recouvrement augmente. Dans ce cas, le mode d'adsorption pourrait être le même pour tous les acides aminés, à savoir par les groupements  $\alpha-COOH$  et  $-NH_2$  du squelette<sup>7</sup>. En effet, cette configuration maximise la densité de molécules, le nombre de liaison avec la surface et favorise les interactions latérales entre acides aminés. Un exemple d'étude de quatre acides aminés montre une énergie d'adsorption de -1,9

---

7. Il est possible que pour la cystéine, un mode d'adsorption par  $COOH-SH$  ou un mélange de configurations soit favorisé.

à -2,2 eV, en faveur de la glycine, pour laquelle les effets de gêne stérique sont les moins importants.

Dans une autre optique, nous avons aussi considéré les acides aminés comme les briques élémentaires des protéines, et nous nous sommes intéressés à l'interaction directe de fonctions individuelles avec la surface. Nous avons pu proposer le classement suivant pour l'affinité des groupements terminaux avec la surface de  $Cr_2O_3$  :

$$\begin{array}{ccccccc} & \mathbf{-COOH} & > & \mathbf{-SH} & > & \mathbf{-NH_2} & > & \mathbf{-OH} \\ \epsilon_i = & -2,10 \text{ eV} & & -1,34 \text{ eV} & & -0,92 \text{ eV} & & -0,79 \text{ eV} \end{array}$$

Une discussion détaillée sur ce classement, utilisant les concepts d'acido-basicité, fait l'objet du chapitre IV. Il a également été vérifié pour un certain nombre d'acides aminés que l'énergie de liaison est additive. En d'autres termes, il semble que nous puissions considérer l'équation suivante :

$$\Delta E_{ads}^{DFT-D} = \sum_{i=1}^N \epsilon_i N_i + \Delta E_{def}^{DFT}(Surf) + \Delta E_{def}^{DFT}(AA) + \Delta E_{ads}^D \quad (\text{III.8})$$

Dans cette formule, le nombre de liaisons formées, chacune pondérée par la force de cette liaison (en fonction de sa nature), et l'énergie des interactions due à la dispersion, sont les contributions exothermiques, les énergies de déformation (de la molécule et de la surface) étant les contributions endothermiques. Nous pouvons donc proposer des valeurs pour  $\epsilon_i$ , celles établies ci-dessus. Il nous appartient maintenant de vérifier la validité de cette formule lorsque la taille de la molécule augmente. C'est un des objets de l'étude sur un dipeptide présentée dans le chapitre VI.

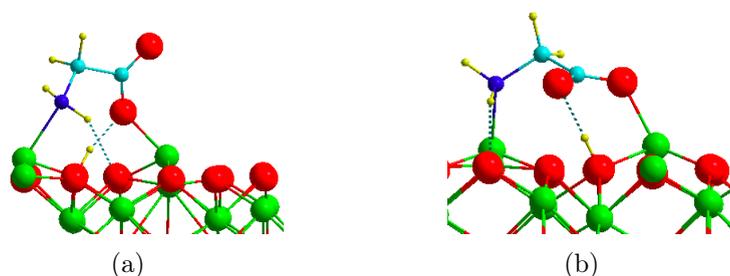
### III.5 Influence de la nature de la surface anhydre

Comme nous l'avons vu dans le chapitre II, les films passifs en surface des aciers inoxydables sont composés à la fois d'oxyde de chrome et de fer. Dès lors, nous avons décidé d'étudier la réactivité de différentes surfaces anhydres et tout particulièrement celle des films  $Fe_xCr_{2-x}O_3$ . Afin de compléter l'étude de l'adsorption des acides aminés sur les aciers inoxydables, nous avons tout d'abord calculé l'énergie d'adsorption de la glycine et de l'acide glutamique sur l'oxyde de fer (nous avons étudié les conformations les plus stables) ainsi que l'énergie de liaison pour un

taux de recouvrement de  $\theta = 0,25$  ML. Nous avons également augmenté le taux de recouvrement dans le cas de l'adsorption de la glycine et comparé les résultats des différentes surfaces ( $Cr_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$  et  $Fe-O-Fe-Cr_2O_3$ ). Cette étude a été réalisée avec la seule prise en compte de la DFT (sans dispersion) car les modes d'adsorption sont les mêmes pour les trois surfaces.

### III.5.1 Adsorption de la glycine et de l'acide glutamique sur l'oxyde de fer à bas taux de recouvrement ( $\theta = 0,25$ ML)

Afin d'étudier la différence de réactivité entre les surfaces d'oxyde de fer et d'oxyde de chrome, nous avons modélisé l'adsorption de la glycine sur  $Fe_2O_3$  dans les deux conformations les plus stables obtenues dans le cas de la glycine sur  $Cr_2O_3$  (Fig. III.31). Pour ces deux conformations,



**FIGURE III.31** : Structures optimisées de la glycine sur  $Fe_2O_3$  à  $\theta = 0.25$  ML (a) *bridge*( $\alpha$ -COOH-*perp*, $NH_2$ )/*hollow* (b) *bridge*( $\alpha$ -COOH-*para*, $NH_2$ )/*hollow*

nous avons calculé les énergies d'adsorption, de liaison ainsi que de déformation pour un taux de recouvrement de  $\theta = 0,25$  ML. Les conditions de calcul retenues sont les mêmes que dans le cas de

Nomenclature	$\Delta E_{ads}^{DFT}$	$\Delta E_{liaison}^{DFT}$	$\Delta E_{def}^{DFT}$ (Totale)
<i>bridge</i> (COOH- <i>perp</i> , $NH_2$ )/ <i>h</i> (Fig. III.31(a))	-1,66 (-1,37)	-2,92 (-2,48)	1,26 (1,12)
<i>bridge</i> (COOH- <i>para</i> , $NH_2$ )/ <i>h</i> (Fig. III.31(b))	-2,09 (-1,59)	-3,64 (-2,94)	1,55 (1,35)

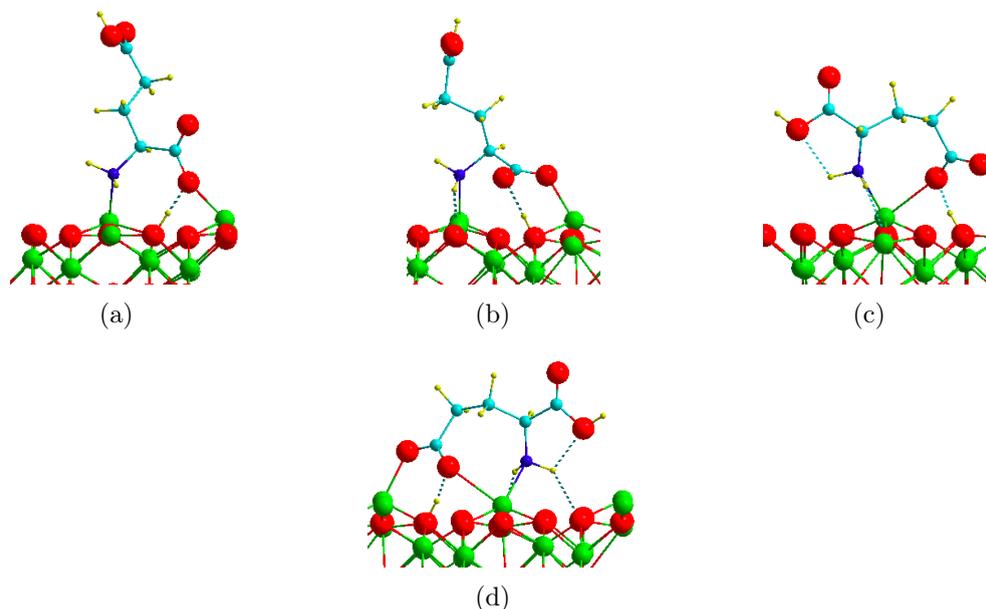
**TABLE III.13** : Energies d'adsorption, de liaison et de déformation pour deux conformations de la glycine sur  $Fe_2O_3$  à  $\theta = 0,25$  ML. Les énergies d'adsorption (en eV) sont calculées avec les équations III.2, III.3 et III.6. Les valeurs entre parenthèses correspondent à la surface de  $Cr_2O_3$ .

$Cr_2O_3$ , soit une énergie de *cutoff* de 520 eV avec une grille de point  $k$  de  $2 \times 2 \times 1$  pour une cellule ( $2 \times 2$ ). Les différents résultats obtenus sont répertoriés dans le tableau III.13. Comme nous pouvons le constater, quel que soit le mode d'adsorption, l'énergie d'adsorption est plus importante (en valeur absolue) dans le cas de la surface d'oxyde de fer. Cette dernière semble donc plus réactive que la surface d'oxyde de chrome pour un taux de recouvrement de  $\theta = 0,25$  ML. Ce résultat est

Nomenclature	$\Delta E_{ads/n}^{DFT}$	$\Delta E_{liaison}^{DFT}$	$\Delta E_{def}^{DFT}$ (Totale)
<i>perp/bridge(COOH-perp,NH<sub>2</sub>)/h</i> (Fig. III.32(a))	-1,52 (-1,27)	-2,90 (-2,55)	1,38 (1,28)
<i>perp/bridge(COOH-para,NH<sub>2</sub>)/h</i> (Fig. III.32(b))	-1,76 (-1,29)	-3,57 (-2,93)	1,81 (1,64)
<i>para/bid(COOH(R)-perp,NH<sub>2</sub>)/h</i> (Fig. III.32(c))	-1,79 (-1,19)	-3,50 (-2,23)	1,71 (1,04)
<i>para/bid(COOH(R),NH<sub>2</sub>)bridge(COOH(R))/h</i> (Fig. III.32(d))	-1,86 (-1,56)	-3,49 (-3,25)	1,63 (1,69)

**TABLE III.14 :** Energie d'adsorption pour quatre conformations de l'acide glutamique sur  $Fe_2O_3$  à  $\theta = 0,25$  ML. Les énergies d'adsorption (en eV) sont calculées avec les équations III.2, III.3 et III.6. Les valeurs entre parenthèse correspondent à la surface de  $Cr_2O_3$ .

en accord avec les résultats obtenus dans le cas de l'adsorption de l'eau sur  $Fe_2O_3$ . Afin de vérifier cette tendance, nous avons également adsorbé l'acide glutamique sur la surface de  $Fe_2O_3$  pour certaines conformations et calculé les énergies d'adsorption répertoriées dans le tableau III.14. Ces



**FIGURE III.32 :** Structures optimisées de l'acide glutamique sur  $Fe_2O_3$  à  $\theta = 0.25$  ML (a) *perp/bridge( $\alpha$ -COOH-perp,NH<sub>2</sub>)/hollow* (b) *perp/bridge( $\alpha$ -COOH-para,NH<sub>2</sub>)/hollow* (c) *para/bid(COOH(R)-perp,NH<sub>2</sub>)/hollow* (d) *para/bid(COOH(R),NH<sub>2</sub>)bridge(COOH(R))/hollow*

derniers résultats confirment la tendance observée dans le cas de la glycine et prouvent ainsi que pour un taux de  $\theta = 0,25$  ML, la surface de l'oxyde de fer est plus réactive que celle de l'oxyde de chrome. Notons que la classification des configurations par mode d'adsorption est identique pour  $Fe_2O_3$  et  $Cr_2O_3$ .

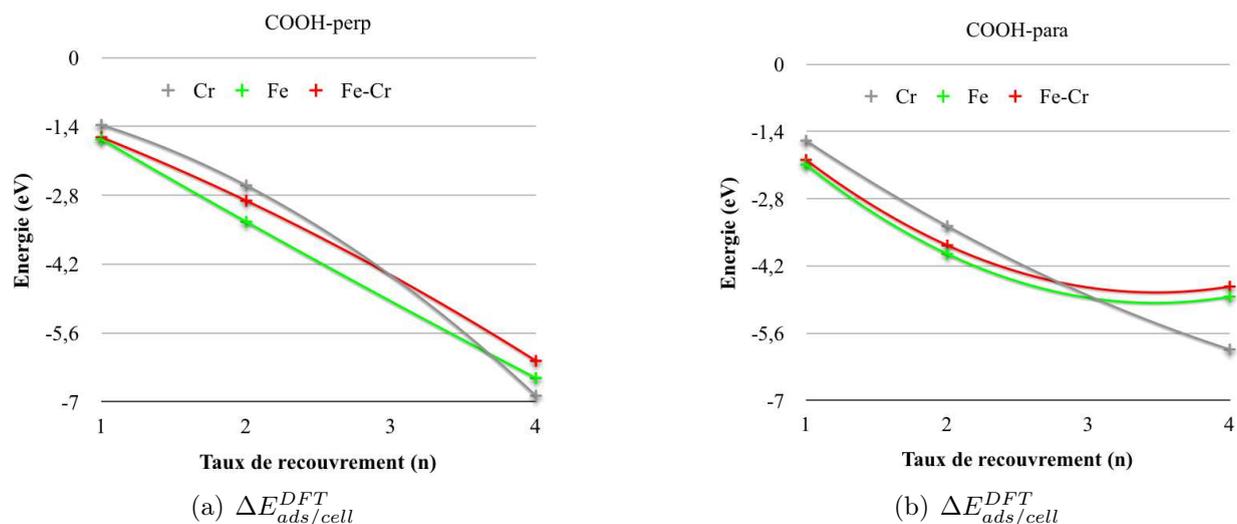
### III.5.2 Influence de l'augmentation du taux de recouvrement pour la glycine

Nous avons également comparé l'influence de l'augmentation du taux de recouvrement sur  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{Fe-O-Fe-Cr}_2\text{O}_3$ . Comme pour  $\theta = 0,25$  ML, nous avons étudié les deux configurations les plus stables obtenues dans le cas de la glycine. Les résultats sont répertoriés dans le tableau III.15 (seules les énergie DFT sont considérées). Comme nous pouvons le constater

Nomenclature	Surface	$\theta = 0,25$	$\theta = 0,5$	$\theta = 1$
<i>bridge(COOH-perp,NH<sub>2</sub>)/h</i> (Fig. III.31(a))	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	-1,36 <sup>1</sup> (-1,36) <sup>2</sup>	-2,60 <sup>1</sup> (-1,30) <sup>2</sup>	-6,88 <sup>1</sup> (-1,72) <sup>2</sup>
	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	-1,66 <sup>1</sup> (-1,66) <sup>2</sup>	-3,34 <sup>1</sup> (-1,68) <sup>2</sup>	-6,52 <sup>1</sup> (-1,63) <sup>2</sup>
	$\text{Fe-O-Fe-Cr}_2\text{O}_3$	-1,62 <sup>1</sup> (-1,62) <sup>2</sup>	-2,91 <sup>1</sup> (-1,45) <sup>2</sup>	-6,17 <sup>1</sup> (-1,54) <sup>2</sup>
<i>bridge(COOH-para,NH<sub>2</sub>)/h</i> (Fig. III.31(b))	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	-1,59 <sup>1</sup> (-1,59) <sup>2</sup>	-3,37 <sup>1</sup> (-1,68) <sup>2</sup>	-5,94 <sup>1</sup> (-1,48) <sup>2</sup>
	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	-2,09 <sup>1</sup> (-2,09) <sup>2</sup>	-3,95 <sup>1</sup> (-1,98) <sup>2</sup>	-4,84 <sup>1</sup> (-1,21) <sup>2</sup>
	$\text{Fe-O-Fe-Cr}_2\text{O}_3$	-1,99 <sup>1</sup> (-1,99) <sup>2</sup>	-3,77 <sup>1</sup> (-1,88) <sup>2</sup>	-4,63 <sup>1</sup> (-1,16) <sup>2</sup>

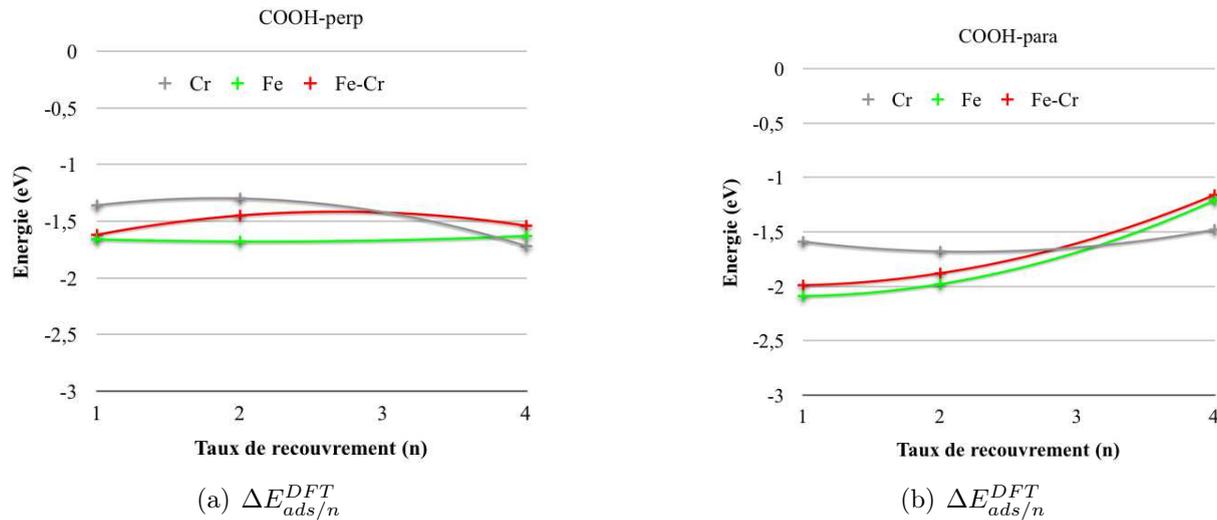
**TABLE III.15 :** Données géométriques et énergétiques calculées pour deux conformations de la glycine sur  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{Fe-O-Fe-Cr}_2\text{O}_3$  à  $\theta = 0,25$ ,  $0,5$  et  $1$  ML. Les énergies d'adsorption (en eV) sont calculées à l'aide des équations III.2 et III.3. L'exposant 1 correspond à  $\Delta E_{ads/cell}^{DFT}$  et 2 à  $\Delta E_{ads/n}^{DFT}$

sur la figure III.33, l'énergie d'adsorption par cellule augmente (en valeur absolue) avec le taux de recouvrement. A faible taux de recouvrement, l'adsorption de la glycine (avec le groupement



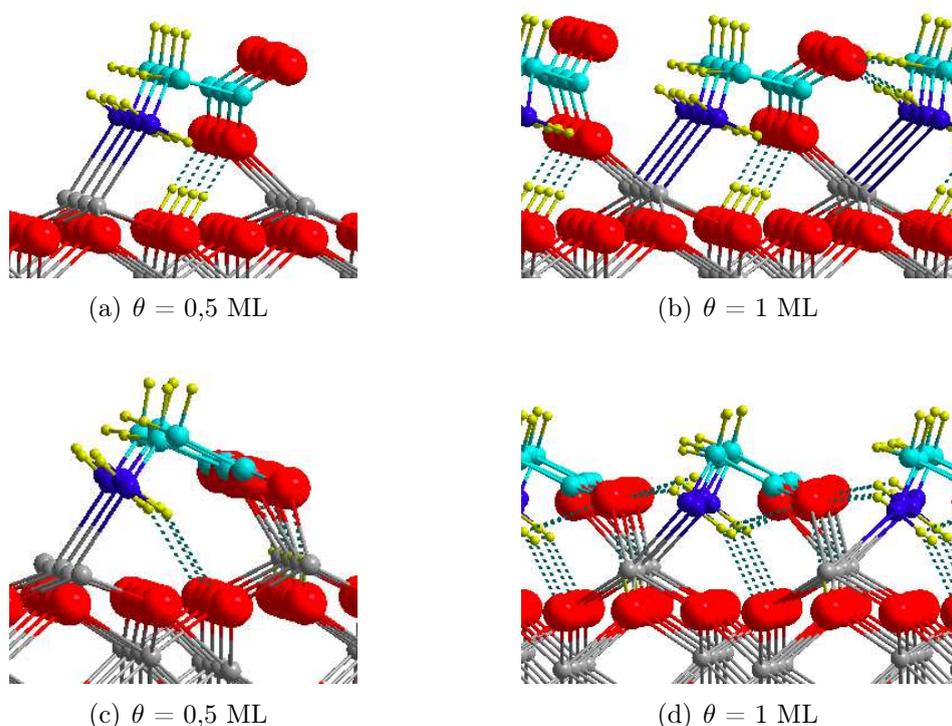
**FIGURE III.33 :** Comparaison de l'adsorption de la glycine sur  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{Fe-O-Fe-Cr}_2\text{O}_3$  (a) *bridge( $\alpha$ -COOH-perp,NH<sub>2</sub>)/hollow* (b) *bridge( $\alpha$ -COOH-para,NH<sub>2</sub>)/hollow*

-COOH perpendiculaire ou parallèle à la surface) sur l'oxyde de fer est plus exothermique que sur l'oxyde de chrome. Cependant, lorsque le taux de recouvrement augmente, l'adsorption devient plus exothermique sur l'oxyde de chrome (Fig. III.33 et III.34).



**FIGURE III.34 :** Comparaison de l'adsorption de la glycine sur  $Cr_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$  et  $Fe-O-Fe-Cr_2O_3$  (a) *bridge*( $\alpha$ -COOH-perp, $NH_2$ )/hollow (b) *bridge*( $\alpha$ -COOH-para, $NH_2$ )/hollow

Dans le cas de l'adsorption de deux molécules de glycine ( $\theta = 0,5$  ML) par le groupement -COOH perpendiculaire à la surface (Fig. III.35(a)), les quatre atomes de surface (Fe ou Cr) sont coordonnés quatre fois (adsorption par les groupements -COOH et  $NH_2$ ). A  $\theta = 1$  ML, les quatre atomes de surface sont en coordinence cinq (Fig. III.35(b)), ce qui correspond, dans le cas de l'eau, à l'adsorption de deux molécules par atome de surface. En effet l'adsorption de quatre molécules de glycine est plus exothermique sur  $Cr_2O_3$  que sur  $Fe_2O_3$ . Dans le cas de l'adsorption de deux molécules de glycine ( $\theta = 0,5$  ML) par le groupement -COOH parallèle à la surface (Fig. III.35(c)), deux atomes de surface (Fe ou Cr) sont coordonnés quatre fois (adsorption par le groupement - $NH_2$ ) et les deux autres cinq fois (adsorption par le groupement -COOH). A  $\theta = 1$  ML, les quatre atomes de surface sont en coordinence six (Fig. III.35(d)), ce qui correspond dans le cas de l'adsorption de l'eau, à trois molécules d'eau par atome de surface. En effet l'adsorption de quatre molécules de glycine est plus exothermique sur  $Cr_2O_3$  que sur  $Fe_2O_3$ . Nous observons donc un croisement des courbes de stabilité aux alentours de 3-4 molécules de glycine pour le groupement -COOH perpendiculaire à la surface et un croisement aux alentours de 2-3 molécules de glycine pour le groupement -COOH parallèle à la surface. Ces différents résultats sont en accord avec ceux obtenus dans le cas de l'adsorption de l'eau sur les deux surfaces d'oxyde. De plus, nous observons que l'adsorption de la glycine sur la surface  $Fe-O-Fe-Cr_2O_3$  est similaire à l'adsorption sur  $Fe_2O_3$  mais légèrement moins exothermique. Une nouvelle fois, ces résultats confortent les résultats obtenus précédemment dans le cas de l'adsorption de l'eau.



**FIGURE III.35 :** Coordination des atomes de surface pour les taux de recouvrement  $\theta = 0,5$  et  $1$  ML ; (a-b) adsorption par le groupement  $-\text{COOH}$  perpendiculaire à la surface ; (c-d) adsorption par le groupement  $-\text{COOH}$  parallèle à la surface

### III.5.3 Discussion

Nous avons montré au cours de cette étude que l'adsorption de la glycine est plus exothermique sur l'oxyde de fer que sur l'oxyde de chrome à faible taux de recouvrement. Lorsque le taux de recouvrement augmente, la coordination du cation métallique de surface augmente jusqu'à la configuration octaédrique. D'un point de vue électrostatique et énergétique, cette dernière configuration devient plus exothermique pour l'oxyde de chrome. En effet, le  $\text{Cr}^{3+}$  de surface possède seulement trois électrons de valence et ces derniers vont peuplés les  $t_{2g}$  (théorie du champ cristallin) contrairement au  $\text{Fe}^{3+}$  de surface qui possède cinq électrons de valence peuplant ainsi les niveaux  $e_g$  déstabilisés dans le cas d'un champ octaédrique. Pour finir, nous avons également montré que la surface  $\text{Fe-O-Fe-Cr}_2\text{O}_3$  se comportait comme l'oxyde de fer  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  avec une énergie d'adsorption légèrement moins exothermique.

## Conclusion

La glycine, le plus petit des acides aminés et le précurseur des protéines, interagit avec la surface anhydre de l'oxyde de chrome  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  (0001) en formant des liaisons par les groupe-

ments  $\alpha$ -COOH et  $-NH_2$ , stabilisant ainsi sa forme anionique sur la surface. Les atomes d'oxygène et/ou d'azote interagissant avec la surface se trouvent en position *hollow*, au dessus d'un atome de chrome de surface et à la place d'un oxygène manquant. L'adsorption est principalement due à la formation d'une liaison Cr-OCO et également à la formation d'une liaison supplémentaire Cr-N car la distance COO- $NH_2$  dans le cas de la glycine est compatible avec la périodicité de la surface. De plus, les liaisons iono-covalentes, les liaisons hydrogènes ainsi que les forces de dispersion participent à la stabilité de l'adsorption. A un fort taux de recouvrement, une monocouche de glycine se forme à la surface. L'inclusion des forces de dispersion représentent 15-20% de l'énergie d'adsorption totale et renforce les tendances observées avec la DFT pure.

D'une manière plus générale, l'adsorption des acides aminés sur  $Cr_2O_3$  stabilise la forme anionique de ces derniers et est régie par la formation de liaisons iono-covalentes entre les groupements fonctionnels du squelette et les cations  $Cr^{3+}$  de la surface. La nature de la chaîne latérale a une influence sur le mode d'adsorption des acides aminés à faible taux de recouvrement. Finalement, nous avons proposer le classement suivant pour les énergies d'adsorption des acides aminés sur  $Cr_2O_3$  :

<b>Arginine</b>	>	<b>Acide glutamique</b>	>	<b>Autres acides aminés</b>
Tri-ancrage		Bi-ancrage		Bi-ancrage
$\alpha$ -COOH		$-COOH(R)$		$\alpha$ -COOH
$-NH_2$		$-NH_2$		$-NH_2$
$-NH_2(R)$				
Orientation parallèle		parallèle		perpendiculaire
-3,13 eV		-2,13 eV		-1,55-1,98 eV

Il est intéressant de noter que les deux acides aminés à plus forte interaction avec la surface sont un acide aminé acide (l'acide glutamique) et un basique (l'arginine).

A fort taux de recouvrement, le mode d'adsorption des acides aminés est le même (par les groupements  $\alpha$ -COOH et  $-NH_2$ ). En effet, cette configuration optimise le nombre de liaisons avec la surface et favorise les interactions latérales entre acides aminés. Pour conclure, excepté pour l'acide glutamique et l'arginine à un faible taux de recouvrement, l'adsorption est bi-ancrée (par les groupements  $\alpha$ -COOH et  $-NH_2$ ) quel que soit le taux de recouvrement.

Dans une autre optique, nous avons aussi considéré les acides aminés comme les briques élémentaires des protéines et nous avons pu proposer le classement suivant pour l'affinité des groupements terminaux avec la surface de  $Cr_2O_3$ . Pour cela, nous avons proposé l'énergie de liaison comme descripteur de l'interaction AA-surface :

$$\epsilon_i = \begin{array}{ccccccc} & \mathbf{-COOH} & > & \mathbf{-SH} & > & \mathbf{-NH_2} & > & \mathbf{-OH} \\ & -2,10 \text{ eV} & & -1,34 \text{ eV} & & -0,92 \text{ eV} & & -0,79 \text{ eV} \end{array}$$

Nous avons également vérifié pour un certain nombre d'acides aminés que l'énergie de liaison est additive. En d'autres termes :

$$\Delta E_{ads}^{DFT-D} = \sum_{i=1}^N \epsilon_i N_i + \Delta E_{def}^{DFT}(Surf) + \Delta E_{def}^{DFT}(AA) + \Delta E_{ads}^D \quad (\text{III.9})$$

Nous pouvons donc proposer des valeurs pour  $\epsilon_i$ , celles établies ci-dessus.

L'adsorption de la glycine et de l'acide glutamique sur  $Fe_2O_3$ ,  $Fe-O-Fe-Cr_2O_3$  et  $Cr_2O_3$  a aussi été étudiée. L'adsorption des acides aminés à faible taux de recouvrement est plus exothermique sur  $Fe_2O_3$  que sur  $Cr_2O_3$  car la configuration tétraédrique (coordinnence 4) est plus favorable pour l'atome fer. L'augmentation du taux de recouvrement implique une réactivité de  $Cr_2O_3$  plus forte que celle de  $Fe_2O_3$  car la configuration octaédrique (coordinnence 6) est plus favorable pour l'atome de chrome. Enfin, la surface  $Fe-O-Fe-Cr_2O_3$  se comporte comme  $Fe_2O_3$  avec une énergie d'adsorption légèrement moins exothermique due à l'environnement contraignant exercé par le volume de  $Cr_2O_3$ . Pour les surfaces de  $Fe_2O_3$  et  $Fe-O-Fe-Cr_2O_3$ , la réactivité n'augmente pas avec le taux de recouvrement.



# ACIDITÉ ET ADSORPTION

---

## Introduction

Ce chapitre est une discussion des résultats obtenus dans les chapitres II et III. Son objectif est de rationaliser ces résultats au travers des concepts de l'acido-basicité.

### IV.1 Propriétés acide-base

Les concepts de l'acido-basicité ne sont pas des théories mais des définitions des acides et des bases. Il faut se souvenir que ces concepts n'expliquent pas les propriétés observées qui viennent de la structure et de la nature des liaisons mais servent à corrélérer des observations expérimentales.

#### Définition de Brønsted-Lowry

C'est en 1923 que Brønsted [236] et Lowry [237, 238] ont proposé de définir une base comme un *accepteur de proton* et donc un acide comme un *donneur de proton*.



On parle alors de couple acide-base conjugué. Ainsi, une entité donnée peut jouer le rôle de l'acide dans un couple et la base dans un autre. Avec cette définition, il est possible de traiter tous les solvants protiques. Brønsted propose ainsi une équation plus générale, dans laquelle l'eau n'est plus nécessairement le solvant :



La définition IV.1 suggère que l'acidité d'un corps peut être renforcée en augmentant sa charge positive, car cela favorise la libération du proton. Cette définition s'applique également en phase gazeuse, l'acidité est alors mesurée par l'affinité protonique de l'espèce qui est la valeur absolue de la variation d'enthalpie de la réaction :



Si l'affinité protonique augmente, la basicité augmente.

### Définition de Lewis

Lewis [239] redéfinit la base comme un *donneur de doublet électronique* et par conséquent un acide comme un *accepteur de doublet électronique*. Cette définition englobe les réactions qui se produisent dans des solvants non aqueux et sur des solides. Pour Lewis il n'y a pas d'échelle d'acidité universelle ce qui implique que le classement des substances peut changer quand la substance de référence change.

## IV.2 Concept acide-base pour les surfaces

Les surfaces peuvent présenter un caractère acide ou basique de type Brønsted. En effet, dans les conditions ambiantes, les matériaux se recouvrent de couches d'oxyde qui sont hydroxylées. Les molécules d'eau en contact avec l'oxyde se dissocient en groupements hydroxyles et en protons. Une surface hydroxylée peut donc capter ou céder des protons suivant une réaction acide IV.4 :



ou basique IV.5 :



A ces deux réactions sont associées un  $pK_1$  acide et un  $pK_2$  basique. Par des mesures électrochimiques, il est possible de repérer le point de charge nulle (PCN) de la surface. Un PCN élevé indique une forte basicité de la surface alors qu'un PCN proche de zéro révèle une forte acidité.

La mesure des déplacements du niveau de cœur  $1s$  de l'oxygène permet de classer les oxydes en fonction de leur acidité. Ainsi, Vinek *et al* [240] ont utilisé le fait que les oxydes ayant les oxygènes les moins basiques ont leur niveau  $1s$  déplacé vers les hautes énergies de liaison pour proposer un classement des oxydes du plus basique au plus acide. Dans le cas qui nous intéresse, il ressort que  $Fe_2O_3$  (530,3 eV) est plus basique que  $Al_2O_3$  (531,8 eV). De plus, Parks [241] a souligné une corrélation entre la valeur du PCN, la charge formelle  $Q_M$  du cation de l'oxyde et son rayon ionique  $r_M$  avec pour des oxydes de type  $M_2O_3$ ,  $Q_M = +3$  et  $6,5 < PCN < 10,4$ . Il a également établi que le PCN est approximativement une fonction linéaire décroissante du rapport  $Q_M/r_M$ . Même si cette tendance peut être mise à défaut, nous pouvons supposer que l'acidité de  $Al_2O_3$

$(r_M = 0,50 \text{ \AA}) > \text{Cr}_2\text{O}_3 (r_M = 0,61 \text{ \AA}) > \text{Fe}_2\text{O}_3 (r_M = 0,64 \text{ \AA})$ .

### IV.3 Concept acide-base pour les acides aminés

Les acides carboxyliques sont des molécules comprenant un groupement carboxyle -COOH. En présence d'un solvant tel que l'eau, les acides carboxyliques se dissocient partiellement en ions carboxylates suivant la réaction :



Ce sont des acides faibles dans l'eau avec un  $\text{pK}_a$  aux alentours de 4-5. Les acides carboxyliques sont des acides plus forts que les alcools. Possédant une charge délocalisée, leur base conjuguée est plus forte qu'un alcoolate.

Les acides aminés sont des acides carboxyliques qui comprennent en  $\alpha$  du carbone un groupement amine -NH<sub>2</sub>. Des groupements électroattracteurs situés sur la chaîne carbonée (comme en position  $\alpha$  du groupement -COOH) augmentent l'acidité de l'acide carboxylique. En effet, la polarité de la liaison O-H est alors plus importante (effet inductif -I par le groupement -NH<sub>2</sub>), l'hydrogène est donc moins attaché à l'oxygène et est plus facilement détachable ce qui augmente l'acidité de l'acide carboxylique ( $\text{pK}_a$  aux alentours de 2) [242]. A contrario, une augmentation de la longueur de la chaîne carbonée diminue l'acidité. Pour finir, plus l'acide sera fort, plus sa base conjuguée sera faible.

