



Université de Bourgogne
UFR Science et techniques
Ecole doctorale Carnot



THESE DE DOCTORAT

Mention Science

Spécialité Chimie-Physique

Etude des processus de corrosion du nickel par dynamique moléculaire avec un potentiel réactif ReaxFF

Soutenue par

Par Omar ASSOWE DABAR

Le 4 décembre 2012 devant le jury composé de :

M. T. Montesin	<i>Professeur à l'Université de Bourgogne</i>	Président du Jury
M. P. Vitorge	<i>Directeur de recherche CEA, CEA/Université d'Evry/CNRS</i>	Rapporteur
M. X. Feugas	<i>Professeur à l'Université de La Rochelle</i>	Rapporteur
M. C. Domain	<i>Ingénieur de recherche, EDF R&D Les Renardières</i>	Examineur
M. O. Politano	<i>Maitre de conférence, HDR, Université Bourgogne</i>	Directeur de thèse
M. V. Vignal	<i>Directeur de recherche CNRS, Université de Bourgogne</i>	Directeur de thèse
M. B. Diawara	<i>Maitre de conférence, HDR, Chimie Paris Tech</i>	invité
M. P. Arnoux	<i>Ingénieur CEA, DEN/DANS/DPC/SECR/L3MR, CEA-Saclay</i>	Invité

Remerciements

Ce travail de recherche a été effectué dans l'équipe Equipe Métallurgie, Microstructure, Mécanique, Modélisation, Oxydes, Electrochimie (M₄OXE) du Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (UMR 6303) à l'Université de Bourgogne, avec le soutien financier du conseil régional de Bourgogne et du CEA de Saclay sous la direction de Messieurs Vincent VIGNAL et Olivier POLITANO.

Je voudrais exprimer ma reconnaissance à Monsieur Olivier POLITANO, Maître de conférences (HDR) à l'Université de Bourgogne qui fut mon responsable direct et dont l'encadrement a éclairé ma recherche. Je tiens à lui exprimer ma sincère gratitude pour le suivi de ce travail et ses nombreux conseils. Travailler à ses côtés au quotidien aura été un plaisir et un moteur pour ce travail.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Monsieur Vincent VIGNAL, Directeur de recherche CNRS, d'avoir dirigé mes travaux de thèse. Malgré un emploi du temps très chargé, il a toujours su trouver le temps pour guider mes recherches. Les connaissances qu'il m'a apportées et son soutien ont été des atouts majeurs dans l'accomplissement de cette thèse.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur Boubakar DIAWARA, Maître de conférences (HDR) à l'ENSCP et Monsieur Patrick ARNOUX, ingénieur de recherche au CEA de Saclay. Leurs compétences scientifiques ont permis le bon déroulement de ce travail. Je leur exprime également mes remerciements pour le temps et l'intérêt qu'ils ont porté à la réalisation de ce projet.

Je suis extrêmement sensible à l'honneur que m'ont fait Monsieur Xavier FEAUGAS, professeur à l'université de La Rochelle et Monsieur Pierre VITORGE, directeur de recherche CEA d'avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse de doctorat.

Je remercie également à monsieur Tony MONTESIN, professeur à l'université de Bourgogne, de m'avoir accueilli dans son équipe et d'avoir accepté de présider le jury. Je remercie aussi monsieur Christophe DOMAIN, ingénieur R&D EDF d'avoir examiner ce travail de thèse.

Je remercie à tous les membres du centre de calcul (DSI-CCUB) de l'université de Bourgogne pour l'utilisation des machines de calculs afin de réaliser mes simulations et particulièrement monsieur Didier REBEIX pour sa disponibilité dans la résolution des problèmes numériques.

Je remercie également Christophe RAMSEYER, Fabien PICAUD et Eric DUVERGER de l'université de Franche-Comté pour leur encadrement de mon stage de Master 2. Je leur suis très reconnaissant de m'avoir initié et donné le goût de la recherche.

Je tiens à remercier chaleureusement tous les permanents de l'équipe M₄OXE et à tous les amis que j'ai rencontré pendant les 3 années de thèse, Maria-Rosa, Huayu, Laura, Djiby, Vincent, Jean-Baptiste, Kostiantyn, Issam, Hassan, Nicolas, Gweneal, Caroline, Virginie. Votre sympathie et votre gentillesse m'ont permis de passer de bon moment à l'ICB. Je remercie également Hawa pour sa présence et ses encouragements.

Mes derniers remerciements et non des moindres vont à mes parents et surtout à ma mère Khadîdja qui m'a donné le plaisir d'apprendre. Je pense aussi à mes frères et sœurs et à mon beau frère Cédric qui n'ont jamais cessé de me soutenir, de m'écouter et de me supporter...

Table des matières

Introduction générale	9
CHAPITRE I : Bibliographie sur la corrosion aqueuse.....	15
I. Généralité sur la corrosion aqueuse.....	16
I.1. Aspects électrochimiques de la corrosion	16
I.2. Les différentes formes de corrosion.....	18
I.2.a. La corrosion généralisée	18
I.2.b. La corrosion localisée	18
I.3. Structure de l'interface métal-solution	19
I.3.a. Modèle de Helmholtz	19
I.3.b. Modèle de Gouy-Chapman.....	20
I.3.c. Modèle de Stern	21
II. Mécanismes de formation et de croissance de film passif	22
II.1. Formation du film passif.....	22
II.2. Croissance du film passif	24
II.3. Stabilité du film passif.....	25
III. Simulations numériques de l'oxydation.....	27
Conclusion	31
CHAPITRE II : Dynamique moléculaire et approche <i>ab-initio</i>.	33
I. La dynamique moléculaire.....	34
I.1. Principe de la dynamique moléculaire.....	34
I.2. Les ensembles thermodynamiques	37
II. Les modèles énergétiques.....	38
II.1. Les potentiels à plusieurs corps pour les métaux.....	38
II.2. Le champ de force Reactive Force Field « ReaxFF »	41
II.2.a. Principe du potentiel ReaxFF.....	43
II.2.b. Calcul de l'ordre de liaison/énergie de liaison.....	45
II.2.c. Energie des atomes non liés	46
II.2.d. Polarisation de charges	47
III. L'approche <i>ab-initio</i>	49
III.1. Principe des calculs DFT.....	49
III.2. Les fonctionnelles de la densité électronique.....	52
III.3. Méthode de calculs.....	52
Conclusion	55

CHAPITRE III : Validation du potentiel ReaxFF pour le système Ni-H₂O.57

I. Etude du Nickel	58
I.1. Etude de nickel en volume.....	59
I.1.a. Paramètre de maille	59
I.1.b. Tenseur de constante élastique.....	60
I.1.c. Module de compressibilité.....	63
I.1.d. Energie de cohésion	63
I.2. Etude des surfaces de nickel.....	65
I.2.a. Description des surfaces étudiées.....	65
I.2.b. Calcul d'énergie de formation des surfaces	66
II. Interaction de H₂O avec les surfaces de nickel	70
II.1. Structure et propriété de l'eau	70
II.1.a. Caractéristique de la molécule isolée.....	70
II.2. Etude de l'adsorption de H ₂ O sur Ni.....	72
II.2.a. Énergie potentielle d'interaction molécule-substrat.....	72
II.2.b. Etude de l'orientation de H ₂ O sur Ni (111)	75
II.2.c. Etude du site d'adsorption de H ₂ O sur Ni (111).....	76
III. Validation de la charge pour le système H₂O et Ni-H₂O.....	78
III.1. Méthodes de calcul de charge	78
III.1.a. Charge de Bader.....	78
III.1.b. Charge de REPEAT.....	79
III.2. Résultats obtenus sur H ₂ O.....	80
III.2.a. Charge de H ₂ O isolée.....	80
III.2.b. Charge de H ₂ O en volume	82
III.2. Résultats obtenus sur Ni-H ₂ O.....	84
IV. Quelques résultats sur NiO.....	85
Conclusion	88

CHAPITRE IV : Etude de l'interaction de l'eau sur des surfaces monocristallines de nickel.91

I. Etude de l'interaction Ni-H₂O.....	92
I.1. Description des systèmes étudiés	92
I.2. Distribution des molécules d'eau	95
I.3. Analyse de site d'adsorption.....	99
I.4. Caractérisation de la bicouche d'eau adsorbée	100
I.5. Analyse de la distribution des charges.....	101
II. Influence de la présence d'un champ électrique.....	105
II.1. Introduction du champ électrique dans le code Lammmps/ReaxFF	105
II.2. Validation de l'introduction du champ	107
II.3. Application du champ à l'interface Ni-H ₂ O	112
III. Oxydation du nickel monocristallin sous champ électrique.....	115
III.1. Oxydation de Ni (111).....	115

III.1.a. Analyse des processus d'oxydation	116
III.1.b. Etude de l'épaisseur du film passif	121
III.1.c. Caractérisation du film passif formé	123
III.1.d. Composition chimique	126
III.1.e. Analyse des charges.....	129
III.2. Influence de l'orientation cristallographique.....	134
Conclusion	138
CHAPITRE V : Etude de l'interaction de l'eau sur un Bicristal de nickel.....	139
I. Le joint de grains	140
I.1. Description géométrique du système.....	140
I.2. Calcul de l'énergie de joint de grains.....	142
II. Oxydation du bicristal de nickel sous champ électrique.....	144
II.1. Etude du bicristal à 300 K	144
II.2. Oxydation du bicristal.....	145
II.3. Analyse des étapes d'oxydation	146
III. Influence de la contrainte	151
Conclusion	154
Conclusion générale et perspectives	155
Bibliographie	159
ANNEXES.....	169
Publications et Communications	177

Introduction générale

Les alliages à base de nickel (alliages 600, 800 et 825 par exemple) sont parmi les matériaux les plus importants dans notre société industrialisée. L'alliage 600 est par exemple utilisé pour la fabrication des tubes de générateur de vapeur des réacteurs nucléaires à eau pressurisé. Ces alliages sont également utilisés pour des applications industrielles (aéronautique ou bâtiments) pour améliorer la résistance à la corrosion et du film passif.

Une meilleure compréhension des mécanismes de croissance des couches passives à la surface de ces alliages est nécessaire pour comprendre et prédire leur comportement dans des milieux corrosifs. De nombreuses études expérimentales sont actuellement développées dans ce domaine et nous pensons qu'une approche à un niveau atomique constitue un appui indispensable pour expliquer les mécanismes mis en jeu.

Durant de nombreuses années, les recherches dans le domaine de la corrosion se sont appuyées sur des modèles mésoscopiques basés sur la cinétique hétérogène, la diffusion, la thermodynamique ou l'électrochimie. Ces modèles sont le plus souvent résolus par éléments-finis et permettent de simuler par exemple des cinétiques d'oxydation [Moulin 1980, Favergeon 2002] ou des courbes de polarisation [Vignal 2008, Krawiec 2008, Thébault 2008]. Toutefois, de part leur échelle intrinsèque, ils donnent une vision d'ensemble des processus et ne permettent pas de tenir compte les phénomènes atomiques (ionisation des espèces, mécanismes de diffusion, création de défauts, etc.) se produisant au cours de la corrosion. La simulation par dynamique moléculaire peut donc apporter une vision complémentaire aux modélisations mésoscopiques en support aux observations expérimentales.

Depuis une dizaine d'années, l'augmentation rapide de la puissance de calcul a permis l'émergence de la dynamique moléculaire pour simuler les matériaux à une échelle atomique. La dynamique moléculaire s'appuie sur des potentiels interatomiques qui doivent rendre compte des propriétés du système. On peut en distinguer plusieurs sortes :

- Pour les métaux, les potentiels sont développés à partir de formalismes issus de la mécanique quantique. Leur succès repose sur leur capacité à intégrer des informations pertinentes provenant de calcul *ab-initio* ou de données expérimentales à travers une fonctionnelle qui dépend d'un nombre restreint de paramètres [Daw 1984, Johnson 1989, Finnis 2003].

- Pour les composés ou les systèmes réactifs, la situation devient plus complexe dès lors que la cohésion du système est due à des interactions de natures très diverses (i.e. métallique, covalente, ionique,...) ou dès lors que la nature de la liaison change (par exemple lors d'une oxydation). Ainsi de nouveaux potentiels dits « réactifs » ont été développés pour la simulation de systèmes pour lesquels on observe la formation/destruction de liaisons chimiques, s'accompagnant d'un important transfert de charges entre atomes.

L'étude de l'oxydation d'un métal relève du second cas et le potentiel le plus utilisé repose sur une adaptation du potentiel de Streit et Mintmire (ES+). Celui-ci incorpore un potentiel semi-empirique à plusieurs corps (EAM embedded atom method) et un potentiel électrostatique [Streitz 1994, Zhou 2004]. Il permet de calculer la charge des espèces en fonction de leur environnement via une procédure d'égalisation du potentiel chimique du système. Il a été très largement employé à l'ICB pour étudier la corrosion sèche de divers métaux [Hasnaoui 2005, Hasnaoui 2006, Garruchet 2010, Perron 2010]. Toutefois, cette méthode ne peut pas être utilisée pour étudier des phénomènes observés lors de la corrosion aqueuse car elle ne permet pas de simuler la dissociation des molécules d'eau. Elle est uniquement valable pour les interactions oxygène-métal.

Récemment, Van Duin *et al.* ont élaboré la méthode reaxFF (reactive Force Field) qui combine des termes à plusieurs corps avec des termes de van der Waals et coulombien [VanDuin 2001]. Il intègre des paramètres tenant compte de la rupture et de la formation des liaisons chimiques. Dans cette méthode, la charge des atomes est également déterminée par une procédure d'égalisation globale. Les premières applications ont porté sur une grande variété de matériaux incluant les hydrocarbures [vanDuin 2001], les nitramines [Strachan 2005], les céramiques (systèmes Si/SiO₂ en phase condensée) [vanDuin 2003], les métaux et les interfaces metal-oxyde (l'interface Al/ α -Al₂O₃) [Zhang 2004], les interactions métal-hydrocarbures (Ni-CH₃ et Ni-CH₄) [Goddard 2010], les réactions à la surface de catalyseurs [Buehler 2006] ou des surfaces d'oxyde [Raymand 2008]. ReaxFF a également été utilisé pour simuler les processus chimiques dans de nombreux systèmes comme la déformation de nanotubes de carbone [Chen 2005], la décomposition thermique des polymères [Chenoweth 2005], la propagation de fissures dans le silicium [vanDuin 2006] et la migration réactive de l'oxygène et de l'hydrogène dans les piles à combustible [Goddard 2006]. La rapidité des potentiels de type ReaxFF par rapport aux approches *ab-initio* permet de calculer le grand nombre de trajectoires nécessaires à la

description des systèmes de grande dimension (par exemple l'oxydation de métaux ou d'alliages polycristallins).

Ces nouvelles méthodes permettent donc de mener des approches qui étaient inenvisageables par le passé pour la compréhension des phénomènes se produisant en corrosion sèche et en corrosion aqueuse.

L'objectif de cette thèse est de valider la méthode ReaxFF pour la corrosion des métaux et de voir si elle pourrait permettre de proposer des voies mécanistiques qui pourront être par la suite étudiées expérimentalement. Pour cela, nous étudierons les phénomènes se produisant à l'interface entre une phase aqueuse et une surface métallique. Les mécanismes intervenant à l'interface métal/solution et oxyde/solution lors de la croissance de l'oxyde seront analysés avec un système de Ni pur qui constitue un bon modèle de passivation.

Ce travail de thèse est structuré en cinq chapitres. Le premier est consacré à une synthèse bibliographique sur la corrosion aqueuse. Un état de l'art est établi sur l'interface métal/solution. Les mécanismes de formation et de croissance du film passif sur la surface y sont décrits.

Une présentation de la méthodologie utilisée dans ce travail telle que les principes de la dynamique moléculaire et de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) sont détaillés dans le deuxième chapitre. Les concepts des potentiels à plusieurs corps et du champ de force réactif « ReaxFF » sont également présentés.

Le potentiel ReaxFF n'ayant jamais été utilisé pour simuler des systèmes tels que Ni, H₂O et Ni-H₂O, une étude systématique des différentes propriétés physiques, chimiques et mécaniques de ces systèmes a été menée pour valider ce potentiel. Nous présentons dans le troisième chapitre les résultats de ces calculs pour valider la méthode ReaxFF. Ces travaux ont permis de reproduire les propriétés du nickel en volume et en surface. L'adsorption de molécules d'eau sur des surfaces de nickel a également été caractérisée. Par ailleurs, des systèmes identiques ont été considérés à la fois avec ReaxFF et par mécanique quantique avec le code VASP (*Vienna Ab-initio Simulation Package*). La comparaison des deux approches nous a permis de valider l'approche ReaxFF.

Le quatrième chapitre regroupe les calculs menés à 300 K sur l'oxydation du nickel dans un milieu contenant de l'eau pure. Ces travaux ont été réalisés par dynamique moléculaire avec le champ de force ReaxFF. L'influence de l'application d'un champ électrique extérieur à l'interface Ni-H₂O sera présentée. Les différentes étapes de l'oxydation du nickel seront décrites et comparées aux résultats expérimentaux. L'influence de l'orientation cristallographique du nickel sur les mécanismes de formation et de croissance des couches d'oxyde sera également discutée.

Nous examinerons, dans le dernier chapitre, les caractéristiques des films d'oxydes formés à la surface d'un échantillon polycristallin du nickel en fonction du champ électrique. De plus l'influence d'une déformation du substrat avant l'oxydation sera analysée.

Cette thèse a été financée par le conseil général de Bourgogne et le CEA de Saclay (laboratoire d'étude de la corrosion aqueuse).

CHAPITRE I : Bibliographie sur la corrosion aqueuse.

D'une manière générale, la corrosion est considérée comme une réaction physico-chimique entre un métal et son environnement (aqueux ou gazeux). Cette dernière entraîne des modifications dans les propriétés du métal et notamment une dégradation significative de sa fonction. Nous exposons dans ce chapitre une présentation brève et générale de la corrosion aqueuse des matériaux.

I. Généralité sur la corrosion aqueuse

I.1. Aspects électrochimiques de la corrosion

La corrosion aqueuse est de nature électrochimique. Elle a lieu entre un métal et une solution aqueuse. Elle est caractérisée par l'apparition d'un courant électrique, c'est à dire un mouvement d'électrons au sein du métal (figure I-1).

La phase métallique est constituée :

- Des atomes métalliques M disposés suivant un empilement compact rigide : c'est le réseau cristallin.
- Des électrons de conduction e^- , qui se déplacent librement dans le solide. Ces électrons confèrent à la phase métallique les propriétés comme la conductivité électrique.

La phase aqueuse est un liquide, c'est-à-dire réseau fluide qui comprend :

- Des molécules neutres, H_2O et composés divers non dissociés.
- Des ions positifs (cations) ou négatifs (anions) ; c'est la mobilité de ces ions qui confère à l'eau sa conductibilité électrique.

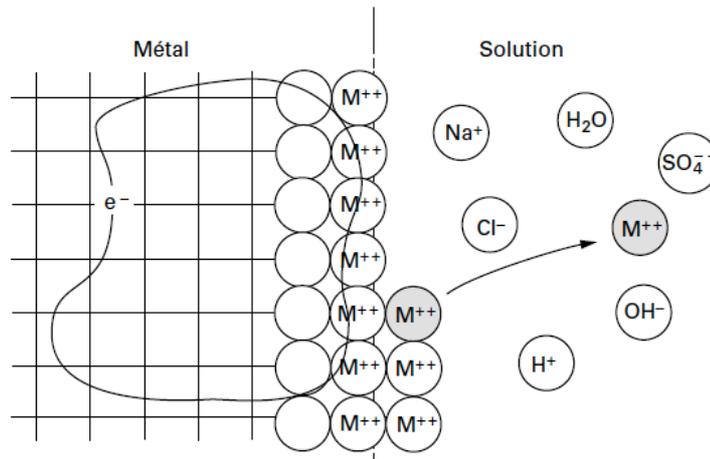


Figure I-1 : Structure de l'interface métal-solution [Crolet 1994].

Pour que la corrosion aqueuse se produise, deux réactions chimiques simultanées doivent avoir lieu :

- Une réaction de dissolution du métal dans l'eau (réaction anodique). Ceci signifie que les atomes métalliques s'ionisent pour devenir des ions Me^{n+} , et passent dans la solution en laissant des électrons dans le métal.
- Une réaction de réduction dans laquelle les électrons provenant de l'ionisation des atomes du métal sont neutralisés. Une telle réaction est par exemple la formation d'ion hydroxyde OH^- par réduction de l'oxygène dissous dans l'eau.

En termes électrochimiques, il s'agit d'une réaction anodique et d'une réaction cathodique, respectivement. La somme des deux demi-réactions électrochimiques donne la réaction de corrosion ;



I.2. Les différentes formes de corrosion

La corrosion des matériaux métalliques en milieu aqueux peut prendre diverses formes.

I.2.a. La corrosion généralisée

La corrosion est dite généralisée lorsqu'elle progresse à une vitesse quasi-identique sur l'ensemble de la surface du métal exposé au milieu agressif. La perte de matière est à peu près uniformément répartie ; toute la surface du métal est alors active pour la dissolution. Elle peut se produire sur des surfaces « nues » ou sur des surfaces protégées par une couche superficielle d'oxydes ou d'oxyhydroxydes, formées par oxydation du métal.

I.2.b. La corrosion localisée

On regroupe sous ce terme des formes de corrosion dans lesquelles les pertes de matières n'affectent que certaines zones spécifiques du matériau. Le reste de la surface est protégée par un film passif. La figure I.2 présente les principales formes de corrosion par piqûres répertoriées dans la littérature :

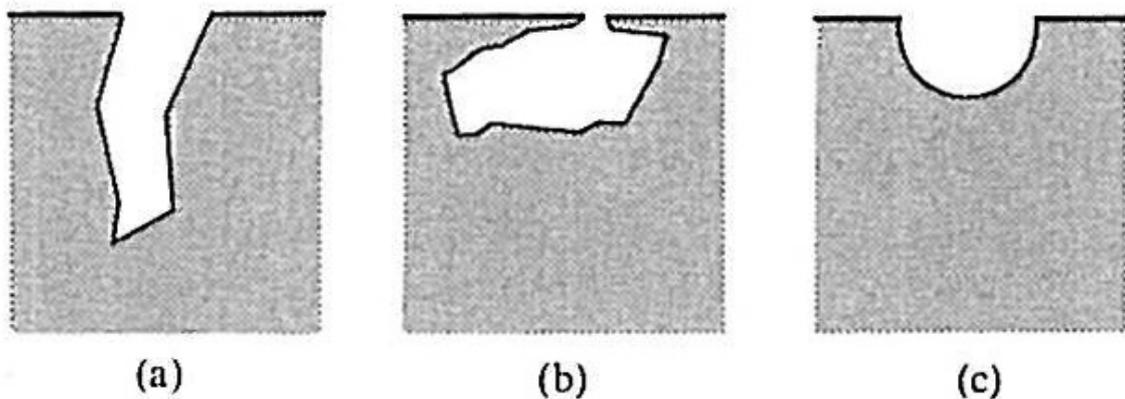


Figure I-2 : Principale forme de corrosion par piqûres : piqûre profonde (a), piqûre occluse (b), piqûre hémisphérique (c) (d'après [Landolt 1993]).

La corrosion aqueuse, qu'elle soit généralisée ou localisée, intervient à l'interface entre une solution et une surface métallique. Au niveau de cette interface, se produisent des échanges de matière et d'énergie conduisant à un enrichissement de la phase liquide au détriment de la phase solide. Interviennent également des modifications morphologiques de l'interface à l'échelle microscopique et macroscopique.

I.3. Structure de l'interface métal-solution

La corrosion des matériaux métalliques en milieu aqueux implique des réactions entre le métal (l'électrode) et la solution (l'électrolyte), qui se produisent à l'interface séparant les deux milieux. Ceci induit aux environs de l'interface métal/solution une rupture de symétrie dans le liquide où la neutralité électrique ne peut plus être respectée¹. En conséquence, l'interface doit être chargée du côté de l'électrolyte, ce qui impose l'apparition dans le métal de charges électriques superficielles, égales et opposées à celle de l'électrolyte. Cette zone de séparation des charges constitue la **double couche électrique** [Philibert 1998].

Plusieurs modèles théoriques ont été développés pour rendre compte des propriétés électriques de la double couche électrique. Parmi ceux-ci, on trouve dans la littérature les modèles de Helmholtz [Helmholtz 1879], de Gouy-Chapman [Gouy 1910, Chapman 1913], et de Stern [Stern 1924].

I.3.a. Modèle de Helmholtz

Le concept de la double couche a d'abord été introduit par Helmholtz en 1879 [Helmholtz 1879], qui envisageait un arrangement des charges en deux plans parallèles de charges opposés, formant ainsi un « condensateur électrique ». Ce modèle considère que le potentiel est constant dans le métal et dans la solution (V_m et V_s) et que la différence de potentiel ΔV existe au niveau de l'interface pour une distance L_H (figure I-3).

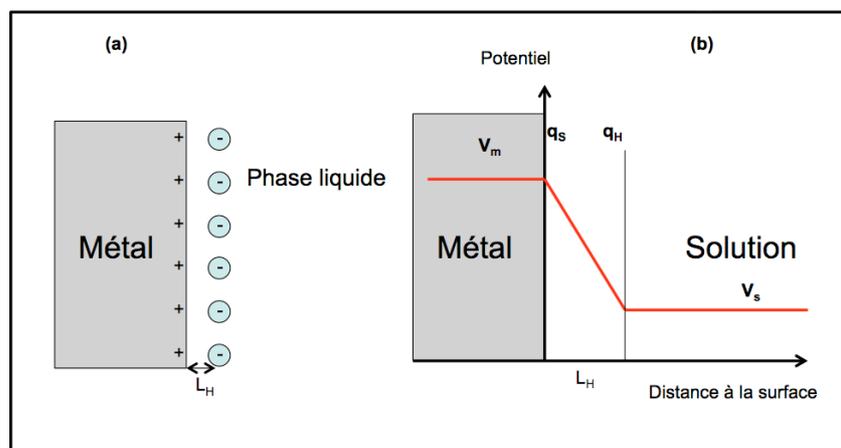


Figure I-3 : Modèle de Helmholtz de la double couche. En (a) est présentée la distribution des ions et en (b) est présentée la variation du potentiel en fonction de la distance à la surface.

¹ L'électro-neutralité globale du système est respectée.

La charge et le potentiel de surface sont reliés par l'équation :

$$q_s = C * \Phi_m \quad (\text{Eq I.2})$$

où C est la capacitance de la couche électrique et est indépendante du pH. D'après ce modèle, les contre-ions sont localisés sur le plan situé à une distance L_H de la surface. La variation du potentiel est linéaire entre ces deux plans. La charge au plan L_H est notée q_H . L'électro-neutralité de l'interface devant être respectée, la relation $q_s + q_H = 0$ doit être vérifiée.

La capacitance C de l'interface est fonction de la distance L_H entre les ions et la surface. Elle est obtenue par :

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{L_H} \quad (\text{Eq I.3})$$

où ϵ_0 et ϵ_r sont respectivement la permittivité du vide et la permittivité relative du milieu. Il faut noter que ϵ_r est constant dans l'espace considéré.

I.3.b. Modèle de Gouy-Chapman

La théorie a ensuite été développée par Gouy [Gouy 1910] et, indépendamment, par Chapman [Chapman 1913]. Le modèle de Gouy-Chapman repose sur l'existence, à proximité d'une surface chargée de potentiel V_m , d'une couche dite diffuse dans laquelle la distribution des contre-ions et des co-ions, soumis à l'agitation thermique, est régie par les interactions électrostatiques (attractives/répulsives) avec la surface et les mécanismes de diffusion liés aux gradients de concentration qui tendent à rétablir l'équilibre avec le cœur de la solution électrolytique. Contrairement à Helmholtz, ce modèle considère que les ions en solution n'occupent pas une position fixe dans un plan. Ils sont en réalité répartis selon une distribution statistique de Boltzmann dans une zone située à proximité de la surface du métal appelée « double couche diffuse » ou couche de Gouy-Chapman. La largeur de cette zone L_{GC} peut être de l'ordre de 30 nm, dépassant donc largement la double couche de Helmholtz (figure I-4). Le défaut majeur de ce modèle est de considérer les ions comme des charges ponctuelles et le

solvant comme un continuum diélectrique, hypothèses non satisfaisantes surtout lorsqu'on se trouve à proximité de la surface chargée.

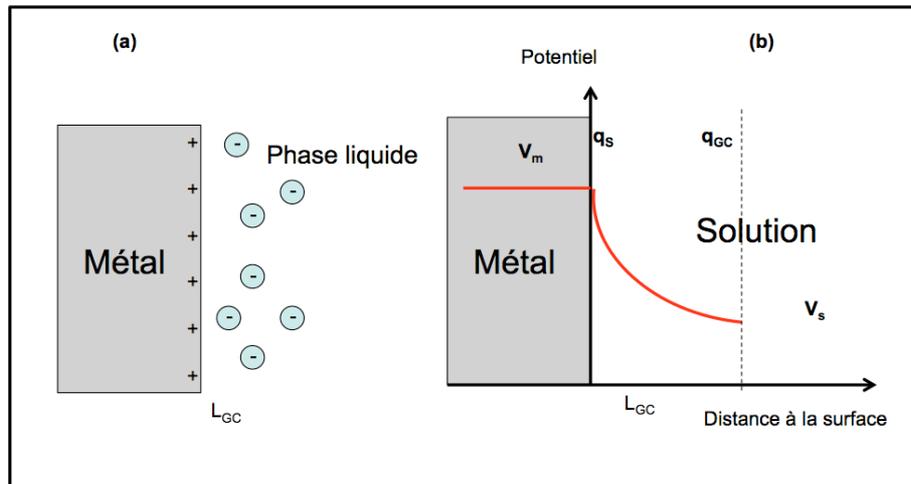


Figure I-4 : Modèle de Gouy-Chapman de la double couche électrique. En (a) est présentée la distribution des ions et en (b) est présentée la variation du potentiel en fonction de la distance à la surface.

Dans ce modèle, tout comme dans le précédent l'électro-neutralité de l'interface doit être respectée, d'où la relation $q_s + q_{GC} = 0$ où q_{GC} est la charge de la couche diffuse.

I.3.c. Modèle de Stern

Un nouveau modèle est introduit par Stern en 1924 [Stern 1924], l'interface solide-solution se décompose alors en deux parties. La première est une couche dite compacte (Couche de Stern), d'épaisseur L_H , qui contient les ions présentant une interaction forte avec la surface et qui matérialise leur distance minimum d'approche. La deuxième partie de l'interface est constituée par la couche diffuse, dont les caractéristiques sont les mêmes que dans le modèle précédent. Le plan séparant la couche compacte de la couche diffuse est noté plan de Stern (figure I-5). C'est une combinaison des modèles de Helmholtz et de Gouy-Chapman. La différence de potentiel ΔV entre le métal et la solution comprend donc deux termes, l'un, ΔV_H , dû à une couche compacte de type Helmholtz, et l'autre, ΔV_{GC} , rendant compte d'une couche diffuse de type Gouy-Chapman :

$$\Delta V = \Delta V_H + \Delta V_{GC}.$$

La relation imposant l'électro-neutralité de l'interface est donc la suivante $q_s + q_H + q_{GC} = 0$.