### IV.4 Force des acides et adsorption

Au cours des chapitres II et III, nous avons étudié l'adsorption de l'eau et des acides aminés sur des surfaces anhydres. Nous avons donc considéré des réactions acides-bases de Brønsted et acides-bases de Lewis. En effet, lors de l'adsorption, l'acide aminé libère son proton et celui-ci est capté par la surface. L'acide aminé joue dans ce cas là, le rôle d'acide de Brønsted et la surface de base de Brønsted. Cependant, lorsque l'adsorption ne fait pas intervenir d'échanges de proton, les réactions considérées sont de type acides-bases de Lewis.

### IV.4.1 Acido-Basicité de Brønsted

Comme nous venons de le signaler, l'acidité d'un acide carboxylique dépend de la longueur de la chaîne carbonée et/ou de la présence de groupements avec des effets inductifs. Afin de montrer l'influence de l'acidité des molécules adsorbées et/ou des surfaces sur l'énergie d'adsorption, nous avons étudié l'interaction de différents acides carboxyliques sur les oxydes de fer et de chrome. Les différents résultats obtenus sont répertoriés dans le tableau IV.1.

Acide de Brønsted	$N_C$	$pK_a$	$Cr_2O_3$	$Fe_2O_3$	ZnO
Acide méthanoïque	1	3,75	-1,06	-1,44	-1,62
Acide éthanoïque	2	4,76	-1,05	-1,38	-1,61
Acide propanoïque	3	4,87	-1,02	-1,36	-2,11
Acide butanoïque	4	4,82	-1,02	-1,33	-2,07

**TABLE IV.1 :** Energies d'adsorption (en eV) de différents acides carboxyliques (acides de Brønsted) sur différentes bases de Brønsted ( $Cr_2O_3$  et  $Fe_2O_3$ ) et comparaison avec la surface ZnO [243].  $N_C$  représente le nombre de carbone présent dans la molécule

Nous pouvons remarquer que lorsque la longueur de la chaîne carbonée augmente, l'acidité de la molécule diminue et l'énergie d'adsorption diminue très légèrement (en valeur absolue), de 0,04 eV (respectivement 0,11 eV) dans le cas de  $Cr_2O_3$  ( $Fe_2O_3$ ). Ainsi, une diminution de l'acidité de la molécule considérée implique une faible diminution de l'énergie d'adsorption sur les surfaces de  $Cr_2O_3$  et  $Fe_2O_3$ . Du point de vue de la nature de la surface, nous remarquons également que pour un taux de recouvrement de 0,25ML (1 molécule par cellule), l'énergie d'adsorption est plus importante (en valeur absolue) pour l'oxyde de fer que pour l'oxyde de chrome. Ce dernier semble donc moins acide, contrairement à nos hypothèses. Si nous comparons maintenant ces résultats avec ceux obtenus pour ZnO, nous pouvons remarquer que les tendances observées sont différentes car dans le cas de ZnO, lorsque l'acidité de la molécule diminue, l'énergie d'adsorption augmente (en valeur absolue). En effet, si l'acide en question est plus faible, sa base conjuguée est donc plus forte et l'adsorption devient plus importante. Dans le cas des oxydes de fer et de chrome, cette tendance ne peut pas être appliquée car les atomes de surface sont en coordinence 4 (cf théorie du champ cristallin dans le chapitre II) et une augmentation de la force de la base implique le peuplement d'orbitales antiliantes. La surface de  $Fe_2O_3$  apparaît ainsi plus acide que  $Cr_2O_3$  car cette dernière est moins stable dans un champ tétraédrique.

Dans le cas de l'adsorption de l'eau sur ces deux surfaces (chapitre II) nous avons montré

que l'adsorption est plus exothermique sur l'oxyde de fer à  $\theta = 0,25\text{ML}$  ( $N = 1$ ). Ce résultat confirme ceux obtenus dans le cas des acides carboxyliques prouvant une nouvelle fois que la surface de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  est plus acide que la surface de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Cependant, lorsque nous augmentons le taux de recouvrement, l'adsorption devient plus exothermique sur l'oxyde de chrome donc ce dernier devient plus acide (tableau IV.2).

Acide de Brønsted	Base de Brønsted	N	Energie d'adsorption (eV)
$H_2O$	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	1	$-0,86^1$
$H_2O$	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	2	$-2,06^1$ ( $-1,03^2$ )
$H_2O$	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	3	$-3,17^1$ ( $-1,06^2$ )
$H_2O$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	1	$-1,12^1$
$H_2O$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	2	$-1,66^1$ ( $-0,83^2$ )
$H_2O$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	3	$-2,18^1$ ( $-0,73^2$ )

**TABLE IV.2 :** Energies d'adsorption (en eV) de l'eau (acide de Brønsted) sur différentes bases de Brønsted ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). N représente le nombre de molécules d'eau en interaction avec l'atome métallique de surface. L'exposant 1 correspond à  $\Delta E_{ads/cell}^{DFT}$  et 2 à  $\Delta E_{ads/n}^{DFT}$

Considérons maintenant l'adsorption des acides aminés (tableau IV.3). Nous avons expliqué

Acide de Brønsted	Base de Brønsted	Energie d'adsorption (eV)
$\alpha\text{-COOH} + \text{NH}_2$ (thréonine)	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	-1,80
$\alpha\text{-COOH} + \text{NH}_2$ (glycine)	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	-1,69
$\alpha\text{-COOH}$ (glycine)	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	-1,24
$\alpha\text{-COOH}$ (acide glutamique)	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	-1,14
$\text{-COOH(R)}$ (acide glutamique)	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	-1,08
$\text{-SH}$ (cystéine)	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	-0,47

**TABLE IV.3 :** Energies d'adsorption (en eV) de différents acides aminés (acides de Brønsted) sur  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (base de Brønsted)

dans le chapitre III que dans le cas de l'acide glutamique, le groupement  $\alpha\text{-COOH}$  est plus acide que le groupement  $\text{-COOH}$  de la chaîne latérale (effet inductif -I par le groupement  $\text{-NH}_2$ ). Une fois de plus, dans cette configuration (tétraédrique - coordinence 4) l'adsorption est plus importante pour le groupement  $\alpha\text{-COOH}$ . Si nous considérons également l'adsorption des acides aminés par les groupements  $\alpha\text{-COOH}$  et  $\text{NH}_2$ , l'énergie d'adsorption diminue (en valeur absolue) avec la taille de la molécule. Cependant, l'adsorption de la thréonine est plus forte que l'adsorption de la glycine sur la surface de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . En effet, dans le cas de la thréonine, nous pouvons supposer que le groupement  $\text{-OH}$  a un effet inducteur (-I) ce qui rend le groupement  $\alpha\text{-COOH}$  plus acide que pour les autres acides aminés. Sa base conjuguée est alors plus faible et dans cette configuration (tétraédrique - coordinence 4), l'adsorption est plus forte. Cependant, lorsque le taux de recouvrement augmente,

l'atome de chrome de surface est en coordinence 6 et l'adsorption devient plus forte pour l'acide le plus faible (la base conjuguée la plus forte) c'est à dire la glycine (tableau IV.4). Nous retrouvons ici les tendances observées dans le cas de l'adsorption de l'eau.

Acides aminés	$\theta = 0,25$ ML	$\theta = 1$ ML
<i>Thréonine</i>	-1,80	-6,58 <sup>1</sup> (-2,02 <sup>2</sup> )
<i>Glycine</i>	-1,69	-6,89 <sup>1</sup> (-2,19 <sup>2</sup> )

**TABLE IV.4 :** Energies d'adsorption de la cystéine et de la glycine sur l'oxyde de chrome à  $\theta = 0,25$  et 1 ML. L'exposant 1 correspond à  $\Delta E_{ads/cell}^{DFT}$  et 2 à  $\Delta E_{ads/n}^{DFT-D}$

Pour finir, nous pouvons également considérer l'adsorption de la cystéine par le groupement -SH comme une réaction acido-basique car le groupement -SH se déprotone au contact de la surface. L'énergie d'adsorption est de -0,47 eV et est moins exothermique que l'adsorption par le groupement -COOH. Le groupement -SH est un acide plus faible que le groupement -COOH donc sa base conjuguée est plus forte. Une fois de plus, l'adsorption est moins importante du fait de la coordinence de l'atome de chrome de surface.

#### IV.4.2 Acido-Basicité de Lewis

De la même manière, nous pouvons traiter les acides aminés non dissociés comme des bases de Lewis (interaction par les groupements -NH<sub>2</sub> et -OH) avec un acide de Lewis (Cr<sup>3+</sup>). L'énergie d'adsorption par le groupement -NH<sub>2</sub> est plus exothermique que par le groupement -OH donc le groupement -NH<sub>2</sub> est plus basique que le groupement -OH. Or d'après les valeurs de pK<sub>a</sub> issus de la littérature [242], les fonctions alcool sont plus basiques (pK<sub>a</sub> entre 16 et 19) que les fonctions amines (pK<sub>a</sub> de l'ordre de 10). Une fois de plus, cette tendance s'explique car l'atome de chrome de surface est en coordinence 4 donc plus la base sera forte, plus l'adsorption sera faible.

Base de Lewis	Acide de Lewis	Energie d'adsorption (eV)
-OH ( <i>thréonine</i> )	Cr <sup>3+</sup>	-0,80
-NH <sub>2</sub> ( <i>glycine</i> )	Cr <sup>3+</sup>	-1,07

**TABLE IV.5 :** Energies d'adsorption (en eV) pour des acides et des bases de Lewis

## Conclusion

Il est très difficile de donner des tendances simples en matière d'acido-basicité. En effet, la complexité des systèmes ne nous permet pas d'extrapoler ou de prévoir la réactivité de tel ou tel système en ne considérant que des concepts généraux. Cependant, des tendances apparaissent et montrent que la réactivité des oxydes de chrome et de fer est gouvernée par les orbitales  $d$  du métal à l'extrême surface. En effet, nous remarquons que pour un faible taux de recouvrement l'oxyde de chrome est moins acide que l'oxyde de fer. Contrairement à des oxydes dont l'atome métallique possède des orbitales de valence de type  $p$  (ZnO par exemple), l'augmentation de l'acidité des molécules favorisent l'adsorption. Cette tendance s'inverse lorsque le taux de recouvrement augmente car l'atome métallique de surface est en configuration octaédrique ce qui favorise le remplissage des orbitales  $t_{2g}$  liantes. Ainsi, à saturation des atomes de surface, l'adsorption devient plus exothermique sur l'oxyde de chrome que sur l'oxyde de fer, ce dernier devenant moins acide. L'acidité de la surface dépend bien évidemment de l'électronégativité de l'atome métallique, de son rayon ionique, de ses orbitales de valence mais également de sa coordination.

ETUDE DE L'ADSORPTION DES ACIDES  
AMINÉS SUR DES SURFACES DE  $\text{Cr}_2\text{O}_3$   
HYDROXYLÉES

---

## Introduction

Dans le but de mieux comprendre les interactions entre des molécules biologiques et les surfaces d'aciers inoxydables, nous avons tout d'abord effectué une étude DFT de l'adsorption des acides aminés sur la surface anhydre de  $Cr_2O_3$  (chapitre III). Nous avons montré que la glycine se dissocie à la surface en formant des liaisons Cr-COO et Cr-NH<sub>2</sub> qui sont iono-covalentes. Afin de maximiser le nombre de liaisons avec la surface, la glycine s'adsorbe parallèlement à celle-ci. Les interactions acide-base sous-jacentes à l'adsorption ont été discutées. Nous avons suivi l'axe lié à la complexification de la surface, maintenant nous abordons le rôle du solvant. En effet, dans les conditions ambiantes et également dans un large domaine de Température et de Pression (T,P), les films passifs formés sur le chrome et les aciers inoxydables sont hydroxylés [89,90]. En conséquence, une biomolécule est censée interagir avec une surface complètement hydroxylée. En d'autres termes, nous avons considéré jusqu'à présent l'acidité de Brønsted de l'acide aminé et l'acidité de Lewis de la surface (l'oxygène de surface ayant aussi joué le rôle de base de Brønsted). Nous allons maintenant considérer l'acido-basicité de Brønsted de la surface et des acides aminés.

Lorsque la surface est hydroxylée, ce sont en effet les groupements hydroxyles de la surface qui sont susceptibles d'interagir par liaisons hydrogène avec les fonctions hydrophiles des biomolécules. Deux scénarios peuvent alors être envisagés, une adsorption de l'acide aminé sur les groupements -OH de surface appelée "adsorption de sphère externe" (acido-basicité de Brønsted de la surface) et une substitution d'un groupement -OH par la molécule de glycine dans sa forme anionique appelée "adsorption de sphère interne" [28] (compétition de la basicité de Lewis de COO<sup>-</sup> et OH<sup>-</sup> vis à vis de l'acidité de Lewis de la surface, Fig. V.1). Plusieurs travaux ont montré que l'adsorption des acides aminés pouvait se produire en sphère interne et/ou en sphère externe sur les surfaces d'oxydes [33,35,244,245]. Les expériences FTIR permettent d'obtenir des indications sur le type d'adsorption. Si le signal est identique au signal de la molécule en solution, on considère que l'adsorption est de type "sphère externe". Cependant, si le signal est assez fortement modifié, alors il peut être attribué à une adsorption de "sphère interne". Hazen *et al* ont identifié une adsorption de sphère externe et interne pour les acides glutamique et aspartique sur TiO<sub>2</sub> [32]. Philips *et al* ont conclu à l'adsorption de sphère externe de la glycine sur la boehmite [245]. Cette question est très importante car généralement, on considèrera qu'une adsorption de sphère externe est réversible alors qu'une adsorption de sphère interne est irréversible [246–248]. Par ailleurs, la

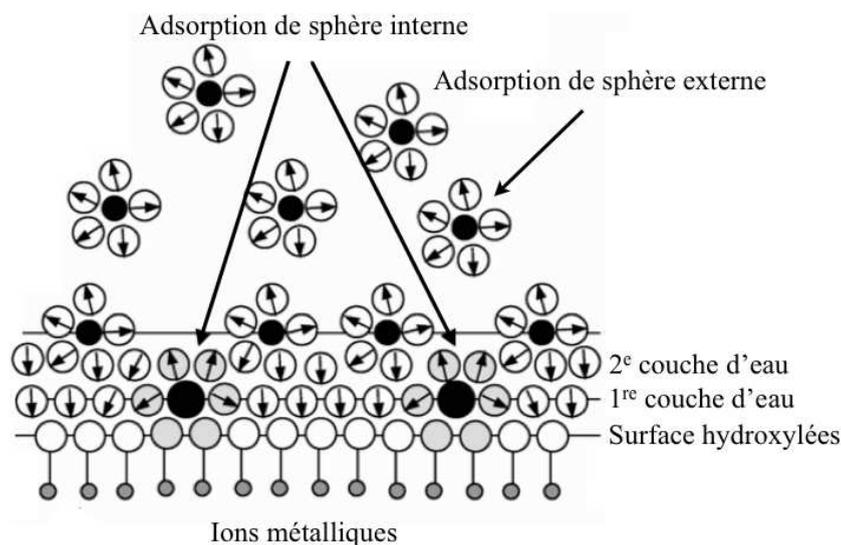


FIGURE V.1 : Adsorptions de sphère externe et de sphère interne

réactivité et la bioactivité ultérieure des biomolécules adsorbées pourront être différentes selon le mode d'adsorption.

Des études théoriques sont de plus en plus utilisées pour comprendre les interactions des acides aminés sur des surfaces hydroxylées à l'échelle atomique [55, 58, 62, 63, 220, 235, 249–255]. Des approches théoriques et expérimentales ont montré que la glycine s'adsorbe en sphère externe avec la silice amorphe [55, 249, 250, 253] et la surface hydroxylée du quartz [251, 252]. Par contre, la glycine peut s'adsorber en sphère interne sur la surface  $\alpha$ - $Al_2O_3$  hydroxylée [220]. La co-adsorption de la glycine et de l'eau est également favorisée sur une surface de silice hydroxylée [58].

Dans des études à la fois expérimentales et théoriques, les auteurs ont étudié l'adsorption de la glycine sur des surfaces de silice amorphes afin de mieux caractériser l'interaction des acides aminés en phase aqueuse [54] et en phase gaz [55]. Lomenech *et al* ont montré que, en utilisant un modèle de type cluster, la glycine (dans sa forme neutre) interagit préférentiellement par son groupement  $-COOH$  sur un ou plusieurs groupes  $SiOH$  [55]. De la même façon, avec ou sans la présence d'eau [55, 249, 250], il a été trouvé que la glycine en phase gaz peut former un cycle de liaisons hydrogène avec les silanols et que l'addition de molécules d'eau est nécessaire pour stabiliser la forme zwitterionique de la glycine [55, 249]. En utilisant des calculs périodiques de type DFT, Costa *et al* ont trouvé que la glycine zwitterionique (microsolvatée) interagit directement avec le groupement  $-COO^-$  plutôt qu'avec le groupement  $-NH_3^+$  sur une surface de  $SiOH$ . Les auteurs ont

Surface hydroxylée	Acide aminé	Références
$\alpha$ - $Al_2O_3$	Glycine	Arrouvel <i>et al</i> [220]
HAP	Glycine	Rimola <i>et al</i> [254]
LDH (Layered Double Hydroxide)	Acide glutamique	Xu <i>et al</i> [255]
$SiO_2$	Glycine	Lomenech <i>et al</i> [55]
$SiO_2$	Glycine, Lysine	Stievano <i>et al</i> [250]
$SiO_2$	Glycine	Costa <i>et al</i> [249]
$SiO_2$	Glycine	Costa <i>et al</i> [58]
$SiO_2$	Glycine	Rimola <i>et al</i> [253]
$SiO_2$	Glycine	Zhao <i>et al</i> [63]
$SiO_2$	15 acides aminés	Rimola <i>et al</i> [235]
$SiO_2$ (quartz)	Gly, Ala, Ser et Cys	Han <i>et al</i> [252]
$SiO_2$ (quartz)	Gly, Ala, Ser, Cys, Asp et Asn	Han <i>et al</i> [251]
$TiO_2$	Gly, Met, Ser et Cys	Langel <i>et al</i> [62]
$TiO_2$	Cys, Glu, Lys et His	Langel <i>et al</i> [61]

**TABLE V.1** : Liste des principales études théoriques concernant l'adsorption d'acides aminés sur des surfaces d'oxydes hydroxylées

également montré que seul les silanols géminaux stabilisent la forme zwitterionique de la glycine contrairement aux silanols terminaux [58]. De même, une prise en compte du solvant (140 molécules d'eau) a permis à Zhao *et al* de montrer qu'à la fois le groupement  $-NH_3^+$  et le groupement  $-COO^-$  peuvent former des liaisons hydrogène avec les silanols géminaux. Cependant, contrairement au groupement  $-COO^-$ , le groupement  $-NH_3^+$  ne peut être maintenu continuellement sur la surface. En conséquence, la configuration prédominante est celle où le groupement  $-COO^-$  pointe vers la surface [63]. L'adsorption d'autres acides aminés (Gly, Ala, Met, Phe, Ser, Thr, Cys, Tyr, Asn, Gln, Asp, Glu, His, Lys et Arg) a également été étudiée sur la silice hydroxylée [235]. Rimola *et al* ont montré, avec une approche de type cluster, que l'adsorption des acides aminés se fait essentiellement par liaisons hydrogène entre les groupements fonctionnels des acides aminés et les silanols terminaux. L'inclusion des forces de dispersion a également permis de mettre en avant que l'adsorption des acides aminés sur une surface de silice hydroxylée est gouvernée par la formation de liaisons hydrogène et par les interactions dispersives. Ainsi, les acides aminés basiques (His, Lys et Arg) s'adsorbent mieux que les acides aminés non polaires (Gly, Ala, Met et Phe) [235]. Des acides aminés ont également été adsorbés sur les surfaces de quartz (0001) et (10 $\bar{1}0$ ) hydroxylées [251, 252]. Les premiers résultats confirment que la glycine s'adsorbe préférentiellement dans sa forme neutre en formant quatre liaisons hydrogène avec la surface. L'adsorption de l'alanine est très semblable à celle de la glycine. Dans le cas de l'adsorption de la sérine, la molécule interagit avec la surface par le biais de la chaîne latérale ( $CH_3OH$ ) et non du groupement amine. Pour la

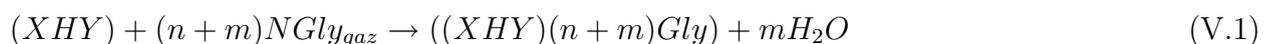
molécule de cystéine, l'atome de soufre reste distant de la surface à cause d'effets stériques [252]. Pour Langel *et al*, la cystéine ainsi que la sérine s'adsorbent fortement, respectivement par les groupements -SH et -OH, sur TiO<sub>2</sub> [62]. Pour ces mêmes auteurs, la cystéine s'adsorbe à la place d'un oxygène vacant de la surface par le groupement -SH dans sa forme neutre (non déprotonée). L'adsorption de l'acide glutamique et de l'histidine sur l'anatase dépend de l'orientation de celle-ci. L'acide glutamique s'adsorbe fortement sur la surface (101) tandis que l'histidine s'adsorbe plus fortement sur la surface (001) [61]. Ce panorama montre que si des études au cas par cas sont précieuses, seule une étude systématique permet de rationaliser l'adsorption sur une surface donnée. Par ailleurs, aucune donnée n'existe sur des surfaces modèles d'acier inoxydable.

Ce chapitre décrit le rôle de l'hydroxylation de la surface sur l'adsorption. Nous étudierons l'interaction de la glycine avec deux modèles de surface d'oxyde de chrome  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hydroxylée, la surface terminée par un demi plan de chrome (CrHY) et celle terminée par un plan complet d'oxygène (OHY). Les adsorptions de sphères externe et interne seront étudiées à différents taux de recouvrement, de la molécule isolée jusqu'à la formation d'une couche assemblée à la surface. Enfin, nous étudierons également l'adsorption de sphère interne pour différents groupements fonctionnels en considérant, l'acide glutamique, la cystéine et l'arginine. Pour finir, pour combler le manque entre les calculs à 0K et les conditions expérimentales, une approche thermodynamique sera utilisée pour évaluer l'énergie libre d'adsorption de la glycine de la phase liquide à la surface. Une généralisation à l'ensemble des acides aminés est ensuite proposée.

## V.1 Rôle de l'acido-basicité de Brønsted de la surface

### V.1.1 Détails calculatoires

Dans ce travail, nous avons considéré à la fois l'adsorption de la glycine en sphère externe et la substitution d'un groupement -OH de surface par la glycine dans sa forme anionique suivant la réaction :



où (XHY) est la surface hydroxylée terminée par X (un demi plan de chrome X = Cr ou un plan complet d'oxygène X = O), ((HY)(n + m)Gly) est la surface hydroxylée pour laquelle  $m$

groupements -OH ont été substitués par des molécules de glycine dans leur forme anionique (donc  $m$  molécules d'eau désorbent de la surface) et  $n$  molécules de glycine sont adsorbées en sphère externe. L'énergie d'adsorption/substitution est alors :

$$\Delta E_{ads/subst}^{DFT}(n, m) = \{[E((XHY)(n+m)Gly) + mE(H_2O)] - [(m+n)E(NGly_{gaz}) + E(XHY)]\}/(n+m) \quad (V.2)$$

Lorsque  $m = 0$  on peut calculer l'énergie d'adsorption et lorsque  $n = 0$  on calcule l'énergie de substitution.

$$\Delta E_{ads}^{DFT} = \{[E((XHY)nGly)] - [nE(NGLY_{gaz}) + E(XHY)]\}/n \quad (V.3)$$

$$\Delta E_{subst}^{DFT} = \{[E((XHY)mGly) + mE(H_2O)] - [mE(NGLY_{gaz}) + E(XHY)]\}/m \quad (V.4)$$

### V.1.2 Topologie des surfaces hydroxylées et acidité de Brønsted

La surface Cr-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hydroxylée (notée CrHY) et la surface terminée par un plan d'oxygène recouvert d'atome d'hydrogène (notée OHY) sont les possibles terminaisons de la surface de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hydroxylée (Fig. V.2). Les deux surfaces CrHY et OHY ont la même densité de groupement -OH (14,1 OH/nm<sup>2</sup>) mais différent dans la coordination. Le groupement -OH mono coordonné sur la surface CrHY est noté  $\mu_1$ -OH alors que le groupement -OH sur la surface OHY est deux fois coordonnés et noté  $\mu_2$ -OH comme cela a été décrit par Costa *et al* [136]. De plus, une molécule

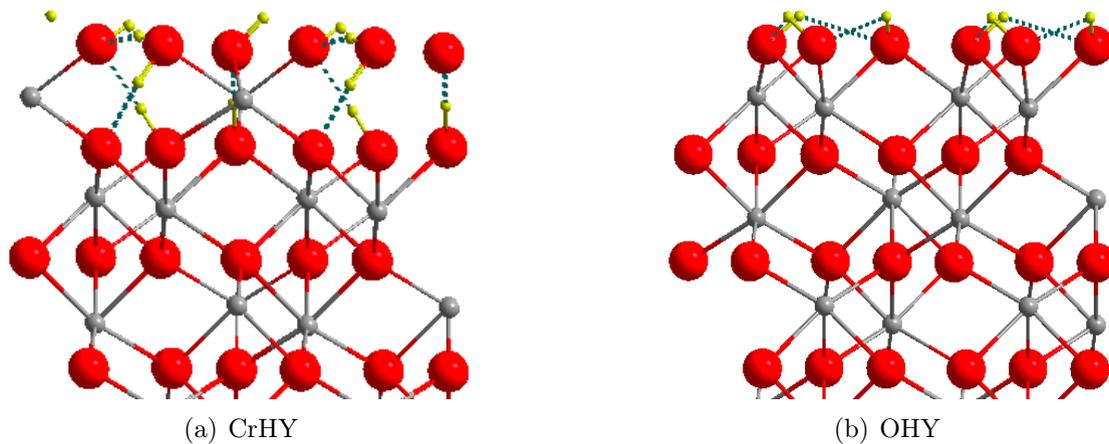
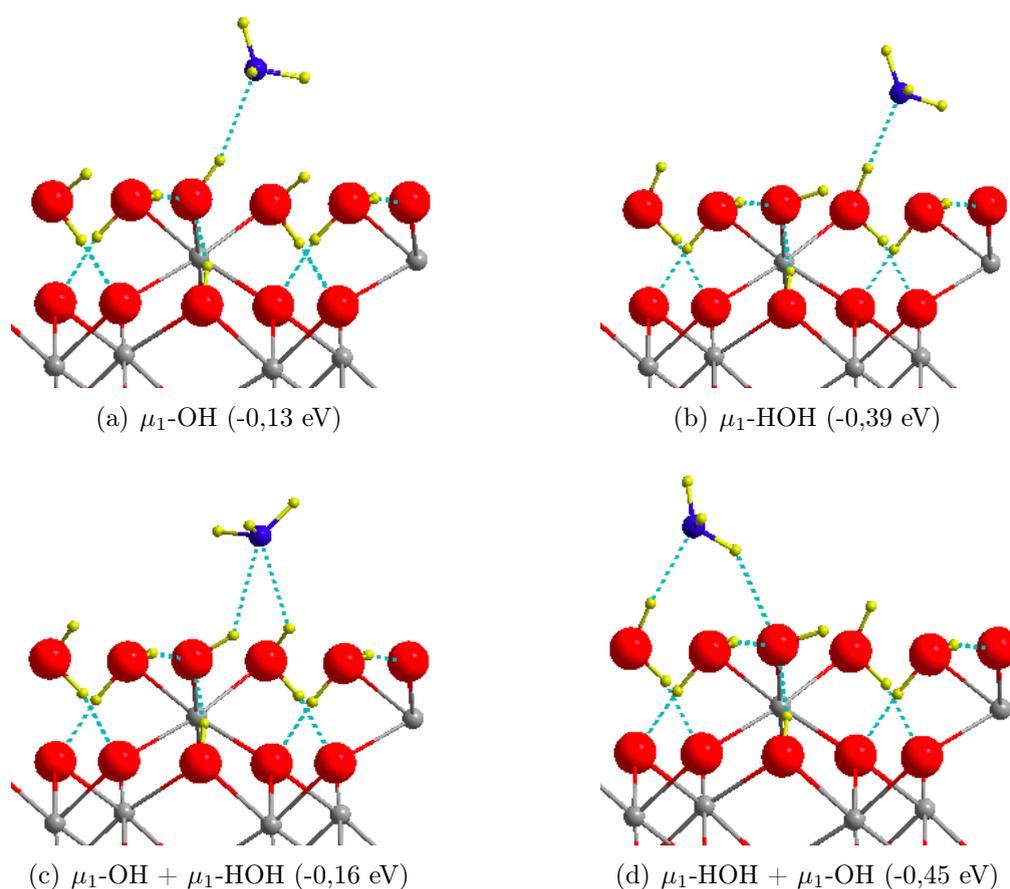


FIGURE V.2 : Structures optimisées des surfaces de l'oxyde de chrome hydroxylé CrHY et OHY

d'eau non dissociée à la surface et présente sur la surface CrHY est notée  $\mu_1$ -HOH. Cette sur-

face contient donc deux types de groupements terminaux contrairement à la surface OHY qui n'en contient qu'un. Nous nous attendons à observer que le  $\mu_1$ -OH est plus basique que le  $\mu_2$ -OH d'après des analyses électroniques [136]. Dans un premier temps nous avons donc vérifié l'acidité de Brønsted des trois types de groupements -OH en adsorbant la molécule de  $\text{NH}_3$ . En effet, il a été montré que la molécule de  $\text{NH}_3$  s'adsorbe sur la surface hydroxylée de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et forme du  $\text{NH}_4^+$  qui peut être distingué par XPS [256]. Dans un premier temps, la molécule de  $\text{NH}_3$  a été placée initialement au dessus des groupements -OH et le système a été relaxé, imposant que l'atome N relaxe seulement selon l'axe  $z$  et dans un second temps, la molécule a été complètement relaxée. Dans un calcul différent, la molécule a été totalement relaxée et les deux types de calcul convergent vers les mêmes résultats.

Lorsque la molécule de  $\text{NH}_3$  est au dessus du  $\mu_1$ -OH, elle se stabilise à 2,01 Å de ce groupement avec une énergie d'adsorption de -0,13 eV (Fig. V.3(a)). Lorsque cette même molécule s'adsorbe

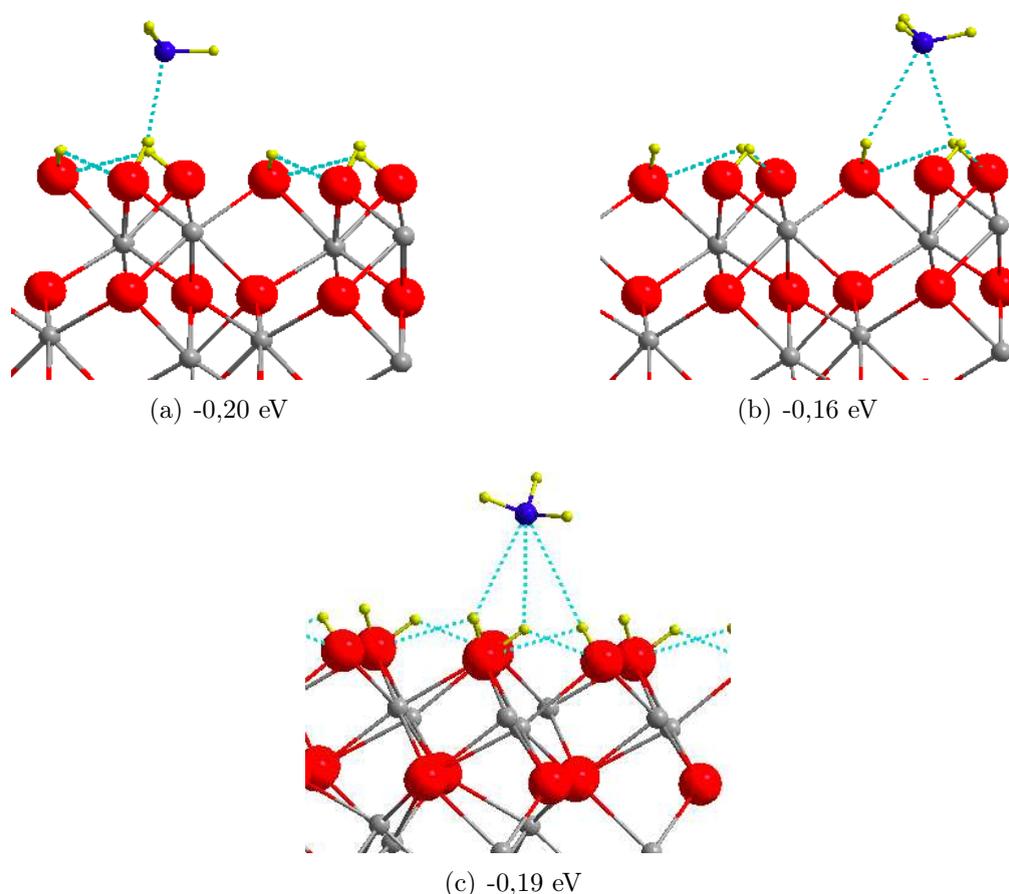


**FIGURE V.3 :** Structures optimisées de l'adsorption de  $\text{NH}_3$  sur la surface CrHY. Les énergies (en eV) sont calculées à l'aide de la relation V.3 et dans ce cas précis,  $n = 1$  et la molécule de  $\text{NH}_3$  remplace la glycine dans l'équation

sur la molécule d'eau non dissociée, la molécule de  $\text{NH}_3$  se stabilise à 1,95 Å et a une énergie

plus importante (en valeur absolue) de l'ordre de  $-0,39$  eV (Fig. V.3(b)). Si la molécule de  $NH_3$  est à la fois acceptrice de liaisons hydrogène avec  $\mu_1-OH$  et  $\mu_1-HOH$ , l'énergie d'adsorption est moins exothermique ( $-0,16$  eV, Fig. V.3(c)). Pour finir, la configuration la plus stable est obtenue lorsque la molécule de  $NH_3$  est acceptrice de liaison hydrogène avec  $\mu_1-HOH$  et donneuse de liaison hydrogène avec  $\mu_1-OH$ , donnant une énergie d'adsorption de  $-0,45$  eV (Fig. V.3(d)). Les résultats suggèrent que  $\mu_1-HOH$  a une acidité de Brønsted plus importante que  $\mu_1-OH$ .