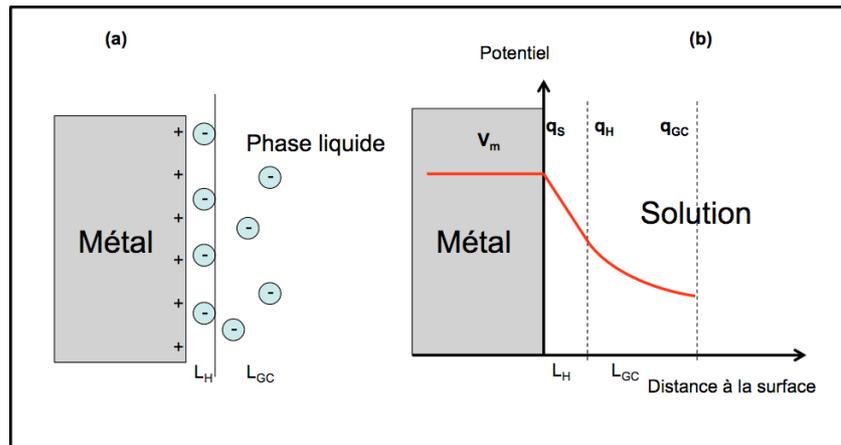


Figure I-5 : Modèle de Stern de la double couche. En (a) est présenté la distribution des ions et en (b) est présenté la variation du potentiel en fonction de la distance à la surface.

Quelque soit le modèle utilisé, la nature de cette interface, conditionnée par les phénomènes d'adsorption, et le phénomène de corrosion par lui-même, va donc jouer un rôle important dans l'évolution du système métal-solution.

II. Mécanismes de formation et de croissance de film passif

A l'heure actuelle, aucun des modèles proposés pour décrire les mécanismes de formation et de croissance des films passifs ne prend en compte de manière entièrement satisfaisante l'ensemble des processus. La chimie complexe qui se développe aux interfaces de ces films d'épaisseur nanométrique reste en effet encore peu accessible par les méthodes analytiques. Nous allons présenter les modèles et les mécanismes de formation des films passifs à la surface des métaux qui existent dans la littérature.

II.1. Formation du film passif

La formation du film passif à la surface de la plupart des métaux immergés dans une solution aqueuse résulte de l'oxydation d'un métal M vers sa forme oxydée M^{n+} où n est la valence de l'ion le plus stable dans les conditions considérées. Les espèces formées durant l'oxydation forment un film suffisamment compact, adhérent et organisé pour que les vitesses de dissolution anodique du métal soient considérablement ralenties. On appelle ce phénomène « la passivité ». La passivité peut avoir lieu lors d'une transition active/passive par voie naturelle sans influence d'un potentiel externe ou par voie artificielle avec un potentiel anodique imposé [Perez 2004].

De nombreux théories ont été élaborées au cours des dernières décennies afin d'expliquer la formation des films passifs. Les principaux mécanismes de formation ont été proposés par Okamoto et par Sato [Okamoto 1973, Sato 1989]. Selon Okamoto, le film se développe à partir d'une couche hydratée (molécules d'eau adsorbées). Les cations du matériau issus de sa dissolution s'insèrent dans ce film alors que dans le même temps, l'eau adsorbée se déprotonise afin de conserver la neutralité électrique du film passif. C'est après ces déprotonations successives, selon les réactions $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}^- + \text{H}^+$ et $\text{OH}^- \rightarrow \text{H}^+ + \text{O}^{2-}$ que le film atteint sa composition finale. Le film évolue d'une structure « d'eau liée » vers une structure d'hydroxyde puis d'oxyde.

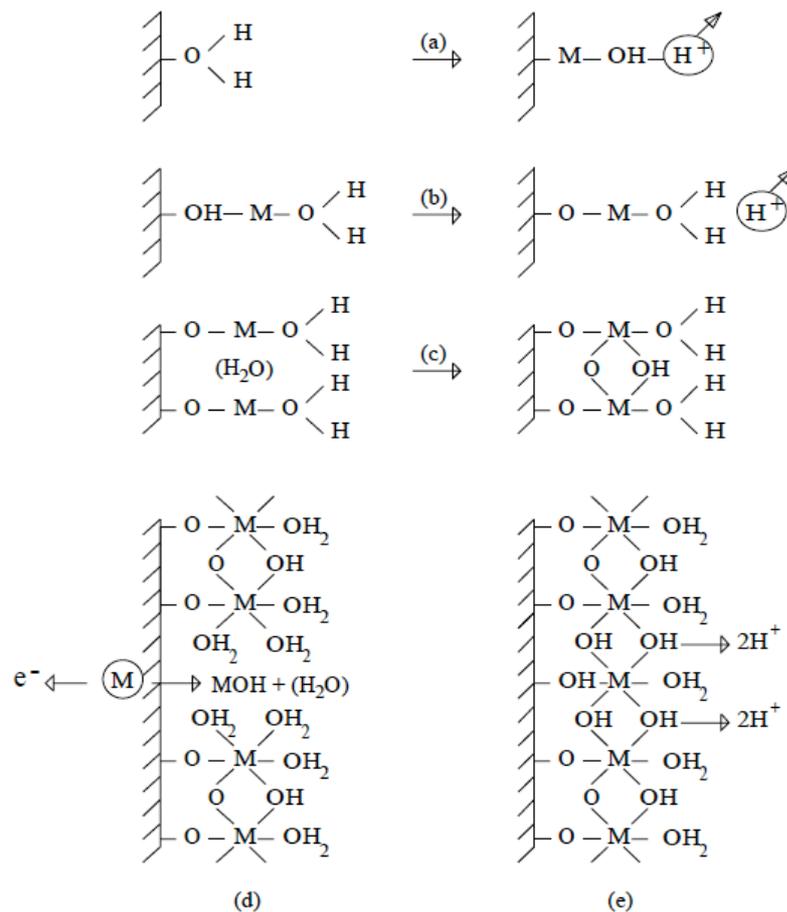


Figure I-6 : Représentation de la formation du film passif selon Okamoto. (a) dissolution d'un cation et déprotonation, (b) répétition du processus, (c) 'pontage' entre site voisine, (d) film partiellement formé, (e) film consolidé par déprotonation et formation d'un « pont » au point de dissolution facile ; le résultat est un film moins hydraté (d'après Okamoto [Okamoto 1973]).

Plus tard, Sato a expliqué la formation des films passifs à l'aide d'un mécanisme bipolaire. Le film est bipolarisé par l'excès d'ions métalliques ou de lacunes d'oxygène dans la partie interne du film ce qui induit une charge positive et l'excès d'ions oxygène ou lacune métallique dans la partie externe ce qui induit une charge négative fixe. La partie interne du film ralentit alors le transport des cations métalliques et la partie externe favorise la déprotonation et limite la migration des anions. La décomposition de l'eau liée et le transfert de cations conduisent à la croissance du film passif.

II.2. Croissance du film passif

Les premiers modèles de croissance de films passifs ont été proposés par Cabrera-Mott et par Vetter [Cabrera 1949, Vetter 1954] Ces modèles supposent que la croissance des films passifs est due au transport d'ions sous l'influence d'un champ électrique intense (quelque MV/cm). A partir de ce modèle, Kirchheim [Kirchheim 1987] a développé une théorie de la croissance des films passifs plus élaborée, qui couple les densités de courant à travers le film passif avec les densités de courant dues aux échanges interfaciaux. McDonald *et al* [Chao 1981] ont développé un modèle en s'inspirant de la théorie de Wagner [Wagner 1952] qui explique les mécanismes d'oxydation sèche (figure I-7). Le modèle est basé sur la diffusion des lacunes anodiques et cathodiques, le « point defect model » (PDM). Il suppose que le film passif possède un nombre important de défauts ponctuels [Macdonald 1998]. Durant la croissance du film passif, des lacunes cathodiques formées à l'interface film/solution sont consommées à l'interface métal/film (flux de V_M^{\times}). De la même façon, des lacunes anodiques sont créées à l'interface métal/film et consommées à l'interface film/solution (flux de V_o). La croissance du film passif est par conséquent associée au mouvement des lacunes. Les réactions aux interfaces sont suffisamment rapides pour que le film passif soit alors considéré comme dans un état stationnaire (équilibre formation/dissolution).

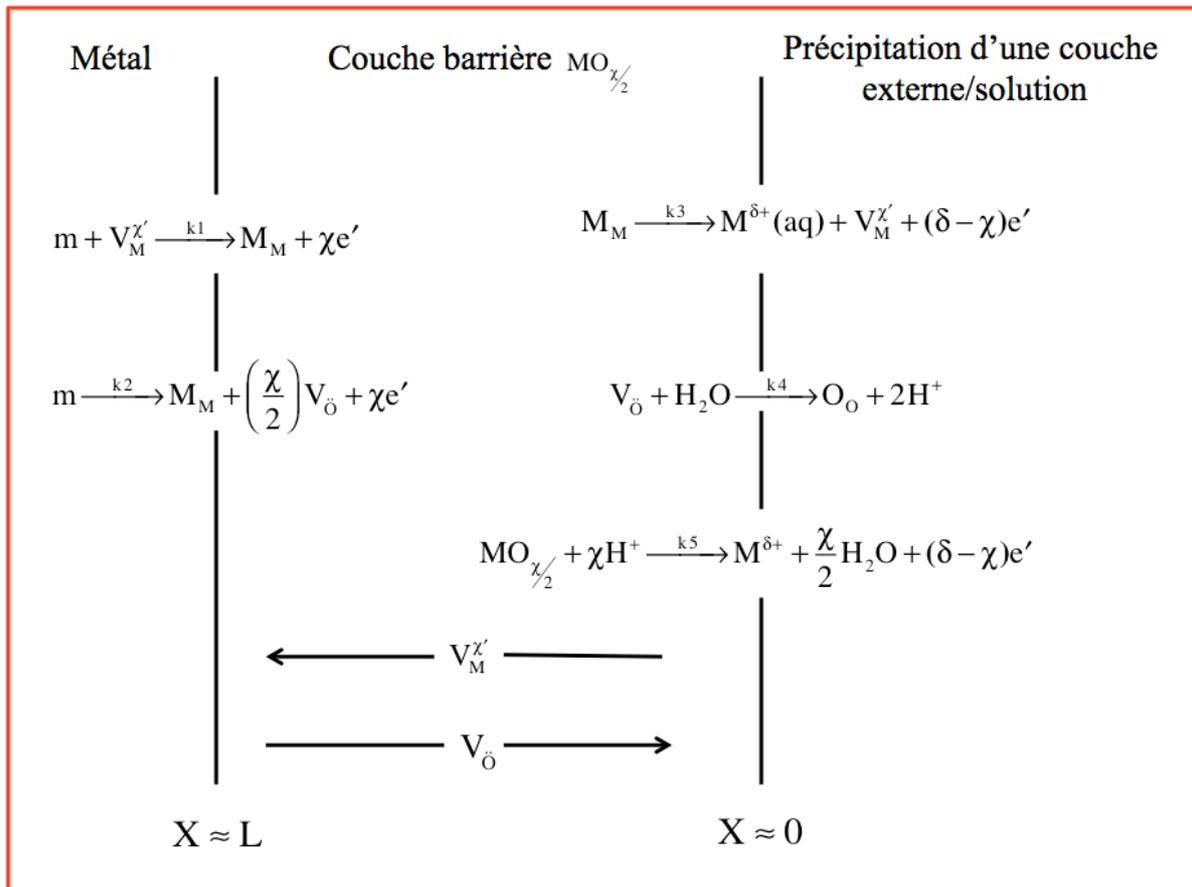


Figure I-7 : Représentation des processus intervenant au cours de la croissance du film selon le mécanisme « PDM » (m = atome métallique, M_M = cation métallique en site cationique, O_O = ion oxygène en site anionique, $V_M^{\chi'}$ = lacune cationique, $V_{\ddot{O}}$ = lacune anionique) (d'après [Macdonald 1992]).

II.3. Stabilité du film passif

La passivation peut être considérée comme un phénomène chimiquement stable dans un milieu aqueux [Baroux 1990]. Cependant, le système thermodynamique métal/film passif/solution est très éloigné d'un état d'équilibre. La croissance et la dissolution du film passif implique l'existence d'un courant ionique dans le film passif et d'un transfert d'ions aux interfaces métal/film et film/électrolyte. L'intensité des réactions dépend à la fois de la différence de potentiel entre le métal et la solution, mais aussi du pH de la solution. D'un point de vue thermodynamique, dans des conditions de potentiel et de pH données, l'état stable des oxydes/hydroxydes formés sur les métaux et sur certains alliages binaires peut être prévu par les diagrammes potentiel/pH de Pourbaix [Pourbaix 1974]. Ceci n'est pas possible dans le cas des alliages industriels ayant une composition chimique complexe. Par ailleurs, la présence de certaines espèces, tels que les chlorures, peut éventuellement modifier les domaines de stabilité.

Par ailleurs, les diagrammes de Pourbaix ne permettent pas de tenir compte des aspects cinétiques dans les processus de corrosion. Ces aspects ont été discutés par MacDonald dans la référence [Macdonald 2011].

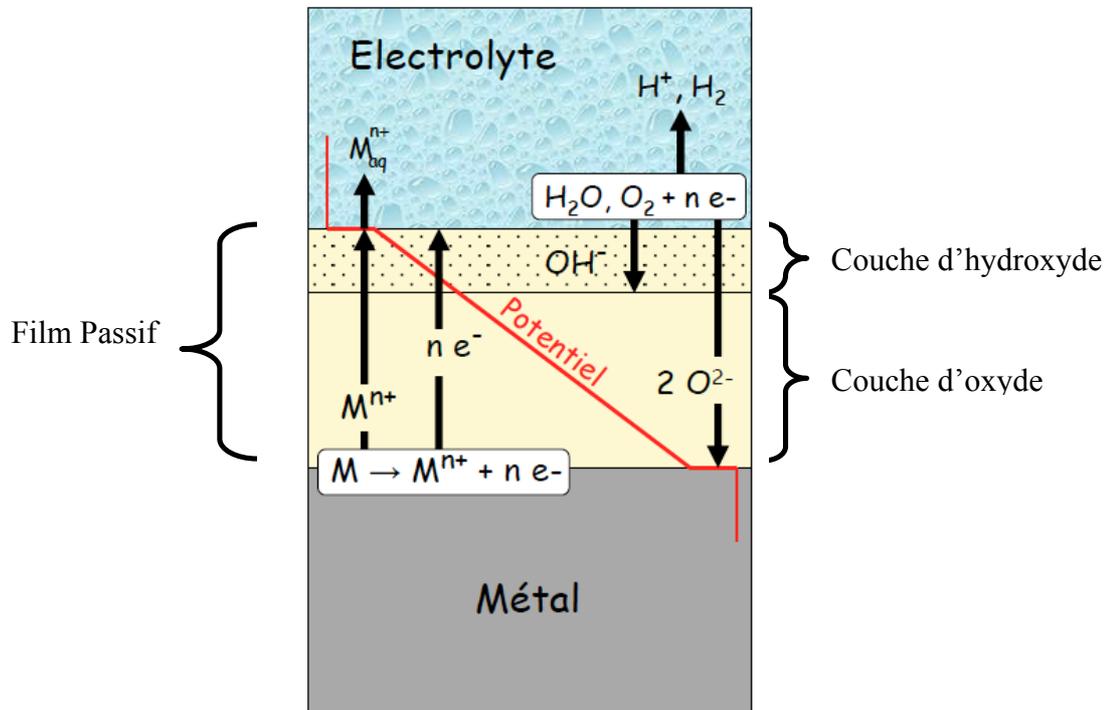


Figure I-8: Schématisation de flux de matière (électron, ions) et réactions électrochimiques participant au processus de croissance de film passif formé sur métal placé en solution aqueuse à température ambiante (d'après [Landolt 1993]).

III. Simulations numériques de l'oxydation

Quelques travaux ont été consacrés à la corrosion « sèche » du nickel. Plus particulièrement à l'étude des mécanismes et des cinétiques de croissance de couches d'oxyde. Dans [Garruchet 2010] les premiers stades de l'oxydation de surface de nickel monocristallin sont décrits. Ces résultats ont permis de mettre en évidence trois étapes caractéristiques de l'oxydation du Ni : (i) adsorption/chimisorption de l'oxygène, (ii) germination et (iii) croissance de la couche d'oxyde. Le principal résultat de ce travail est la formation d'un îlot d'oxyde à la surface de nickel (figure I-9).

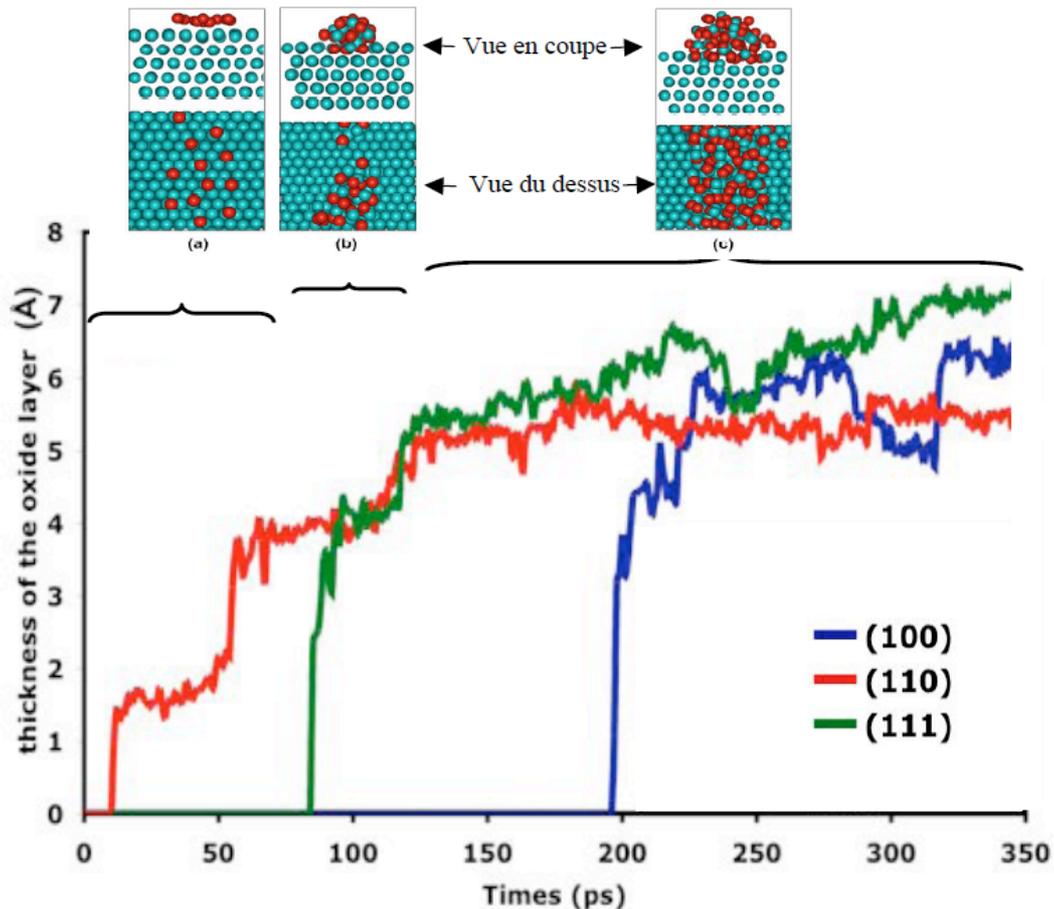


Figure I-9 : Evolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde formé sur les surfaces (100), (110) et (111) de nickel à 300 K. Les images (a), (b) et (c) présentent une vue du dessus et en coupe de l'échantillon (111) aux trois stades de l'oxydation : (a) dissociation/chimisorption de l'oxygène, (b) nucléation des îlots d'oxyde et (c) croissance latérale de l'îlot (d'après [Garruchet 2010]).

Des travaux similaires ont été réalisés par Ramanathan *et al* pour étudier la structure et la morphologie des couches d'oxydes formées à la surface de nickel par le biais d'un champ électrique extérieur [Ramanathan 2010]. Ils ont observé que l'application d'un champ électrique entraîne une augmentation de la mobilité des anions sur la surface et conduit à la formation d'une couche d'oxyde plus homogène et compacte (figure I-10). Les couches d'oxydes obtenues dans ces travaux sont globalement amorphes.

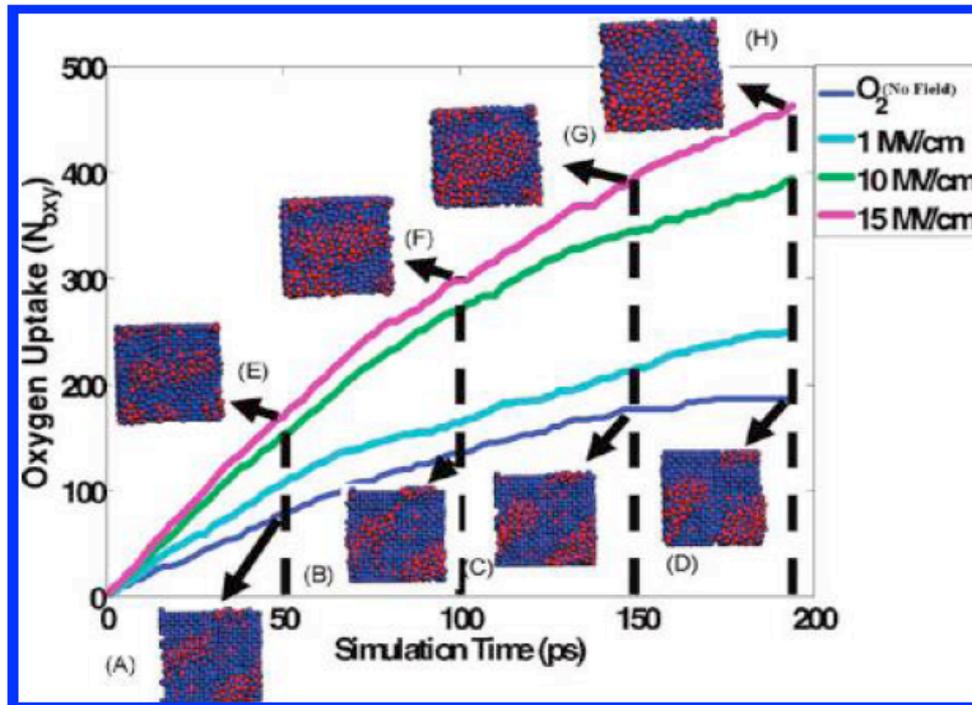


Figure I-10 : Nombre d'atomes d'oxygène consommés en fonction du temps pour l'oxydation d'une surface (100) de Ni en présence de différents champs électriques. Les images A-D et E-H montrent respectivement l'évolution de la surface lors de l'oxydation en l'absence ou avec la présence d'un champ de 15 MV/cm (d'après [Ramanathan 2010]).

Concernant l'interaction du nickel avec un milieu aqueux, très peu d'études numériques existent dans la littérature. La majorité de ces travaux s'intéressent uniquement au phénomène de physisorption des molécules d'eau en surface [Levesque 2008, Michaelides 2003, Ranea 2004]. Depuis peu, des méthodes comme la méthode de la double-référence ont permis d'étudier théoriquement l'interaction d'un système électrode/électrolyte via la création de deux potentiels de référence, l'un par rapport au vide, l'autre par rapport à un point du milieu aqueux. Cette méthode permet d'introduire un potentiel électrochimique pour améliorer la réactivité des interfaces. Dans cette méthode, développée par Filhol et Neurock [Filhol 2006], les variations de potentiels sont obtenues en enlevant ou en ajoutant au métal une certaine quantité d'électrons.

Cette technique a été appliquée aux calculs de potentiels pour l'activation de l'eau sur une surface de palladium orientée (110) [Filhol 2006] et à la simulation de la déshydrogénation électrochimique du méthanol sur une électrode de platine orientée (110) et immergée [Cao 2005]. Elle a aussi été appliquée à un diagramme de phase des espèces adsorbées (H_2O , OH^- , O^{2-} et H^+) sur Ni (111) et sur Cu (111) [Kelly 2006, Taylor 2006].

Des études très récentes ont été menées sur la réactivité des métaux en milieux aqueux par une approche de dynamique moléculaire utilisant le potentiel ReaxFF comme par exemple l'étude de la corrosion du fer dans un milieu contenant de l'eau pure [Pan 2011]. Ces résultats ont permis de caractériser les différentes étapes d'oxydation du fer en milieu aqueux (hydratation de la surface, déprotonation, dissolution et croissance d'oxydes-hydroxydes). Ils ont identifiés la formation d'une structure d'oxyde en « triplex » très stable et contenant plusieurs phases d'oxyde de fer (figure I-11). Ces résultats ont été comparés à des mesures de diffraction des rayons X.

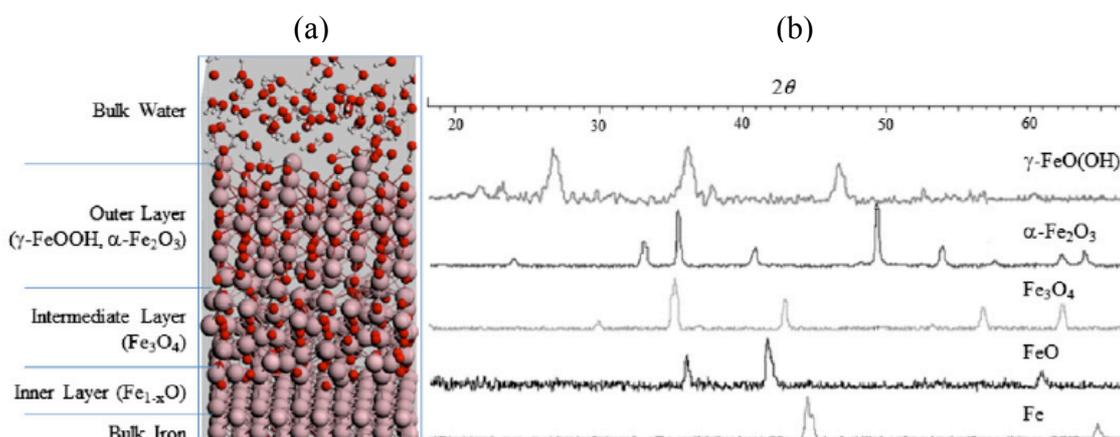


Figure I-11 Comparaison des résultats obtenus avec la simulation (ReaxFF) et avec l'expérience. En (a), résultat obtenu après 750 ns de simulation et en (b) par DRX (d'après [Pan 2011]).

Avec le même potentiel ReaxFF, il a été étudié l'oxydation du cuivre dans un milieu contenant des ions chlorures [Byoungseon 2011]. En l'absence des ions chlorures, ce travail a montré une adsorption des molécules d'eau à la surface. Aucune réaction chimique entre le métal et la solution n'a été détectée. La présence du chlore a permis de mettre en évidence la dissolution du cuivre et de la pénétration des ions chlorures dans le film d'oxyde (figure I-12). Lorsque la concentration en chlorure est faible, une dissociation des molécules d'eau et une interaction de OH^- ou de O^- avec les ions Cu^+ de la surface a été observée. Ce dernier montre une passivation

de la surface du cuivre. Ce comportement de passivation à faible concentration en chlore a également été observé par Newman *et. al* [Newman 1994]. La présence du chlore accélère les processus de dissolution du cuivre et augmente la piquûre à la surface.

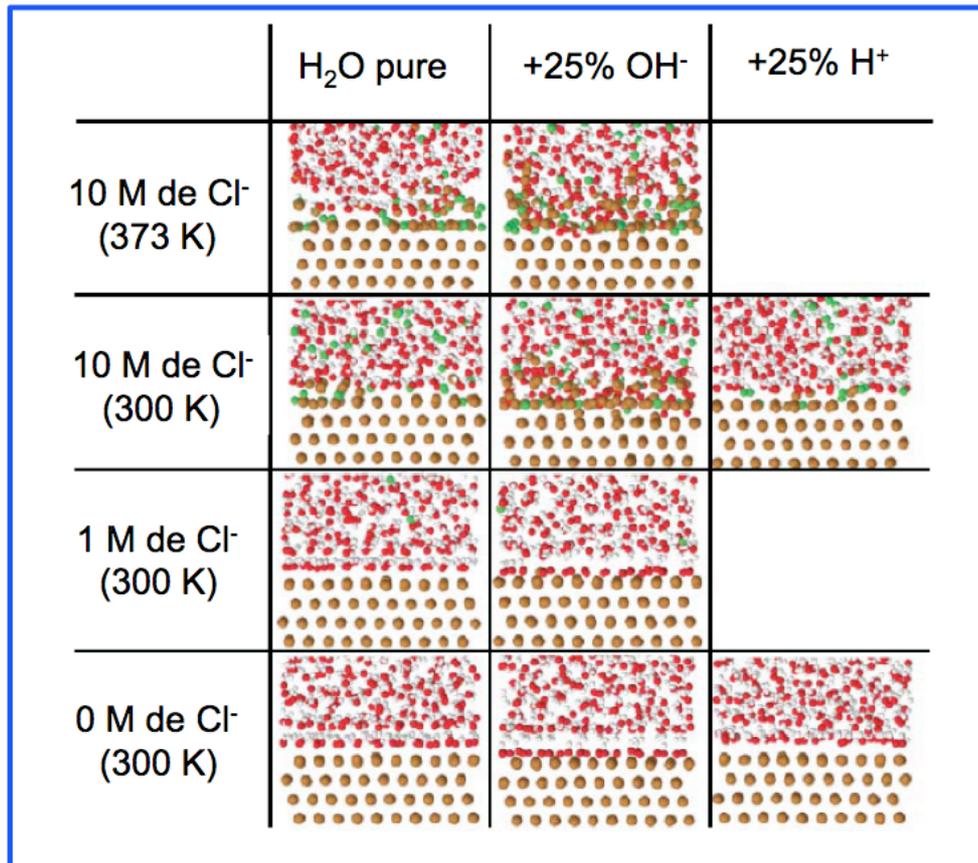


Figure I-12 : Représentation de l'interface entre le substrat de cuivre et la solution aqueuse après 500 ps de simulation pour les différentes conditions d'oxydation. La sphère rouge représente l'oxygène, en blanc l'hydrogène, en vert le chlore et en marron le cuivre (D'après [Byoungseon 2011]).

Ce dernier travail constitue l'une des premières études réalisées sur les phénomènes de la corrosion aqueuse des matériaux en utilisant le potentiel ReaxFF. Il a été montré l'influence des ions chlorures sur le processus d'oxydation et notamment sa pénétration dans le métal. Ce travail très récent a permis de mettre en évidence le phénomène de la corrosion par piquures tout en étant en bon accord avec l'expérience, ce qui était inenvisageable dans le passé. Avec le développement du potentiel ReaxFF, nous pensons que la simulation est non seulement utile à l'expérience en reproduisant les résultats mais également en observant à une échelle atomique des mécanismes difficilement accessibles à l'expérience.

Conclusion

La corrosion aqueuse a fait l'objet de nombreux travaux expérimentaux car elle correspond à des enjeux économiques et scientifiques très importants. La plupart des études expérimentales sont généralement axées sur les mécanismes de formation et de croissance du film passif à l'interface métal/solution. Toutefois il est très difficile d'accéder aux premiers stades de l'oxydation du métal, car ces derniers sont quasi-instantanés. La simulation par dynamique moléculaire avec les potentiels réactifs semble très prometteuse pour étudier les mécanismes à l'échelle atomique.

CHAPITRE II : Dynamique moléculaire et approche *ab-initio*.

Les méthodes numériques représentent un outil incontournable dans le domaine de la recherche aussi bien fondamentale qu'appliquée. Elles aident à l'interprétation des données expérimentales et permettent d'accéder aux phénomènes difficilement observables expérimentalement. L'amélioration constante de l'outil informatique, notamment par le développement des techniques de parallélisation, a fortement contribué à la mise en place de techniques de calcul de plus en plus performantes.

Nous proposons dans ce deuxième chapitre de présenter la méthodologie employée dans ce travail. Le principe de la dynamique moléculaire et le champ de force réactif (ReaxFF) utilisé dans ce travail seront développés. Le code VASP (Vienna *Ab Initio* Simulation Package), qui nous a servis de valider le potentiel ReaxFF, sera également présenté.