Pour l'étude de l'adsorption au dessus des  $\mu_2-OH$  de la surface OHY (Fig. V.4), les énergies d'adsorption des différentes configurations se situent entre  $-0,16$  et  $-0,20$  eV. La configuration la



**FIGURE V.4 :** Structures optimisées de l'adsorption de  $NH_3$  sur la surface OHY. Les énergies (en eV) sont calculées à l'aide de la relation V.3 et dans ce cas précis,  $n = 1$  et la molécule de  $NH_3$  remplace la glycine dans l'équation

plus stable ( $-0,20$  eV, Fig. V.4(a)) correspond à la molécule de  $NH_3$  au dessus d'un seul groupement  $\mu_2-OH$ . Cependant, la situation où cette molécule est trois fois acceptrice de liaisons hydrogène est isoénergétique ( $-0,19$  eV, Fig. V.4(c)).

Les résultats obtenus suggèrent que  $\mu_2$ -OH est légèrement plus acide que  $\mu_1$ -OH mais moins acide que  $\mu_1$ -HOH. Finalement nous pouvons classer ces trois groupements en fonction de leur acidité de Brønsted et nous obtenons le classement suivant,  $\mu_1$ -HOH >  $\mu_2$ -OH >  $\mu_1$ -OH. Cela implique que la molécule d'eau non dissociée est plus acide que les groupements -OH en accord avec le fait que la molécule d'eau adsorbée sur une surface de chrome peut facilement être déprotonée [116]. Ceci n'est pas surprenant car il a été montré que l'acidité des groupements -OH augmentait avec leur coordination. Nous pouvons donc conclure que la surface CrHY présente des groupements (H)OH d'acidité de Brønsted différente et que les deux surfaces ne possèdent pas le même réseau de liaisons hydrogène en surface.

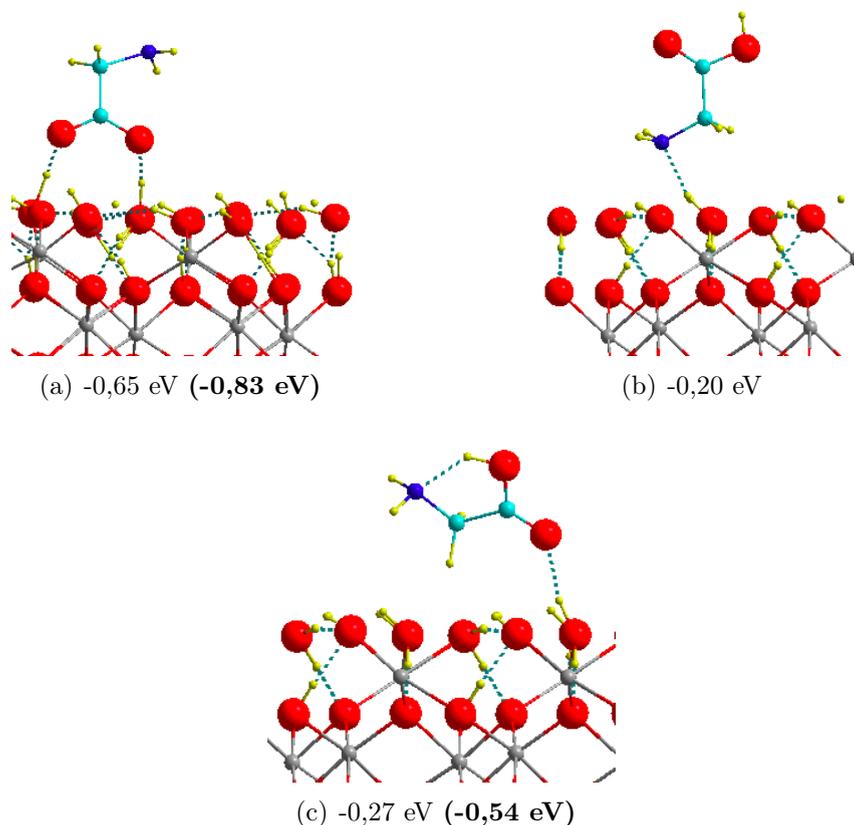
### V.1.3 Adsorption de sphère externe

Dans cette partie nous présentons les résultats de l'adsorption de la glycine à différents taux de recouvrement pour deux types de terminaison de la surface (0001)-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hydroxylée. A faible taux de recouvrement, la co-adsorption de la glycine avec des molécules d'eau est considérée. Pour finir, la formation d'une monocouche de glycine sur la surface hydroxylée est également envisagée.

#### V.1.3.1 Adsorption à faible taux de recouvrement ( $\theta = 0,25$ ML)

Les figures V.5 et V.6 montrent les conformations les plus stables de la glycine dans sa forme neutre sur les deux surfaces hydroxylées. Il est important de mentionner qu'il n'y a eu dans aucun cas de stabilisation de la forme zwitterionique suggérant ainsi que les surfaces hydroxylées ne solvatent pas la molécule de glycine. Un résultat similaire a été trouvé dans le cas de l'adsorption de la glycine sur les surfaces de silice [55] et de quartz [252] hydroxylées. L'interaction de la glycine dans sa forme neutre a tout d'abord été étudiée par le groupement -COOH. Des travaux antérieurs ont montré que l'interaction entre les groupements -OH et -COOH est maximisée en formant un cycle de liaisons hydrogène (H) dans lequel le groupement -COOH est à la fois donneur et accepteur de liaisons H [55, 249].

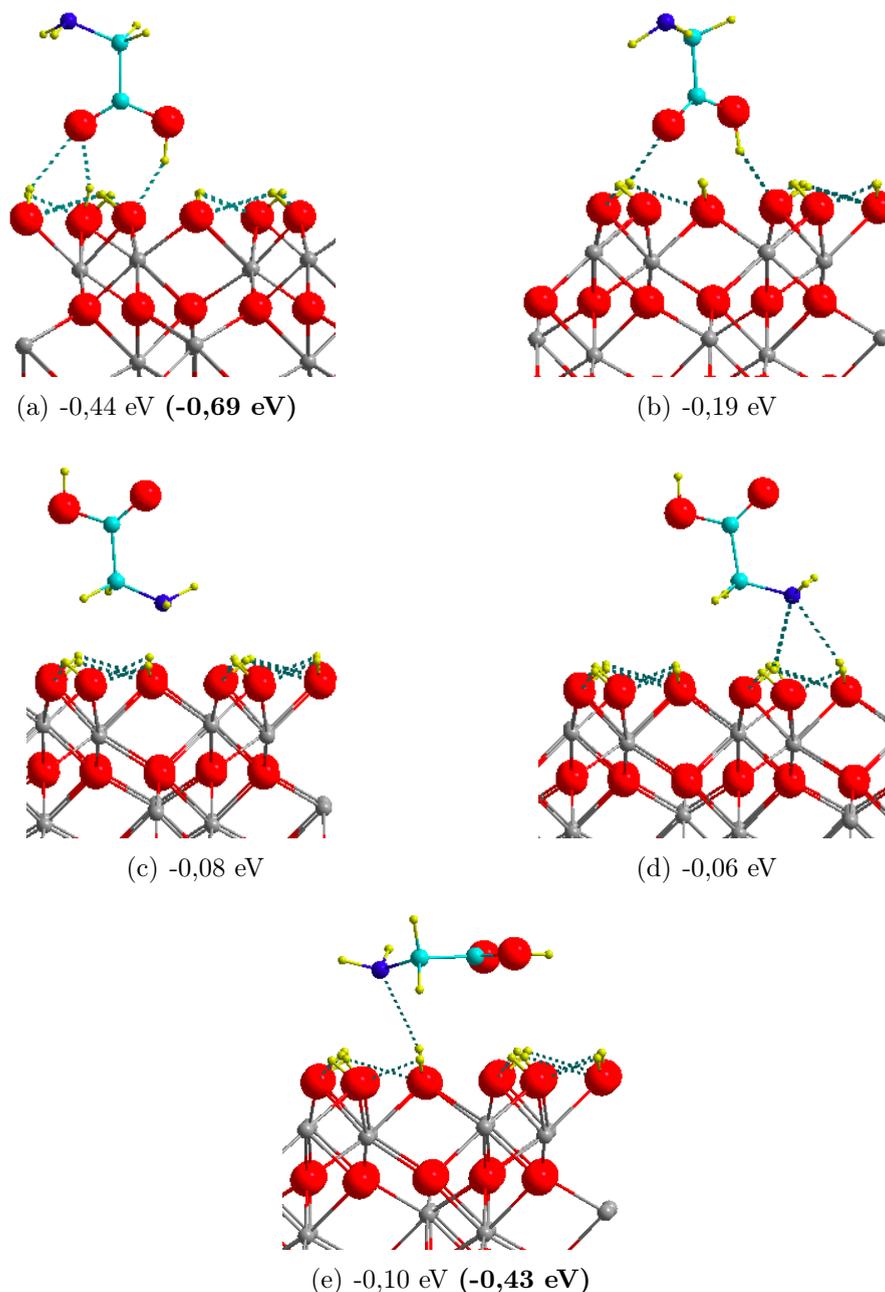
Sur la surface CrHY, une molécule d'eau non dissociée est donneuse de liaison H avec l'atome d'oxygène du groupement -COOH tandis qu'un  $\mu_1$ -OH est accepteur de liaisons H avec le groupement -COOH, avec une énergie d'adsorption de -0,65 eV (Fig. V.5(a)). Nous pouvons rajouter qu'aucune liaison hydrogène n'est cassée dans le plan des groupements -OH de la surface. Une dy-



**FIGURE V.5 :** Structures optimisées de l'adsorption de la glycine sur la surface CrHY. Les énergies (en eV) sont calculées à l'aide de la relation V.3 et dans ce cas précis,  $n = 1$  (les valeurs entre parenthèses correspondent aux énergies d'adsorption corrigées par les forces de dispersion)

namique moléculaire d'environ 0,5 ps confirme que cette configuration est stable. Il est intéressant de noter l'échange d'un proton du groupement  $-COOH$  vers un groupement  $-OH$  de la surface, la molécule de glycine étant de manière alternative dans sa forme neutre et anionique lorsqu'elle s'adsorbe à la surface. La formation d'un plan cyclique entre les groupements  $-OH$  de la surface OHY implique une cassure des liaisons H entre les  $\mu_2-OH$ . En conséquence ceci est moins favorable (-0,44 eV, Fig. V.6(a)) que pour la surface CrHY. Cette conformation est obtenue lorsque la molécule de glycine forme des liaisons hydrogène avec trois  $\mu_2-OH$  de la surface OHY, deux liaisons H acceptrices et une donneuse avec le groupement  $-COOH$ . La formation d'un cycle impliquant deux groupements  $-OH$  a également été considérée mais est moins exothermique (-0,19 eV, Fig. V.6(b)).

L'interaction de la glycine dans sa forme neutre a également été étudiée par le groupement  $-NH_2$  sur les deux surfaces. Sur la surface CrHY, nous avons considéré une liaison H de l'espèce la plus acide (la molécule d'eau non dissociée) avec le groupement  $-NH_2$  (la liaison H-N est de 1,68 Å), et l'énergie d'adsorption est de -0,20 eV (Fig. V.5(b)). Nous n'avons pas considéré le groupement  $-NH_2$  comme donneur de liaison H avec un groupement  $-OH$  de la surface et effectivement cela n'a



**FIGURE V.6** : Structures optimisées de l'adsorption de la glycine sur la surface OHY. Les énergies (en eV) sont calculées à l'aide de la relation V.3 et dans ce cas précis,  $n = 1$  (les valeurs entre parenthèses correspondent aux énergies d'adsorption corrigées par les forces de dispersion)

pas été observé. Sur la surface OHY, l'adsorption de la molécule de glycine par le groupement  $-\text{NH}_2$  formant trois liaisons H avec des groupements  $\mu_2\text{-OH}$  est très légèrement exothermique (-0,08 eV, Fig. V.6(c)), tout comme l'adsorption *on top* d'un groupement  $-\text{OH}$  (-0,06 eV, Fig. V.6(d)). Nous pouvons noter ici que l'interaction par le groupement  $-\text{NH}_2$  est faible pour les deux surfaces hydroxylées. La stabilisation de l'espèce cationique ( $\text{COOH-CH}_2\text{-NH}_3^+$ ) est probablement exclue car la surface hydroxylée a un caractère non acide. En effet, le transfert d'un proton du groupement  $-\text{NH}_2$  est attendu seulement sur les surfaces acides comme la surface de silice hydroxylée [250]. Nous

avons montré que les deux groupements, acide pour -COOH et basique pour -NH<sub>2</sub> interagissaient plus avec la surface CrHY qu'avec la surface OHY. Comme dans le cas de l'adsorption de -NH<sub>3</sub>, ceci est dû à la présence de groupements -OH avec des caractères acido/basiques différents sur la surface CrHY et la possibilité d'effectuer des liaisons H sans casser le réseau de liaisons H existant.

Pour finir, l'adsorption par les deux groupements -COOH et NH<sub>2</sub> lorsque la glycine est parallèle à la surface a été considérée. Dans ce cas, des calculs préliminaires de dynamique moléculaire ont été effectués pour chaque configuration dans le but d'explorer la surface d'énergie potentielle. Il est intéressant de noter que toutes les dynamiques moléculaires montrent une réorientation de la molécule de glycine perpendiculairement à la surface avec le groupement -COOH en face des groupements -OH. En effet, quand le groupement -COOH est parallèle à la surface, l'adsorption est très légèrement exothermique sur les deux surfaces. Une adsorption exothermique (-0,27 eV, Fig. V.5(c)) est obtenue lorsque le groupement -COOH est perpendiculaire à la surface CrHY. En ce qui concerne la surface OHY, l'adsorption est légèrement exothermique (-0,10 eV, Fig. V.6(e)). Encore une fois, l'adsorption sur la surface CrHY est plus favorisée que sur la surface OHY. Nous attribuons cette différence à la réactivité entre les deux surfaces, à la diversité des sites présents sur la surface CrHY et finalement au fait que les groupements -OH peuvent former un réseau de liaisons H qui ne sera pas cassé lors de l'adsorption.

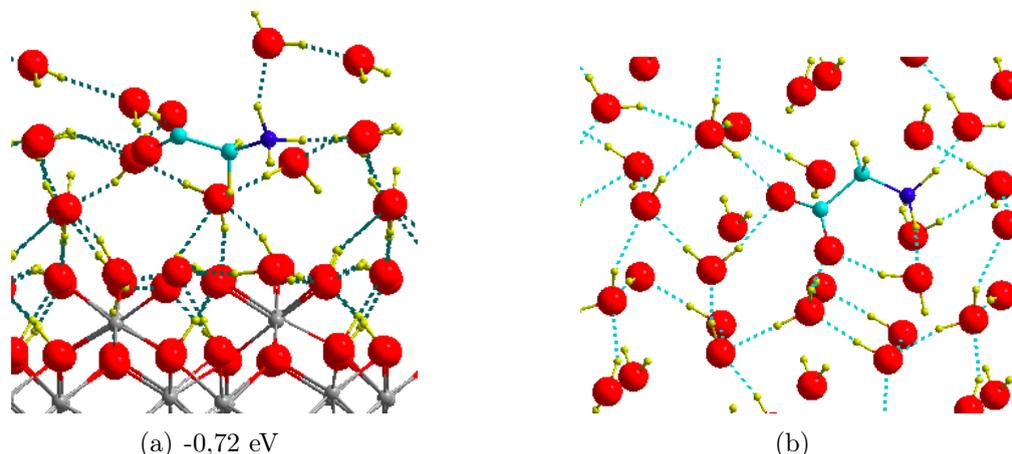
Dans un article récent [257], nous avons calculé les contributions dues aux forces de dispersion dans le cas de l'adsorption de la glycine et nous avons trouvé que cela dépendait de l'orientation de la glycine (orientation de la liaison C-C) par rapport à la surface. Les forces de dispersion représentent 15-20% de l'énergie d'adsorption totale, une contribution non négligeable. Dans le cas présent, nous avons calculé cette contribution pour les configurations les plus stables dans des orientations parallèles et perpendiculaires. Pour la surface CrHY (respectivement, OHY), l'énergie d'adsorption totale corrigée par les forces de dispersion est de -0,83 eV (Fig. V.5(a)) pour une adsorption par le groupement -COOH avec une orientation perpendiculaire (respectivement, -0,69 eV, Fig. V.6(a)) et de -0,54 eV (Fig. V.5(c)), pour une orientation parallèle (respectivement -0,43 eV, Fig. V.6(e)). Nous pouvons conclure dans le cas présent que l'inclusion des forces de dispersion ne modifie pas les tendances obtenues avec la DFT pure. Ceci est dû à la petite taille de la molécule de glycine et ne peut donc pas être étendu à des molécules plus grandes. Pour résumer, la molécule de glycine s'adsorbe dans sa forme neutre sur les deux surfaces hydroxylées,

par le groupement -COOH dans une orientation perpendiculaire. L'adsorption est favorisée sur la surface CrHY car cette surface permet de former un réseau de liaisons H entre le groupement -COOH et les groupements -OH de la surface. L'inclusion des forces de dispersion ne modifie pas les tendances obtenues avec la seule prise en compte de la DFT.

### **V.1.3.2 Co-adsorption de la glycine et de l'eau**

Il est maintenant intéressant de vérifier si la glycine se stabilise à faible taux de recouvrement avec co-adsorption de l'eau. En effet, dans des précédents travaux, Costa *et al* [58] ont montré que la co-adsorption de l'eau et de la glycine stabilisait de manière significative la glycine en sphère externe car l'eau facilite la création d'un réseau de liaisons H qui stabilise la forme zwitterionique de la glycine. De ce fait, nous avons voulu vérifier si la co-adsorption de l'eau et de la glycine pouvait être favorisée sur la surface CrHY. Dans un premier temps, nous avons construit une couche d'eau au dessus des groupements -OH. Partant d'une couche d'eau avec la même densité que les groupements -OH présents à la surface dans une structure similaire à la glace, nous avons réalisé une dynamique moléculaire à 300K pendant 1 ps (NVT). Nous avons tout d'abord observé après 300 fs de simulation un transfert de proton de la molécule d'eau non dissociée adsorbée en première "couche" sur la surface vers un oxygène sous-jacent formant ainsi un groupement -OH pontant, cet état dissocié restant stable jusqu'à la fin de la simulation. Nous avons également observé que les molécules d'eau formaient des trimères ainsi que des tétramères au dessus de la première couche d'eau formant ainsi une seconde couche. Plusieurs minima locaux ont été optimisés à 0K et le résultat le plus stable correspond à une énergie d'adsorption de -0,55 eV par molécule d'eau, une valeur en accord avec la formation de deux liaisons H par molécule. La contribution due aux forces de dispersion est de -0,11 eV donnant ainsi -0,66 eV d'énergie totale d'adsorption. Deux molécules d'eau de la couche initiale d'eau ont ensuite été substituées par une glycine dans sa forme anionique et un calcul de dynamique moléculaire a été réalisé. Après thermalisation, une simulation de 6 ps a été effectuée afin d'explorer la surface d'énergie potentielle. La présence de l'eau co-adsorbée a un effet significatif sur l'adsorption de la glycine, tout d'abord parce que la forme zwitterionique de la glycine est stabilisée par des liaisons H avec les molécules d'eau et aussi parce que l'orientation parallèle de la glycine sur la surface est stable pendant la simulation. La molécule de glycine forme six liaisons H, trois acceptrices avec le groupement -COO<sup>-</sup> et trois donneuses avec le groupement -NH<sub>3</sub><sup>+</sup>. La glycine se lie principalement avec les molécules d'eau mais peut également être acceptrice de liaison H avec un groupement -OH de la surface. En définitive,

nous observons une liaison H entre la molécule de glycine et un groupement -OH de la surface à la moitié de la simulation, soit aux alentours des 3,5 ps. Finalement, l'eau co-adsorbée agit

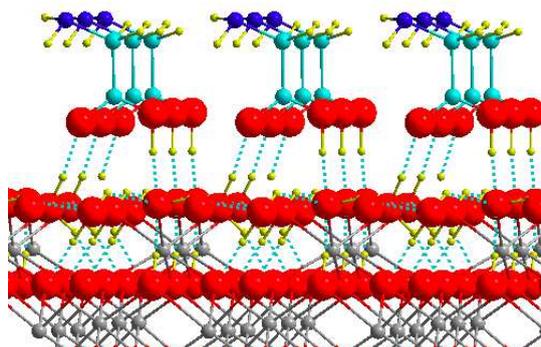


**FIGURE V.7** : Co-adsorption de la glycine et de l'eau sur la surface CrHY. (a) vue de côté (b) vue de dessus du réseau de liaisons H entre l'eau et la glycine. L'énergie (en eV) est calculée à l'aide de la relation V.3 et dans ce cas précis,  $n = 1$

comme une sphère de solvatation de la glycine. La configuration la plus stable a été extraite de la simulation et optimisée à 0K (Fig. V.7). Le remplacement de l'eau par la glycine est exothermique avec une valeur de -0,72 eV, à laquelle s'ajoute une valeur de -1,27 eV due aux forces de dispersion, impliquant ainsi une énergie totale de réaction de -1,97 eV. Pour conclure, la co-adsorption de l'eau et de la glycine à faible taux de recouvrement est un procédé exothermique.

### V.1.3.3 Autoassemblage de la glycine ( $\theta = 1$ ML)

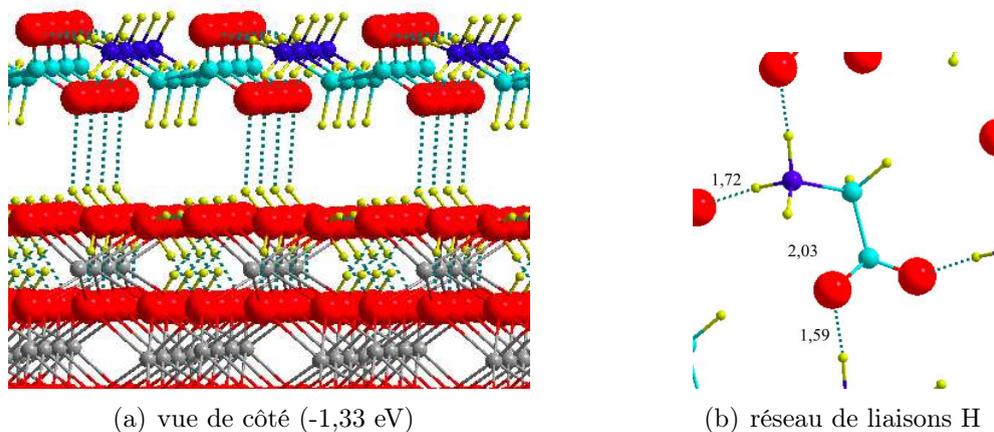
Comme nous l'avons expliqué dans l'introduction, les acides aminés ont tendance à s'auto-assembler sur les surfaces. En conséquence, il est intéressant d'explorer l'auto-assemblage de la



**FIGURE V.8** : Structure optimisée de l'adsorption de la glycine perpendiculaire à la surface CrHY à  $\theta = 1$  ML. L'énergie (en eV) est calculée à l'aide de la relation V.3 et dans ce cas,  $n = 4$

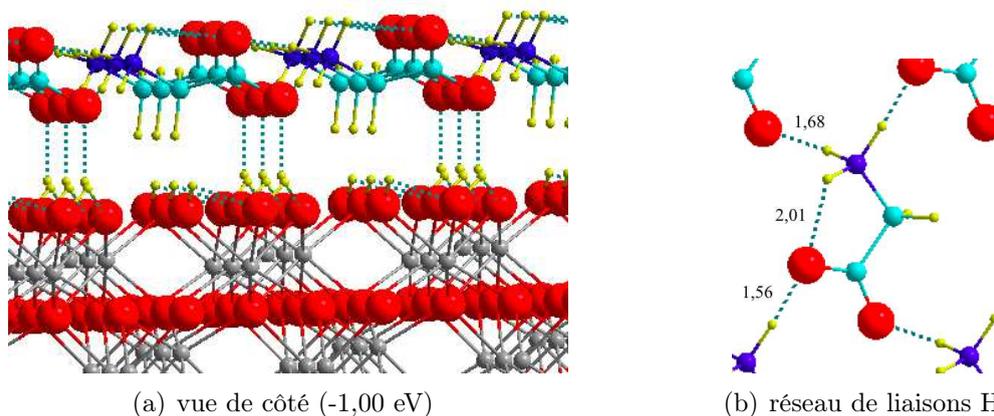
glycine sur l'oxyde de chrome hydroxylé. Afin d'atteindre la monocouche, une molécule de glycine pour chaque  $(OH)_3$  a été, adsorbée perpendiculairement à la surface par le groupement -COOH

ou parallèlement à la surface (Fig. V.8, V.9 et V.10). Pour les deux configurations sur la surface CrHY, la monocouche de glycine est beaucoup plus stable que la glycine adsorbée à faible taux de recouvrement,  $-0,93$  eV (1 ML) contre  $-0,65$  eV (0,25 ML) pour la configuration perpendiculaire (Fig. V.8) et  $-1,33$  eV (1 ML) contre  $-0,27$  eV (0,25 ML) pour la configuration parallèle (Fig. V.9). En ce qui concerne la surface OHY, on obtient  $-1,0$  eV (1 ML) contre  $-0,1$  eV (0,25 ML)



**FIGURE V.9 :** Structure optimisée de l'adsorption de la glycine parallèle à la surface CrHY à  $\theta = 1$  ML. L'énergie (en eV) est calculée à l'aide de la relation V.3 et dans ce cas,  $n = 4$

pour la configuration parallèle (Fig. V.10). Pour cette dernière, les interactions latérales entre les



**FIGURE V.10 :** Structure optimisée de l'adsorption de la glycine parallèle à la surface OHY à  $\theta = 1$  ML. L'énergie (en eV) est calculée à l'aide de la relation V.3 et dans ce cas,  $n = 4$

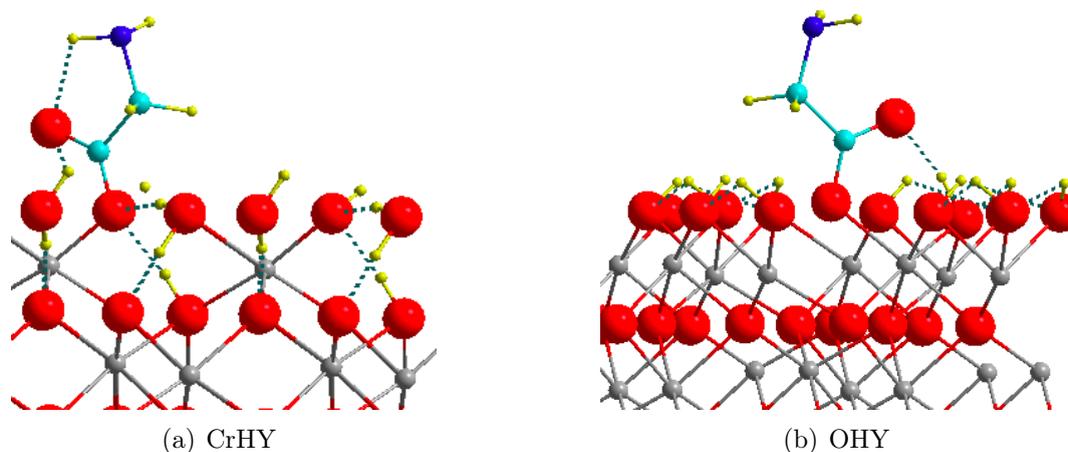
molécules de glycine deviennent prépondérantes pour les deux surfaces. Les molécules de glycine se lient parallèlement à la surface en faisant une liaison H acceptrice entre les groupements  $-OH$  et  $-COOH$ , une liaison intramoléculaire entre les groupements  $-NH_3^+$  et  $-COO^-$  et pour finir quatre liaisons latérales avec les quatre premiers voisins. L'énergie de cohésion est de  $-0,91$  eV. Il est intéressant de noter que le mode d'adsorption de la glycine à la monocouche est très similaire à un plan de glycine solide [231]. La contribution due aux forces de dispersion est de  $-0,51$  eV donc

l'énergie d'adsorption totale de la monocouche de glycine est de -1,84 eV.

## V.1.4 Adsorption de sphère interne

### V.1.4.1 Cas de la glycine

Dans le paragraphe précédent, nous avons considéré l'adsorption de la glycine en sphère externe sur les différentes surfaces hydroxylées. Maintenant, nous allons substituer des groupements -OH des surfaces par des molécules de glycine dans leur forme anionique. La formation de liaisons ionocovalentes entre les molécules de glycine et la surface de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est exothermique avec une valeur de -1,5 -1,7 eV (chapitre III). Néanmoins, contrairement à la surface anhydre, l'adsorption d'une molécule de glycine est contre balancée par le coût de l'élimination d'un groupement -OH. En effet, nous avons trouvé que seule la configuration dans laquelle un seul groupement -OH est substitué peut être exothermique. La configuration la plus stable (-0,25 eV, Fig. V.11(a)) a été obtenue pour la surface CrHY avec la formation d'une liaison COO-Cr entre la glycine dans une position perpendiculaire à la surface et avec le groupement -NH<sub>2</sub> vers l'extérieur de la surface afin d'éviter les gênes stériques. Dans cette configuration, la contribution de l'énergie de dispersion est de -0,26 eV ce qui implique une énergie totale de substitution de -0,51 eV. L'énergie de substitution d'un groupement -OH par une molécule de glycine ne dépend pas du taux de recouvrement (-0,25 eV à 1 ML). L'énergie de substitution peut être définie comme la différence entre l'énergie d'adsorption de la glycine par le groupement -OH, plus les liaisons H attractives entre la glycine et les groupements (H)OH, moins le coût de l'énergie de la désorption de l'eau. Un réseau entre la glycine et l'eau se forme à la surface à fort taux de recouvrement dans lequel les molécules de glycine dans leur forme anionique remplacent 1/3 des groupements -OH. Contrairement à la surface CrHY, la substitution d'un groupement -OH pour la surface OHY est endothermique (0,5 eV, Fig. V.11(b)) à cause de l'énergie nécessaire pour éliminer un groupement  $\mu_2$ -OH. Il est courant de considérer que la physisorption d'une multicouche peut se produire au dessus d'une couche chimisorbée. En d'autres termes, une adsorption de sphère externe peut se produire au dessus d'une couche de molécules adsorbées en sphère interne. Dans le but de confirmer ce phénomène de co-adsorption de sphère externe et sphère interne, nous avons considéré la formation de SAM sur la couche d'hydroxydes dans laquelle 1/3 des groupements -OH est substitué par des glycines dans leur forme anionique. Nous avons calculé que la formation de SAM est de -0,88 eV, légèrement plus faible que sur la surface hydroxylée. L'énergie de réaction (substitution et adsorption) est



**FIGURE V.11** : Substitution d'un groupement par une molécule de glycine dans sa forme anionique sur les surfaces CrHY et OHY

de  $-0,55$  eV par molécule de glycine. L'inclusion des forces de dispersion amène à une valeur de  $-0,78$  eV. Pour résumer, l'adsorption de la glycine est plus favorisée sur la surface CrHY que sur la surface OHY que ce soit des adsorptions de sphère externe ou interne. Les résultats suggèrent que l'adsorption de sphère interne peut se produire spécifiquement sur la surface CrHY dans laquelle la molécule de glycine substitue un  $\mu_1$ -OH, et ceci indépendamment du taux de recouvrement. Au contraire, l'adsorption de sphère externe n'est pas spécifique à la surface et est stabilisée par la formation de SAM sur les deux surfaces.

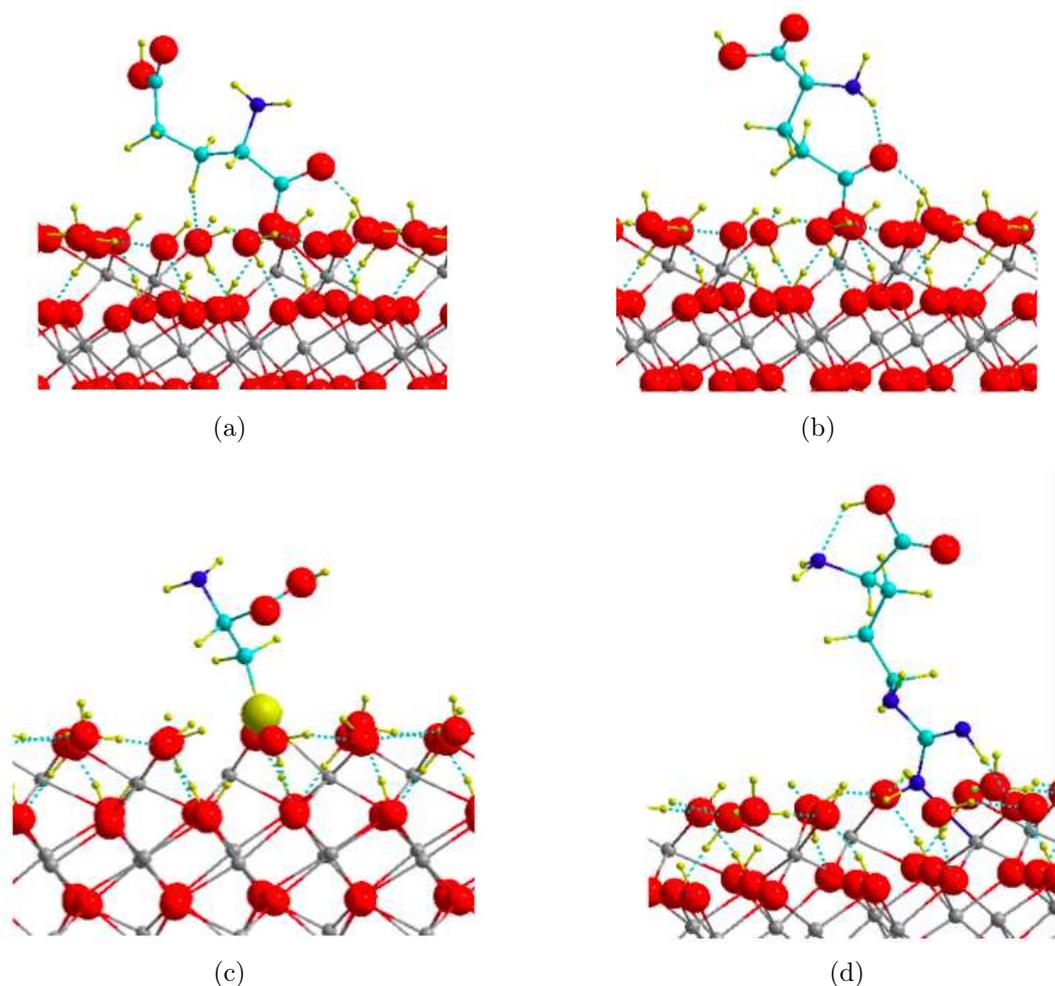
#### V.1.4.2 Autres acides aminés

De la même façon que pour la glycine, la substitution d'un groupement -OH par l'acide glutamique, la cystéine (sous leur forme anionique) ou l'arginine a été envisagée. Nous nous sommes particulièrement intéressés à la substitution d'un groupement -OH par la fonction latérale des acides aminés. Les résultats sont représentés figure V.12 et reportés dans le tableau V.2.