I. La dynamique moléculaire

I.1. Principe de la dynamique moléculaire

La dynamique moléculaire consiste à simuler les mouvements des particules (atomes ou molécules) en calculant leurs déplacements au cours du temps à l'aide des lois de la mécanique classique newtonienne. Cette technique est très largement utilisée pour simuler un certain nombre des propriétés des solides, liquides et gaz : les propriétés thermodynamiques (pression, température, énergie), et les caractéristiques physique (structures, propriétés élastiques,...).

Un système est défini par la position dans l'espace de chacun de ses atomes. Chaque atome est considéré comme une masse ponctuelle. A un instant $t+\Delta t$, un atome i donné se trouvera à une nouvelle position $\mathbf{r}_{i+\Delta t}$ du fait des différentes forces qui s'exercent sur lui, liées à la présence des autres atomes environnants. Le but de la dynamique moléculaire est de calculer la position de l'atome i à un instant $t+\Delta t$. Les équations de la mécanique classique permettent d'établir les relations aux deux instants t et $t+\Delta t$. Le calcul de base est simple et s'appuie sur l'intégration numérique de la seconde loi de newton pour décrire les trajectoires atomiques au cours du temps :

$$\vec{\mathbf{F}}_i = m_i \vec{\mathbf{a}}_i \quad (i = 1, \dots, N) \quad (\text{Eq II.1})$$

avec N le nombre d'atomes du système, m_i la masse de l'atome i , \vec{a}_i son accélération et \vec{F}_i la force totale agissant sur l'atome i .

Nous décrivons ci-dessous les principales étapes d'un code de dynamique moléculaire :

- La position des atomes et la vitesse initiale doivent être spécifiées à l'instant t_0 pour initier l'algorithme d'intégration de l'équation de Newton. Les vitesses sont choisies selon une distribution de Maxwell-Boltzmann correspondant à la température désirée.

- La première étape consiste à calculer la force totale \vec{F}_i qui agit sur chaque atome du système. Cette force peut résulter de différentes contributions : force externe, force d'interaction atomique, champ électrique dans le cas de systèmes ioniques, etc. Dans le cas d'un système atomique, en l'absence d'une force extérieure, elle est obtenue en dérivant la fonction énergie potentielle E_{pot} qui dépend uniquement de la position des atomes (r_i , avec $i = 1, \dots, N$).

$$\vec{F}_i = -\vec{\nabla} E_{pot}(r_1, r_2, \dots, r_N) = -\frac{\delta E_{pot}}{\delta r_i}. \quad (\text{Eq II.2})$$

- Il convient ensuite de résoudre les équations du mouvement (Eq II.1) pour chaque atome en utilisant un algorithme d'intégration adapté (par exemple l'algorithme de Verlet ou de Leap-Frog [Verlet 1967, Verlet 1968, Hockney 1981]). L'énergie est d'autant mieux conservée que l'intégration est convenablement réalisée. Il faut pour cela considérer la conservation de l'énergie aussi bien à des temps courts (quelque femtoseconde) qu'à des temps longs (quelque nanoseconde).

- Les nouvelles positions et vitesses sont alors obtenues pour chaque atome du système au pas de temps suivant.

- Les propriétés du système sont calculées et sauvegardées (pression, température, énergie, etc.).

La boucle de dynamique moléculaire peut reprendre, les nouvelles forces étant obtenues à partir des nouvelles positions. Une vue globale du fonctionnement d'un code de dynamique moléculaire est présentée sur la figure II-1.

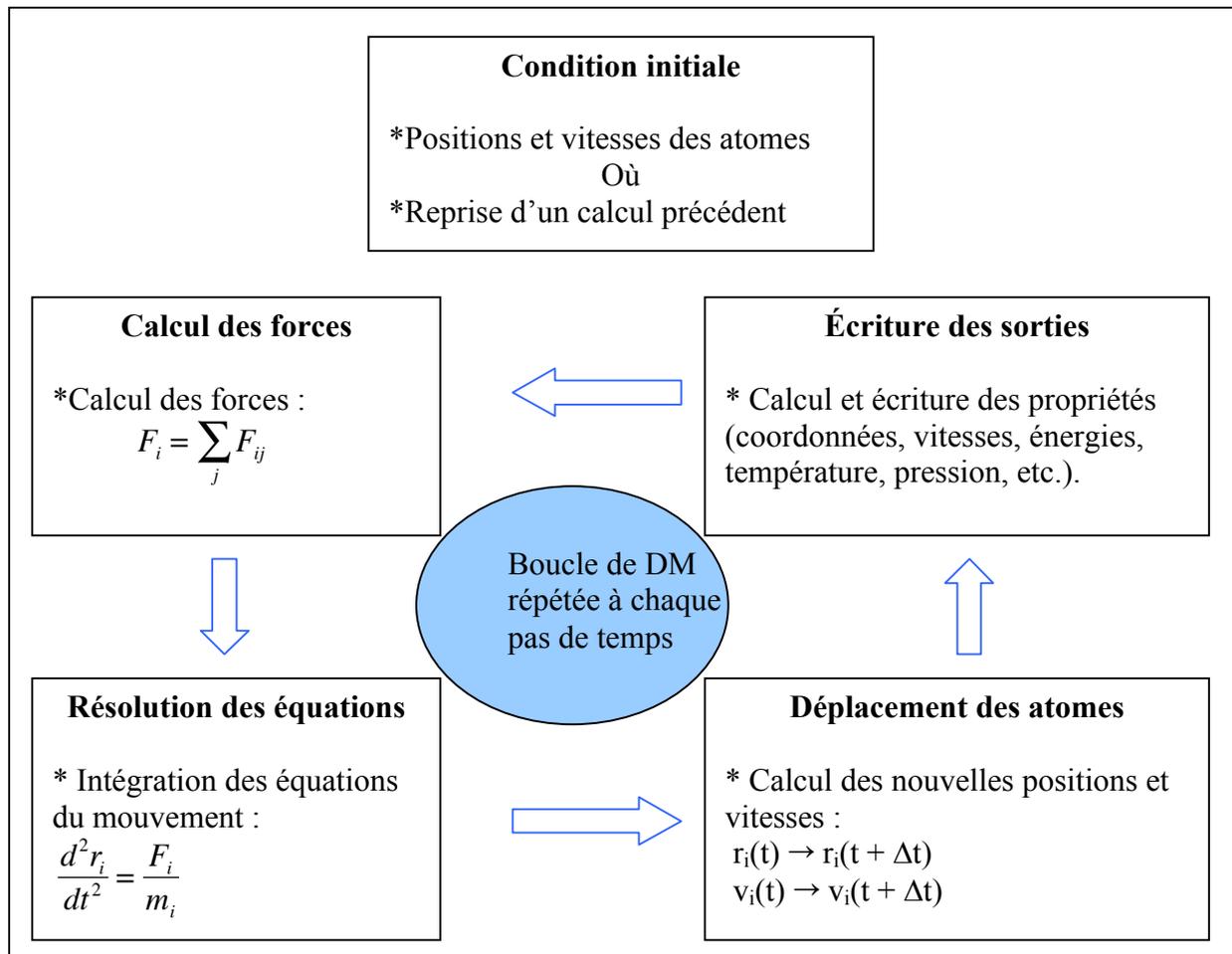


Figure II-1 : Représentation schématique d'un code de dynamique moléculaire (d'après [Perron 2008]).

I.2. Les ensembles thermodynamiques

Les ensembles thermodynamiques sont définis par un nombre restreint de grandeurs thermodynamiques appelées variables, comme par exemple, le nombre de particules N , la température T , et la pression P , le volume V , ou l'énergie totale E . Ainsi, les ensembles thermodynamiques fondamentaux sont l'ensemble micro-canonique NVE, l'ensemble canonique NVT et l'ensemble isotherme-isobare NPT. Nous présentons ici, les ensembles que nous avons utilisé pour réaliser nos simulations.

Considérons un système isolé, *i.e.* en absence de forces extérieures, l'énergie totale E est alors conservée pour ce système ayant un nombre fixe N de particules dans un volume V constant. Cet ensemble est alors appelé l'ensemble micro-canonique NVE. Il s'agit de l'ensemble naturel des simulations de dynamique moléculaire.

En dehors de l'ensemble micro-canonique, nous avons généralement besoin de faire des simulations à température constante ce qui suppose que le système soit couplé à un thermostat pour maintenir la température autour d'une valeur moyenne au cours de la simulation. Dans l'ensemble canonique NVT, le système n'est plus isolé mais en contact avec un réservoir de chaleur ou thermostat. L'ensemble (système et réservoir) est isolé et conduit comme une distribution d'états micro-canonique NVE. Cette approximation permet de montrer que l'énergie suit une statistique de Boltzmann, et donc que l'ensemble statistique utilisé est l'ensemble NVT. Pour réaliser cette opération par une technique de dynamique moléculaire, le thermostat est traité comme un ou plusieurs degré(s) de liberté supplémentaire(s). Plusieurs thermostats sont possibles : l'approche Andersen [Andersen 1980], l'approche Berendsen [Berendsen 1984] et l'approche Nosé-Hoover [Nosé 1984, Hoover 1985]. Cette dernière approche a été utilisée pour les simulations de la corrosion aqueuse du nickel.

II. Les modèles énergétiques

En dynamique moléculaire, les atomes interagissent entre eux par le biais de potentiels d'interaction. Ce potentiel peut être de forme analytique ou tabulés (table de valeurs). L'énergie de cohésion d'un système de N atomes est décrite par une fonction d'énergie potentielle E_{pot} qui dépend de l'ensemble des positions des atomes (Eq II.2). Cette fonction est invariante vis-à-vis des translations et des rotations et elle est généralement construite à partir des positions relatives des atomes. Les forces sur les atomes sont ensuite obtenues en calculant le gradient de la fonction énergie potentielle. La principale difficulté pour simuler correctement un matériau est donc de trouver ou de construire une fonction énergétique adéquate pour celui-ci. Cette dernière influence la qualité des résultats et sa complexité détermine le temps de calcul nécessaire à l'obtention des résultats.

Les constructions d'un potentiel interatomique se fait en deux temps. On met d'abord en place la forme analytique de la fonction énergétique que l'on peut paramétrer. Cette dernière va dépendre du type de liaisons mis en jeu (liaisons covalentes, métalliques...). La deuxième étape consiste à ajuster cette fonction aussi bien sur des valeurs expérimentales que sur des valeurs issues des calculs quantiques. Pour établir cette fonction énergétique, un certain nombre des propriétés physiques sont judicieusement choisies. Ces propriétés sont souvent le paramètre de maille, l'énergie de cohésion des atomes, énergie de formation de lacunes, énergie des surfaces, énergie d'interface, spectre de phonons, relation pression-volume ... Nous présentons dans cette partie le potentiel d'interaction à plusieurs corps utilisé pour les métaux purs et le potentiel ReaxFF que nous avons utilisé dans nos travaux.

II.1. Les potentiels à plusieurs corps pour les métaux

Un progrès important a été effectué au début des années 80 avec le développement des potentiels à N-corps pour les métaux. Le concept est basé sur la densité électronique des atomes pour tenir compte de leur environnement (en d'autres mots de leur coordinance). Parmi ceux-ci il y a le potentiel « embedded atom method » (EAM) développé par Daw et Baskes [Daw 1983, Daw 1984]. C'est une extension des potentiels d'interaction de paires pour des systèmes métalliques. Dans le potentiel EAM, l'énergie totale des atomes s'écrit :

$$E_{tot} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \Phi_{i,j}(r_{i,j}) + \sum_i F_i(\rho_i) \quad (\text{Eq II.3})$$

avec $\Phi_{i,j}(r_{i,j})$ le potentiel d'interaction de paires entre les atomes i et j séparés par une distance r_{ij} . Il correspond au terme répulsif des liaisons entre atomes. Le second terme est constitué d'une fonction d'environnement $F_i(\rho_i)$ qui correspond au terme de coordination du système. C'est cette fonction qui permet de tenir compte de l'environnement d'un atome i par l'intermédiaire de sa densité électronique locale ρ_i et qui détermine le caractère métallique des liaisons entre atomes. Cette densité électronique locale, pour un atome i , est donnée par la relation suivante :

$$\rho_i = \sum_{j \neq i} \rho_j(r_{ij}) \quad (\text{Eq II.4})$$

où $\rho_j(r_{ij})$ est la fonction densité électronique des atomes j voisins de l'atome i . Ce terme d'environnement permet au potentiel EAM de reproduire les propriétés des métaux. Nous pouvons également citer pour les métaux les potentiels à N-corps de Finnis et Sinclair [Finnis 1984], le potentiel d'Ercolessi et Adams [Ercolessi 1994], ou encore le potentiel de Stilling et Weber [Stilling 1985] pour décrire les semi-conducteurs. La différence entre ces méthodes, majoritairement fondées sur une interprétation physique de la mécanique quantique, repose sur la manière de choisir les fonctions paramétriques.

Ces potentiels à plusieurs corps ne sont pas adaptés à l'étude des processus d'oxydation des matériaux. Dès lors que l'oxyde est formé, la cohésion du solide est assurée par les interactions électrostatiques entre les ions. Il faut non seulement considérer la liaison purement métallique dans le solide mais également les liaisons ioniques entre les cations et les anions qui sont dans l'oxyde. Pour remédier à ce problème, Streitz et Mintmire ont développé un nouveau type de potentiel inter-atomique dit « à charge variable » pour simuler les interfaces métal/oxyde [Streitz 1994]. Ce dernier permet d'évaluer la distribution de charges² des atomes dans le temps en fonction de leur environnement tout en gardant l'électroneutralité du système. Les effets ioniques sont donc pris en compte dans la formation et de la rupture de liaisons. Toutefois, ce formalisme est uniquement valable pour les métaux réagissant avec l'oxygène et il ne peut pas être utilisé pour simuler les processus de corrosion en milieu aqueux (présence de molécules

² *Le potentiel à charge variable de Streitz et Mintmire a été utilisé pour simuler l'oxydation de l'aluminium dans la thèse de Perron [Perron 2008].*

d'eau). Il a été très largement utilisé à l'ICB pour étudier l'oxydation sèche de divers métaux [Hasnaoui 2005, Hasnaoui 2006, Perron 2010, Garuchet 2010].

Pour simuler les systèmes plus complexes de nouveau champ de force ont été développés. Parmi ceux-ci, on peut citer les potentiels comme CHARMM [Brooks 1983] ou AMBER [Pearlman 1995] qui sont utilisés décrire les mécanismes conformationnels des biomolécules. Depuis peu, le champ de forces le ReaxFF [vanDuin 2001] a été développé pour décrire la formation ou la rupture de liaison et prend en compte le calcul de la structure électronique.

II.2. Le champ de force Reactive Force Field « ReaxFF »

Ce nouveau champ de forces "réactif" a été mis au point au Californian Institute of Technology [vanDuin 2001]. Il est appelé « Reactive Force Field » (ReaxFF) et se positionne comme une approche intermédiaire entre les modèles quantiques et les champs de forces non réactifs (Figure II-2).