Acide aminé	$\Delta E_{sub}^{DFT-D}$	$\Delta E_{sub}^{DFT}$
Glycine	-0,51	-0,25
Acide glutamique ( $\alpha$ -COOH)	-0,90	-0,40
Acide glutamique (-COOH(R))	-0,98	-0,54
Cystéine	+0,14	+0,46
Arginine	+0,40	+0,99

**TABLE V.2** : Energies de substitution d'un groupement -OH par un acide aminé

En premier lieu, nous notons que seules les substitutions d'un groupement -OH par une fonction carboxylate sont exothermiques. Ce résultat est une conséquence directe du classement concernant



**FIGURE V.12 :** Configurations obtenues pour l'adsorption de sphère interne des acides aminés (a) l'acide glutamique par le groupement  $\alpha$ - $COO^-$  (b) l'acide glutamique par la fonction latérale  $-COO^-$  (R) (c) la cystéine (d) l'arginine. Les molécules adsorbées sont anioniques dans le cas de l'acide glutamique et de la cystéine ( $COOH-CH-NH_2-CH_2-S^-$ ). Pour l'arginine, la forme neutre a été adsorbée et une molécule d'eau désorbée

les énergies de liaisons, obtenu précédemment. En effet, si nous intégrons l'eau dans ce classement <sup>1</sup>, nous obtenons :

$$\epsilon_i = \begin{array}{cccccc} -COOH & > & -H_2O & > & -SH & > & -NH_2 & > & -OH \\ -2,10 \text{ eV} & & -1,55 \text{ eV} & & -1,34 \text{ eV} & & -0,92 \text{ eV} & & -0,79 \text{ eV} \end{array}$$

Seul le carboxylate, qui a une interaction plus exothermique avec la surface que l'eau, est donc susceptible de déplacer un groupement  $-OH$  de surface de  $Cr_2O_3$  selon la réaction :



1. Dans le cas de l'eau, il n'y a pas de contribution de déformation de la molécule à l'énergie de liaison, qui est  $\Delta E_{liaison} = \Delta E_{ads} - \Delta E_{def}(Surf)$

Une deuxième remarque concerne l'acide glutamique, pour lequel la substitution d'un groupement -OH par le -COOH(R) de la chaîne latérale est favorisée par rapport à une substitution par le  $\alpha$ -COOH. Enfin, nous pouvons noter que les acides aminés étant de plus grande taille que l'eau, la prise en compte des forces de van der Waals renforce la tendance favorisant la substitution par une fonction carboxylate. Les présents résultats suggèrent donc que l'acide glutamique (et vraisemblablement aussi l'acide aspartique) est susceptible d'un ancrage de type "sphère interne" par la fonction latérale -COOH(R). Pour les autres acides aminés, une adsorption de type sphère interne est moins exothermique et se ferait donc par le  $\alpha$ -COOH du squelette. Ce résultat est un résultat assez fort, puisqu'il suggère que dans le cas de peptides et protéines, seuls les résidus acides seraient susceptibles de s'adsorber par liaison directe avec la surface. Il est important de noter ici que seule la substitution d'un groupement -OH, sur une surface non chargée a pu être considérée. Les surfaces d'oxydes immergées en solution présentant d'autres types de groupements ( $\text{OH}_2^+$  et  $\text{O}^{2-}$  par exemple, suivant le pH) n'ont pas pu être prises en compte dans ce travail.

Un dernier test a également été réalisé afin de comparer la substitution d'un groupement -OH par l'acide glutamique sur l'oxyde de chrome et les films Fe-O-Fe-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hydroxylés. Ce résultat montre que la substitution d'un groupement -OH est plus favorable sur l'oxyde de chrome (-0,99 eV) que sur Fe-O-Fe-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (-0,81 eV) prouvant une fois de plus la différence de réactivité entre ces deux surfaces.

### **V.1.5 Discussion**

L'adsorption de la glycine en sphères externe et interne sur deux types de surface de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) hydroxylée (CrHY et OHY) a été considérée. La surface CrHY qui présente deux types de groupements -OH d'acido-basicité différente est plus réactive vis-à-vis de la glycine que la surface OHY qui présente un seul type de groupements -OH. La formation d'une monocouche de glycine dans sa forme zwitterionique au dessus de la surface amène une stabilisation significative grâce à la formation de liaisons hydrogène entre les molécules de glycine dans la couche autoassemblée. Les calculs ont montré que cet événement pouvait se produire sur les deux surfaces (CrHY et OHY) et ne dépend donc pas du site d'adsorption. Nous avons également montré que la co-adsorption de la glycine et de l'eau stabilisait de manière significative le zwitterion sur la surface hydroxylée. La substitution d'un groupement -OH par une glycine dans sa forme anionique, amenant ainsi une

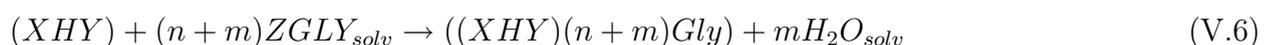
adsorption de sphère interne a également été étudiée. Cette dernière, contrairement à la formation d'une monocouche de glycine au dessus de la surface, dépend du site d'adsorption car elle est thermodynamiquement favorable sur la surface CrHY et défavorable sur la surface OHY. L'étude suggère que l'adsorption des acides aminés en sphère interne par substitution d'un groupement -OH de surface n'est possible que par la fonction -COOH, et qu'elle est remarquablement exothermique pour l'acide glutamique adsorbé par le -COOH(R) latéral. La substitution d'un groupement -OH par le groupement -COOH(R) de l'acide glutamique est moins exothermique sur Fe-O-Fe- $Cr_2O_3$ . Les présents résultats suggèrent que sur un film passif de l'acier inoxydable, les résidus acides substituent préférentiellement un Cr- $\mu_1$ -OH, puis un Fe- $\mu_1$ -OH, mais pas un  $\mu_2$ -OH. Nous obtenons donc des critères précis d'adsorption sur site spécifique dans le mode de sphère interne. Notons que ce résultat est en accord avec celui de Rubio *et al* pour lequel les auteurs ont montré que la BSA a plus d'affinité pour le Cr pur que pour l'acier inoxydable [7].

## V.2 Extrapolations à l'interface solide/liquide

Afin de comparer les résultats *ab initio* avec des données expérimentales et prédire le comportement d'un système sous différentes conditions thermodynamiques, nous devons tenir compte de l'énergie libre des différentes espèces (dans le cas présent, les molécules d'eau et de glycine) en solution. Dans ce travail, afin d'estimer l'énergie libre d'adsorption/substitution de groupements -OH en présence de solvant, nous avons considéré les étapes suivantes : si  $(n + m)$  molécules de glycine sont adsorbées à la surface, parmi lesquels  $m$  substituent un groupement -OH (pour une cellule  $(2 \times 2)$ ,  $n = 1-4$  et  $m = 0-4$ ), nous considérons en complément de l'équation V.2 les étapes suivantes réalisées pour des dilutions infinies :

- $NGly_{gaz} \rightarrow ZGly_{gaz}$  (0 K, molécule isolée)
- $ZGly_{gaz} \rightarrow ZGly_{solv}^\infty$  (de la molécule isolée à 0K à la dilution infinie à 300 K)
- $H_2O_{gaz} \rightarrow H_2O_{solv}^\infty$  (de la molécule isolée à 0K à la dilution infinie à 300 K)

L'énergie libre d'adsorption ( $\Delta G^\infty$ ) de la glycine sur la surface en phase liquide, dans des conditions standards et pour une dilution infinie est calculée par la relation V.7 :



$$\Delta G^\infty = \Delta E_{ads/subst}^{DFT} - (n + m)\Delta G_{solv}^\infty(Gly) + m\Delta G_{solv}^\infty(H_2O) \quad (V.7)$$

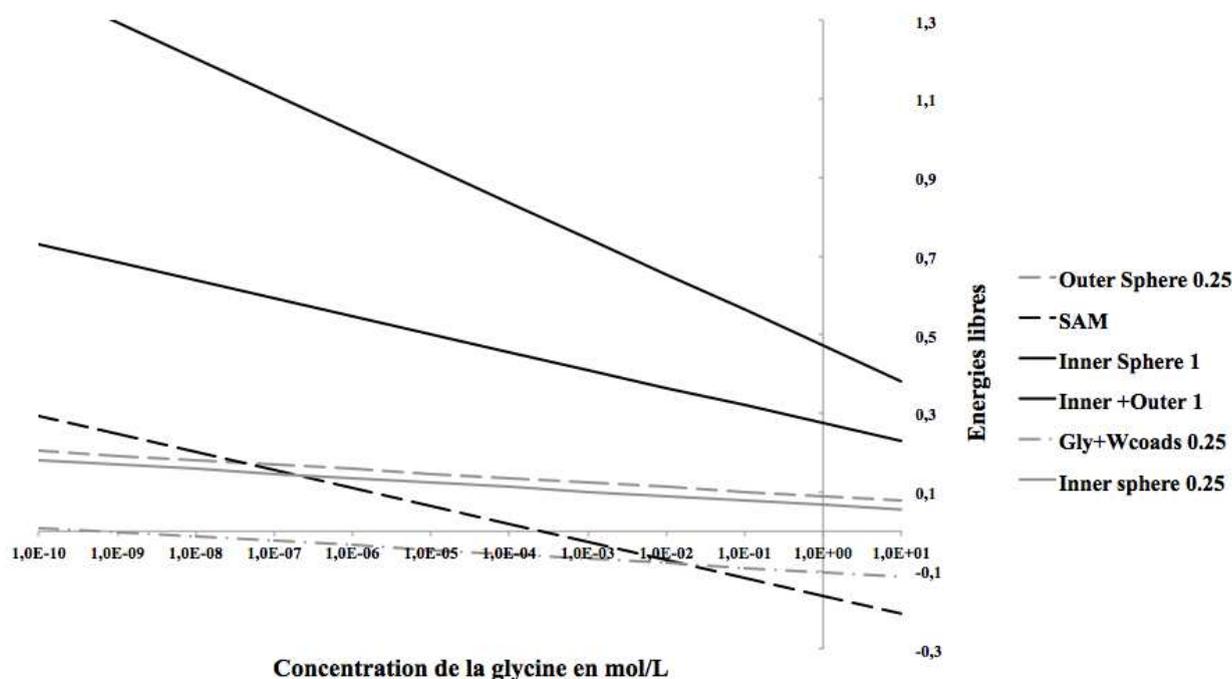
$$\Delta G_{solv}^\infty(Gly) = \Delta G_{solv}^\infty(ZGly) + E(ZGly_{gaz})(0K) - E(NGly_{gaz})(0K) \quad (V.8)$$

L'énergie libre de solvatation de la glycine dans sa forme zwitterionique  $\Delta G_{solv}^\infty(ZGly)$  a été calculée à l'aide du code *Gaussian03* [208] en utilisant la fonctionnelle *B3LYP*, la base *6-311++G\*\** et l'approximation *PCM* [258]. Nous avons calculé une énergie de solvatation de  $\Delta G_{solv}^\infty(Gly) = -0,41$  eV (respectivement  $\Delta G_{solv}^\infty(H_2O) = -0,45$  eV) pour la molécule de glycine isolée en phase gaz dans sa forme neutre et à 0 K vers le zwitterion de la glycine pour une dilution infinie à 300 K et  $P = 1$  atm (respectivement pour la molécule de  $H_2O$ ). Cependant, la thermochimie en solution est souvent décrite pour une concentration de soluté de 1 mol/L. Le code *Gaussian* ne nous fournit pas un terme correctif pour les solutions non idéales, en particulier, la contribution d'entropie lorsque nous passons de la dilution infinie aux conditions standards. Dans certains travaux, le calcul de l'énergie libre dans la phase gaz est converti, des conditions standards à 1 atm vers les conditions standards avec une concentration de 1 mol/L [259]. Cette approche est appliquée dans ce travail, nous permettant ainsi d'obtenir la relation V.9, pour laquelle  $\Delta G_{gaz}^{st}(NGly)$  (respectivement  $\Delta G_{gaz}^{st}(H_2O)$ ) est la différence d'énergie libre entre la glycine (respectivement la molécule d'eau) dans les conditions standards (298,15 K ; 1 atm) et à 0 K,  $P(1 \text{ mol/L})$  étant la pression (en atm) d'un gaz idéal à 298,15 K et à 1 mol/L ( $P = 24,8$  atm). Ces suppositions négligent un certain nombre de données thermodynamiques comme il a été détaillé dans la référence [208] pour les énergies de solvatation et dans la référence [260] pour les interfaces solide/liquide.

$$\begin{aligned} \Delta G^{1mol/L} &= \Delta E_{n-ads/m-subst} \\ &- (n + m)(\Delta G_{gaz}^{st}(NGly) + RT \ln P(1mol/L) + \Delta G_{solv}^\infty(Gly)) \\ &+ m(\Delta G_{gaz}^{st}(H_2O) + RT \ln P(1mol/L) + \Delta G_{solv}^\infty(H_2O)) \end{aligned} \quad (V.9)$$

Ensuite, la correction pour l'activité  $RT \ln(c)$ , ou  $c$  représente la concentration de la glycine en mol/L, peut être considérée. Pour finir, nous avons exprimé, comme cela a été expliqué dans les références [260, 261], la différence d'énergie libre d'interface  $\Delta \Gamma = \Gamma_{interf} - \Gamma_{hy} = \theta(\Delta G)$  (en référence à la surface hydroxylée) en utilisant les bonnes unités (l'énergie libre d'interface est donnée en  $J/m^2$ ; dans ce cas, la valeur de l'énergie est en  $J/molécule$  et  $\theta$  en  $molécule/m^2$ ).

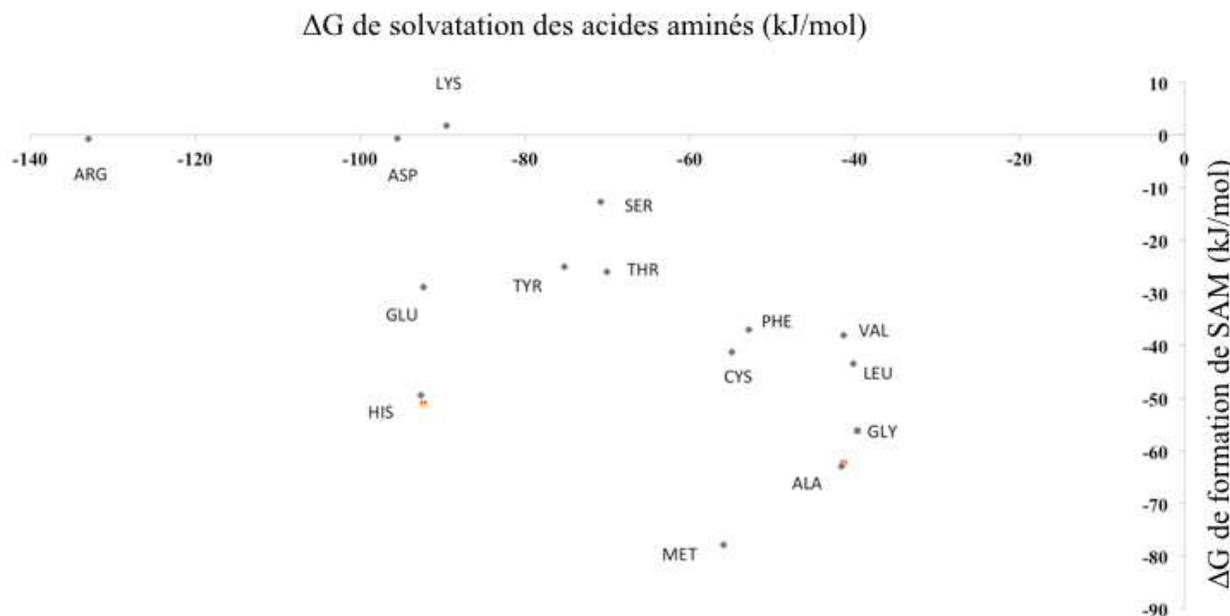
Nous allons tenter d'examiner les résultats de la partie précédente qui peuvent être mis en relation avec l'adsorption à l'interface solide/liquide. La surface CrHY est la seule étudiée car la formation de SAM en sphère externe est possible. Notons premièrement que le PZC de la surface de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est de 7-8 et qu'à ce pH neutre, cette dernière est supposée non chargée lorsqu'elle est exposée à l'eau. De plus, la molécule de glycine est sous forme zwitterionique. Dans le but de combler le manque avec l'adsorption à l'interface solide/liquide, l'énergie libre de solvation de la glycine dans sa forme zwitterionique et de l'eau a été considérée. Lorsque la glycine s'adsorbe en sphère externe sur la surface depuis la phase liquide, il y a une perte de l'énergie de solvation. Quand la glycine substitue un groupement -OH, l'énergie libre de la glycine passe de l'état solvate à l'état adsorbé et l'eau passe de la surface vers le liquide. Les calculs *ab initio* montrent que l'adsorption de sphère externe avec la formation de SAM est plus exothermique qu'une adsorption de sphère interne. La question est maintenant de savoir si cette tendance sera conservée en considérant l'interface solide/liquide. Il est important de noter que nous avons utilisé un modèle rigide dans lequel la relaxation du solvant autour du soluté est négligée. Considérons tout d'abord  $\Delta\Gamma^\infty$ . Le gain majeur au niveau de l'énergie d'interface (-1,1 et -0,93 J/m<sup>2</sup>) est obtenu dans le cas de la formation de SAM en sphère externe au dessus de la surface hydroxylée ou sur la surface de glycine après substitution. La formation d'une couche de sphère interne et la formation de deux couches (adsorption de sphères interne et externe) implique une énergie libre de -0,41 J/m<sup>2</sup>. Jusqu'à présent, à dilution infinie, la formation de SAM en sphère externe est l'évènement le plus exothermique. Une fois de plus, nous présentons ici un modèle thermodynamique très simple dans lequel les interactions électrostatiques entre des charges localisées ne sont pas considérées et où aucune approche cinétique n'est réalisée pour obtenir la diffusion de la glycine dans l'eau. Il est possible d'extrapoler les données obtenues en fonction de la concentration de la glycine en solution. La principale différence avec l'approche précédente est que les états standards de la glycine dans le gaz et la phase liquide sont introduits dans les équations afin de mieux connaître la dépendance de l'énergie libre d'interface avec la concentration de la glycine en solution. La figure V.13 reporte les énergies libres d'interface de la surface avec adsorption de la glycine en fonction de la concentration de cette dernière en solution. Une fois de plus l'adsorption de sphère externe est la plus favorable dans la gamme de concentration de la glycine. A faible concentration de glycine, aucune adsorption n'est attendue. L'adsorption de glycine en sphère externe avec des molécules d'eau est ensuite prévue et pour finir, à forte concentration, la formation de SAM à 1 ML est le cas le plus stable. Des précautions doivent être prises avec les valeurs de concentration de la glycine car elles



**FIGURE V.13 :** Energies d'interface en  $J/m^2$  (référéncée à la surface hydroxylée) en fonction de la concentration de la glycine

sont dépendantes des états de références choisis. Cependant, la tendance peut être conservée. Il est intéressant de noter que ces résultats sont en accord avec les données sur l'adsorption des acides aminés sur les aciers inoxydables, pour lesquelles la glycine s'adsorbe de manière réversible sur ces surfaces [16].

La tendance générale d'auto-assemblage observée pour la glycine peut être rationalisée. La glycine a une enthalpie de solubilisation positive (en référence à l'état solide) et est soluble pour des raisons entropiques. Il en est de même pour les autres acides aminés, à l'exception de la leucine. Au contraire, la formation d'un plan de glycine a une enthalpie négative. Pour finir, la formation de SAM dépend de la balance entre la perte d'entropie de solvatation et le gain d'enthalpie lors de l'auto-assemblage. Cette tendance peut être approximée par la différence entre l'énergie de cohésion dans la phase solide et l'énergie libre de solvatation ( $\Delta G = -\Delta H_{subl} - \Delta G_{solv}$ ). Afin d'avoir une estimation de cette différence pour l'ensemble des acides aminés, nous avons utilisé dans la littérature, les valeurs des enthalpies de sublimation et nous avons calculé l'énergie libre de solvatation des autres acides aminés. Nous avons obtenu le classement suivant de l'énergie libre de formation de SAM de sphère externe : Met < Ala < Gly < His < Leu < Cys < Val < Phe < Glu < Tyr < Thr < Ser < Arg < Asp < Lys (Fig. V.14). Notons que les acides aminés hydrophobes (méthionine et alanine) sont ceux pour lesquels le bilan est plus favorable du côté



**FIGURE V.14 :**  $\Delta G$  de formation d'une couche auto-assemblée en fonction du  $\Delta G$  de solvation de l'acide aminé estimées d'après Wolfenden *et al* [262]

de la formation de SAM. Pour ces acides, l'énergie libre de solvation dans l'eau est la moins négative. A l'opposé, les acides aminés hydrophiles (arginine, acide aspartique et lysine) gagnent plus d'énergie entropique de solvation que d'énergie enthalpique pour s'auto-assembler.

## Conclusion

L'adsorption de la glycine en sphères externe et interne sur deux types de surface de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (0001) hydroxylée (CrHY et OHY) a été considérée. La surface CrHY qui présente deux types de groupements -OH d'acido-basicité différente est plus réactive vis-à-vis de la glycine que la surface OHY qui présente un seul type de groupements -OH. La formation d'une monocouche de glycine dans sa forme zwitterionique au dessus de la surface amène une stabilisation significative grâce à la formation de liaisons hydrogène entre les molécules de glycine dans la couche autoassemblée. Les calculs ont montré que cet événement pouvait se produire sur les deux surfaces (CrHY et OHY) et ne dépend donc pas du site d'adsorption. Nous avons également montré que la co-adsorption de la glycine et de l'eau stabilisait de manière significative le zwitterion sur la surface hydroxylée. La substitution d'un groupement -OH par une glycine dans sa forme anionique, amenant ainsi une adsorption de sphère interne a également été étudiée. Cette dernière, contrairement à la formation d'une monocouche de glycine au dessus de la surface, dépend du site d'adsorption car elle est

thermodynamiquement favorable sur la surface CrHY et défavorable sur la surface OHY.

Nous avons abordé la question essentielle du rôle du solvant dans l'adsorption des acides aminés en considérant une surface de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hydroxylée, et en étudiant les possibilités d'adsorption d'acides aminés en sphère externe (adsorption par liaisons hydrogène avec la surface) et en sphère interne (substitution d'un groupement -OH). L'étude sur la glycine, l'acide glutamique, la cystéine et l'arginine suggère que l'adsorption de sphère interne n'est possible que par la fonction -COOH, et qu'elle est remarquablement exothermique pour l'acide glutamique adsorbé par le -COOH(R) latéral. Nous avons ainsi obtenu des critères précis d'adsorption sur site spécifique dans le mode de sphère interne avec les résidus acides qui substituent préférentiellement un Cr- $\mu_1$ -OH, puis un Fe- $\mu_1$ -OH, mais pas un  $\mu_2$ -OH.

La situation est différente si nous considérons l'adsorption de sphère externe, pour laquelle la capacité d'auto assemblage de l'acide aminé serait plus dépendante de son hydrophilicité/hydrophobicité et pour laquelle l'adsorption n'est pas sur site spécifique.



ETUDE DE L'ADSORPTION DU PEPTIDE GLU<sub>2</sub>  
SUR LA SURFACE  $\alpha$ -CR<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001)

---

## Introduction

Dans les chapitres précédents, nous avons étudié l'adsorption des acides aminés sur la surface  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  (0001). En effet, les acides aminés sont les constituants essentiels des protéines et leur interaction avec la surface peut servir de modèle pour la compréhension de l'adsorption des protéines. Dans le cadre de l'approche "bottom up" développée dans cette thèse, nous abordons maintenant l'étude d'un dipeptide. En effet, bien que les protéines soient constituées d'acides aminés, l'adsorption des peptides et protéines n'est pas réductible à celle des acides aminés pour les raisons suivantes :

1. Tout d'abord, l'adsorption des peptides ne peut pas être réduite à l'étude de l'adsorption des extrémités  $\alpha\text{-COOH}$  et  $\text{NH}_2$ , car ce sont les résidus qui interagissent avec les surfaces. C'est la raison pour laquelle l'étude de l'adsorption par les groupements  $\text{-COOH(R)}$ ,  $\text{-SH}$  et  $\text{-OH}$  a été réalisée dans le chapitre III.
2. Dans ce même chapitre, nous avons établi que la contribution des forces de van der Waals complète et renforce les tendances obtenues par DFT pure, mais que ces forces ne sont pas déterminantes pour le mode d'adsorption. Il nous faut vérifier si cette conclusion reste vraie lorsque la taille de la biomolécule augmente. Il a en effet été montré que l'adsorption de petits peptides peut être expliquée uniquement par les composantes de van der Waals, sur des surfaces métalliques [45].
3. L'interaction d'un peptide avec la surface peut s'effectuer par plusieurs points d'ancrage contraignant ainsi le reste de la molécule. Il nous faut vérifier si l'énergie de liaison est additive.
4. L'adsorption peut être également due à un gain d'enthalpie par une organisation de la biomolécule (formation de liaisons intramoléculaires) près de la surface [263].
5. Le degré de liberté configurationnelle augmente avec la taille de la biomolécule, ce qui induit une multiplicité des configurations de départ et une influence du  $\Delta S$  dans l'adsorption, un paramètre qu'il n'a pas été nécessaire de prendre en compte pour les acides aminés.

Les points 4. et 5. cités ci-dessus montrent la grande complexité de notre problématique mais ces deux derniers points ne seront pas abordés dans ce travail. Nous avons montré dans les chapitres précédents que l'adsorption se fait essentiellement par les groupements  $\text{-COOH}$ . Il est donc raisonnable de penser que l'adsorption des petits peptides se fera par les résidus acides donc par

les groupements  $\text{-COOH}$ . Pour cela, nous avons choisi d'étudier l'adsorption du dipeptide  $\text{Glu}_2$  sur la surface d'oxyde de chrome. Des études expérimentales montrent que les résidus acides sont responsables de l'adsorption de peptides sur surfaces d'acier inoxydable [16]. Pour une molécule de cette taille, il n'y a pas de structure secondaire, donc nous pouvons nous intéresser uniquement aux points 1., 2. et 3. mentionnés précédemment. Nous cherchons à savoir si le  $\text{Glu}_2$  s'adsorbe en surface des aciers inoxydables et si tel est le cas, quel est son mode d'adsorption. Nous voulons également évaluer les énergies de liaison et de déformation de la molécule en fonction du nombre de points d'ancrage avec la surface ainsi que les forces de van der Waals. Pour finir, il est intéressant d'étudier le rôle du solvant, que ce soit avant adsorption (conformation du peptide en solution) et après adsorption (bilans énergétiques).

Des études à la fois expérimentales et théoriques ont permis de mettre en avant le mode d'adsorption de deux dipeptides AE (Alanine-Acide glutamique) et AK (Alanine-Lysine) sur  $\text{TiO}_2$ . Des simulations de dynamique moléculaire révèlent que le dipeptide AE interagit avec un Ti de surface par le biais de l'atome d'oxygène du groupement  $\text{-COOH}$  contenu dans l'acide glutamique. La structure est également stabilisée par des liaisons hydrogène entre le groupement  $\text{-NH}_2$  et les atomes d'oxygène de la surface. Dans le cas du dipeptide AK, le conformère le plus stable interagit avec deux atomes d'oxygène des carbonyles et un groupement  $\text{-NH}_2$  avec trois atomes de Ti de la surface. Le peptide zwitterionique s'adsorbe quant à lui par ses groupements  $\text{-COO}^-$  dans un mode *bidentate* avec deux Ti de surface [264]. Ces résultats sont en accord avec les études des acides aminés sur  $\text{TiO}_2$ , pour lequel les auteurs ont trouvé que l'interaction se produisait entre les cations  $\text{Ti}^{4+}$  de surface et les groupements  $\text{-COOH}$  [265]. Ces mêmes auteurs avaient étudié précédemment, l'adsorption de ces mêmes peptides AE et AK sur une surface de  $\text{TiO}_2$  (rutile). Ils ont montré que l'atome d'oxygène des groupements  $\text{-COOH}$  ainsi que l'atome d'azote du groupement  $\text{-NH}_2$  peuvent interagir avec la surface et que les interactions intermoléculaires sont responsables des changements de conformation de la molécule [266]. Un autre petit peptide, le RGD (Arg-Gly-Asp), a été étudié sur des surfaces d'anatase (001) et de rutile (010) par des simulations de dynamique moléculaire. Sur ces deux surfaces, le RGD s'adsorbe perpendiculairement sur les Ti de surface par les groupements  $\text{-COOH}$  de l'aspartate [267]. Dans une étude plus récente, ces mêmes auteurs ont montré que le RGD s'adsorbe plus fortement sur l'anatase (101) que sur le rutile (110) [268].

Il est donc nécessaire de continuer les études précédentes sur le calcul des énergies de liaison, de déformation et des forces de van der Waals dans le but de confirmer l'hypothèse selon laquelle l'énergie de liaison est la somme des différentes contributions, l'objectif final étant de proposer des énergies de liaison pour les champs de force. La taille de ces systèmes impose l'utilisation d'une nouvelle méthode basée sur la statistique. De plus, jusqu'à présent, tous les calculs ont été réalisés dans le vide, donc sans la présence de solvant. Il est donc intéressant de comparer également les structures les plus stables dans le vide et les conformations les plus visitées en solution. Pour cette raison, nous avons réalisé une analyse statistique du peptide en phase gaz et en présence de molécules d'eau. Cette analyse nous permet une recherche exhaustive des configurations d'adsorption possibles par simple comparaison de la structure de la surface et des conformations du peptide.

## VI.1 Analyse statistique du $\text{Glu}_2$ en phase gaz et en solution aqueuse

Nous avons effectué une analyse conformationnelle du dipeptide en phase gaz et en solution et une analyse de la périodicité de la surface afin de référencer les sites ainsi que les modes d'adsorption possibles. Ces analyses vont nous permettre d'extraire de la trajectoire des conformations de départ compatibles avec une adsorption sur la surface  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3(0001)$ .

### VI.1.1 Analyse de la conformation du $\text{Glu}_2$ en phase gaz à 300K

Le dipeptide de l'acide glutamique est composé de deux acides aminés (deux molécules d'acide glutamique) reliés entre eux par une liaison peptidique. Ainsi, le  $\text{Glu}_2$  possède trois groupements  $\text{-COOH}$ , dont deux résidus  $\text{-COOH(R1)}$  et  $\text{-COOH(R2)}$ , un groupement  $\text{-NH}_2$  et une liaison peptidique (Fig. VI.1).

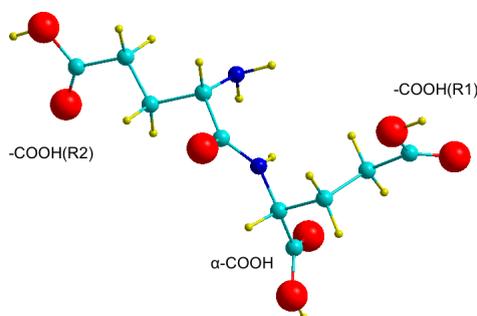
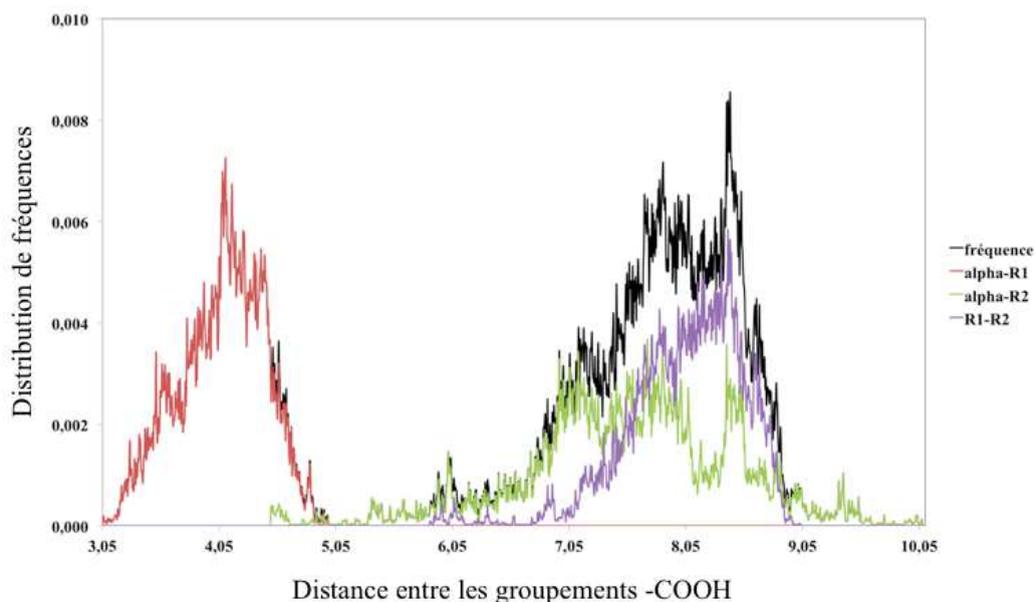


FIGURE VI.1 : Structure géométrique du dipeptide de l'acide glutamique

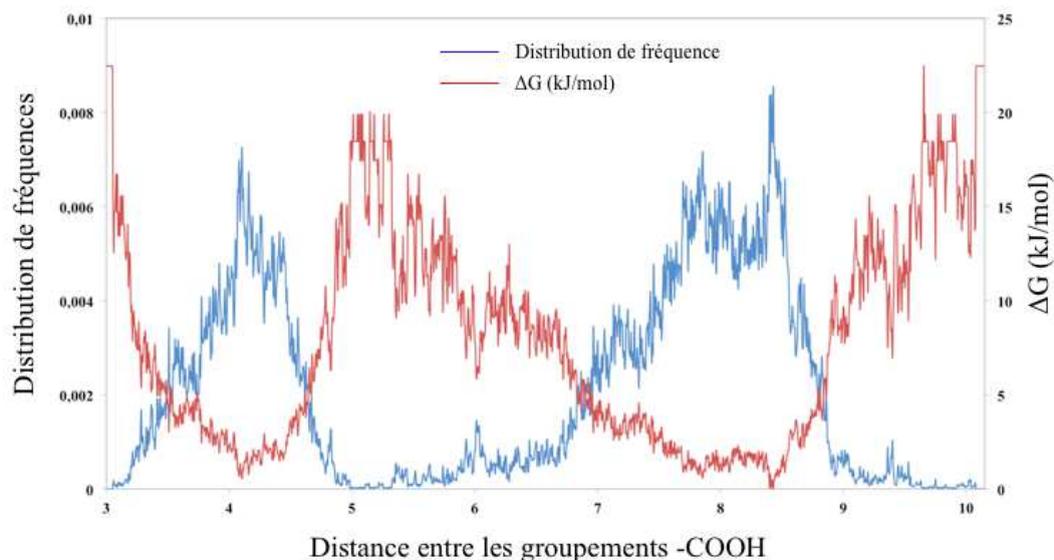
Afin d'obtenir une analyse statistique de la conformation du Glu<sub>2</sub> en phase gaz, nous avons effectué un calcul de dynamique moléculaire *ab initio* intégré dans le logiciel VASP. La simulation de 86 ps (pas de temps 1,5 fs) dans l'ensemble microcanonique NVT a été réalisée à 300K dans une boîte de simulation de (20x20x20). Le paramètre étudié a été la fréquence d'occurrence des distances entre les acides carboxyliques. La figure VI.2 reporte la distribution de fréquences d'occurrence des distances entre les différents carboxylates, en phase gaz.



**FIGURE VI.2 :** Distribution de fréquences de probabilité des distances entre les différents carboxylates du Glu<sub>2</sub> ( $d(\alpha$ -R1) en rouge,  $d(\alpha$ -R2) en vert et  $d(R1$ -R2) en violet) obtenue par DM *ab initio*. La courbe noire représente la somme des trois autres courbes, soit la probabilité de trouver une distance donnée entre deux carboxylates, quelle que soit leur nature

Nous distinguons deux domaines de distances. Un domaine centré à 4,1 Å, large de 2 Å et qui correspond à la distance  $\alpha$ -R1 (le résidu situé le plus près du  $\alpha$ -COOH), et un domaine plus étendu large de 3 Å et ayant trois pics à 7, 7,8 et 8,4 Å correspondant aux deux distances  $\alpha$ -R2 et R1-R2. Nous remarquons que l'intervalle de distances 5-7 Å entre deux carboxylates n'est quasiment pas visité lors de la dynamique sous vide. La figure VI.3 reporte la probabilité d'occurrence d'une distance entre deux fonctions carboxylates (toutes fonctions confondues) en fonction de la distance entre ces carboxylates ainsi que les différences d'énergie libre entre ces différentes configurations. Nous obtenons, comme précédemment, deux domaines distincts et donc deux minima d'énergie pour la distance 4,1 Å et le domaine de distances 7,8-8,4 Å. D'après ce graphique, la différence entre les états les plus stables et les états les moins visités est d'une vingtaine de kJ/mol. Notons que les deux domaines correspondent à deux types de distances différentes, ce qui signifie qu'il ne s'agit pas de configurations différentes. Nous obtenons un minimum entre  $\alpha$ -R1 d'une part et

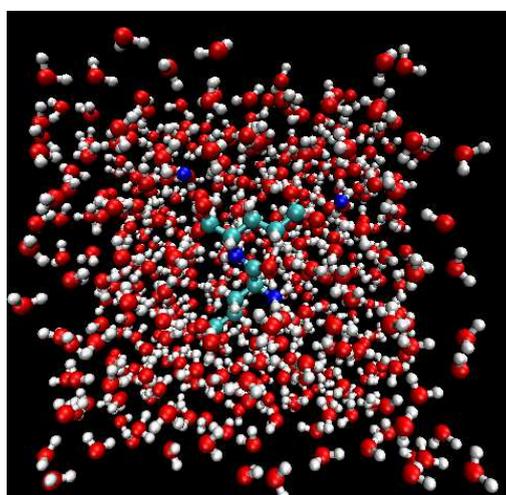
R1-R2 d'autre part. En fait, le minimum d'énergie correspond à une configuration avec  $\alpha\text{-R1} = 4,1 \text{ \AA}$  et  $\text{R1-R2} = 8,4 \text{ \AA}$ , correspondant à la conjonction des deux minima.



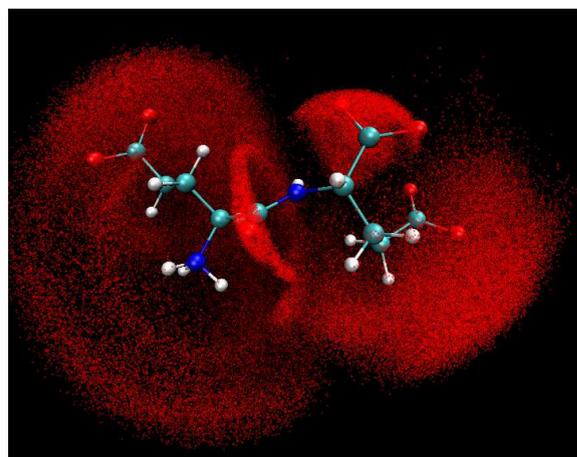
**FIGURE VI.3 :** Distribution de fréquence et différence d'énergie libre entre les différentes configurations du  $\text{Glu}_2$  en fonction de la distance entre deux carboxylates

### VI.1.2 Analyse de la conformation du $\text{Glu}_2$ en solution aqueuse

Il n'existe pas de données en champ de forces de la conformation des dipeptides en solution mais il existe des études *ab initio* pour la glycine [269] et des petits peptides [270]. Nous avons simulé à l'aide du logiciel YASARA une molécule du dipeptide de l'acide glutamique en présence de 495 molécules d'eau pour une température de 298K pendant  $1 \mu\text{s}$  (Fig. VI.4(a)). Nous avons uti-



(a)

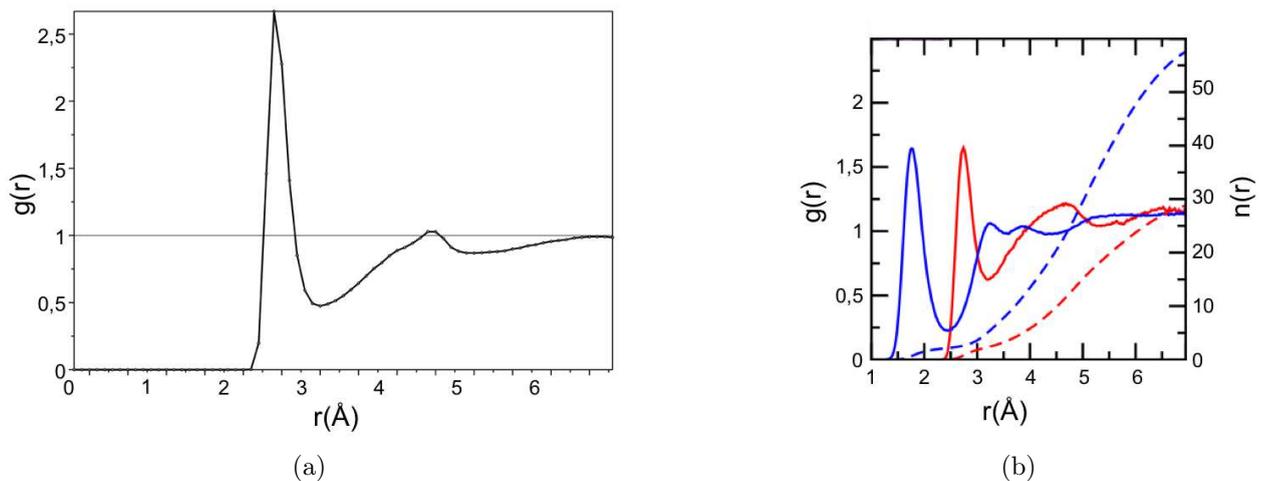


(b)

**FIGURE VI.4 :** Dipeptide de l'acide glutamique en solution (a) une molécule de  $\text{Glu}_2$  en présence de 495 molécules d'eau (b) différentes positions des atomes d'oxygène durant la simulation

lisé des conditions périodiques et des potentiels de type AMBER 03 (voir chapitre I). Nous avons montré dans les chapitres précédents que l'adsorption des acides aminés se fait essentiellement par les groupements  $-\text{COOH}$ . Ainsi, nous avons repéré par des points en rouge (Fig. VI.4(b)), les différentes positions des atomes d'oxygène durant la simulation. Comme nous pouvons le constater, le dipeptide peut aisément se déformer ce qui implique qu'il existe un très grand nombre de conformations possibles. Il est donc nécessaire d'analyser la trajectoire afin d'extraire des conformations intéressantes pour l'étude de l'adsorption. Dans un premier temps, nous avons comparé cette simulation au calcul de dynamique moléculaire *ab initio* réalisé sur la glycine solvatée, pour laquelle 40 dynamiques (20 ps) dans l'ensemble microcanonique NVE ont été échantillonnées [269].

La courbe obtenue pour  $g(r)$  de  $\text{Glu}_2$  est identique à celle obtenue par dynamique moléculaire *ab initio* pour la glycine. Ceci nous permet d'une part de valider notre approche par champs de force de la solvation des acides carboxyliques et nous indique d'autre part que chaque acide carboxylique est dans le même état de solvation que s'il était isolé. Ce résultat est très logique puisque les glutamates, étant tous chargés négativement, n'ont certainement pas tendance à interagir entre eux. Par ailleurs, ce premier résultat nous indique que, compte tenu de la petite taille de la molécule  $\text{Glu}_2$ , chaque groupement  $-\text{COOH}$  n'interagit qu'avec de l'eau. C'est l'indication de l'absence de structure secondaire pour ce petit peptide.



**FIGURE VI.5 :** Distributions radiales  $g(r)$  des atomes d'oxygène O des acides carboxyliques avec les atomes d'oxygène O de l'eau (courbe rouge dans la figure (b)). (a) : O des carboxylates du  $\text{Glu}_2$  (ce travail) (b) O des carboxylates de la glycine (dynamique moléculaire *ab initio* de la glycine [269])

Dans un deuxième temps, nous avons reporté sur un graphique (Fig. VI.6) le nombre de conformations visitées lors de la simulation en fonction des distances entre les groupements  $-\text{COOH}$ . D'après la statistique de Maxwell-Boltzmann, le nombre  $N_i$  de particules dans un état

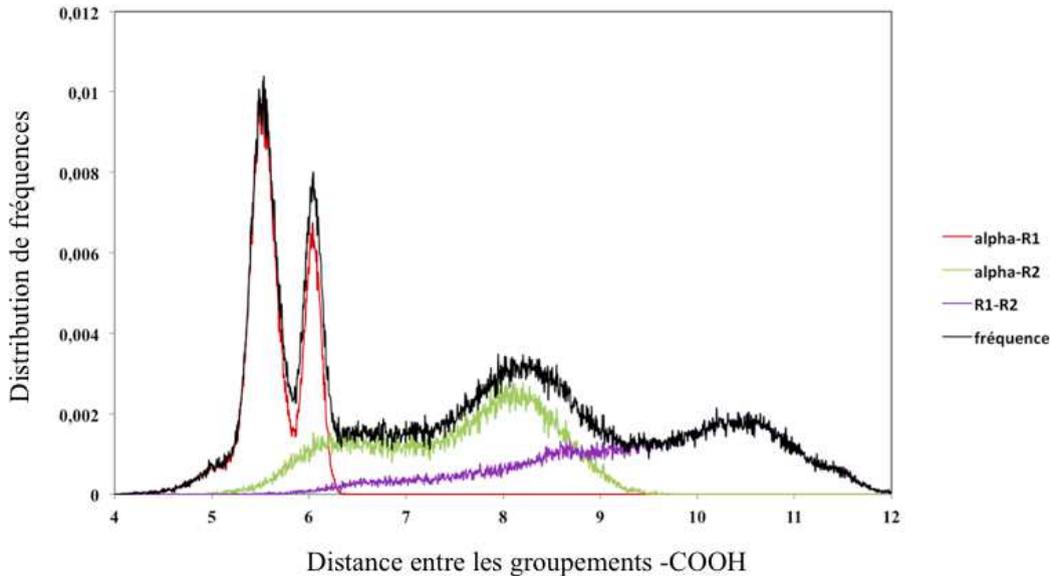
d'énergie donné  $E_i$  est décrit par la relation suivante :

$$N_i = \frac{N}{Z(T)} g_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}} \quad (\text{VI.1})$$

où  $N$  est le nombre total de particules,  $Z(T)$  la fonction de partition du système défini par la relation VI.2,  $g_i$  la dégénérescence de l'état d'énergie  $E_i$  (c'est-à-dire le nombre d'états possédant l'énergie  $E_i$ ),  $k_B$  la constante de Boltzmann et  $T$  la température du système.

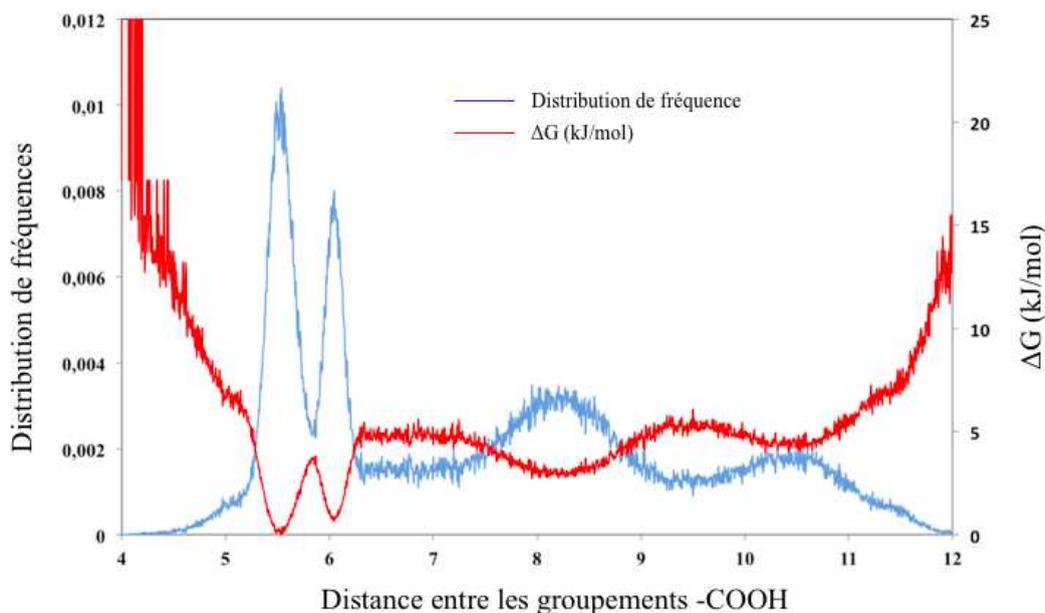
$$Z(T) = \sum_{i=1}^N g_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}} \quad (\text{VI.2})$$

Sur la figure VI.6, nous distinguons quatre domaines de distances. Un domaine centré à 5,5 Å, qui correspond à la distance  $\alpha\text{-R1}$ , un domaine à 6 Å qui correspond aux distances  $\alpha\text{-R1}$  et  $\alpha\text{-R2}$ , un domaine large à 8 Å (largeur de 3 Å) qui correspond aux distances  $\alpha\text{-R2}$  et R1-R2 et un domaine large à 10,5 Å qui correspond uniquement à la distance R1-R2. Il est intéressant de comparer les



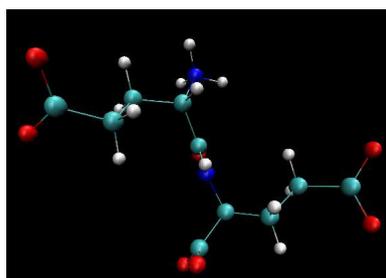
**FIGURE VI.6 :** Distribution de fréquences de probabilité des distances entre les différents carboxylates du  $\text{Glu}_2$  ( $d(\alpha\text{-R1})$  en rouge,  $d(\alpha\text{-R2})$  en vert et  $d(\text{R1-R2})$  en violet) obtenue par DM classique. La courbe noire représente la somme des trois autres courbes, soit la probabilité de trouver une distance donnée entre deux carboxylates, quelle que soit leur nature

dynamiques sous vide (Fig. VI.2 et VI.3) et en solution (Fig. VI.6 et VI.7). Elles présentent manifestement des profils fort différents. Premièrement, les deux zones distinctes de minima d'énergie observées sous vide, qui correspondent à un couple de distances différentes ( $\alpha\text{-R1}$  et R1-R2) ne se retrouvent pas en solution. D'une certaine manière, il semble que les carboxylates soient devenus plus indiscernables et que les distances R1-R2 et  $\alpha\text{-R2}$ , qui étaient restreintes dans un intervalle



**FIGURE VI.7 :** Distribution de fréquence et différence d'énergie libre entre les différentes configurations du Glu<sub>2</sub> en fonction de la distance entre deux carboxylates

entre 7 et 9 Å sous vide, peuvent maintenant visiter un intervalle plus vaste. Ensuite, nous pouvons noter que le minimum d'énergie en solution est rencontré à une distance de 5,5 Å, distance un peu plus élevée que la distance de 4,1 Å observée sous vide. Ceci est certainement dû à la présence de molécules d'eau entre les carboxylates. Enfin, il existe un continuum dans les distances COO-COO visitées en solution qui n'existe pas sous vide. Notons enfin que les différences d'énergies entre les configurations les moins visitées et les plus visitées sont de 15 kJ/mol en solution contre 20-22 kJ/mol sous vide. En effet, la présence du solvant abaisse les différences d'énergie entre les différentes configurations. De cette comparaison, nous déduisons que la dynamique en solution nous permet de bénéficier d'un échantillonnage de configurations plus riche que la dynamique sous vide. De cette trajectoire nous avons extrait la configuration la plus visitée (Fig. VI.8). Les distances



**FIGURE VI.8 :** Conformation du Glu<sub>2</sub> la plus visitée en solution aqueuse

sont  $\alpha$ -R1 = 5,5 Å,  $\alpha$ -R2 = 6 Å et R1-R2 = 8,5 Å et correspondent aux distances les plus visitées observées sur la figure VI.6. Finalement, les conformations obtenues en phase gaz et liquide ne

sont pas très différentes en géométrie.

La dernière étape de cette étude préliminaire à l'adsorption consiste à examiner en surface les différentes possibilités pour l'adsorption du dipeptide sur la surface de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Il nous faut maintenant extraire les conformations qui pourront être adsorbées sur la surface et donc définir les sites d'adsorption de la surface  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  (0001).

### VI.1.3 Analyse des sites d'adsorption de la surface

La surface  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  (0001) que nous avons modélisée est une surface périodique sans défaut. Il est très facile de répertorier tous les sites favorables pour l'adsorption. Nous avons tracé les différentes distances entre les atomes de chrome de surface compatibles avec la taille du dipeptide. Il ressort de cette étude trois distances de 5,07, 8,8 et 10,1 Å comme le montre la figure VI.9. Nous

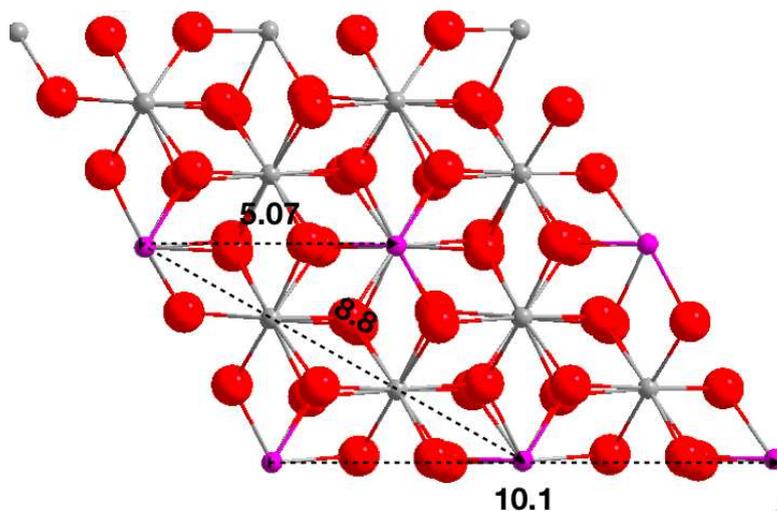
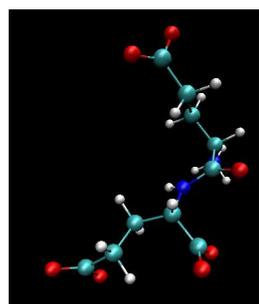


FIGURE VI.9 : Distances entre les sites d'adsorption de la surface  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  (0001)

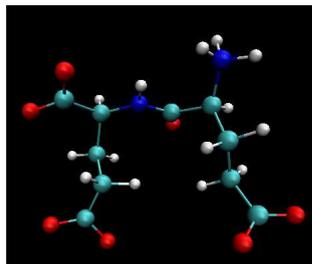
observons en premier lieu qu'aucune de ces trois distances ne correspond à une distance entre carboxylates fortement visitée par le dipeptide en phase gaz. Nous allons extraire des conformations compatibles avec l'adsorption uniquement de la statistique en solution. Il est important de noter ici que l'énergie nécessaire pour obtenir les différentes conformations dont les distances entre les groupements  $\text{-COOH}$  sont compatibles avec la surface (Fig. VI.6) est de seulement 5kJ/mol donc les trois distances sont envisageables.

#### VI.1.4 Recherche des différentes conformations de départ

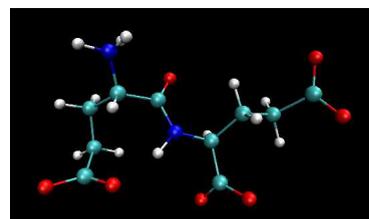
Nous venons de montrer que pour le dipeptide Glu<sub>2</sub>, les trois distances (5,07, 8,8 et 10,1 Å) sont envisageables donc il ne nous reste plus qu'à extraire ces conformations de la trajectoire. Cette extraction systématique nécessite un retraitement de la trajectoire, qui, à notre connaissance, n'a jamais été réalisé. Pour cela, nous avons élaboré un script permettant de limiter la trajectoire aux conformations intéressantes pour la suite de cette étude. L'idée sous-jacente à la réalisation de ce script est de proposer une méthodologie qui permettra d'étendre cette étude à des molécules de taille plus importante afin que cette méthodologie soit extrapolable à d'autres systèmes. Ce script consiste à mesurer la distance entre les différents groupements -COOH et à effacer toutes les conformations dont les distances ne sont pas compatibles avec la surface. Cette première analyse nous permet de diminuer considérablement le nombre de conformations et ainsi faciliter la suite de l'étude. Une fois que toutes les conformations dont les distances entre carboxylates sont compatibles avec la surface sont sélectionnées, il s'agit d'extraire de cette nouvelle trajectoire toutes les conformations compatibles avec un ancrage sur la surface. Pour cela, nous avons élaboré des familles conformationnelles grâce à l'outil `g_gcluster` du logiciel Gromacs. Nous avons utilisé la méthode "gromos" [271] qui consiste à dénombrer le nombre de configurations voisines (de conformations semblables) en utilisant un cutoff (dans notre cas 0,05 nm), à prendre la structure avec le plus grand nombre de configurations voisines et à créer un groupe avec toutes ses conformations voisines. Ensuite, il suffit de répéter l'opération pour les autres structures de la trajectoire. Lorsque l'algorithme de clusterisation a défini les différents groupes de conformations, la structure représentative de chaque groupe est écrite dans un nouveau fichier formant ainsi un ensemble de conformations avec uniquement les représentants de chaque groupe. Nous obtenons ainsi environ 20 conformations pour chaque distance. Chaque nouvelle trajectoire est alors analysée "à la main" afin de repérer toutes les structures compatibles avec une adsorption sur la surface. L'utilisation de cette méthode nous permet ainsi d'obtenir des représentants de différentes conformations compatibles pour une adsorption sur la surface (Fig. VI.10). En effet, dans les 20 conformations obtenues pour chaque distance il y a des structures dont la distance entre les groupements -COOH est traversé par le squelette de la molécule. Cette gêne stérique empêche donc une adsorption sur la surface comme le montre la figure VI.11.



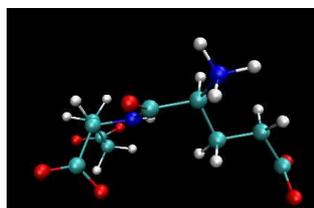
(a)  $\alpha\text{-R1}$  (5,07 Å)



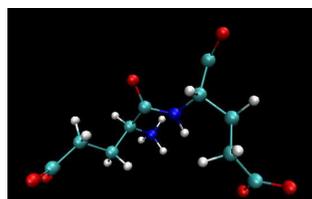
(b) R1-R2 (5,07 Å)



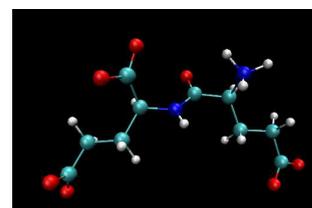
(c)  $\alpha\text{-R2}$  (5,07 Å)



(d)  $\alpha\text{-R2}$  (8,8 Å)

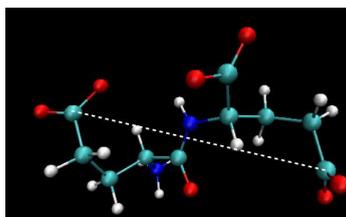


(e) R1-R2 (8,8 Å)



(f) R1-R2 (10,1 Å)

**FIGURE VI.10** : Différentes conformations du  $\text{Glu}_2$  dont les distances entre les groupements  $\text{-COOH}$  sont compatibles avec les distances entre sites d'adsorption de la surface d'oxyde de chrome



**FIGURE VI.11** : Exemple d'une conformation qui ne correspond pas aux critères d'adsorption. La distance R1-R2 = 8,8 Å mais est traversée par le squelette de la molécule

## VI.2 Etude *ab initio* de l'adsorption du dipeptide de l'acide glutamique sur la surface $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ (0001)

Nous avons ainsi adsorbé les différents peptides compatibles avec la surface et nous avons calculé les énergies d'adsorption et de liaison. Cette étude a pour objectif de vérifier si l'énergie de liaison est additive et si les acides aminés sont de bons modèles pour la description de l'adsorption des protéines.

### VI.2.1 Energie d'adsorption

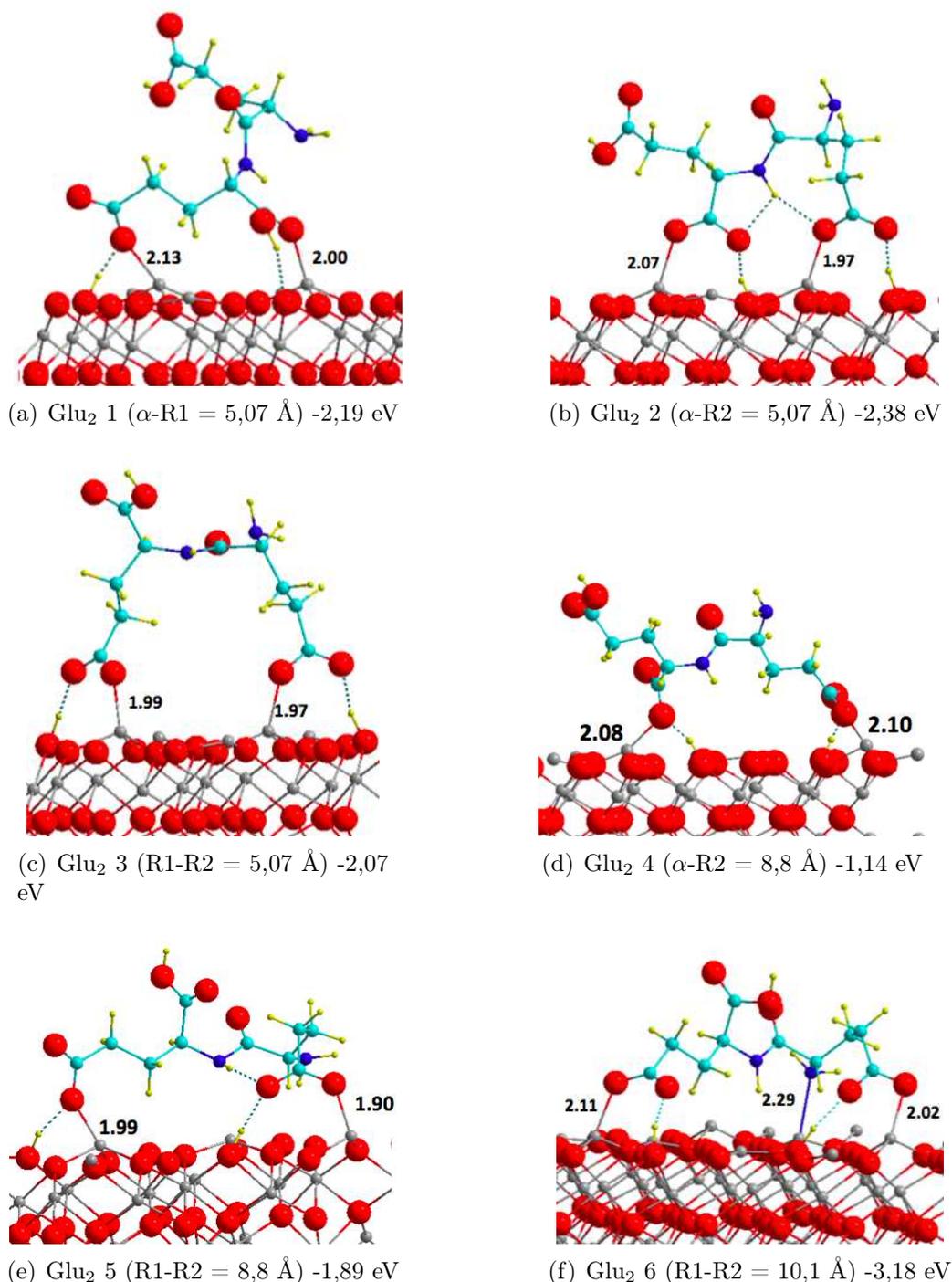
Comme dans le cas de l'adsorption des acides aminés sur la surface  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  (0001), nous avons considéré différents modes d'adsorption. Etant donné que nous cherchons d'une part à caractériser les modes d'adsorption du  $\text{Glu}_2$  et d'autre part à vérifier l'additivité de l'énergie de liaison, nous avons adsorbé le dipeptide de l'acide glutamique ( $\text{Glu}_2$ ) par plusieurs points et à un faible taux

de recouvrement (une seule molécule par cellule). Les différents résultats obtenus sont représentés dans les figures VI.12 et VI.13 et répertoriés dans le tableau VI.1.

Nomenclature	d	$\Delta E_{ads}^{DFT-D}$	$\Delta E_{ads}^{DFT}$
<b>Glu<sub>2</sub> 1</b> (Fig. VI.12(a))	$\alpha$ -R1 (5,07 Å)	-2,19	-1,52
<b>Glu<sub>2</sub> 2</b> (Fig. VI.12(b))	$\alpha$ -R2 (5,07 Å)	-2,38	-1,82
<b>Glu<sub>2</sub> 3</b> (Fig. VI.12(c))	R1-R2 (5,07 Å)	-2,07	-1,66
<b>Glu<sub>2</sub> 4</b> (Fig. VI.12(d))	$\alpha$ -R2 (8,8 Å)	-1,14	-0,66
<b>Glu<sub>2</sub> 5</b> (Fig. VI.12(e))	R1-R2 (8,8 Å)	-1,89	-1,11
<b>Glu<sub>2</sub> 6</b> (Fig. VI.12(f))	R1-R2 (10,1 Å)	-3,18	-2,02
<b>Glu<sub>2</sub> 7</b> (Fig. VI.13)	$\alpha$ -R1-R2	-3,83	-2,52

**TABLE VI.1 :** Données géométriques et énergétiques calculées pour l'adsorption du dipeptide de l'acide glutamique Glu<sub>2</sub> isolé sur l'oxyde de chrome. d représente la distance entre les groupements -COOH adsorbés à la surface

Comme nous pouvons le constater, il apparaît clairement que le nombre de liaisons formées avec la surface n'est pas le seul descripteur de l'énergie d'adsorption. En effet, dans le cas des conformations Glu<sub>2</sub> 1 à Glu<sub>2</sub> 5 le nombre de liaisons est identique (2 liaisons) mais la distance entre les groupements -COOH et les modes d'adsorption sont différents. Dans le cas du Glu<sub>2</sub> 1 ( $\Delta E_{ads/n}^{DFT-D} = -2,19$  eV), l'adsorption se fait par les deux groupements  $\alpha$ -COOH et -COOH(R1) distant de 5,07 Å avec un groupement -COOH parallèle à la surface et l'autre perpendiculaire à la surface. Dans le cas du Glu<sub>2</sub> 2 ( $\Delta E_{ads/n}^{DFT-D} = -2,38$  eV) l'adsorption s'établit par les deux groupements  $\alpha$ -COOH et -COOH(R2) distant également de 5,07 Å mais les deux groupements -COOH sont parallèles à la surface. Dans le cas du Glu<sub>2</sub> 3 ( $\Delta E_{ads/n}^{DFT-D} = -2,07$  eV) l'adsorption s'établit par les deux groupements -COOH(R1) et -COOH(R2) distant de 5,07 Å. Cette différence d'énergie avec les deux autres conformations s'explique par le fait que la distance R1-R2 de 5 Å n'est pas favorisée dans le vide. En effet, la distance R1-R2 la plus fréquente est plutôt grande en phase gaz. Cette différence d'énergie dépend également de la conformation et du mode d'adsorption du dipeptide. En effet, si nous regardons maintenant la configuration Glu<sub>2</sub> 4 ( $\Delta E_{ads/n}^{DFT-D} = -1,14$  eV) l'adsorption s'établit par les deux groupements  $\alpha$ -COOH et -COOH(R2) distant de 8,8 Å



**FIGURE VI.12 :** Structures optimisées du Glu<sub>2</sub> isolé sur Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Toutes les structures ont deux points d'ancrage par les carboxylates mais diffèrent de par la distance et la nature des groupement -COOH interagissant avec la surface

montrant ici que l'adsorption par les groupements  $\alpha$ -COOH et -COOH(R2) est plus favorable pour une distance de 5,07 Å. Pour la configuration Glu<sub>2</sub> 6 ( $\Delta E_{ads/n}^{DFT-D} = -3,18$  eV), deux groupements -COOH(R1) et -COOH(R2) distant de 10,1 Å ainsi qu'un groupement -NH<sub>2</sub> interagissent avec la surface. Dans ce cas, il y a trois liaisons formées ce qui implique une adsorption plus forte (énergie plus élevée en valeur absolue). La conformation la plus stable (Fig. VI.13) maximise le nombre de liaisons avec la surface. Nous remarquons, comme dans le cas de l'acide glutamique, que la

contribution due aux forces de dispersion augmente lorsque le dipeptide est en position parallèle et très proche de la surface. Dans le cas de la configuration la plus stable, la dispersion correspond à 30 % de l'énergie d'adsorption. Etant donné le nombre important de paramètres entrant en jeu et les temps de calculs nécessaires pour de tels systèmes, la comparaison de l'énergie d'adsorption en fonction du nombre et de la distance des points d'ancrage reste cependant délicate. L'analyse des énergies de liaison et des déformations de la surface et de la molécule, présentée dans le prochain paragraphe, va nous permettre de rationaliser ces résultats.