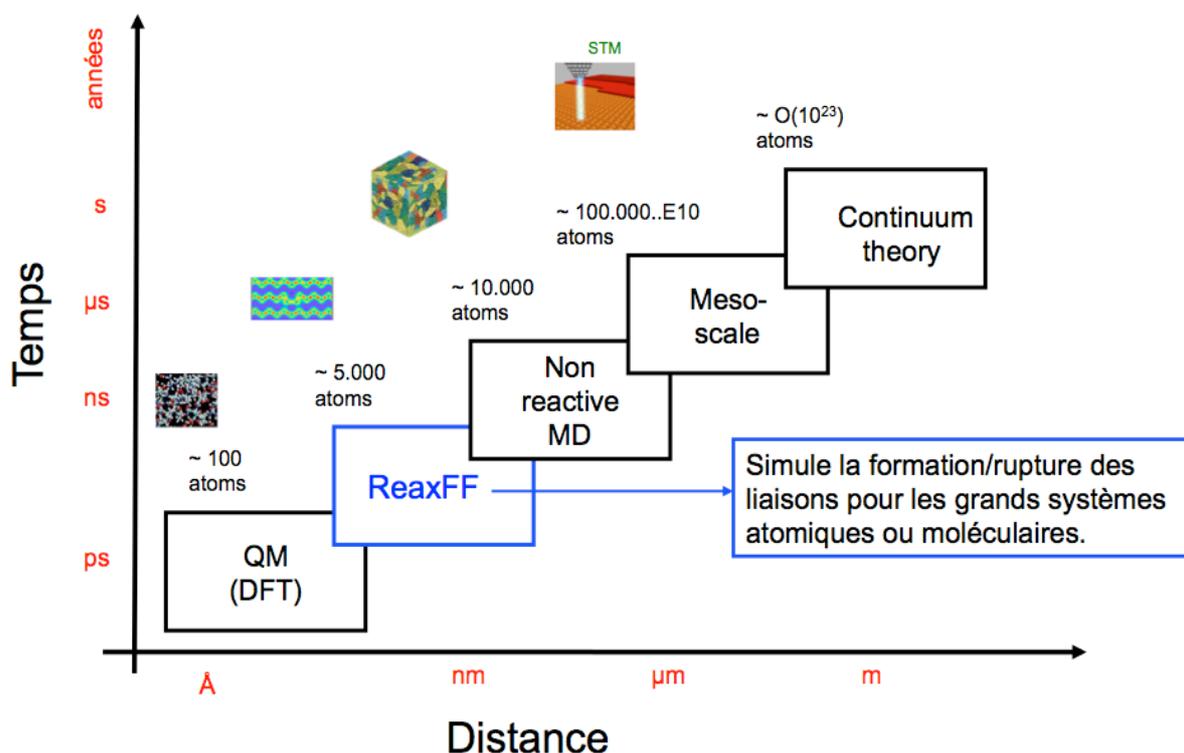


Figure II-2 : Hiérarchie des méthodes de simulation en fonction des échelles de temps et d'espace (d'après [vanDuin 2008]).

ReaxFF est un champ de force basé sur le principe de Pauling reliant l'ordre des liaisons à leur longueur. Les fonctions énergétiques utilisées dans les champs de forces traditionnels sont modifiées pour rendre compte des modifications de conformation induites par la formation et la destruction des liaisons, et des termes décrivant les énergies de liaison en fonction des ordres de liaisons. Ce champ de force calcule l'ordre de liaison à chaque itération de la simulation. Les paramètres initiaux et la forme analytique des fonctions sont développés pour décrire la réactivité thermique des hydrocarbures et sont testés à petite échelle [vanDuin 2001]. Au cours de ces

dernières années, le potentiel ReaxFF a été amélioré pour décrire un grand nombre d'éléments chimiques incluant des éléments métalliques et non métalliques (Figure II-3).

De nombreuses études ont utilisé ReaxFF pour étudier une large variété de composés. Les premières applications portent sur une variété des matériaux incluant les hydrocarbures [vanDuin 2001], les nitramines [Strachan 2005], les céramiques (systèmes Si/SiO₂ en phase condensée) [vanDuin 2003], les métaux et métaux-oxydes (l'interface Al/ α -Al₂O₃) [Zhang 2004], les interactions métal-hydrocarbures (Ni-CH₃ et Ni-CH₄) [Goddard 2010], les réactions à la surface de catalyseurs [Buehler 2006] ou des surfaces d'oxydes [Raymand 2008]. ReaxFF a également été utilisé pour simuler les processus chimiques dans de nombreux systèmes comme la déformation des nanotubes de carbone [Chen 2005], la décomposition thermique des polymères [Chenoweth 2005], la propagation de fissures dans le silicium [vanDuin 2006] et la migration réactive de l'oxygène et de l'hydrogène dans les piles à combustible [Goddard 2006]. Peu d'applications existent dans le domaine de la corrosion aqueuse. Très récemment des travaux sont menés effectués avec ReaxFF sur l'étude des processus de corrosion du Fer [Pan 2011], du Cuivre [Byoungseon 2011] et de l'Aluminium [Michael 2011] en milieu aqueux.

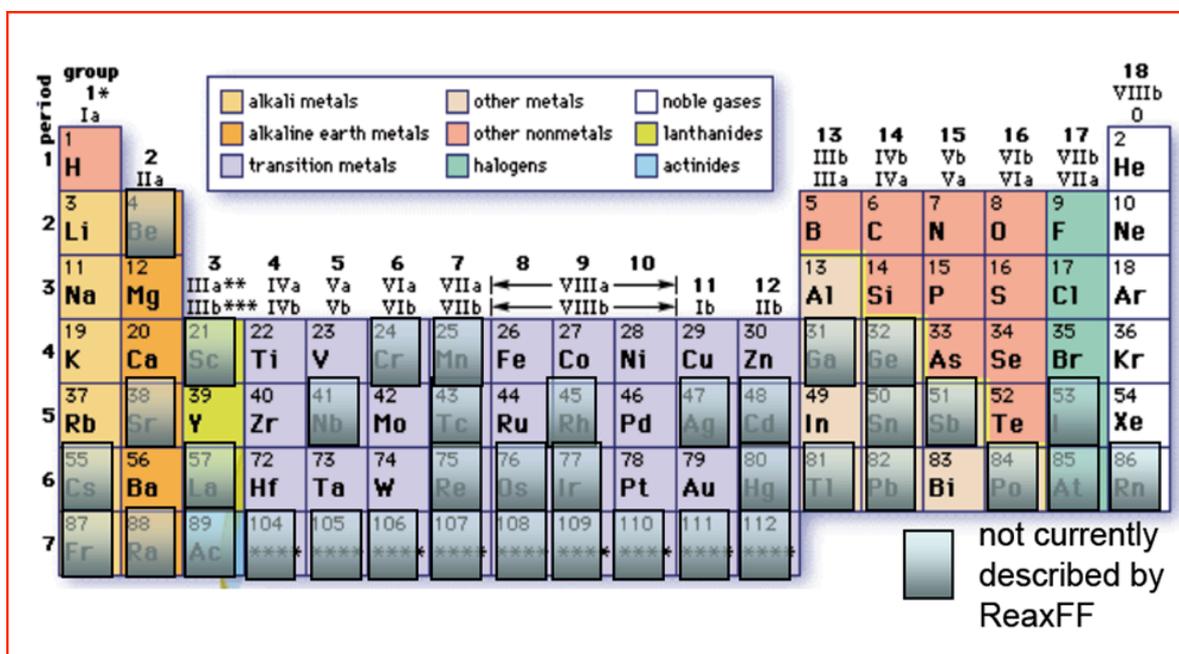


Figure II-3 : Eléments chimiques décrites par le potentiel ReaxFF (d'après [vanDuin 2008]).

II.2.a. Principe du potentiel ReaxFF

Le potentiel ReaxFF est un champ de force réactif basé sur une relation ordre de liaison/distance de liaison. Le champ de force calcule l'ordre de liaison à chaque itération de la dynamique. L'énergie potentielle est décomposée en une somme de termes internes (longueur de liaisons, angles de liaisons, etc.), qui permettent de maintenir la géométrie covalente du système et de termes d'énergies externes (interactions de Van der Waals, électrostatiques) qui représentent les interactions entre atomes non liés. Les paramètres du potentiel sont obtenus à partir d'études détaillées sur des systèmes simples et transférés sur des systèmes de plus grosse taille. On peut également introduire des termes de contrainte, de position, de géométrie, *etc...*, pour rendre compte de conditions expérimentales connues. La forme générale du potentiel ReaxFF est une fonction énergétique assez complexe qui s'écrit :

$$E_{\text{ReaxFF}}(\{r_{ij}\}, \{r_{ijk}\}, \{r_{ijkl}\}, \{q_j\}, \{BO_{ij}\}) = E_{\text{bond}} + E_{\text{lp}} + E_{\text{over}} + E_{\text{under}} + E_{\text{val}} + E_{\text{pen}} + E_{\text{coa}} + E_{\text{tors}} + E_{\text{conj}} + E_{\text{hbond}} + E_{\text{vdWaals}} + E_{\text{Coulomb}} \quad (\text{Eq II.5})$$

Le potentiel ReaxFF contient les termes de valence comme l'énergie de liaison E_{bond} , l'énergie de paire E_{lp} (lone-pair energy), l'énergie de sous-coordination E_{under} , l'énergie de sur-coordination E_{over} , l'énergie d'angle de valence E_{val} , l'énergie de conjugaison E_{coa} pour 3-corps ; l'énergie de conjugaison E_{conj} pour 4-corps, l'énergie de torsion E_{tors} et l'énergie de liaison hydrogène E_{hbond} . Dans ReaxFF, l'énergie totale dépend non seulement de la position relative entre paire d'atomes, r_{ij} , entre triplets d'atomes, r_{ijk} , et quadruplets d'atomes, r_{ijkl} , mais aussi de la distribution de charge atomique q_j et de l'ordre de liaison BO_{ij} entre paire d'atomes. Les interactions non-covalentes comprennent les termes comme l'énergie de van der Waals E_{vdWalls} et l'énergie de Coulomb E_{Coulomb} .

Le tableau suivant présente les termes énergétiques du potentiel ReaxFF en fonction du nombre d'atomes impliqués explicitement. Les interactions non-covalentes entre paire d'atomes sont des termes à 2-corps et donc entre deux atomes explicites tandis que les termes de valences associent jusqu'à quatre atomes explicites. Chaque atome explicite prend en compte les effets d'environnement grâce à l'ordre de liaison.

Nombres d'atomes explicites	Terme d'énergie
1	E_{lp} , E_{over} , E_{under}
2	E_{bond} , $E_{vdWaals}$, $E_{Coulomb}$
3	E_{val} , E_{pen} , E_{coa} , E_{hbond}
4	E_{tors} , E_{conj}

Tableau II.1 : Classification des fonctions énergétiques dans le potentiel ReaxFF.

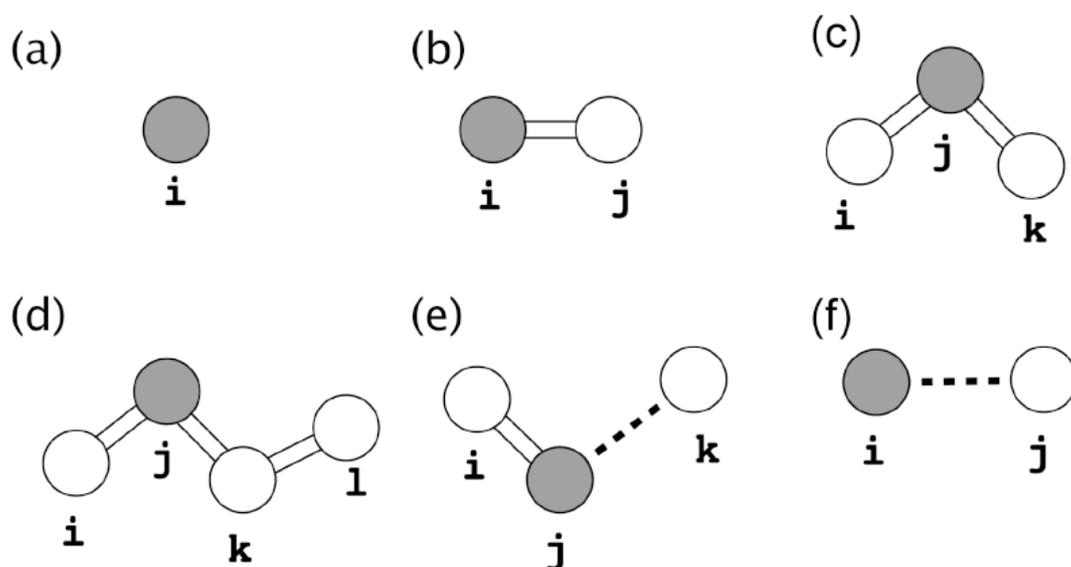


Figure II-4 : Représentation schématique des différents termes énergétiques dans ReaxFF: (a) 1-corps, (b) 2-corps, (c) 3-corps, (d) 4-corps, (e) liaisons hydrogène et (f) des interactions non-covalentes (van der Waals et Coulomb) respectivement. La sphère grise représente la position de l'atome de référence de chaque terme de l'énergie. Les lignes pleines représentent les liaisons covalentes tandis que les lignes pointillées sont les interactions non-covalentes (d'après [Nomura 2008]).

A chacun de ces termes énergétiques correspond à une fonction analytique paramétrée à la fois sur des données expérimentales et sur des données théoriques calculées par des méthodes quantiques. Une description plus détaillée de chaque terme énergétique est donnée dans la référence [Nomura 2008]. Nous décrivons dans le paragraphe suivant quelques termes utiles pour nos travaux.

II.2.b. Calcul de l'ordre de liaison/énergie de liaison

Un élément essentiel du champ de force ReaxFF est l'ordre de liaison pour décrire les liaisons covalentes. Les ordres de liaisons sont principalement déterminés à partir des distances inter-atomiques. Ceci permet au potentiel ReaxFF de définir et de gérer les changements de connectivité au cours des réactions. Cette fonction est décomposée en termes de trois fonctions exponentielles correspondants aux liaisons sigma (σ), pi (π) et double pi (π - π). Cet ordre de liaison BO'_{ij} est calculé pour chaque paire d'atomes:

$$BO'_{ij} = BO_{ij}^{\sigma} + BO_{ij}^{\pi} + BO_{ij}^{\pi\pi} = \exp\left[p_{bo1} \cdot \left(\frac{r_{ij}}{r_o^{\sigma}}\right)^{p_{bo2}}\right] + \exp\left[p_{bo3} \cdot \left(\frac{r_{ij}}{r_o^{\pi}}\right)^{p_{bo4}}\right] + \exp\left[p_{bo5} \cdot \left(\frac{r_{ij}}{r_o^{\pi\pi}}\right)^{p_{bo6}}\right]$$

(Eq II.6)

avec $r_{ij} = |r_{ij}| = |r_i - r_j|$ est la distance entre l'atome i et l'atome j avec $i, j = 1, \dots, N$ (N étant les nombres total d'atomes). Les trois paramètres p_{bo1} - p_{bo2} , p_{bo3} - p_{bo4} , p_{bo5} - p_{bo6} correspondent respectivement aux ordres de liaisons sigma (σ), pi (π) et double pi (π - π). La valeur de chacun des termes exponentiels dépend de la distance inter-atomique et devient négligeable à longue distance. Ces ordres de liaisons sont mis à jour à chaque itération. Dans le cas de systèmes pluri-atomiques le calcul de BO_{ij} entre deux atomes tient compte de l'environnement atomique.

L'énergie de liaison entre paire d'atomes i et j prend également en compte les contributions de liaisons sigma (σ), pi (π) et double pi (π - π). Elle dépend de l'ordre de liaison et est obtenue avec :

$$E_{bond} = \sum_i \sum_j \left[-D_e^{\sigma} \cdot BO_{ij}^{\sigma} \cdot \exp\left[p_{be1} \left(1 - (BO_{ij}^{\sigma})^{p_{be2}}\right)\right] - D_e^{\pi} \cdot BO_{ij}^{\pi} - D_e^{\pi\pi} \cdot BO_{ij}^{\pi\pi} \right] \quad (\text{Eq II.7})$$

où BO_{ij} est l'ordre de la liaison entre les atomes i et j , D_e et p_{be} sont des paramètres calibrés pour différentes liaisons. Lors d'une rupture de liaisons chimiques, l'ordre de liaison BO_{ij} tend vers zéro, par conséquent l'énergie de liaison tend également vers zéro. Ainsi, tous les autres termes de valence qui dépendent de l'ordre de liaisons vont également tendre vers zéro. Ceci assure une transition en douceur de l'énergie et de la force correspondante d'un système lié à un système non lié.

II.2.c. Energie des atomes non liés

Il s'agit ici des différents termes d'énergie représentant les interactions entre atomes séparés par plus de trois liaisons. Ces termes décrivent les interactions de van der Waals et électrostatiques. Les interactions non liantes de van der Waals sont décrites par une fonction prenant en compte à la fois les répulsions à faible distance et les attractions à grande distance.