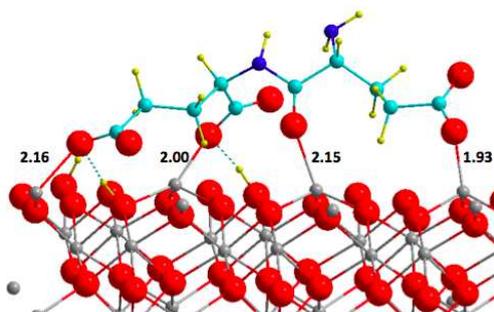
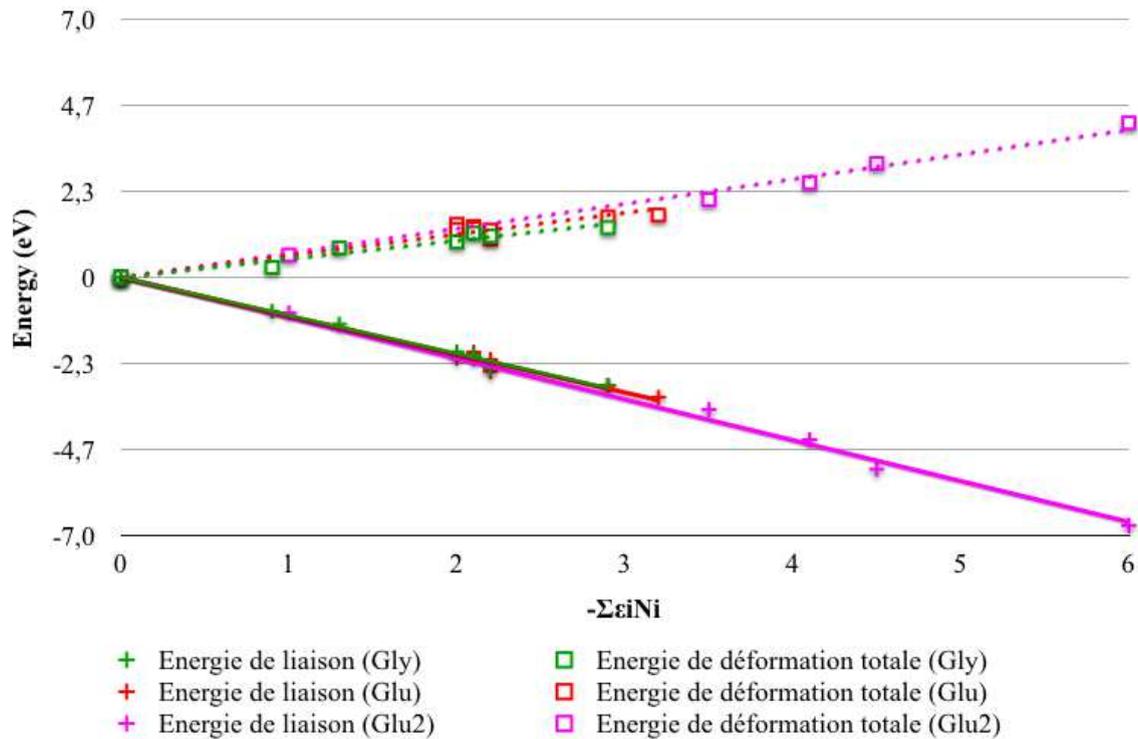


FIGURE VI.13 : Structure la plus stable du  $\text{Glu}_2$  isolé sur  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ;  $\Delta E_{ads}^{DFT-D} = -3,83$  eV

## VI.2.2 Energie de liaison

Comme nous l'avons fait pour la glycine et l'acide glutamique, il est intéressant de décomposer l'énergie d'adsorption en énergies de liaison et de déformation. Pour tous les modes d'adsorption du dipeptide de l'acide glutamique, la figure VI.14 reporte ces différentes informations. Premièrement, comme dans le cas de la glycine et de l'acide glutamique, l'énergie de déformation du dipeptide et de la surface augmentent lorsque le nombre de liaisons avec la surface augmente. De plus, pour un ancrage par deux points par exemple, il existe différentes possibilités, à savoir, une adsorption par les résidus  $\alpha\text{-R1}$ ,  $\alpha\text{-R2}$  et  $\text{R1-R2}$  distants de 5,07, 8,8 ou 10,1 Å. Il est donc intéressant de tracer l'énergie de liaison reportée comme le nombre de liaisons pondéré par la nature de chaque liaison, selon la relation III.7 établie précédemment et non en fonction uniquement du nombre de liaisons.

Comme nous pouvons le constater sur la figure VI.14, cette énergie augmente (en valeur absolue) linéairement avec la nature et le type de liaisons et est additive. Comme nous l'avons noté pour l'acide glutamique, la pente de la droite de l'énergie de liaison est supérieure (en valeur absolue) à la pente de l'énergie de déformation totale (déformation de la molécule adsorbée et de



**FIGURE VI.14** : Energies de liaison et de déformation totale pour l'adsorption de la glycine, de l'acide glutamique et du dipeptide de l'acide glutamique  $\text{Glu}_2$  sur l'oxyde de chrome

la surface). Ceci suggère donc que l'augmentation de la taille de la molécule va favoriser l'augmentation du nombre de liaisons et minimiser la déformation. De plus, nous venons de montrer que cette énergie de liaison ne dépend ni de la nature ni de la taille de la molécule mais bien de la nature du groupement et de son mode d'adsorption avec la surface.

### VI.2.3 Discussion

A partir de ces résultats, il ressort que l'étude de l'adsorption des résidus des acides aminés peut servir de modèle pour l'adsorption des peptides sur l'oxyde de chrome. En effet, nous avons montré dans le paragraphe précédent que le calcul de l'énergie de liaison de l'acide glutamique par le résidu acide permettait de décrire l'énergie de liaison du  $\text{Glu}_2$ . Ce résultat nous permet d'envisager l'étude des petits peptides différemment, à savoir par l'étude des différents résidus qui constituent le peptide.

Essayons maintenant d'envisager une extrapolation à l'interface solide/liquide dans le cas de l'adsorption du dipeptide de l'acide glutamique ( $\text{Glu}_2$ ) sur une surface d'oxyde de chrome. Lorsque le  $\text{Glu}_2$  s'adsorbe en formant  $n$  liaisons de sphère interne avec la surface depuis la phase liquide,

nous considérons que l'énergie libre d'adsorption de la phase liquide est définie par la relation :

$$\Delta G = \sum \Delta E_{sub} + \Delta E_{def}(mol) + \Delta E_{vdw}(mol - surf) - \Delta G_{solv}(mol) + n\Delta G_{solv}(H_2O) \quad (VI.3)$$

avec  $\sum \Delta E_{sub}$  la somme des énergies de substitution de groupements -OH de surface par des fonctions carboxylates calculée au niveau DFT,  $\Delta E_{def}(mol)$  l'énergie de déformation de la molécule<sup>1</sup>,  $\Delta E_{vdw}(mol - surf)$  la contribution des forces de van der Waals à l'adsorption,  $-\Delta G_{solv}(mol)$  la perte de solvation de la molécule adsorbée et  $n\Delta G_{solv}(H_2O)$  le gain d'énergie dû à la solvation de  $n$  molécules d'eau suite à la formation de  $n$  liaisons de sphère interne.

En écrivant

$$\Delta G_{sub} = \sum \Delta E_{sub} - \Delta G_{solv}(mol) + n\Delta G_{solv}(H_2O) \quad (VI.4)$$

nous obtenons :

$$\Delta G = \Delta G_{sub} + \Delta E_{def}(mol) + \Delta E_{vdw}(mol - surf) \quad (VI.5)$$

Si nous affinons le raisonnement effectué dans le cas de l'adsorption de sphère interne de la glycine sur la surface (OH)<sub>3</sub>-Cr-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, nous pouvons considérer que seule la partie ancrée sur la surface (ici, le(s) groupement(s) -COOH) perd la solvation, et non la molécule entière. Il nous suffit donc de connaître les énergies libres de solvation des résidus et des fonctions carboxylates. Pour la fonction  $\alpha$ -COOH, nous considérerons un  $\Delta G$  égal à la moitié de l'énergie libre de solvation de la glycine, soit 0,2 eV, d'après Wolfenden *et al* [262]. Les énergies libres de solvation des résidus ont été mesurées expérimentalement par ces mêmes auteurs. Nous nous référons donc à ces valeurs pour évaluer les  $\Delta G$  d'adsorption de la phase liquide.

La valeur de  $\Delta G_{solv}(H_2O)$  a été calculée à -0,45 eV. D'après les calculs effectués précédemment, nous avons montré que l'énergie de substitution d'un groupement -OH par le groupement  $\alpha$ -COOH (respectivement -COOH(R)) est exothermique de -0,40 eV (respectivement -0,54 eV). Nous obtenons donc, en explicitant l'équation VI.4 pour les différentes entités carboxylates :

---

1. La déformation de la surface est incluse dans l'énergie de substitution d'un groupement -OH par un groupement carboxylate

$$\Delta G_{sub}(\alpha\text{-COOH}) = -0,40 + 0,20 - 0,45 = -0,65 \text{ eV}$$

$$\Delta G_{sub}(\text{COOH(R)}) = -0,54 + 0,41 - 0,45 = -0,58 \text{ eV}$$

Il nous suffit maintenant de reconsidérer les modes d'adsorption obtenus précédemment et d'effectuer des corrections à l'énergie libre par liaison formée avec la surface, en appliquant l'équation VI.3. La configuration la plus favorable pour l'adsorption de la phase liquide reste, comme pour

Nomenclature	Liaisons formées	$\Delta E_{def}$	$\Delta G_{sub}$	$\Delta E_{vdw}^*$	$\Delta G$
<b>Glu<sub>2</sub> 1</b>	$\alpha$ -R1	0,17	-1,23	-0,67	-1,73
<b>Glu<sub>2</sub> 2</b>	$\alpha$ -R2	0,09	-1,23	-0,56	-1,68
<b>Glu<sub>2</sub> 3</b>	R1-R2	0,64	-1,16	-0,41	-0,93
<b>Glu<sub>2</sub> 5</b>	R1-R2	1,21	-1,16	-0,78	-0,73
<b>Glu<sub>2</sub> 6</b>	R1-R2	0,77	-1,16	-1,16	-1,55
<b>Glu<sub>2</sub> 7</b>	$\alpha$ -R1-R2	1,15	-1,81	-1,31	-1,97

**TABLE VI.2 :** Evaluation du  $\Delta G$  d'adsorption en sphère interne du Glu<sub>2</sub> sur Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (valeurs d'énergie en eV). \*L'interaction de van der Waals molécule/surface a été calculée ici par rapport à la surface anhydre

l'interface solide-gaz, celle pour laquelle le nombre de liaisons Cr-OOC est maximal. Cependant, il faut noter que d'autres configurations d'adsorption, comprenant moins de liaisons molécule-surface, mais avec une très faible déformation de la molécule, présentent une valeur de  $\Delta G$  assez proche, comme la configuration ( $\alpha$ -R1 = 5,07 Å), avec  $\Delta G = -1,73 \text{ eV}$ .

Dans le précédent calcul nous avons utilisé des données issues de la littérature et réalisé des approximations qui mériteraient d'être améliorées. Les résultats suggèrent que l'adsorption de sphère interne se produit, par deux ou trois points d'ancrage sur la surface. Il sont en bon accord avec des résultats expérimentaux récents obtenus au laboratoire, où l'équivalent de deux couches de Glu<sub>2</sub> ont été adsorbées sur du Cr pur.

Il semble cependant que la substitution de groupements -OH par des carboxylates ne soit pas un processus suffisamment exothermique pour permettre de conclure à la maximisation des liaisons de sphère interne. L'énergie de déformation de la molécule adsorbée jouera un rôle clé dans la conformation. Notons quelques pistes pour améliorer ces calculs :

- Evaluer les énergies de solvatation par des calculs *ab initio*
- Prendre en compte les interactions de van der Waals entre la molécule et la surface hydroxylée

- Prendre en compte l'énergie de déformation en solution, et enfin
- Réaliser des calculs *ab initio* en présence de solvant

## Conclusion

Nous avons mis au point une méthodologie pour une étude systématique de l'adsorption d'un peptide sur une surface donnée. Cette méthode consiste en une recherche systématique des points de correspondance et d'ancrage entre les résidus acides de la molécule et la surface. Pour cela, différents critères sont sélectionnés (nombre de liaisons formées, distances entre les liaisons, nature des fonctions ancrées) afin de permettre un "screening" des conformations possibles pour l'adsorption. Pour finir, une famille représentative d'un mode d'adsorption est créée. L'étude *ab initio* nous a permis de confirmer l'additivité des liaisons pondérées par un facteur propre à chaque liaison. Le résultat majeur est la possibilité d'adsorption multi-ancrage à faible coût de déformation de la molécule. Les forces de van der Waals représente jusqu'à 30% de l'énergie d'adsorption.

L'extrapolation à l'interface solide/liquide confirme que la substitution de groupements -OH se ferait uniquement par les résidus acides et donc que la présence d'acides aminés acides serait essentiel pour une adsorption en surface des aciers inoxydables. Ce qu'apporte l'extrapolation, même élémentaire, c'est la possibilité de multi-ancrage par les résidus acides à faible coût de la déformation de la molécule et de la perte de solvatation.



---

# Conclusion générale et perspectives

---

Les travaux menés au cours de cette thèse ont porté sur la modélisation de l'interaction de biomolécules sur des modèles d'aciers inoxydables. Malgré le nombre de travaux réalisés dans ce domaine, l'adsorption des protéines sur les surfaces et la conformation résultante est loin d'être élucidée. Dans ce cadre, nous avons entamé une approche de type "bottom up", allant du plus simple au plus compliqué. Comme nous l'avons présenté dans l'introduction, cette approche peut être déclinée pour les trois partenaires de l'adsorption, à savoir la surface, la molécule et le solvant. Ainsi, nous avons tout d'abord considéré l'adsorption des acides aminés, constituants des protéines, sur une surface anhydre de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , modèle de film passif en surface des aciers inoxydables. Ce modèle a été amélioré par l'incorporation d'atomes de fer à sa surface mais également par l'adsorption de molécules d'eau formant ainsi une surface hydroxylée. Afin de rendre compte des conditions réelles d'expérimentation, une approche à l'interface solide-liquide a été considérée. Pour finir, l'étude de l'adsorption d'un dipeptide nous a permis de mettre en avant une nouvelle méthodologie permettant l'étude de l'adsorption de biomolécules de petite taille sur des surfaces cristallines bien définies.

Dans la première partie du travail (axe Matériau), nous avons considéré les modèles de films passifs en surface des aciers inoxydables. Nous avons étudié la réactivité de l'eau vis-à-vis des oxydes de fer et de chrome et du film  $\text{Fe-O-Fe-Cr}_2\text{O}_3$ . Nous avons montré que l'adsorption de l'eau sur l'oxyde de fer est plus exothermique que sur l'oxyde de chrome à faible taux de recouvrement. Cependant, lorsque le taux de recouvrement augmente jusqu'à saturation de la surface, l'adsorption devient plus exothermique sur l'oxyde de chrome. Nous avons également montré qu'une surface de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  est stabilisée par la présence de Fe en extrême surface et que le film  $\text{Fe-O-Fe-Cr}_2\text{O}_3$

se comporte de façon similaire à l'oxyde de fer Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mais est légèrement moins exothermique. L'approche atomistique thermodynamique suggère que pour les surfaces Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Fe-O-Fe-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, il est plus facile de stabiliser une surface partiellement hydroxylée, que dans le cas de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Pour des structures équivalentes et en l'absence de défauts, nous avons donc montré une différence de réactivité intrinsèque entre Fe-O-Fe-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Cette différence de réactivité a également été observée dans le cas de l'adsorption des acides aminés. D'une manière générale, l'adsorption des acides aminés sur  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) anhydre stabilise la forme anionique de ces derniers et est régie par la formation de liaisons iono-covalentes avec la surface. A faible taux de recouvrement, la nature de la chaîne latérale a une influence sur le mode d'adsorption des acides aminés. Finalement, nous avons proposé le classement suivant pour les énergies d'adsorption des acides aminés sur Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> :

<b>Arginine</b>	>	<b>Acide glutamique</b>	>	<b>Autres acides aminés</b>
Tri-ancrage		Bi-ancrage		Bi-ancrage
$\alpha$ -COOH		-COOH(R)		$\alpha$ -COOH
-NH <sub>2</sub>		-NH <sub>2</sub>		-NH <sub>2</sub>
-NH <sub>2</sub> (R)				
Orientation parallèle		parallèle		perpendiculaire
-3,13 eV		-2,13 eV		-1,55-1,98 eV

Il est intéressant de noter que les deux acides aminés à plus forte interaction avec la surface sont un acide aminé acide (l'acide glutamique) et un basique (l'arginine). A fort taux de recouvrement, le mode d'adsorption des acides aminés est le même (par les groupements  $\alpha$ -COOH et -NH<sub>2</sub>). En effet, cette configuration optimise le nombre de liaisons avec la surface et favorise les interactions latérales entre acides aminés. Pour conclure, excepté pour l'acide glutamique et l'arginine à un faible taux de recouvrement, l'adsorption est bi-ancrée (par les groupements  $\alpha$ -COOH et -NH<sub>2</sub>) quel que soit le taux de recouvrement. Dans une autre optique, nous avons aussi considéré les acides aminés comme les briques élémentaires des protéines et avons pu proposer le classement suivant pour l'affinité des groupements terminaux avec la surface de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> :



Nous avons également vérifié pour un certain nombre d'acides aminés que l'énergie de liaison est additive. En d'autres termes, l'adsorption est un compromis entre la formation de liaisons et le coût des déformations :

$$\Delta E_{ads}^{DFT-D} = \sum_{i=1}^N \epsilon_i N_i + \Delta E_{def}^{DFT}(Surf) + \Delta E_{def}^{DFT}(AA) + \Delta E_{ads}^D \quad (VI.6)$$

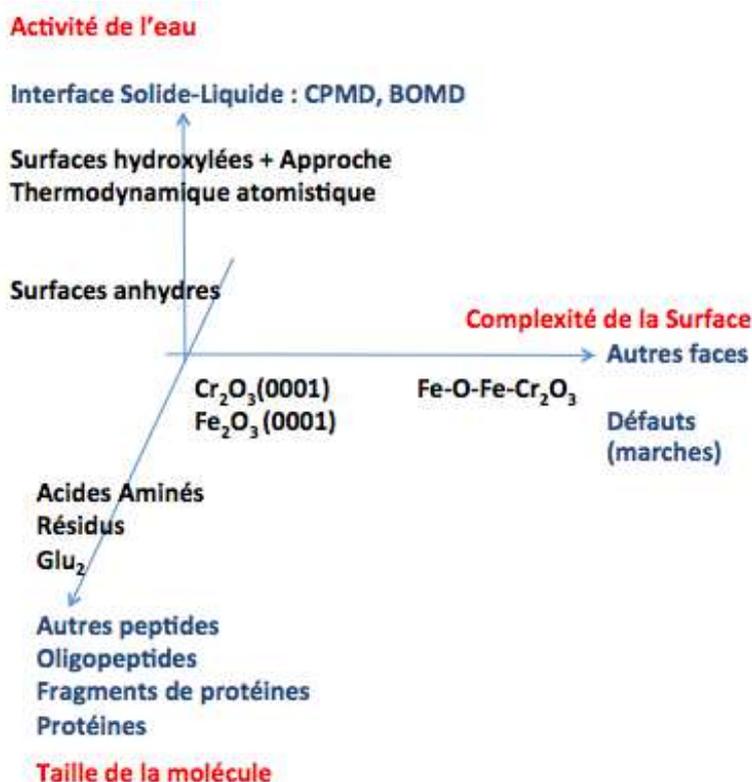
L'adsorption parallèle à la surface est favorisée à la fois au niveau DFT et en considérant les forces de van der Waals pour toutes les molécules étudiées. La contribution de ces forces augmente également avec le taux de recouvrement.

L'adsorption de la glycine et de l'acide glutamique sur Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe-O-Fe-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a aussi été comparée. L'adsorption des acides aminés à faible taux de recouvrement est plus exothermique sur Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que sur Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> car la configuration tétraédrique (coordination 4) est plus favorable pour l'atome de fer. L'augmentation du taux de recouvrement implique une réactivité de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> plus forte que celle de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> car la configuration octaédrique (coordination 6) est plus favorable pour l'atome de chrome. Enfin, la surface Fe-O-Fe-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se comporte comme Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avec une énergie d'adsorption légèrement moins exothermique due à l'environnement contraignant exercé par le volume de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Nous avons également abordé la question essentielle du rôle du solvant (axe Activité de l'eau) dans l'adsorption des acides aminés en considérant des surfaces de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hydroxylées et en étudiant les possibilités d'adsorption d'acides aminés en sphère externe (adsorption par liaison hydrogène avec la surface) et en sphère interne (substitution d'un groupement -OH). L'étude suggère que l'adsorption de sphère interne par substitution d'un groupement -OH de surface n'est possible que par la fonction -COOH, et qu'elle est remarquablement exothermique pour l'acide glutamique adsorbé par le -COOH(R) latéral. Il n'y a pas d'adsorption de sphère interne par les fonctions basiques ni la fonction -SH. Nous avons ainsi obtenu des critères précis d'adsorption sur site spécifique dans le mode de sphère interne avec les résidus acides qui substituent préférentiellement un Cr- $\mu_1$ -OH, puis un Fe- $\mu_1$ -OH, mais pas un  $\mu_2$ -OH. La situation est différente si nous considérons l'adsorption de sphère externe, pour laquelle la capacité d'auto assemblage de l'acide aminé serait plus dépendante de son hydrophilicité/hydrophobicité. Finalement, les acides aminés acides et basiques s'adsorbent sur surfaces anhydres contrairement aux surfaces hydroxylées où seuls les

résidus acides peuvent interagir en sphère interne avec la surface.

Enfin, nous avons mis au point une méthodologie pour une étude systématique de l'adsorption d'un peptide sur une surface donnée (axe Taille de la molécule). Cette méthode consiste en une recherche systématique des points de correspondance entre la molécule et la surface. Pour cela, différents critères sont sélectionnés (nombre de liaisons formées, distances entre les liaisons, nature des fonctions ancrées) afin de permettre un "screening" des conformations possibles pour l'adsorption. Pour finir, une famille représentative d'un mode d'adsorption est créée. L'étude *ab initio* nous a permis de confirmer l'additivité des liaisons pondérées par un facteur propre à chaque liaison. Le résultat majeur est la possibilité d'adsorption multi-ancrage à faible coût de déformation de la molécule. L'extrapolation à l'interface solide/liquide montre la possibilité de multi-ancrage par les résidus acides à faible coût de la déformation de la molécule et de la perte de solvatation.



**FIGURE VI.15 :** Perspectives (en bleu) dans le cadre de l'approche "bottom up" de l'interaction biomolécule-surface inorganique

Les résultats obtenus au cours de cette thèse nous ont permis de développer une nouvelle méthodologie permettant l'étude de petits peptides sur des surfaces cristallines bien définies. Nous avons ainsi montré que l'adsorption des petits peptides se fait par les résidus acides car la substitution de groupements -OH n'est possible que par les groupements -COOH. Cependant, cette

étude ne tient pas compte ni de la terminaison de la surface en conditions complexes, qui dépend bien évidemment du pH et des autres ions en solution, ni des possibles défauts. Des études complémentaires consisteraient en une modélisation des autres surfaces de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, avec une prise en compte des défauts de surface et de la co-adsorption d'ions inorganiques. De plus, l'adsorption peut également être due à un gain d'enthalpie par une organisation de la biomolécule (formation de liaisons intramoléculaires) près de la surface. Cet aspect peut être exploré par des simulations de dynamique moléculaire à l'aide du logiciel DL\_POLY et a été initié au sein du laboratoire grâce à une collaboration avec l'équipe de Steve Parker située à l'Université de Bath. Pour cela, il est nécessaire de définir au préalable les champs de force afin de décrire au mieux les interactions entre les biomolécules et la surface d'où l'intérêt de l'étude exhaustive sur l'adsorption des acides aminés réalisée au cours de cette thèse. Ce travail pourrait également être complété par l'étude d'autres peptides de petite taille avec la méthodologie présentée au cours de cette thèse. Enfin, une amélioration de l'approche à l'interface solide/liquide pourrait également être considérée par l'étude de l'adsorption d'acides aminés sur Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avec une prise en compte explicite du solvant, par des méthodes de type CPMD.



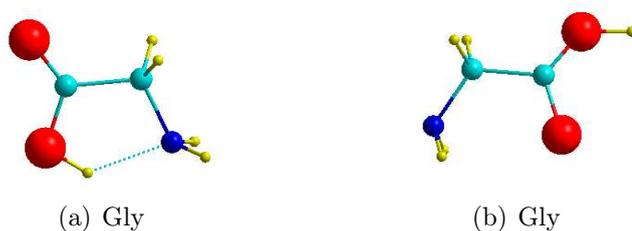
---

# CONFORMÈRES DES ACIDES AMINÉS EN PHASE GAZ

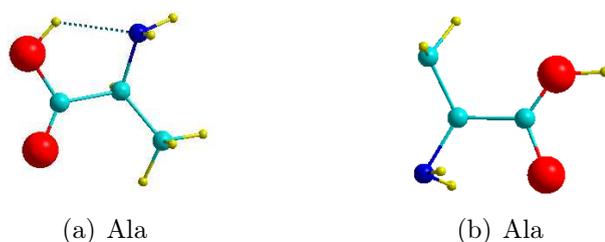
---

Il existe 20 acides aminés naturels qui sont des constituant des protéines, tous possédant une structure de base de type  $\text{HOOC-CHR-NH}_2$ . La chaîne principale ( $\text{HOOC-CH-NH}_2$ ) constituée d'un groupement  $\alpha\text{-COOH}$  et d'un groupement  $\text{-NH}_2$  est la même pour tous les acides aminés. Leur différence se note au niveau de la structure et de la composition de leur chaîne latérale (R). Parmi les 20 acides aminés, nous avons choisi d'étudier 10 acides aminés non polaires (Gly, Ala et Trp), polaires (Thr, Ser, Cys et Asn), polaires et acides (Asp et Glu) et enfin polaires et basiques (His et Arg). La figure A.3 regroupe les conformères les plus stables obtenus en phase gaz dans ce travail. Quelques structures d'acides aminés en phase gaz sont décrites dans la littérature notamment la glycine [233, 272, 273], l'alanine [273, 274], la serine [273, 275, 276], la cystéine [273, 276], la thréonine [277], l'acide glutamique [232], l'histidine [278, 279] ainsi que l'arginine [234]. Pour les autres acides aminés (Asp, Asn et Trp), des simulations de dynamique moléculaire (technique du recuit simulé) ont été nécessaires pour l'obtention de la conformation de plus basse énergie. Ce recuit simulé consiste en une dynamique moléculaire qui se décompose en une montée lente en "température" et en un palier (NVT). Nous maintenons alors le système à cette "température" optimale (500K) pendant 10 ps (pas de temps de 1,5 fs). Compte tenu des petites tailles des systèmes étudiés (entre dix et vingt atomes), un temps de palier de 10 ps nous a paru suffisant pour explorer la surface de potentiel. Au cours de ce palier, le système balaie un grand nombre de configurations, et donc une large gamme d'énergie. Nous sélectionnons alors les configurations ayant les énergies les plus basses puis nous abaissons lentement l'énergie cinétique (c'est à dire la "température"). Une fois que le système a atteint une "température" de 10K, nous procédons à une optimisation de géométrie.

Contrairement à la littérature, nous n’obtenons pas pour la glycine (et l’alanine) le même conformère. En effet, dans le cadre de ce travail, le conformère le plus stable pour la glycine (et l’alanine) établit une liaison hydrogène ( $\text{OH}\dots\text{NH}_2$ ) entre le proton du groupement  $\alpha\text{-COOH}$  et l’atome d’azote du groupement  $\text{-NH}_2$  de la chaîne principale (Fig. A.1(a) et A.2(a)) alors que dans des travaux antérieurs [233, 272, 273], le conformère le plus stable établit deux liaisons hydrogène entre les protons du groupement  $\text{-NH}_2$  et l’oxygène du groupement  $\text{-COOH}$  (Fig. A.1(b) et A.2(b)). Cependant, la différence d’énergie entre les deux conformères n’est que de 0,04 eV, soit une valeur négligeable pour l’étude de l’adsorption. Les autres acides aminés établissent une liaison hydro-



**FIGURE A.1** : Différents conformères obtenus dans le cas de la glycine : (a) ce travail ; (b) références [233, 272, 273]



**FIGURE A.2** : Différents conformères obtenus dans le cas de l’alanine : (a) ce travail ; (b) références [273, 274]

gène ( $\text{OH}\dots\text{NH}_2$ ) entre le proton du groupement  $\alpha\text{-COOH}$  et l’atome d’azote du groupement  $\text{-NH}_2$  de la chaîne principale. Comme nous pouvons le constater, les acides aminés se replient sur eux même afin d’établir le maximum de liaisons hydrogène possibles entre le groupement  $\text{-NH}_2$  de la chaîne principale et les autres fonctions de la chaîne latérale. Ce résultat est en accord avec les données de la littérature existante.

L’histidine et l’arginine sont deux cas intéressants pour lesquels ils existent deux tautomères. Pour l’histidine, le groupement  $\text{-NH}$  peut se situer à deux endroits du cycle et le tautomère illustré figure A.3(j) est le plus stable [279]. Pour l’arginine, la chaîne latérale peut être  $(\text{CH}_2)_3\text{-}$

$\text{NH-C(=NH)NH}_2$  ou  $(\text{CH}_2)_3\text{-N=C(NH}_2)_2$ , cette dernière (Fig. A.3(k)) étant la plus stable [234].

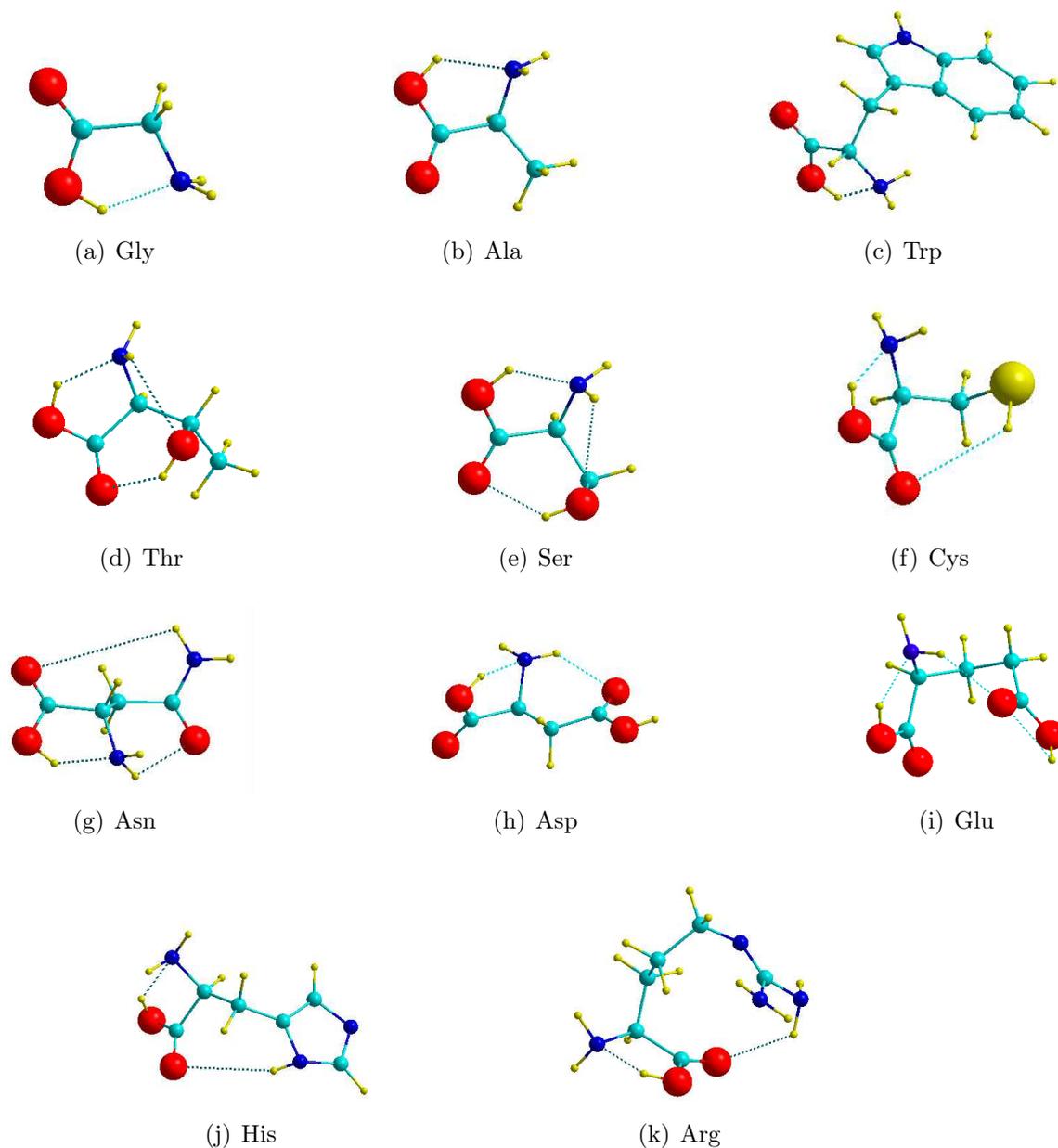


FIGURE A.3 : Conformères les plus stables des acides aminés en phase gaz obtenus dans ce travail

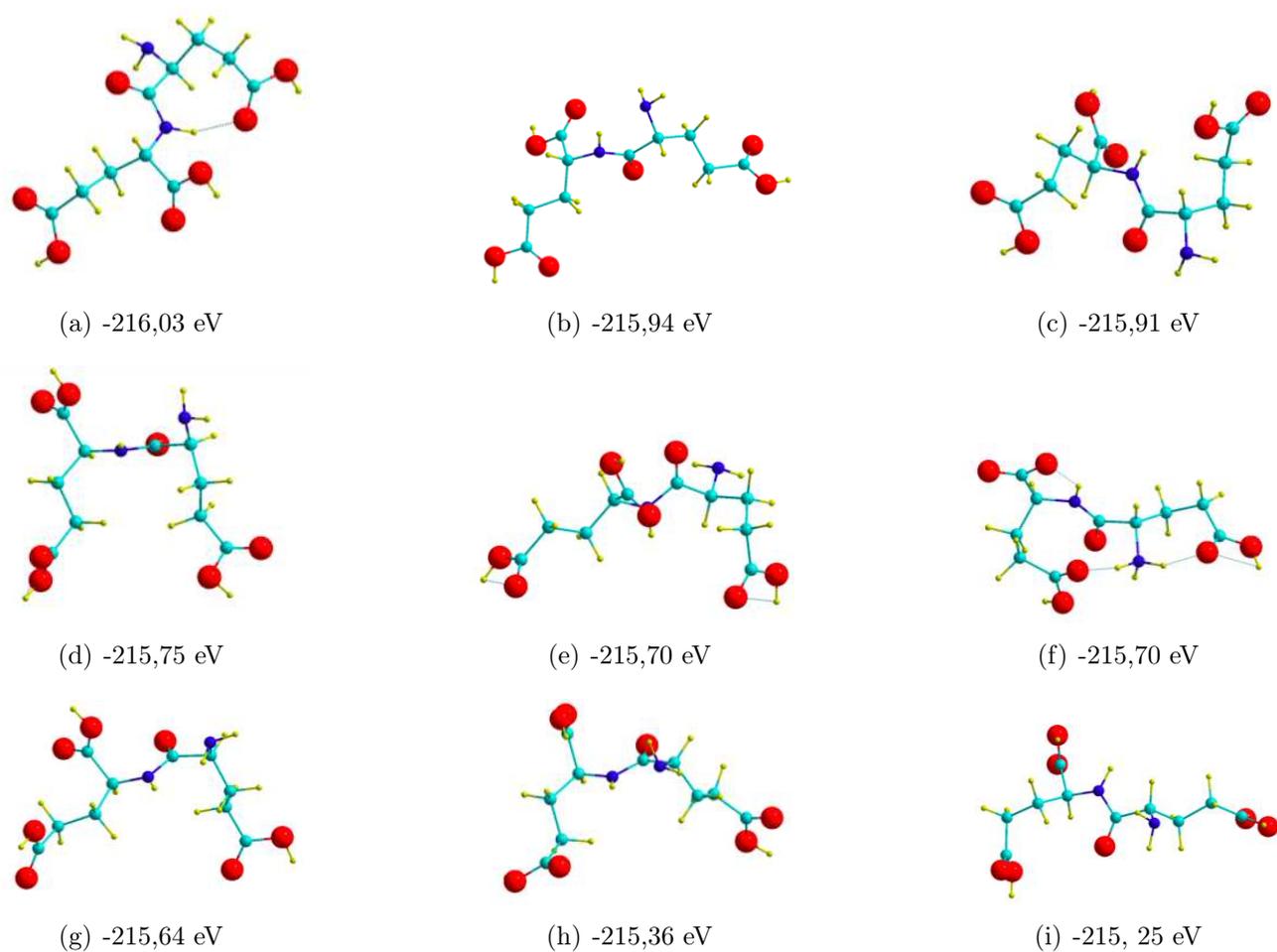


# DYNAMIQUE EN PHASE GAZ DU DIPEPTIDE

## GLU<sub>2</sub>

---

La dynamique moléculaire du dipeptide Glu<sub>2</sub> a été réalisée durant 86 ps (pas de temps 1,5 fs) dans l'ensemble microcanonique NVT à 400K dans une boîte de simulation de (20x20x20). Après une étape d'équilibration du système (8 ps), la température est stable sans "rescaling". Cette dynamique a servi pour l'analyse statistique des distances entre les carboxylates en phase gaz à 300K pour comparaison avec la dynamique en phase liquide. Des minima obtenus ont été réoptimisés à 0K (sans descente lente en température) (Fig. B.1).



**FIGURE B.1** : Conformères étudiés et énergies (eV) lors de la recherche de la forme du  $\text{Glu}_2$  la plus stable sous vide à 300K

---

# Bibliographie

---

- [1] J. F. Lambert, “Adsorption and polymerization of amino acids on mineral surfaces : A review,” *Origins of Life and Evolution of Biospheres*, vol. 38, pp. 211–242, 2008.
- [2] S. Lavenus, J. C. Ricquier, G. Louarn, and P. Layrolle, “Cell interaction with nanopatterned surface of implants,” *Nanomedicine*, vol. 5, p. 937, 2010.
- [3] P. Thevenot, W. Hu, and L. Tang, “Surface chemistry influences implant biocompatibility,” *Current Topics in Medicinal Chemistry*, vol. 8, pp. 270–280, 2008.
- [4] D. Quinton, A. Galtayries, F. Prima, and S. Griveau, “Toward the elaboration of a simplified electrochemical fonctionnalization strategy for the future improvement of titanium surface bioactivity,” *Surface and Coatings Technology*, 2011 en cours de révisions mineures.
- [5] C. Compere, M. Bellon-Fontaine, P. Bertrand, D. Costa, P. Marcus, C. Poleunis, C. Pradier, B. Rondot, and M. Walls, “Kinetics of conditioning layer formation on stainless steel immersed in seawater,” *Biofouling*, vol. 17, pp. 129–145, 2001.
- [6] B. Kasemo, “Biological surface science,” *Surface Science*, vol. 500, pp. 656–677, 2002.
- [7] C. Rubio, D. Costa, M. N. Bellon-Fontaine, P. Relkin, C. M. Pradier, and P. Marcus, “Characterization of bovine serum albumin adsorption on chromium and AISI 304 stainless steel, consequences for the *Pseudomonas fragi* K1 adhesion,” *Colloids and Surfaces B-Biointerfaces*, vol. 24, pp. 193–205, 2002.
- [8] J. Isaac, A. Galtayries, T. Kizuki, T. Kokubo, A. Berdal, and J. M. Sautier, “Bioengineered titanium surfaces affect the gene-expression and phenotypic response of osteoprogenitor cells derived from mouse calvarial bones,” *European Cells and Materials*, vol. 20, pp. 178–196, 2010.
- [9] K. Von der Mark, J. Park, S. Bauer, and P. Schmuki, “Nanoscale engineering of biomimetic surfaces : cues from the extracellular matrix,” *Cell and Tissue Research*, vol. 339, pp. 131–153, 2010.
- [10] A. Ithurbide, I. Frateur, A. Galtayries, and P. Marcus, “XPS and flow-cell EQCM study of albumin adsorption on passivated chromium surfaces : Influence of potential and pH,” *Electrochimica Acta*, vol. 53, pp. 1336–1345, 2007. 57th ISE Annual Meeting 2006, Edinburgh, Scotland, 2006.
- [11] V. Payet, T. Dini, S. Brunner, A. Galtayries, I. Frateur, and P. Marcus, “Pre-treatment of titanium surfaces by fibronectin : in situ adsorption and effect of concentration,” *Surface and Interface Analysis*, vol. 42, pp. 457–461, 2010.
- [12] J. Gray, “The interaction of proteins with solid surfaces,” *Current Opinion In Structural Biology*, vol. 14, pp. 110–115, 2004.

- 
- [13] K. Nakanishi, T. Sakiyama, and K. Imamura, "On the adsorption of proteins on solid surfaces, a common but very complicated phenomenon," *Journal of Bioscience and Bioengineering*, vol. 91, pp. 233–244, 2001.
- [14] T. Sakiyama, T. Toyomasu, A. Nagata, K. Imamura, K. Nakanishi, T. Takahashi, and T. Nagai, "Fouling and cleaning of stainless steel surface : Adsorption and desorption behavior of bovine serum albumin and gelatin," *Journal of Chemical Engineering of Japan*, vol. 31, pp. 208–213, 1998.
- [15] T. Sakiyama, K. Tanino, M. Urakawa, K. Imamura, T. Takahashi, T. Nagai, and K. Nakanishi, "Adsorption characteristics of tryptic fragments of bovine beta-lactoglobulin on a stainless steel surface," *Journal of Bioscience and Bioengineering*, vol. 88, pp. 536–541, 1999.
- [16] K. Imamura, T. Mimura, M. Okamoto, T. Sakiyama, and K. Nakanishi, "Adsorption behavior of amino acids on a stainless steel surface," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 229, pp. 237–246, 2000.
- [17] K. Imamura, Y. Kawasaki, T. Awadzu, T. Sakiyama, and K. Nakanishi, "Contribution of acidic amino residues to the adsorption of peptides onto a stainless steel surface," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 267, pp. 294–301, 2003.
- [18] T. Sakiyama, J. Tomura, K. Imamura, and K. Nakanishi, "Adsorption characteristics of bovine serum albumin and its peptide fragments on a stainless steel surface," *Colloids and Surfaces B-Biointerfaces*, vol. 33, pp. 77–84, 2004.
- [19] T. Nagayasu, C. Yoshioka, K. Imamura, and K. Nakanishi, "Effects of carboxyl groups on the adsorption behavior of low-molecular-weight substances on a stainless steel surface," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 279, pp. 296–306, 2004.
- [20] T. Nagayasu, K. Imamura, and K. Nakanishi, "Adsorption characteristics of various organic substances on the surfaces of tantalum, titanium, and zirconium," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 286, pp. 462–470, 2005.
- [21] T. Sakiyama, A. Aya, M. Embutsu, K. Imamura, and K. Nakanishi, "Protease susceptibility of beta-lactoglobulin adsorbed on stainless steel surface as evidence of contribution of its specific segment to adsorption," *Journal of Bioscience and Bioengineering*, vol. 101, pp. 434–439, 2006.
- [22] K. Imamura, Y. Kawasaki, T. Nagayasu, T. Sakiyama, and K. Nakanishi, "Adsorption characteristics of oligopeptides composed of acidic and basic amino acids on titanium surface," *Journal of Bioscience and Bioengineering*, vol. 103, pp. 7–12, 2007.
- [23] K. Imamura, M. Shimomura, S. Nagai, M. Akamatsu, and K. Nakanishi, "Adsorption Characteristics of Various Proteins to a Titanium Surface," *Journal of Bioscience and Bioengineering*, vol. 106, pp. 273–278, 2008.
- [24] A. Vallee, V. Humblot, and C. M. Pradier, "Peptide interactions with metal and oxide surfaces," *Accounts of Chemical Research*, vol. 43, pp. 1297–1306, 2010.
- [25] R. Raval, "Chiral expression from molecular assemblies at metal surfaces : insights from surface science techniques," *Chemical Society Reviews*, vol. 38, pp. 707–721, 2009.
- [26] K. H. Ernst, "Supramolecular surface chirality," *Topics in Current Chemistry*, vol. 265, pp. 209–252, 2006.
- [27] G. E. Brown, "How minerals react with water," *Surface Science*, vol. 294, pp. 67–69, 2001.
- [28] R. M. Hazen and D. A. Sverjensky, "Mineral Surfaces, Geochemical Complexities, and the Origins of Life," *Cold Spring Harbor Perspectives in Biology*, vol. 2, 2010.
- [29] K. Noren, S. L. John, and P. Persson, "Adsorption of alpha amino acids at the water/goethite interface," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 319, pp. 416–428, 2008.
-

- [30] J. P. Fitts, P. Persson, G. E. Brown, and G. A. Parks, "Structure and bonding of Cu(II)-glutamate complexes at the gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-water interface," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 220, pp. 133–147, 1999.
- [31] L. Patthey, H. Rensmo, P. Persson, K. Westermark, L. Vayssieres, A. Stashans, A. Petersson, P. Bruhwiler, H. Siegbahn, S. Lunell, and N. Martensson, "Adsorption of bi-isonicotinic acid on rutile TiO<sub>2</sub>(110)," *Journal of Chemical Physics*, vol. 110, pp. 5913–5918, 1999.
- [32] S. J. Parikh, J. D. Kubicki, C. M. Jonsson, C. L. Jonsson, R. M. Hazen, D. A. Sverjensky, and D. L. Sparks, "Evaluating glutamate and aspartate binding mechanisms to rutile (r-TiO<sub>2</sub>) via ATR-FTIR spectroscopy and quantum chemical calculations," *Langmuir*, vol. 27, pp. 1778–1787, 2011.
- [33] C. M. Jonsson, C. L. Jonsson, C. Estrada, D. A. Sverjensky, H. J. Cleaves, II, and R. M. Hazen, "Adsorption of L-aspartate to rutile (alpha-TiO<sub>2</sub>) : Experimental and theoretical surface complexation studies," *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 74, pp. 2356–2367, 2010.
- [34] N. Lee, C. M. Jonsson, C. L. Jonsson, S. Ohara, G. D. Cody, K. Klochko, J. H. Cleaves, D. A. Sverjensky, and R. M. Hazen, "Adsorption of amino acids on oxide surfaces as a function of environmental conditions," *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 74, pp. A574–A574, 2010.
- [35] C. M. Jonsson, C. L. Jonsson, D. A. Sverjensky, H. J. Cleaves, and R. M. Hazen, "Attachment of L-Glutamate to Rutile (alpha-TiO<sub>2</sub>) : A Potentiometric, Adsorption, and Surface Complexation Study," *Langmuir*, vol. 25, pp. 12127–12135, 2009.
- [36] H. Churchill, H. Teng, and R. M. Hazen, "Correlation of ph-dependent surface interaction forces to amino acid adsorption : Implications for the origin of life," *American Mineralogist*, vol. 89, pp. 1048–1055, 2004.
- [37] A. D. Roddick-Lanzilotta and A. J. McQuillan, "An in situ infrared spectroscopic investigation of lysine peptide and polylysine adsorption to TiO<sub>2</sub> from aqueous solutions," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 217, pp. 194–202, 1999.
- [38] G. Iucci, C. Battocchio, M. Dettin, R. Gambaretto, C. D. Bello, F. Borgatti, V. Carravetta, S. Monti, and G. Polzonetti, "Peptides adsorption on TiO<sub>2</sub> and Au : Molecular organization investigated by NEXAFS, XPS and IR," *Surface Science*, vol. 601, pp. 3843–3849, 2007.
- [39] A. Ulman, "Formation and structure of self-assembled monolayers," *Chemical Reviews*, vol. 96, pp. 1533–1554, 1996.
- [40] H. Chen, X. Su, K. G. Neoh, and W. S. Choe, "QCM-D analysis of binding mechanism of phage particles displaying a constrained heptapeptide with specific affinity to SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>," *Analytical Chemistry*, vol. 78, pp. 4872–4879, 2006.
- [41] K. I. Sano and K. Shiba, "A hexapeptide motif that electrostatically binds to the surface of titanium," *Journal of The American Chemical Society*, vol. 125, pp. 14234–14235, 2003.
- [42] M. A. Schembri, K. Kjaergaard, and P. Klemm, "Bioaccumulation of heavy metals by fimbrial designer adhesins," *FEMS Microbiology Letters*, vol. 170, pp. 363–371, 1999.
- [43] S. Brown, "Engineered iron oxide-adhesion mutants of the escherichia-coli phage-lambda receptor," *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 89, pp. 8651–8655, 1992.
- [44] C. M. Pradier, V. Humblot, L. Stievano, C. Méthivier, and J. F. Lambert, "Salt concentration and pH-dependent adsorption of two polypeptides on planar and divided alumina surfaces. In situ IR investigations," *Langmuir*, vol. 23, pp. 2463–2471, 2007.
- [45] H. Heinz, B. Farmer, R. Pandey, J. Slocik, S. Patnaik, R. Pachter, and R. Naik, "Nature of molecular interactions of peptides with gold, palladium, and Pd-Au bimetal surfaces in aqueous solution," *Journal of The American Chemical Society*, vol. 131, pp. 9704–9714, 2009.

- 
- [46] M. Smerieri, L. Vattuone, D. Costa, F. Tielens, and L. Savio, "Self-Assembly of (S)-Glutamic Acid on Ag(100) : A Combined LT-STM and Ab Initio Investigation," *Langmuir*, vol. 26, pp. 7208–7215, 2010.
- [47] K. Kjaergaard, J. K. Sørensen, M. A. Schembri, and P. Klemm, "Sequestration of zinc oxide by fimbrial designer chelators," *Applied and Environmental Microbiology*, vol. 66, pp. 10–14, 2000.
- [48] C. M. Pradier, D. Costa, C. Rubio, C. Compere, and P. Marcus, "Role of salts on BSA adsorption on stainless steel in aqueous solutions. I. FT-IRRAS and XPS characterization," *Surface and Interface Analysis*, vol. 34, pp. 50–54, 2002. 9th European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis, Avignon, France, 2001.
- [49] C. M. Pradier, P. Bertrand, M. N. Bellon-Fontaine, C. Compere, D. Costa, P. Marcus, C. Poleunis, B. Rondot, and M. G. Walls, "Adsorption of proteins on an AISI 316 stainless-steel surface in natural seawater," *Surface and Interface Analysis*, vol. 30, pp. 45–49, 2000. 8th European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis, Seville, Spain, 1999.
- [50] I. Frateur, V. Payet, T. Dini, S. Brunner, A. Galtayries, and P. Marcus, "Adsorption d'albumine et de fibronectine sur surfaces modèles de biomatériaux," *Matériaux et Techniques*, vol. 98, pp. 41–48, 2010.
- [51] V. Payet, S. Brunner, A. Galtayries, I. Frateur, and P. Marcus, "Cleaning of albumin-contaminated Ti and Cr surfaces : an XPS and QCM study," *Surface and Interface Analysis*, vol. 40, pp. 215–219, 2008.
- [52] V. Payet, *Bioadhésion sur surfaces métalliques modèles de biomatériaux à usage médical : influence de protéine sur le comportement de cellules du tissu osseux*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie (Paris 6), 2009.
- [53] S. Boudesocque, O. Dargaud, L. Stievano, C. Méthivier, J. F. Lambert, T. Coradin, and C. M. Pradier, "Non-destructive investigation of fibronectin adsorption on titanium surfaces using PM-RAIRS : effect of surface hydroxylation," *Surface and Interface Analysis*, vol. 42, pp. 466–470, 2010.
- [54] M. Meng, L. Stievano, and J. F. Lambert, "Adsorption and thermal condensation mechanisms of amino acids on oxide supports. 1. Glycine on silica," *Langmuir*, vol. 20, pp. 914–923, 2004.
- [55] C. Lomenech, G. Bery, D. Costa, L. Stievano, and J. F. Lambert, "Theoretical and experimental study of the adsorption of neutral glycine on silica from the gas phase," *Chemphyschem*, vol. 6, pp. 1061–1070, Jun 13 2005.
- [56] V. Humblot, C. Méthivier, and C. M. Pradier, "Adsorption of L-lysine on Cu(110) : A RAIRS study from UHV to the liquid phase," *Langmuir*, vol. 22, pp. 3089–3096, 2006.
- [57] H. G. Manyar, E. Gianotti, Y. Sakamoto, O. Terasaki, S. Coluccia, and S. Tumbiolo, "Active biocatalysts based on pepsin immobilized in mesoporous SBA-15," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, pp. 18110–18116, 2008.
- [58] D. Costa, A. Tougeriti, F. Tielens, C. Gervais, L. Stievano, and J. F. Lambert, "DFT study of the adsorption of microsolvated glycine on a hydrophilic amorphous silica surface," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 10, pp. 6360–6368, 2008.
- [59] S. Hug, G. K. Hunter, H. Goldberg, and M. Karttunen, "Ab initio simulations of peptide-mineral interactions," *Recent Developments in Computer Simulation Studies in Condensed Matter Physics Book Series : Physics Procedia*, vol. 4, pp. 51–60, 2010.
- [60] C. Boehme and D. Marx, "Glycine on a wet pyrite surface at extreme conditions," *Journal of The American Chemical Society*, vol. 125, pp. 13362–13363, 2003.
-

- [61] S. Koeppen, O. Bronkalla, and W. Langel, "Adsorption configurations and energies of amino acids on anatase and rutile surfaces," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, pp. 13600–13606, 2008.
- [62] W. Langel and L. Menken, "Simulation of the interface between titanium oxide and amino acids in solution by first principles MD," *Surface Science*, vol. 538, pp. 1–9, 2003.
- [63] Y. L. Zhao, S. Köppen, and T. Frauenheim, "An SCC-DFTB/MD study of the adsorption of zwitterionic glycine on a geminal hydroxylated silica surface in an explicit water environment," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, pp. 9615–9621, 2011.
- [64] S. Koeppen, B. Ohler, and W. Langel, "Adsorption of collagen fragments on titanium oxide surfaces : A molecular dynamics study," *Journal of Research in Physical Chemistry and Chemical Physics*, vol. 221, pp. 3–20, 2007.
- [65] A. N. Cormack, R. J. Lewis, and A. H. Goldstein, "Computer simulation of protein adsorption to a material surface in aqueous solution : Biomaterials modeling of a ternary system," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108, pp. 20408–20418, 2004.
- [66] C. L. Freeman, J. H. Harding, D. Quigley, and P. M. Rodger, "Simulations of ovocleidin-17 binding to calcite surfaces and its implications for eggshell formation," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, pp. 8175–8183, 2011.
- [67] N. Almora-Barrios and N. de Leeuw, "Modelling the interaction of a Hyp-Pro-Gly peptide with hydroxyapatite surfaces in aqueous environment," *Crystengcomm*, vol. 12, pp. 960–967, 2010.
- [68] A. R. Bizzarri, B. Bonanni, G. Costantini, and S. Cannistraro, "A combined atomic force microscopy and molecular dynamics simulation study on a plastocyanin mutant chemisorbed on a gold surface," *Chemphyschem*, vol. 4, pp. 1189–1195, 2003.
- [69] F. Iori, R. D. Felice, E. Molinari, and S. Corni, "GoIP : an atomistic Force-Field to describe the interaction of proteins with Au(111) surfaces in water," *Journal of Computational Chemistry*, vol. 30, pp. 1465–1476, 2009.
- [70] G. Collier, N. A. Vellore, R. A. Latour, and S. J. Stuart, "Development of molecular simulation methods to accurately represent protein-surface interactions : Method assessment for the calculation of electrostatic effects," *Biointerphases*, vol. 4, pp. 57–64, 2009.
- [71] Y. Kang, X. Li, Y. Tu, and H. Agren, "On the mechanism of protein adsorption onto hydroxylated and nonhydroxylated TiO<sub>2</sub> surfaces," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, pp. 14496–14502, 2010.
- [72] T. Hagiwara, T. Sakiyama, and H. Watanabe, "Molecular Simulation of Bovine beta-Lactoglobulin Adsorbed onto a Positively Charged Solid Surface," *Langmuir*, vol. 25, pp. 226–234, 2009.
- [73] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, and H. Krieg, "A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu," *Journal of Chemical Physics*, vol. 132, 2010.
- [74] A. Szabo and N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*. Dover, 1996.
- [75] M. Born and R. Oppenheimer, "Zur quantentheorie der molekeln," *Annalen der Physik*, vol. 389, pp. 457–484, 1927.
- [76] I. N. Levine, *Quantum Chemistry*. Prentice Hall, New Jersey, 5th ed., 2000.
- [77] C. C. J. Roothaan, "New developments in molecular orbital theory," *Reviews of Modern Physics*, vol. 23, pp. 69–89, 1951.
- [78] G.G.Hall *Proc. R. Soc.*, vol. A205, no. 541, 1951.

- 
- [79] R. G. Parr and W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*. New-York : Oxford University Press, 1989.
- [80] J. P. Perdew and Y. Wang, "Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy," *Physical Review B*, vol. 45, p. 13244, 1992.
- [81] M. Methfessel and A. T. Paxson *Physical Review B*, vol. 40, no. 3616, 1989.
- [82] D. A. Puleo and A. Nanci, "Understanding and controlling the bone-implant interface," *Biomaterials*, vol. 20, pp. 2311–2321, 1999.
- [83] P. Marcus, *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice*. 3rd Edition, CRC Press, 2011.
- [84] I. Demetrescu, "Passive and bioactive films on implant materials and their efficiency in regenerative medicine," *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, vol. 486, pp. 1152–1161, 2008. 9th International Conference on Frontiers of Polymers and Advanced Materials, Cracow, Poland, 2007.
- [85] Y. Okazaki, M. Ohta, Y. Ito, and T. Tateishi, "Corrosion-resistance of implant alloys in pseudo physiological solution and role of alloying elements in passive films," *Journal of the Japan Institute of Metals*, vol. 59, pp. 229–236, 1995.
- [86] Y. Okazaki, T. Tateishi, and Y. Ito, "Corrosion resistance of implant alloys in pseudo physiological solution and role of alloying elements in passive films," *Materials Transactions Jim*, vol. 38, pp. 78–84, 1997.
- [87] Y. S. Li, K. Wang, P. X. He, B. X. Huang, and P. Kovacs, "Surface-enhanced Raman spectroelectrochemical studies of corrosion films on implant Co-Cr-Mo alloy in biosimulating solutions," *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 30, pp. 97–103, 1999.
- [88] C. H. Liang and Z. Q. Mou, "Electrochemical behaviour of commercially pure titanium and Co-Cr alloy in Ringer's solution," *Rare Metals*, vol. 21, pp. 266–270, 2002.
- [89] W. P. Yang, D. Costa, and P. Marcus, "Resistance to pitting and chemical-composition of passive films of a Fe-17-percent-Cr alloy in chloride-containing acid-solution," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 141, pp. 2669–2676, 1994.
- [90] W. P. Yang, D. Costa, and P. Marcus, "Chemical-composition, chemical-states, and resistance to localized corrosion of passive films on an Fe-17-percent-Cr alloy," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 141, pp. 111–116, 1994.
- [91] V. Maurice, W. P. Yang, and P. Marcus, "XPS and STM study of passive films formed on Fe-22Cr(110) single-crystal surfaces," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 143, pp. 1182–1200, 1996.
- [92] D. Zuili, V. Maurice, and P. Marcus, "In situ scanning tunneling microscopy study of the structure of the hydroxylated anodic oxide film formed on Cr(110) single-crystal surfaces," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 103, pp. 7896–7905, 1999.
- [93] G. Somorjai, *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*. New York : Wiley, 1994.
- [94] V. Maurice, W. P. Yang, and P. Marcus, "XPS and STM investigation of the passive film formed on Cr(110) single-crystal surfaces," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 141, pp. 3016–3027, 1994.
- [95] V. Maurice, S. Cadot, and P. Marcus, "XPS, LEED and STM study of thin oxide films formed on Cr(110)," *Surface Science*, vol. 458, pp. 195–215, 2000.
- [96] M. Bender, D. Ehrlich, I. N. Yakovkin, F. Rohr, M. Baumer, H. Kuhlenbeck, H. J. Freund, and V. Staemmler, "Structural rearrangement and surface magnetism on oxide surfaces - a Temperature-Dependent Low-Energy-Electron Diffraction-Electron Energy-Loss Spectroscopy study of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(111)/Cr(110)," *Journal of Physics-Condensed Matter*, vol. 7, pp. 5289–5301, 1995.
-

- 
- [97] H. J. Freund, H. Kuhlenbeck, and V. Staemmler, "Oxide surfaces," *Reports on Progress in Physics*, vol. 59, pp. 283–347, 1996.
- [98] C. Rehbein, N. M. Harrison, and A. Wander, "Structure of the alpha-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) surface : An ab initio total-energy study," *Physical Review B*, vol. 54, pp. 14066–14070, 1996.
- [99] F. Rohr, M. Baumer, H. Freund, J. Mejias, V. Staemmler, S. Muller, L. Hammer, and K. Heinz, "Strong relaxations at the Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) surface as determined via low-energy electron diffraction and molecular dynamics simulations," *Surface Science*, vol. 372, pp. L291–L297, 1997.
- [100] T. Gloege, H. Meyerheim, W. Moritz, and D. Wolf, "X-ray structure analysis of the Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001)-(1 x 1) surface : evidence for Cr interstitial," *Surface Science*, vol. 441, pp. L917–L923, 1999.
- [101] M. A. Henderson and S. A. Chambers, "HREELS, TPD and XPS study of the interaction of water with the alpha-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(001) surface," *Surface Science*, vol. 449, pp. 135–150, 2000.
- [102] V. Maurice, S. Cadot, and P. Marcus, "Hydroxylation of ultra-thin films of alpha-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) formed on Cr(110)," *Surface Science*, vol. 471, pp. 43–58, 2001.
- [103] T. Bredow, "Embedded cluster study of water adsorption at Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)," *Surface Science*, vol. 401, pp. 82–95, 1998.
- [104] M. Catti, G. Sandrone, G. Valerio, and R. Dovesi, "Electronic, magnetic and crystal structure of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by theoretical methods," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 57, pp. 1735–1741, 1996.
- [105] C. Rehbein, F. Michel, N. M. Harrison, and A. Wander, "Ab initio total energy studies of the alpha-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) and (01 $\bar{1}$ 2) surfaces," *Surface Review and Letters*, vol. 5, pp. 337–340, 1998. 5th International Conference on the Structure of Surfaces (ICSOS 5), Aix en Provence, France, 1996.
- [106] J. Sun, T. Stirner, and A. Matthews, "Structure and surface energy of low-index surfaces of stoichiometric alpha-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and alpha-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, pp. 4205–4208, 2006. 33rd International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films, San Diego, CA, 2006.
- [107] J. Sun, T. Stirner, and A. Matthews, "Structure and electronic properties calculation of ultrathin alpha-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films on (0001) alpha-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> templates," *Surface Science*, vol. 601, pp. 5050–5056, 2007.
- [108] C. Compere, D. Costa, L. Jolly, E. Mauger, and C. Giessner-Prettre, "Modeling of the adsorption on Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> clusters of small molecules and ions present in seawater. A preliminary non-empirical study," *New Journal of Chemistry*, vol. 24, pp. 993–998, 2000.
- [109] A. Dobin, W. Duan, and R. Wentzcovitch, "Magnetostructural effects and phase transition in Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> under pressure," *Physical Review B*, vol. 62, pp. 11997–12000, 2000.
- [110] O. Borck and E. Schroder, "Adsorption of methanol and methoxy on the alpha-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) surface," *Journal of Physics-Condensed Matter*, vol. 18, pp. 10751–10763, 2006.
- [111] O. Borck, P. Hyldgaard, and E. Schroder, "Adsorption of methylamine on alpha-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) and alpha-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) : Density functional theory," *Physical Review B*, vol. 75, 2007.
- [112] A. Rohrbach, J. Hafner, and G. Kresse, "Ab initio study of the (0001) surfaces of hematite and chromia : Influence of strong electronic correlations," *Physical Review B*, vol. 70, 2004.
- [113] N. J. Mosey and E. A. Carter, "Ab initio evaluation of Coulomb and exchange parameters for DFT+U calculations," *Physical Review B*, vol. 76, 2007.
- [114] N. J. Mosey and E. A. Carter, "Ab initio LDA plus U prediction of the tensile properties of chromia across multiple length scales," *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, vol. 57, pp. 287–304, 2009.
-