Comme l'énergie de van der Waals, l'énergie Coulombienne est calculée pour chaque paire d'atomes. Avec ReaxFF, le terme de Coulomb est défini par :

$$E(q) = \sum_i \left[\chi_i q_i + \eta_i q_i^2 + Tap(r_{ij}) \cdot k_c \frac{q_i q_j}{(r_{ij}^3 + \gamma_{ij}^{-3})^{1/3}} \right], \quad \sum_{i=1}^n q_i = 0 \quad (\text{Eq II.8})$$

avec q_i et q_j sont les charges des atomes i et j respectivement, $k_c = 14.4 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^{-2}$ est la constante diélectrique (e représente l'unité de charge élémentaire), χ et η sont respectivement l'électronégativité et la dureté de chaque atome γ_{ij} est le paramètre d'écrantage entre l'atome i et j . $Tap(r)$ est une fonction polynomiale « Taper function » d'ordre 7th qui dépend de la distance inter-atomique. Cette fonction permet d'éviter les discontinuités sur l'énergie lorsque les espèces chargées se déplacent de l'intérieur à l'extérieur du rayon de coupure³ r_{cut} . La fonction de Taper est utilisée pour toutes les énergies non liées (van der Waals, et Coulomb). La forme générale de cette fonction est donnée par :

$$Tap(r_{ij}) = Tap_7 \cdot r_{ij}^7 + Tap_6 \cdot r_{ij}^6 + Tap_5 \cdot r_{ij}^5 + Tap_4 \cdot r_{ij}^4 + Tap_3 \cdot r_{ij}^3 + Tap_2 \cdot r_{ij}^2 + Tap_1 \cdot r_{ij} + Tap_0. \quad (\text{Eq II.9})$$

Les coefficients de ce polynôme sont $Tap_7 = 20$, $Tap_6 = -70$, $Tap_5 = 84$, $Tap_4 = -35$, $Tap_3 = 0$, $Tap_2 = 0$, $Tap_1 = 0$, and $Tap_0 = 1$. Les interactions non liantes sont calculées pour chaque paire d'atomes indépendamment de leur connectivité.

³ Avec ReaxFF, nous utilisons un rayon de coupure de 10 Å.

II.2.d. Polarisation de charges

Avec ReaxFF, la distribution de charges sur les atomes dépend de leur environnement. Les interactions coulombiennes entre deux atomes rendent compte de l'effet de répulsion à courte distance et d'attraction à grande distance. Les calculs de la charge sur les atomes s'effectuent selon une procédure d'équilibration géométrique en tenant compte de l'électronégativité et de l'environnement de chaque atome. L'électronéutralité du système est respectée. Cette méthode (EEM « Electronegativity Equalization Method ») a été implémentée par Mortier *et al.* [Mortier 1986] et par Janssens *et al.*, [Janssens 1995].

$$\frac{\partial E}{\partial q_1} = \chi_1 + 2q_1\eta_1 + C \cdot \sum_{j=1}^n \frac{q_j}{\left(r_{1,j}^3 + \left(\frac{1}{\gamma_{1,j}} \right)^3 \right)^{\frac{1}{3}}}$$

$$\frac{\partial E}{\partial q_2} = \chi_2 + 2q_2\eta_2 + C \cdot \sum_{j=1}^n \frac{q_j}{\left(r_{2,j}^3 + \left(\frac{1}{\gamma_{2,j}} \right)^3 \right)^{\frac{1}{3}}}$$

.....

.....

.....

$$\frac{\partial E}{\partial q_n} = \chi_n + 2q_n\eta_n + C \cdot \sum_{j=1}^n \frac{q_j}{\left(r_{n,j}^3 + \left(\frac{1}{\gamma_{n,j}} \right)^3 \right)^{\frac{1}{3}}}$$

Avec $\sum_{i=1}^n q_i = 0$

χ : Electronégativité des atomes
 η : Dureté
 γ : Paramètre d'écrantage
 r : Distance interatomique
 q : Charge atomique

Figure II-5 : Calcul de la charge par la méthode ReaxFF (d'après [VanDuin 2008]).

Une électronégativité et une dureté sont attribuées à chaque atome. Ces grandeurs sont mises à jour à chaque itération selon une procédure d'équilibration de charge (QE) introduit par Rappe et Goddard [Rappe 1991]. Cette méthode consiste à minimiser l'énergie électrostatique en assignant des charges partielles en fonction de l'affinité électronique et du rayon des atomes. Ces paramètres sont optimisés pour reproduire les données des modèles quantiques. La distribution

de charges d'un atome est transférable sur les autres atomes en réponse à l'environnement chimique local de ces derniers.

Le champ de force ReaxFF est suffisamment complet pour prédire à la fois les propriétés physico-chimiques et la réactivité thermique de structures chimiques complexes. La rapidité de ces nouveaux potentiels par rapport aux approches *ab-initio* permet de calculer le grand nombre de trajectoires nécessaires à la description des mécanismes complexes (par exemple l'oxydation de surface de métaux ou d'alliages polycrystallins). Il permet également de gérer des systèmes contenant un grand nombre d'atomes pour des temps de calculs acceptables.

III. L'approche *ab-initio*

Pour valider l'utilisation du potentiel ReaxFF pour le système Ni-O-H, nous avons effectué des calculs quantiques à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Cette théorie, relativement récente, est une méthode efficace et peu coûteuse qui permet d'accéder à l'état fondamental d'un système. Cette méthode est maintenant très répandue. Il existe de nombreux codes commerciaux. Dans ce travail, nous utilisons le logiciel VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) développé dès 1991 à l'institut de Physique Théorique de Vienne par Kresse, Furthmuller et Hafner [Kresse 1996, Furthmuller 1996, Hafner 1993 et Hafner 1994]. Nous présentons dans cette partie un bref exposé de la méthode DFT et du code VASP.

III.1. Principe des calculs DFT

Une présentation complète de la DFT peut être obtenue par exemple dans les ouvrages de Parr, Yang et Dreizler [Parr 1989, Dreizler 1990]. Le but de cette théorie est de déterminer l'énergie totale d'un système d'électrons et noyaux (ions) en interaction. L'équation fondamentale pour résoudre un tel problème est l'équation de Schrödinger qui s'écrit :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi . \quad (\text{Eq II.10})$$

avec

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{I=1}^A \frac{\hbar}{2M} \nabla_I^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I<J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (\text{Eq II.11})$$

ou \hat{H} est l'opérateur hamiltonien du système et Ψ la fonction d'onde dépendant des coordonnées spatiale et de spin de chacune des particules composant le système. Les deux premiers termes de \hat{H} sont respectivement les opérateurs énergie cinétique de N électrons (indice i) et de A noyaux atomiques (indice I). Les trois autres termes représentent les différents potentiels d'interaction électron-noyau, électron-électron et noyau-noyau.

Sous cette forme, l'équation de Schrödinger est trop complexe pour pouvoir être résolue de manière exacte pour les systèmes avec plus d'un électron. Aucune solution exacte n'a été trouvée pour les systèmes impliquant plus de deux particules interagissantes, même pour un simple atome d'hélium qui possède un noyau et deux électrons en interaction. De manière à simplifier la résolution de cette équation, Max Born et Robert Oppenheimer ont proposé une approximation qui permet de découpler les mouvements rapides des électrons et les mouvements lents des noyaux [Born 1927]. Cette approximation considère la position des noyaux atomiques comme fixe ; leur énergie peut donc être négligée et le terme d'interaction entre noyau considéré comme une constante (on ne s'intéresse pas quantiquement aux noyaux). La nouvelle équation s'écrit alors :

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} . \quad (\text{Eq II.12})$$

Le deuxième terme de l'équation peut alors être considéré comme l'effet d'un potentiel extérieur imposé par les noyaux sur les électrons. Cette dernière équation, même simplifiée, n'est toujours pas soluble même pour un nombre restreint d'atomes car le nombre d'électrons est souvent très grand ($N \gg A$). Le troisième terme (de corrélation électronique) empêche toujours la résolution de l'équation.

Cette difficulté a conduit Hohenberg et Kohn à proposer de s'intéresser à un autre observable, la densité électronique ρ [Hohenberg 1964]. Deux théorèmes fondamentaux sont alors démontrés :

- L'énergie électronique de l'état fondamental E_0 , et toutes les autres propriétés électroniques de l'état fondamental sont uniquement déterminées par la connaissance de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$.
- Le minimum de l'énergie totale du système est atteint lorsque la densité $\rho(\mathbf{r})$ correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho_0(\mathbf{r})$.

La théorie de la fonction de densité, basée sur ces deux théorèmes, correspond au cas où les N électrons sont remplacés par une densité unique ρ . La fonction d'onde multiélectronique est alors remplacée par une fonctionnelle de cette densité électronique totale ρ qui est une fonction à trois

variables d'espace uniquement. Cette dernière suffit à déterminer entièrement l'énergie électronique totale du système dans son état fondamental. En d'autres termes il est possible, par la connaissance de la densité électronique, de remonter à n'importe quelle propriété du système, en particulier l'énergie. Ainsi la DFT donne une description exacte d'un système électronique, il reste néanmoins la résolution du problème à N électrons.

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

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r})|^2. \quad (\text{Eq II.13})$$

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

$$E_{tot}(\rho) = T_s(\rho) + J(\rho) + V_{ext}(\rho) + E_{xc}(\rho) \quad (\text{Eq II.14})$$

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

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

III.2. Les fonctionnelles de la densité électronique

Parmi les approximations utilisées il y a la LDA (Local Density Approximation / Approximation de la Densité locale) qui est la méthode la plus simple pour décrire l'énergie d'échange-corrélation d'un système électronique. Dans cette approximation, l'énergie d'échange et de corrélation par électrons d'un gaz d'électrons est égale à l'énergie d'échange et de corrélation par électron d'un gaz homogène d'électrons de même densité ρ . Ainsi, la fonctionnelle d'échange et de corrélation est séparée en deux fonctionnelles distinctes. D'un point de vue pratique, cette approximation s'applique pour des systèmes dont la densité est homogène tels que les systèmes métalliques. Cependant, ce type de fonctionnelle ne marche pas bien pour les systèmes dont la densité électronique varie brusquement comme pour les structures ioniques ou moléculaires par exemple.

Il est donc nécessaire de rendre plus précise la description de l'énergie d'échange-corrélation afin de pouvoir représenter correctement le système. La fonctionnelle nommée GGA (Generalized Gradient Approximation / Approximation du Gradient Généralisé) consiste à introduire un gradient de la densité afin de tenir compte de la non homogénéité de la densité électronique. Les exemples de la fonctionnelle GGA les plus connus sont celui de Becke-Lee-Yang-Parr ou BLYP, où B signifie fonctionnelle d'échange de Becke [Becke 1993], LYP fonctionnelle de corrélation de Lee-Yang-Parr [Lee 1988], mais les fonctionnelles de Perdew-Wang (à la fois échange et corrélation) [Perdew 1992] et GGA-PBE de Perdew, Burke et Ernzerhof sont utilisées dans nos travaux [Perdew 1996].

III.3. Méthode de calculs

Le formalisme de la DFT est mis en œuvre dans de nombreux codes de calcul qui permettent d'obtenir l'énergie totale d'un ensemble d'atomes dans une molécule ou dans un solide. Pour réaliser notre étude, nous avons utilisé le code VASP⁴ (Vienna Ab-initio Simulation Package) développé par le groupe Kresse, Furthmuller et Hafner à l'institut de Physique Théorique de Vienne [Kresse 1996, Furthmuller 1996, Hafner 1993 et Hafner 1994]. Avec VASP, l'état fondamental électronique est déterminé à chaque pas de calcul par minimisation d'énergie total du système. Les fonctions d'ondes sont développées sur une base d'ondes planes adaptée aux calculs périodiques et avec des pseudo-potentiels qui sont efficaces dans le cas des métaux de

⁴ <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/>

transition. Par ailleurs, VASP est réputé pour sa bonne parallélisation ce qui autorise le calcul sur des systèmes de plus d'une centaine d'atomes. Ce code offre également le choix parmi plusieurs fonctionnelles d'échange-corrélation. Il s'est avéré que l'approche GGA donne de meilleurs résultats que la LDA en ce qui concerne les propriétés énergétique et structurale du nickel massif [G. Moroni 1997, Cerny 2003]. Nous avons donc choisi l'approche GGA-PBE (Perdew Burke Ernzerhof) [Perdew 1996] pour réaliser nos calculs.

Dans nos simulations, les conditions aux limites périodiques sont appliquées à la boîte de simulation afin de décrire le solide infini (voir annexe B). Il est alors naturel de développer les orbitales sur une base d'ondes planes en raison de la périodicité introduite et de la satisfaction du théorème de Bloch. La fonction d'onde d'un électron i s'écrit alors :

$$\psi_i^{\mathbf{k}} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{g}} C_i^{\mathbf{k}}(\mathbf{g}) e^{i\mathbf{g}\cdot\mathbf{r}} \quad (\text{Eq II.15})$$

où \mathbf{g} est un vecteur du réseau réciproque de la boîte de simulation et le vecteur d'onde \mathbf{k} qui se trouve à l'intérieur de la zone de Brillouin du réseau réciproque. Les $C_i^{\mathbf{k}}(\mathbf{g})$ représentent les coefficients de Fourier de la fonction d'onde à un électron. La base d'ondes planes est réduite en tronquant la somme sur \mathbf{g} de manière à n'inclure que les ondes planes dont l'énergie cinétique $E_{\text{cin}}=0.5(\mathbf{k} + \mathbf{g})^2$ est inférieure à une énergie donnée $E_{\text{cut-off}}$. La valeur de l'énergie de *cut-off* dépend du système décrit et du choix du pseudo-potentiel, il détermine la précision du calcul en fixant le nombre de coefficients de Fourier à inclure dans la somme (Eq II.15).

Avec le code VASP, l'optimisation des paramètres de calcul notamment le *cut-off* d'énergie et de la grille des points k , est nécessaire pour trouver un bon compromis entre précision et temps de calcul. Pour générer automatiquement la grille de point k , la méthode de Monkhorst et Pack est utilisée [Monkhorst 1976]. Pour optimiser le nickel massif, nous avons fixé une grille de point k de 5x5x5. Pour évaluer le processus d'adsorption ou de calcul d'énergie de surface, la grille choisie est 3x3x1. La valeur du *cut-off* que nous avons utilisé dans tous nos calculs est celui imposé par VASP, soit 400 eV. Il s'agit de la valeur la plus élevée parmi celles de toutes les espèces en présence dans le système, l'oxygène dans notre cas.

L'objectif de l'utilisation du code VASP est de valider le potentiel ReaxFF. Nous présenterons dans le chapitre suivant, des calculs que nous avons réalisés d'une part avec ReaxFF et d'autre

part avec VASP dont le but est de reproduire les différentes propriétés structurales et énergétiques du nickel massif. Les calculs des énergies de formation des surfaces de nickel et les processus d'adsorption de l'eau sur les surfaces du nickel seront également abordés.

Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre la méthodologie qui nous servira tout au long de ce travail. Nous venons de voir que la dynamique moléculaire couplé au champ de force ReaxFF, calibré sur les données expérimentales et de la mécanique quantique, permet de reproduire les processus de formation et de rupture des liaisons pour une grande variété de systèmes chimiques. Cette méthode de simulation sera utilisée pour étudier l'oxydation du nickel en milieu aqueux. Les calculs de mécanique quantiques avec le code VASP seront uniquement réalisés pour valider le potentiel ReaxFF.

CHAPITRE III : Validation du potentiel ReaxFF pour le système Ni- H₂O.