- 
- [115] J. Sun, T. Stirner, and A. Matthews, "Molecular dynamics simulation of the (0001)alpha- $\text{Al}_2\text{O}_3$  and alpha- $\text{Cr}_2\text{O}_3$  surfaces," *Surface Science*, vol. 601, pp. 1358–1364, 2007.
- [116] D. Costa, K. Sharkas, M. M. Islam, and P. Marcus, "Ab initio study of the chemical states of water on  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ (0001) : From the isolated molecule to saturation coverage," *Surface Science*, vol. 603, pp. 2484–2493, 2009.
- [117] F. Lebreau. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie (Paris 6), 2011.
- [118] G. Kresse and J. Furthmüller *Computational Materials Science*, vol. 6, pp. 15–50, 1996.
- [119] G. Kresse and J. Hafner *Physical Review B*, vol. 47, pp. 558–561, 1993.
- [120] G. Kresse and D. Joubert *Physical Review B*, vol. 59, 1999.
- [121] P. E. Blöchl *Physical Review B*, vol. 50, pp. 17953–17979, 1994.
- [122] L. W. Finger and R. M. Hazen, "Crystal structure and isothermal compression of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , and  $\text{V}_2\text{O}_3$  to 50 kbars," *Journal of Applied Physics*, vol. 51, p. 5362, 1980.
- [123] G. W. Pratt and P. T. Bailey, "Theory of the magnetic and optical properties of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ," *Physical Review*, vol. 131, pp. 1923–1928, 1963.
- [124] T. R. McGuire, E. J. Scott, and F. H. Grannis, "Antiferromagnetism in a  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  crystal," *Physical Review*, vol. 102, pp. 1000–1003, 1956.
- [125] B. N. Brockhouse, "Antiferromagnetic structure in  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 21, pp. 961–962, 1953.
- [126] J. A. Crawford and R. W. Vest, "Electrical conductivity of single-crystal  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ," *Journal of Applied Physics*, vol. 35, p. 2413, 1964.
- [127] D. Adler, "Insulating and metallic states in transition metal oxides," *Advances in Research and Applications (D. T. Frederick Seitz and H. Ehrenreich, eds.)*, vol. 21 of Solid State Physics, Academic Press, pp. 1–113, 1968.
- [128] J. Zaanen, G. Sawatzky, and J. W. Allen, "Band gaps and electronic structure of transition-metal compounds," *Physical Review Letters*, vol. 55, pp. 418–421, 1985.
- [129] N. Beatham, A. F. Orchard, and G. Thornton, "X-ray and UV photoelectron spectra of the metal sesquioxides," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 42, pp. 1051–1055, 1981.
- [130] E. Bertel, R. Stockbauer, R. L. Kurtz, D. E. Ramaker, and T. E. Madey, "Resonant photoemission and the mechanism of photon-stimulated ion desorption in a transition-metal oxide," *Physical Review B*, vol. 31, pp. 5580–5583, 1985.
- [131] V. D. Castro, C. Furlani, G. Polzonetti, and C. Cozza, "AES and photoemission studies of Cu growth on  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ," *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 46, pp. 297–302, 1988.
- [132] X. Li, L. Liu, and V. Henrich, "Resonant photoemission determination of the valence electronic-structure of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ," *Solid State Communications*, vol. 84, pp. 1103–1106, 1992.
- [133] R. Zimmermann, P. Steiner, and S. Hufner, "Electron spectroscopies and partial excitation spectra in  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ," *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 78, pp. 49–52, 1996. 11th International Conference on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics (VUV-11 Conference), Tokyo, Japan, 1995.
- [134] T. Uozumi, K. Okada, and A. Kotani, "Theory of photoemission spectra for  $\text{M}_2\text{O}_3$  (M=Ti, V, Cr, Mn, Fe) compounds," *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 78, pp. 103–106, 1996. 11th International Conference on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics (VUV-11 Conference), Tokyo, Japan, 1995.
-

- 
- [135] T. Uozumi, K. Okada, A. Kotani, R. Zimmermann, P. Steiner, S. Hufner, Y. Tezuka, and S. Shin, "Theoretical and experimental studies on the electronic structure of  $M_2O_3$  ( $M=Ti, V, Cr, Mn, Fe$ ) compounds by systematic analysis of high-energy spectroscopy," *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 83, pp. 9–20, 1997.
- [136] D. Costa and P. Marcus, "Electronic core levels of hydroxyls at the surface of chromia related to their XPS O 1s signature : A DFT+U study," *Surface Science*, vol. 604, pp. 932–938, 2010.
- [137] J. Geus, "Preparation and properties of iron-oxide and metallic iron catalysts," *Applied Catalysis*, vol. 25, pp. 313–333, 1986.
- [138] M. Muhler, R. Schlogl, and G. Ertl, "The nature of the iron oxide-based catalyst for dehydrogenation of ethylbenzene to styrene," *Journal of Catalysis*, vol. 138, pp. 413–444, 1992.
- [139] D. Hradil, T. Grygar, J. Hradilova, and P. Bezdicka, "Clay and iron oxide pigments in the history of painting," *Applied Clay Science*, vol. 22, pp. 223–236, 2003.
- [140] K. Suri, S. Annapoorni, A. Sarkar, and R. Tandon, "Gas and humidity sensors based on iron oxide-polypyrrole nanocomposites," *Sensors and Actuators B-Chemical*, vol. 81, pp. 277–282, 2002.
- [141] P. Thiel and T. Madey, "The interaction of water with solid-surfaces - Fundamental-aspects," *Surface Science Reports*, vol. 7, pp. 211–385, 1987.
- [142] M. A. Henderson, "The interaction of water with solid surfaces : fundamental aspects revisited," *Surface Science Reports*, vol. 46, pp. 5–308, 2002.
- [143] R. M. Cornell and U. Schwertmann, *The iron oxides : Structure, properties, reactions, occurrences, and uses*. Wiley-VCH : Weinheim, Germany, 2003.
- [144] A. Navrotsky, L. Mazeina, and J. Majzlan, "Size-driven structural and thermodynamic complexity in iron oxides," *Science*, vol. 319, pp. 1635–1638, 2008.
- [145] A. Barbier, A. Stierle, N. Kasper, M.-J. Guittet, and J. Jupille, "Surface termination of hematite at environmental oxygen pressures : Experimental surface phase diagram," *Physical Review B*, vol. 75, 2007.
- [146] C. Lemire, S. Bertarione, A. Zecchina, D. Scarano, A. Chaka, S. Shaikhutdinov, and H. Freund, "Ferryl (Fe=O) termination of the hematite  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$  surface," *Physical Review Letters*, vol. 94, 2005.
- [147] C. Kim, A. Escudero, M. Bedzyk, L. Liu, and P. Stair, "X-ray scattering study of the stoichiometric recovery of the  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$  surface," *Surface Science*, vol. 572, pp. 239–246, 2004.
- [148] U. Leist, W. Ranke, and K. Al-Shamery, "Water adsorption and growth of ice on epitaxial  $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ ,  $\text{FeO}(111)$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{biphase})$ ," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 5, pp. 2435–2441, 2003.
- [149] C. Eggleston, A. Stack, K. Rosso, S. Higgins, A. Bice, S. Boese, R. Pribyl, and J. Nichols, "The structure of hematite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) (001) surfaces in aqueous media : Scanning tunneling microscopy and resonant tunneling calculations of coexisting O and Fe terminations," *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 67, pp. 985–1000, 2003. Topical Symposium on Advances in Oxide and Sulfide Mineral Surface Geochemistry, Hot Springs, VA, 2001.
- [150] W. Weiss and W. Ranke, "Surface chemistry and catalysis on well-defined epitaxial iron-oxide layers," *Progress in Surface Science*, vol. 70, pp. 1–151, 2002.
- [151] G. Ketteler, W. Weiss, and W. Ranke, "Surface structures of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$  phases determined by LEED crystallography," *Surface Review and Letters*, vol. 8, pp. 661–683, 2001.
-

- [152] G. Ketteler, W. Weiss, W. Ranke, and R. Schlogl, "Bulk and surface phases of iron oxides in an oxygen and water atmosphere at low pressure," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 3, pp. 1114–1122, 2001.
- [153] S. Chambers and S. Yi, "Fe termination for alpha-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) as grown by oxygen-plasma-assisted molecular beam epitaxy," *Surface Science*, vol. 439, pp. L785–L791, 1999.
- [154] S. Thevuthasan, Y. Kim, S. Yi, S. Chambers, J. Morais, R. Denecke, C. Fadley, P. Liu, T. Kendelewicz, and G. Brown, "Surface structure of MBE-grown alpha-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) by intermediate-energy X-ray photoelectron diffraction," *Surface Science*, vol. 425, pp. 276–286, 1999.
- [155] N. Condon, F. Leibsle, A. Lennie, P. Murray, T. Parker, D. Vaughan, and G. Thornton, "Scanning tunnelling microscopy studies of alpha-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)," *Surface Science*, vol. 397, pp. 278–287, 1998.
- [156] P. Moller, Q. Guo, and L. Gui, "Ultrathin film of Cu on alpha-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)," *Thin Solid Films*, vol. 282, pp. 76–79, 1996. 13th International Vacuum Congress / 9th International Conference on Solid Surfaces, Yokohama, Japan, 1995.
- [157] P. Liu, T. Kendelewicz, G. Brown, E. Nelson, and S. Chambers, "Reaction of water vapor with alpha-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) and alpha-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) surfaces : synchrotron X-ray photoemission studies and thermodynamic calculations," *Surface Science*, vol. 417, pp. 53–65, 1998.
- [158] Q. Guo, L. Gui, and N. Wu, "CuCl growth on the reconstructed surface of (0001)hematite," *Applied Surface Science*, vol. 99, pp. 229–235, 1996.
- [159] J. JuntaRosso and M. Hochella, "The chemistry of hematite (001) surfaces," *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 60, pp. 305–314, 1996.
- [160] N. Condon, F. Leibsle, A. Lennie, P. Murray, D. Vaughan, and G. Thornton, "Biphase ordering of iron-oxide surfaces," *Physical Review Letters*, vol. 75, pp. 1961–1964, 1995.
- [161] N. Condon, P. Murray, F. Leibsle, G. Thornton, A. Lennie, and D. Vaughan, "Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(111) termination of alpha-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)," *Surface Science*, vol. 310, pp. L609–L613, 1994.
- [162] A. Barbieri, W. Weiss, M. Vanhove, and G. Somorjai, "Magnetite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(111) - surface-structure by LEED crystallography and energetics," *Surface Science*, vol. 302, pp. 259–279, 1994.
- [163] C. Eggleston and M. Hochella, "The structure of hematite (001) surfaces by scanning tunneling microscopy - Image interpretation, surface relaxation, and step structure," *American Mineralogist*, vol. 77, pp. 911–922, 1992.
- [164] R. Lad and V. Henrich, "Structure of alpha-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single-crystal surfaces following Ar<sup>+</sup> ion-bombardment and annealing in O<sub>2</sub>," *Surface Science*, vol. 193, pp. 81–93, 1988.
- [165] T. Trainor, A. Chaka, P. Eng, M. Newville, G. Waychunas, J. Catalano, and G. Brown, "Structure and reactivity of the hydrated hematite (0001) surface," *Surface Science*, vol. 573, pp. 204–224, 2004.
- [166] R. Kurtz and V. Henrich, "Surface electronic-structure and chemisorption on corundum transition-metal oxides - alpha-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," *Physical Review B*, vol. 36, pp. 3413–3421, 1987.
- [167] M. Hendewerk, M. Salmeron, and G. Somorjai, "Water-adsorption on the (001) plane of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - an XPS, UPS, AUGER, and TPD study," *Surface Science*, vol. 172, pp. 544–556, 1986.
- [168] R. Kurtz and V. Henrich, "Geometric structure of the alpha-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(001) surface - a LEED and XPS study," *Surface Science*, vol. 129, pp. 345–354, 1983.
- [169] S. Yin and D. E. Ellis, "H<sub>2</sub>O adsorption and dissociation on defective hematite (0001) surfaces : A DFT study," *Surface Science*, vol. 602, pp. 2047–2054, 2008.

- [170] E. A. Jarvis and A. M. Chaka, "Oxidation mechanism and ferryl domain formation on the  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) surface," *Surface Science*, vol. 601, pp. 1909–1914, 2007.
- [171] N. H. de Leeuw and T. G. Cooper, "Surface simulation studies of the hydration of white rust Fe(OH)<sub>2</sub>, goethite  $\alpha$ -FeO(OH) and hematite  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 71, pp. 1655–1673, 2007.
- [172] D. Spagnoli, D. J. Cooke, S. Kerisit, and S. C. Parker, "Molecular dynamics simulations of the interaction between the surfaces of polar solids and aqueous solutions," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 16, pp. 1997–2006, 2006.
- [173] W. Bergermayer, H. Schweiger, and E. Wimmer, "Ab initio thermodynamics of oxide surfaces : O<sub>2</sub> on Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)," *Physical Review B*, vol. 69, 2004.
- [174] F. Jones, A. Rohl, J. Farrow, and W. van Bronswijk, "Molecular modeling of water adsorption on hematite," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 2, pp. 3209–3216, 2000.
- [175] G. Rollmann, A. Rohrbach, P. Entel, and J. Hafner, "First-principles calculation of the structure and magnetic phases of hematite," *Physical Review B*, vol. 69, 2004.
- [176] O. Warschkow, D. Ellis, J. Hwang, N. Mansourian-Hadavi, and T. Mason, "Defects and charge transport near the hematite (0001) surface : An atomistic study of oxygen vacancies," *Journal of The American Ceramic Society*, vol. 85, pp. 213–220, 2002.
- [177] I. Lado-Tourino and F. Tsobnang, "Using computational approaches to model hematite surfaces," *Computational Materials Science*, vol. 17, pp. 243–248, 2000. Spring Meeting of the European-Materials-Research-Society, Strasbourg, France, 1999.
- [178] F. Alvarez-Ramirez, J. Martinez-Magadan, J. Gomes, and F. Illas, "On the geometric structure of the (0001) hematite surface," *Surface Science*, vol. 558, pp. 4–14, 2004.
- [179] S. Parker, N. de Leeuw, and S. Redfern, "Atomistic simulation of oxide surfaces and their reactivity with water," *Faraday Discussions*, vol. 114, pp. 381–393, 1999. Meeting on the Surface Science of Metal Oxides, Ambleside, England, 1999.
- [180] X. Wang, W. Weiss, S. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlogl, and M. Scheffler, "The hematite  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) surface : Evidence for domains of distinct chemistry," *Physical Review Letters*, vol. 81, pp. 1038–1041, 1998.
- [181] E. Wasserman, J. Rustad, A. Felmy, B. Hay, and J. Halley, "Ewald methods for polarizable surfaces with application to hydroxylation and hydrogen bonding on the (012) and (001) surfaces of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," *Surface Science*, vol. 385, pp. 217–239, 1997.
- [182] S. Yin, X. Ma, and D. E. Ellis, "Initial stages of H<sub>2</sub>O adsorption and hydroxylation of Fe-terminated  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) surface," *Surface Science*, vol. 601, pp. 2426–2437, 2007.
- [183] U. Becker, M. Hochella, and E. Apra, "The electronic structure of hematite (001) surfaces : Applications to the interpretation of STM images and heterogeneous surface reactions," *American Mineralogist*, vol. 81, pp. 1301–1314, 1996.
- [184] M. Luebbe and W. Moritz, "A LEED analysis of the clean surfaces of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) and  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) bulk single crystals," *Journal of Physics-Condensed Matter*, vol. 21, 2009.
- [185] L. M. Corliss, "Magnetic structure of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," *Journal of Applied Physics*, vol. 36, p. 1099, 1965.
- [186] S. Mochizuki, "Electrical conductivity of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," *Physica Status Solidi A*, vol. 41, p. 591, 1977.
- [187] L. Pauling and S. Hendricks, "The crystal structures of hematite and corundum," *Journal of The American Chemical Society*, vol. 47, pp. 781–790, 1925.

- [188] J. Coey and G. Sawatzky, "Study of hyperfine interactions in system  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Rh}_x)_2\text{O}_3$  using mossbauer effect," *Journal of Physics Part C : Solid State Physics*, vol. 4, p. 2386, 1971.
- [189] E. Kren, P. Szabo, and G. Konczos, "Neutron diffraction studies on  $(1-x)\text{Fe}_2\text{O}_3 - x\text{Rh}_2\text{O}_3$  system," *Physics Letters*, vol. 19, p. 103, 1965.
- [190] H. Bethe *Annals of Physics*, vol. 3, 1929.
- [191] V. Vlech *Physical Review*, vol. 41, 1932.
- [192] A. B. P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*. 2e éd., Elsevier : New-York, 1986, chapitre 6.
- [193] J. Manjanna and G. Venkateswaran, "Effect of oxidative pretreatment for the dissolution of Cr-substituted hematites/magnetites," *Industrial and Engineering Chemistry research*, vol. 41, pp. 3053–3063, 2002.
- [194] P. Tsokov, V. Blascov, D. Klissurski, and I. Tslovski *Journal of Material Science*, vol. 28, 1993.
- [195] H. E. V. Steinwehr *Zeitschrift für Kristallographie*, vol. 125, 1967.
- [196] S. Music, S. Popovic, and M. Ristic, "Chemical and structural-properties of the system  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ ," *Journal of Material Science*, vol. 28, pp. 632–638, 1993.
- [197] M. Baraton, G. Busca, M. Prieto, G. Ricchiardi, and V. Escribano, "On the vibrational-spectra and structure of  $\text{FeCrO}_3$  and of the ilmenite-type compounds  $\text{CoTiO}_3$  and  $\text{NiTiO}_3$ ," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 112, pp. 9–14, 1994.
- [198] S. Music, M. Lenglet, S. Popovic, B. Hannoyer, I. CzakoNagy, M. Ristic, D. Balzar, and F. Gashi, "Formation and characterization of the solid solutions  $(\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{O}_3$ ,  $0 \leq x \leq 1$ ," *Journal of Material Science*, vol. 31, pp. 4067–4076, 1996.
- [199] A. Bhattacharya, A. Hartridge, K. Mallick, C. Majumdar, D. Das, and S. Chintalapudi, "An X-ray diffraction and Mossbauer study of nanocrystalline  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$  solid solutions," *Journal of Material Science*, vol. 32, pp. 557–560, 1997.
- [200] T. Grygar, P. Bezdicka, J. Dedecek, E. Petrovsky, and O. Schneeweiss, " $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$  system revised," *Ceramics-Silikaty*, vol. 47, pp. 32–39, 2003.
- [201] D. Cox, G. Shirane, and W. Takei, "A magnetic and neutron diffraction study of  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  system," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 24, p. 405, 1963.
- [202] K. Mccarty and D. Boehme, "A Raman-study of the systems  $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  and  $\text{Fe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 79, pp. 19–27, 1989.
- [203] G. Busca, G. Ramis, M. Prieto, and V. Escribano, "Preparation and characterization of  $\text{Fe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  mixed-oxide powders," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 3, pp. 665–673, 1993.
- [204] T. Grygar, P. Bezdicka, and E. G. Caspary *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 146, 1999.
- [205] Y. Murakami, A. Sawata, and Y. Tsuru *Journal of Materials Science*, vol. 34, pp. 951–955, 1999.
- [206] E. A. Moore, "First-principles study of the mixed oxide  $\alpha\text{-FeCrO}_3$ ," *Physical Review B*, vol. 76, 2007.
- [207] S. Benny, R. Grau-Crespo, and N. H. de Leeuw, "A theoretical investigation of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$  solid solutions," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 11, pp. 808–815, 2009.
- [208] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima,

- Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, "Gaussian 03, Revision C.03." Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.
- [209] G. Tzvetkov, G. Koller, Y. Zubavichus, O. Fuchs, M. Casu, C. Heske, E. Umbach, M. Grunze, M. Ramsey, and F. Netzer, "Bonding and structure of glycine on ordered  $\text{Al}_2\text{O}_3$  film surfaces," *Langmuir*, vol. 20, pp. 10551–10559, 2004.
- [210] G. Fleming, K. Adib, J. Rodriguez, M. Barteau, J. White, and H. Idriss, "The adsorption and reactions of the amino acid proline on rutile  $\text{TiO}_2(110)$  surfaces," *Surface Science*, vol. 602, pp. 2029–2038, 2008.
- [211] G. Fleming, K. Adib, J. Rodriguez, M. Barteau, and H. Idriss, "Proline adsorption on  $\text{TiO}_2(110)$  single crystal surface : A study by high resolution photoelectron spectroscopy," *Surface Science*, vol. 601, no. 5726-5731, 2007.
- [212] G. Fleming and H. Idriss, "Probing the reaction pathways of DL-Proline on  $\text{TiO}_2(001)$  single crystal surfaces," *Langmuir*, vol. 20, pp. 7540–7546, 2004.
- [213] T. Qiu and M. A. Barteau, "STM study of glycine on  $\text{TiO}_2(110)$  single crystal surfaces," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 303, pp. 229–235, 2006.
- [214] E. Soria, I. Colera, E. Roman, E. Williams, and J. de Segovia, "A study of photon-induced processes with adsorption desorption of glycine at the  $\text{TiO}_2(110)(1 \times 2)$  surface," *Surface Science*, vol. 451, pp. 188–196, 2000.
- [215] E. Soria, E. Roman, E. Williams, and J. de Segovia, "Observations with synchrotron radiation (20-120 eV) of the  $\text{TiO}_2(110)$ -glycine interface," *Surface Science*, vol. 433-435, pp. 543–548, 1999.
- [216] T. J. Lerrotholi, E. A. Kröger, M. J. Knight, W. Unterberger, K. Hogan, D. C. Jackson, C. L. A. Lamont, and D. P. Woodruff, "Adsorption structure of glycine on  $\text{TiO}_2(110)$  : A photoelectron diffraction determination," *Surface Science*, vol. 603, pp. 2305–2311, 2009.
- [217] J. N. Wilson, R. M. Dowler, and H. Idriss, "Adsorption and reaction of glycine on the rutile  $\text{TiO}_2(011)$  single crystal surface," *Surface Science*, vol. 605, pp. 206–213, 2011.
- [218] E. Ataman, C. Isvoranu, J. Knudsen, K. Schulte, J. N. Andersen, and J. Schnadt, "Adsorption of L-cysteine on rutile  $\text{TiO}_2(110)$ ," *Surface Science*, vol. 605, pp. 179–186, 2011.
- [219] Y. Gao, F. Traeger, O. Shekhah, H. Idriss, and C. Wöll, "Probing the interaction of the amino acid alanine with the surface of  $\text{ZnO}(10\bar{1}0)$ ," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 338, pp. 16–21, 2009.
- [220] C. Arrouvel, B. Diawara, D. Costa, and P. Marcus, "DFT periodic study of the adsorption of glycine on the anhydrous and hydroxylated (0001) surfaces of alpha-alumina," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, pp. 18164–18173, 2007.
- [221] N. Almora-Barrios, K. F. Austen, and N. H. de Leeuw, "Density Functional Theory study of the binding of glycine, proline, and hydroxyproline to the hydroxyapatite (0001) and (01 $\bar{1}0$ ) surfaces," *Langmuir*, vol. 25, pp. 5018–5025, 2009.
- [222] R. Tonner, "Adsorption of proline and glycine on the  $\text{TiO}_2(110)$  surface : A Density Functional Theory study," *Chemphyschem*, vol. 11, pp. 1053–1061, 2010.

- [223] L. Ojamae, C. Aulin, H. Pedersen, and P. Kall, "IR and quantum-chemical studies of carboxylic acid and glycine adsorption on rutile  $\text{TiO}_2$  nanoparticles," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 296, pp. 71–78, 2006.
- [224] Y. Guo, X. Lu, H. Zhang, J. Weng, F. Watari, and Y. Leng, "DFT study of the adsorption of aspartic acid on pure, N-doped and Ca-doped rutile (110) surfaces," *Journal of Physical Chemistry C*, 2011.
- [225] D. Szieberth, A. M. Ferrari, and X. Dong, "Adsorption of glycine on the anatase (101) surface : an ab initio study," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 12, p. 11033, 2010.
- [226] S. Irrera, D. Costa, and P. Marcus, "DFT periodic study of adsorption of glycine on the (0001) surface of zinc terminated  $\text{ZnO}$ ," *Journal of Molecular Structure : Theochem*, vol. 903, pp. 49–58, 2009.
- [227] A. Domínguez, N. H. Moreira, G. Dolgonos, T. Frauenheim, and A. L. da Rosa, "Glycine adsorption on (10 $\bar{1}$ 0)  $\text{ZnO}$  surfaces," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, pp. 6491–6495, 2011.
- [228] G. Kresse and J. Hafner *Physical Review B*, vol. 49, 1994.
- [229] G. Kresse and J. Furthmüller *Computational Materials Science*, vol. 6, 1996.
- [230] S. D. Chakarova-Kack, O. Borck, E. Schroder, and B. I. Lundqvist, "Adsorption of phenol on graphite(0001) and alpha- $\text{Al}_2\text{O}_3$ (0001) : Nature of van der Waals bonds from first-principles calculations," *Physical Review B*, vol. 74, 2006.
- [231] L. Stievano, F. Tielens, I. Lopes, N. Folliet, C. Gervais, D. Costa, and J. F. Lambert, "Density Functional Theory modeling and calculation of NMR parameters : An ab initio study of the polymorphs of bulk glycine," *Crystal Growth and Design*, vol. 10, pp. 3657–3667, 2010.
- [232] W. Sun, G. Kinsel, and D. Marynick, "Computational estimates of the gas-phase basicity and proton affinity of glutamic acid," *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 103, pp. 4113–4117, 1999.
- [233] P. D. Godfrey and R. D. Brown, "Shape of glycine," *Journal of The American Chemical Society*, vol. 117, pp. 2019–2023, 1995.
- [234] S. Ling, W. Yu, Z. Huang, Z. Lin, M. Haranczyk, and M. Gutowski, "Gaseous arginine conformers and their unique intramolecular interactions," *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 110, pp. 12282–12291, 2006.
- [235] A. Rimola, M. Sodupe, and P. Ugliengo, "Affinity scale for the interaction of amino acids with silica surfaces," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, pp. 5741–5750, 2009.
- [236] J. N. Brønsted *Rec. Trav. Chim.*, vol. 42, no. 718, 1923.
- [237] T. M. Lowry *Chem. Ind.*, vol. 42, no. 43, 1923.
- [238] T. M. Lowry *Chem. Ind.*, vol. 42, no. 1048, 1923.
- [239] G. N. Lewis, *Valence and the structure of Atoms and Molecules*. The Chemical Catalog Co., New York, 1923.
- [240] H. Vinek, H. Noller, M. Ebel, and K. Schwarz *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.*, vol. 73, no. 734, 1977.
- [241] G. A. Parks *Chem. Rev.*, vol. 65, no. 177, 1965.
- [242] S. Amigoni, H. Fensterbank, and A. Gaucher, *Chimie Organique*. Belin Sup, 2004.
- [243] M. Islam, B. Diawara, P. Marcus, and D. Costa, "Self assembling of carboxylic acids on  $\text{ZnO}$ ," *Catalysis Today*, 2011 sous presse.
- [244] G. ElShafei and C. Philip, "Adsorption of alpha-alanine on boehmite," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 185, pp. 140–146, 1997.

- [245] G. ElShafei and C. Philip, "Interactions at an alumina-aqueous glycine interface - Characterization of glycine-modified boehmite," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 176, pp. 55–62, 1995.
- [246] S. Johnson, G. Brown, T. Healy, and P. Scales, "Adsorption of organic matter at mineral/water interfaces. 6. Effect of inner-sphere versus outer-sphere adsorption on colloidal stability," *Langmuir*, vol. 21, pp. 6356–6365, 2005.
- [247] P. Persson and K. Axe, "Adsorption of oxalate and malonate at the water-goethite interface : molecular surface speciation from IR spectroscopy," *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 69, pp. 541–552, 2005.
- [248] G. Brown, V. Henrich, W. Casey, D. Clark, C. Eggleston, A. Felmy, D. Goodman, M. Gratzel, G. Maciel, M. McCarthy, K. Nealon, D. Sverjensky, M. Toney, and J. Zachara, "Metal oxide surfaces and their interactions with aqueous solutions and microbial organisms," *Chemical Reviews*, vol. 99, pp. 77–174, 1999.
- [249] D. Costa, C. Lomenech, M. Meng, L. Stievano, and J. F. Lambert, "Microsolvation of glycine by silanol ligands : A DFT study," *Journal of Molecular Structure : Theochem*, vol. 806, pp. 253–259, 2007.
- [250] L. Stievano, L. Y. Piao, I. Lopes, M. Meng, D. Costa, and J. F. Lambert, "Glycine and lysine adsorption and reactivity on the surface of amorphous silica," *European Journal of Mineralogy*, vol. 19, pp. 321–331, 2007. International Workshop on Surface Reactivity of Minerals, Gargnano sul Garda, Italy, 2006.
- [251] J. W. Han and D. S. Sholl, "Enantiospecific adsorption of amino acids on hydroxylated quartz (10 $\bar{1}$ 0)," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 12, pp. 8024–8032, 2010.
- [252] J. W. Han and D. S. Sholl, "Enantiospecific adsorption of amino acids on hydroxylated quartz (0001)," *Langmuir*, vol. 25, pp. 10737–10745, 2009.
- [253] A. Rimola, M. Sodupe, S. Tosoni, B. Civalleri, and P. Ugliengo, "Interaction of glycine with isolated hydroxyl groups at the silica surface : First principles B3LYP periodic simulation," *Langmuir*, vol. 22, pp. 6593–6604, 2006.
- [254] A. Rimola, M. Corno, C. M. Zicovich-Wilson, and P. Ugliengo, "Ab initio modeling of protein/biomaterial interactions : competitive adsorption between glycine and water onto hydroxyapatite surfaces," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 11, pp. 9005–9007, 2009.
- [255] Q. Xu, Z. Ni, P. Yao, and Y. Li, "Molecular dynamics simulation of anionic clays containing glutamic acid," *Journal of Molecular Structure*, vol. 977, pp. 165–169, 2010.
- [256] H. Ma, Y. Berthier, and P. Marcus, "NH<sub>3</sub> probing of the surface acidity of passive films on chromium," *Corrosion Science*, vol. 44, pp. 171–178, 2002.
- [257] P. A. Garrain, D. Costa, and P. Marcus, "Biomaterial-biomolecule interaction : DFT-D study of glycine adsorption on Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, pp. 719–727, 2011.
- [258] E. V. Stefanovich and T. N. Truong *Chemical Physics Letters*, vol. 244, 1995.
- [259] M. Freccero, C. Di Valentin, and M. Sarzi-Amade *Journal of The American Chemical Society*, vol. 125, 2003.
- [260] D. Chiche, C. Chizallet, O. Durupthy, R. Revel, P. Raybaud, and J. P. Jolivet *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 11, 2009.
- [261] A. Bouzoubaa, D. Costa, B. Diawara, N. Audiffren, and P. Marcus, "Insight of DFT and atomistic thermodynamics on the adsorption and insertion of halides onto the hydroxylated NiO(111) surface," *Corrosion Science*, vol. 52, pp. 2643–2652, 2010.
- [262] R. Wolfenden, L. Andersson, P. M. Cullis, and C. C. B. Southgate, "Affinities of amino acid side chains for solvent water," *Biochemistry*, vol. 20, pp. 849–855, 1981.

- [263] T. A. Knotts, N. Rathore, and J. J. de Pablo, "An entropic perspective of protein stability on surfaces," *Biophysical Journal*, vol. 94, pp. 4473–4483, 2008.
- [264] S. Monti, V. Carravetta, C. Battocchio, G. Iucci, and G. Polzonetti, "Peptide/TiO<sub>2</sub> surface interaction : A theoretical and experimental study on the structure of adsorbed ALA-GLU and ALA-LYS," *Langmuir*, vol. 24, pp. 3205–3214, 2008.
- [265] A. D. Roddick-Lanzilotta and A. J. McQuillan, "An in situ infrared spectroscopic study of glutamic acid and of aspartic acid adsorbed on TiO<sub>2</sub> : Implications for the biocompatibility of titanium," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 227, pp. 48–54, 2000.
- [266] S. Monti, V. Carravetta, W. Zhang, and J. Yang, "Effects due to interadsorbate interactions on the dipeptide/TiO<sub>2</sub> surface binding mechanism investigated by molecular dynamics simulations," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, pp. 7765–7771, 2007.
- [267] H. P. Zhang, X. Lu, L. M. Fang, J. Weng, N. Huang, and Y. Leng, "Molecular dynamics simulation of RGD peptide adsorption on titanium oxide surfaces," *Journal of Material Science : Material Medecine*, vol. 19, pp. 3437–3441, 2008.
- [268] H. P. Zhang, X. Lu, Y. Leng, F. Watari, J. Weng, B. Feng, and S. Qu, "Effects of aqueous environment and surface defects on Arg-Gly-Asp peptide adsorption on titanium oxide surfaces investigated by molecular dynamics simulation," *Journal of Biomedical Materials Research A*, vol. 96, pp. 466–476, 2011.
- [269] J. Sun, D. Bousquet, H. Forbert, and D. Marx, "Glycine in aqueous solution : solvation shells, interfacial water, and vibrational spectroscopy from ab initio molecular dynamics," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 133, 2010.
- [270] A. Cimas, T. D. Vaden, T. S. J. A. de Boer, L. C. Snoek, and M. P. Gaigeot, "Vibrational spectra of small protonated peptides from finite temperature MD simulations and IRMPD spectroscopy," *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 5, pp. 1068–1078, 2009.
- [271] X. Daura, K. Gademann, B. Jaun, D. Seebach, W. F. van Gunsteren, and A. E. Mark, "Peptide folding : When simulation meets experiment," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 38, pp. 236–240, 1999.
- [272] J. H. Jensen and M. S. Gordon, "The conformational potential energy surface of glycine : A theoretical study," *Journal of The American Chemical Society*, vol. 113, pp. 7917–7924, 1991.
- [273] S. Simon, A. Gil, M. Sodupe, and J. Bertràn, "Structure and fragmentation of glycine, alanine, serine and cysteine radical cations. A theoretical study," *Journal of Molecular Structure : Theochem*, vol. 727, pp. 191–197, 2005.
- [274] S. Blanco, A. Lesarri, J. C. Lopez, and J. L. Alonso, "The gas-phase structure of alanine," *Journal of The American Chemical Society*, vol. 126, pp. 11675–11683, 2004.
- [275] S. Blanco, M. E. Sanz, J. C. López, and J. L. Alonso, "Revealing the multiple structures of serine," *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 104, pp. 20183–20188, 2007.
- [276] M. Noguera, L. Rodriguez-Santiago, M. Sodupe, and J. Bertran, "Protonation of glycine, serine and cysteine. Conformations, proton affinities and intrinsic basicities," *Journal of Molecular Structure : Theochem*, vol. 537, pp. 307–318, 2001.
- [277] M. Zhang and Z. Lin, "Ab initio studies of the conformers and conformational distribution of the gaseous hydroxyamino acid threonine," *Journal of Molecular Structure : Theochem*, vol. 760, pp. 159–166, 2006.
- [278] A. Rimola, L. Rodriguez-Santiago, and M. Sodupe, "Cation- $\pi$  interactions and oxidative effects on Cu<sup>+</sup> and Cu<sup>2+</sup> binding to Phe, Tyr, Trp, and His amino acids in the gas phase. Insights from first-principles calculations," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, pp. 24189–24199, 2006.

- [279] B. Kovacevic, M. Rozman, L. Klasinc, D. Srzic, Z. B. Maksic, and M. Yanez, “Gas-phase structure of protonated histidine and histidine methyl ester : Combined experimental mass spectrometry and theoretical ab initio study,” *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 109, pp. 8329–8335, 2005.



---

---

## Articles publiés

---