Le potentiel ReaxFF n'ayant jamais été utilisé pour simuler les systèmes tels que Ni, H₂O et Ni-H₂O, une étude systématique des propriétés physiques, chimiques et mécaniques de ces systèmes nous est apparue nécessaire pour valider ce potentiel. Nous présentons dans ce chapitre les résultats des calculs que nous avons entrepris dans cet objectif. Ces travaux ont permis de reproduire les propriétés du nickel en volume et en surface. Il a également été étudié les différentes étapes de l'adsorption de molécules d'eau sur des surfaces de nickel. Par ailleurs, des systèmes identiques ont été étudiés par mécanique quantique avec le code VASP. La comparaison des deux approches nous permet de valider l'approche ReaxFF. Ces calculs ont été réalisés à 0 K avec des systèmes périodiques dans les trois directions de l'espace.

I. Etude du Nickel

Nous avons tout d'abord mené des calculs sur le nickel massif dans la phase cubique à faces centrées (Figure III-1) avec ReaxFF d'une part et VASP d'autre part. Différentes propriétés physiques (paramètres de maille, énergie de cohésion, constantes élastiques, modules de compressibilités (bulk modulus), énergies de surface, etc.) ont été calculées. Nous avons comparé nos résultats avec les données de la littérature.

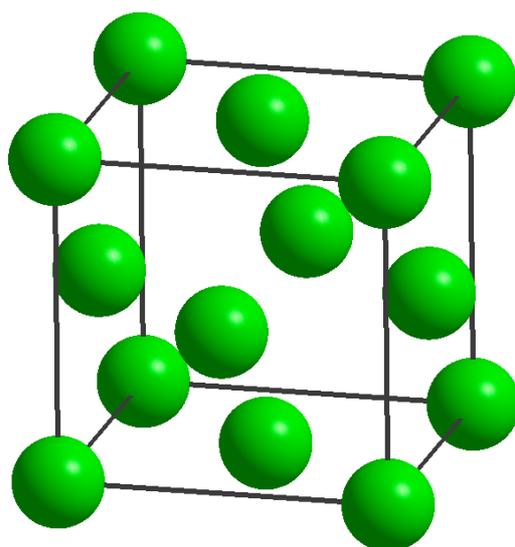


Figure III-1 : Vue de la structure cristallographique du Nickel (fcc).

I.1. Etude de nickel en volume

I.1.a. Paramètre de maille

Nous avons calculé l'énergie totale du nickel en fonction du paramètre de maille. Avec ReaxFF, le paramètre de maille est obtenu en relaxant une boîte de simulation contenant 500 atomes de Ni et dont les dimensions sont de 20 Å x 20 Å x 20 Å. L'énergie par atome est obtenue en divisant l'énergie totale par le nombre total d'atomes du système. Avec VASP, le paramètre de maille est obtenu en calculant l'énergie par atome d'une maille primitive de Ni. Les courbes présentées (Figure III-2) montrent l'évolution de l'énergie par atome en fonction du paramètre de maille.

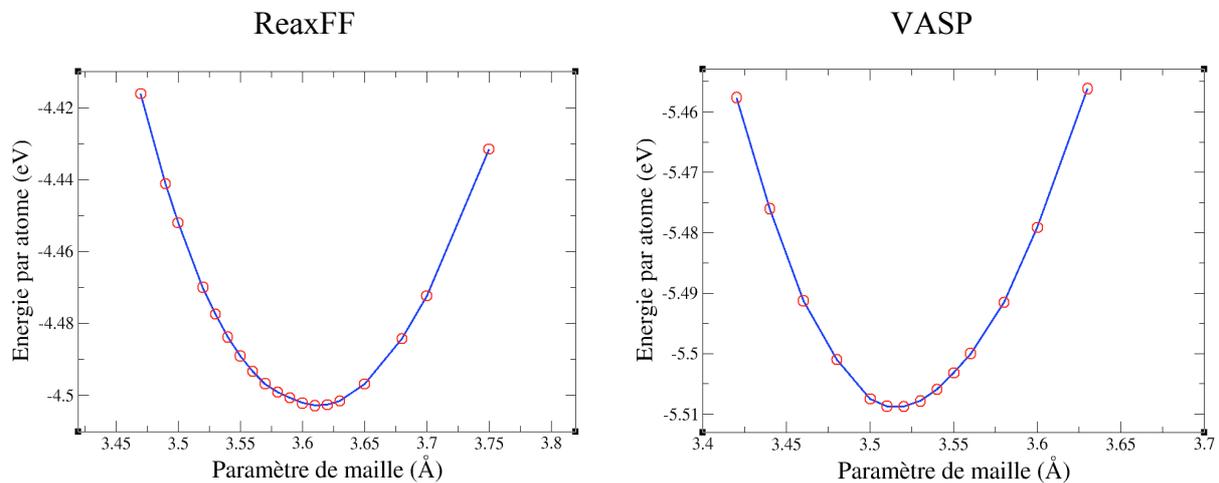


Figure III-2 : Evolution de l'énergie par atome en fonction de paramètre du maille avec ReaxFF et avec VASP.

Les courbes obtenues avec les deux méthodes ont une allure parabolique. Le minimum d'énergie correspond au paramètre de maille à l'équilibre. Les paramètres de maille obtenus avec ReaxFF et VASP sont respectivement 3.61 Å et 3.53 Å pour le nickel. Par rapport à l'expérience (3.52 Å [Kittel 1986]), on observe une erreur relative de 2.5% pour ReaxFF qui donne un paramètre légèrement plus élevé que l'expérience. Nos résultats sont en parfait accord avec d'autres résultats obtenus par la mécanique quantique ou par la dynamique moléculaire [Siegel 2003, Mishin 2004].

I.1.b. Tenseur de constante élastique

Pour valider les propriétés mécaniques du nickel, nous avons évalué les constantes élastiques de volume à 0 K. Dans un solide élastique, la contrainte s'exprime en fonction de la déformation selon la loi de Hooke :

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (i, j, k, l = 1, 2, 3) \quad (\text{Eq III.1})$$

ou σ_{ij} est le tenseur de contraintes, C_{ijkl} est le tenseur de constantes élastiques de volume caractérisant le matériau et ε_{kl} le tenseur de déformations. En raison des symétries du système, ces tenseurs de rang 2 (3x3) peuvent être réduits en tenseurs de rang 1 (6x1). De même le tenseur de constantes élastiques de rang 4 (3x3x3x3) se résume en un tenseur de rang 2 (6x6). L'équation (Eq III.1) se simplifie de la façon suivante:

$$\begin{bmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{44} \\ \sigma_{55} \\ \sigma_{66} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{1111} & C_{1122} & C_{1133} & C_{1123} & C_{1131} & C_{1112} \\ C_{2211} & C_{2222} & C_{2233} & C_{2223} & C_{2231} & C_{2212} \\ C_{3311} & C_{3322} & C_{3333} & C_{3323} & C_{3331} & C_{3312} \\ C_{2311} & C_{2322} & C_{2333} & C_{2323} & C_{2331} & C_{2312} \\ C_{3111} & C_{3122} & C_{3133} & C_{3123} & C_{3131} & C_{3112} \\ C_{1211} & C_{1222} & C_{1233} & C_{1223} & C_{1231} & C_{1212} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \\ \varepsilon_{44} \\ \varepsilon_{55} \\ \varepsilon_{66} \end{bmatrix} \quad (\text{Eq III.2})$$

Enfin, comme il est d'usage dans la littérature, nous utilisons la notation de Voigt qui convertit les 2-uplets i , en un 1-uplet k : 11=1, 22=2, 33=3, 23=4, 31=5 et 12=6. Avec cette notation, les composantes des contraintes et des déformations s'écrivent avec un indice unique et les tenseurs des constantes élastiques avec deux indices. L'expression (Eq III.2) devient alors:

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{bmatrix}, \quad (\text{Eq III.3})$$

soit

$$\sigma_i = C_{ij} \varepsilon_j \quad (i, j = 1, \dots, 6) . \quad (\text{Eq III.4})$$

La contrainte et la déformation s'écrivent donc sous la forme d'un vecteur à 6 composantes et le tenseur de constantes élastiques comme une matrice (6 x 6) de 36 composantes.

D'autre part, suivant la symétrie du cristal, certaines constantes élastiques sont nulles. La symétrie cristalline des matériaux réduit encore le nombre de variables indépendantes des tenseurs. Dans notre étude, nous travaillons sur le nickel qui est cubique face centré (CFC). Dans ce système le nombre de composantes indépendantes pour le tenseur des constantes élastiques de volume est de 3 (C_{11} , C_{12} et C_{44}), ce qui conduit à l'expression suivante :

$$C_{ij} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & C_{42} & C_{43} & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix} . \quad (\text{Eq III.5})$$

Pour calculer les constantes élastiques du nickel, nous allons utiliser la théorie de l'élasticité qui relie la densité d'énergie de déformation au tenseur de contraintes. Pour un système sans surface⁵, l'énergie totale E_{bulk}^{tot} peut s'écrire comme la somme de l'énergie potentielle E_{bulk}^o du système non-déformé et l'énergie élastique émise par le solide lorsqu'il est soumis à une déformation :

$$E_{bulk}^{tot} = E_{bulk}^o + V_{bulk} \int \sigma_i d\varepsilon_i \quad (\text{Eq III.6})$$

ou V_{bulk} est le volume du système massif. En utilisant l'équation (Eq III.4) et les simplifications apportées au tenseur des constantes élastiques, nous pouvons réécrire l'équation précédente de la manière suivante :

$$E_{bulk}^{tot} = E_{bulk}^o + \frac{V_{bulk}}{2} \varepsilon_i C_{ij} \varepsilon_j, \quad (\text{Eq III.7})$$

⁵ élément de volume considéré comme infini.

soit

$$E_{bulk}^{tot} = E_{bulk}^0 + \frac{V_{bulk}}{2} \left[C_{11} (\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2 + \varepsilon_3^2) + 2C_{12} (\varepsilon_1\varepsilon_2 + \varepsilon_2\varepsilon_3 + \varepsilon_1\varepsilon_3) \right]. \quad (\text{Eq III.8})$$

Les constantes élastiques sont obtenues en considérant la dérivée seconde de l'énergie par rapport à la déformation [Garruchet 2006]:

$$C_{ij} = \frac{1}{V_{bulk}} \frac{\partial^2 E_{bulk}^{tot}}{\partial \varepsilon_i \partial \varepsilon_j} \quad (\text{Eq III.9})$$

ou $\frac{\partial E_{bulk}^{tot}}{\partial \varepsilon_i \partial \varepsilon_j}$ correspond à la pente de la courbe d'énergie du cristal en fonction de la déformation.

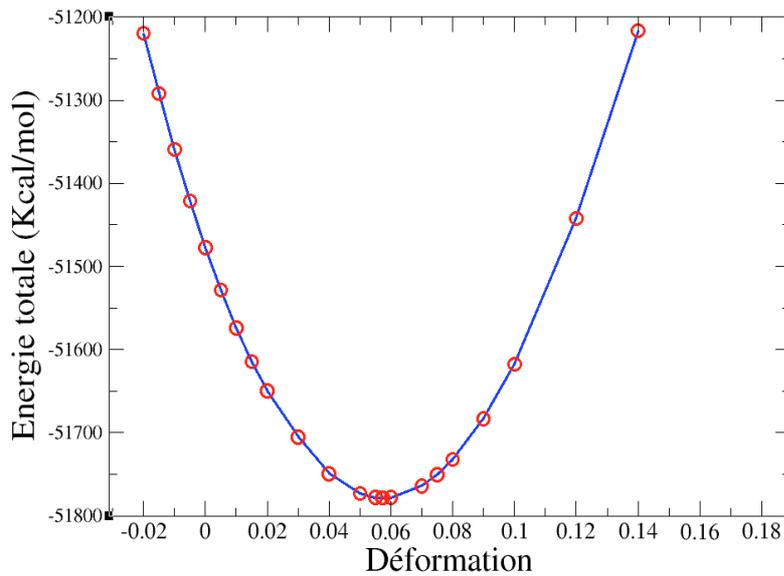


Figure III-3 : Energie du système en fonction de la déformation de nickel massif à 0 K pour une déformation uniaxiale.

Pour calculer les constantes élastiques, on impose une déformation au cristal et on étudie la variation de l'énergie correspondante (déformation et énergie (figure III.3)). Les valeurs des constantes C_{11} et C_{12} sont obtenues en appliquant respectivement une déformation dans une direction et dans les trois directions. Pour la constante élastique C_{44} , il faut appliquer au cristal une déformation orthorhombique (cisaillement). Nous obtenons avec ReaxFF 217.5 GPa pour C_{11} , 151.2 GPa pour C_{12} et 151.28 GPa pour C_{44} . Avec VASP, nous obtenons 232 GPa pour C_{11} et 135 GPa pour C_{12} . Ces résultats sont en accord avec les résultats de la littérature [Mishin 1999, Simmons 1997].

I.1.c. Module de compressibilité

Le module de compressibilité (bulk modulus ou module de rigidité) est défini comme étant la résistance d'un système à une compression uniforme. Cette grandeur est liée à la pression par la relation :

$$B = -V \frac{\partial P}{\partial V} = -V \frac{\partial^2 E_{bulk}^{tot}}{\partial V_{V=V_0}^2}. \quad (\text{Eq III.10})$$

Cette grandeur exprime le taux de variation de la pression P dans le système en fonction du volume V . Ce terme peut être aussi obtenu à partir des constantes élastiques C_{11} et C_{12} par la relation :

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}). \quad (\text{Eq III.11})$$

Nous obtenons une valeur de 173.36 GPa avec ReaxFF et de 167.3 GPa avec VASP. ReaxFF est plus proche de la valeur expérimentale (186 GPa) [Handbook 1995] avec une erreur relative de 6 % tandis que le résultat avec VASP est surestimé de 10 %.

I.1.d. Energie de cohésion

L'énergie de cohésion est définie comme l'énergie à fournir pour dissocier le solide en atomes neutres situés à l'infini les uns des autres. Elle se calcule à partir de l'expression suivante :

$$E_{coh} = \frac{E_{tot}}{N} \quad (\text{Eq III.12})$$

avec E_{tot} est l'énergie totale du système en volume et N le nombre totale d'atomes de nickel. Nous obtenons une énergie de cohésion de -4.50 eV avec ReaxFF et de -5.50 eV avec VASP. Par rapport à l'expérience (-4.44 eV [Kittel 1986, Siegel 2003]), l'erreur relative est de 1.3 % avec ReaxFF et de 23 % avec VASP.

Nous avons résumé dans le Tableau III-1 les résultats obtenus avec les approches ReaxFF et VASP concernant le paramètre de maille optimisé a_0 , l'énergie de cohésion, les constantes

élastiques, le module de compressibilité (Bulk modulus) et l'énergie de formation de lacunes. Nous avons également comparé nos résultats avec les données de la littérature.

Grandeur physique	Ni		Ni Expérience et simulation
	ReaxFF	VASP (GGA)	
Paramètre de maille a_0 (Å)	3.61	3.527	3.52 [Kittel 2003]
Énergie de cohésion (eV/atome)	-4.50	-5.50	-4.44 [Kittel 1986, Siegel 2003]
Énergie de formation de lacune (eV)	2.28		1.60 [Mishin 2004]
Constante élastique C_{11} (GPa)	217.7	232	246.5 [Mishin 1999, Simmons 1997]
Constante élastique C_{12} (GPa)	151.2	135	147.3 [Mishin 1999, Simmons 1997]
Constante élastique C_{44} (GPa)	151.28		124.7 [Mishin 1999, Simmons 1997]
Module de compressibilité (GPa)	173.36	167.3	186 [Handbook 1995]

Tableau III-1 : Propriétés structurales et énergétiques optimisées du nickel dans l'approche ReaxFF et VASP.

Nous avons présenté les premiers calculs réalisés sur le nickel massif avec ReaxFF et avec VASP. À travers ces résultats, nous remarquons que ReaxFF donne un paramètre de maille légèrement supérieur à l'expérience. On observe également que ce potentiel conduit à des valeurs de constantes élastiques qui vérifient la relation de Cauchy $C_{12} = C_{44}$, ce qui n'est pas valide pour les métaux. Ce point est généralement associé à une faiblesse des potentiels de paires pour décrire les propriétés mécaniques des systèmes métalliques et à conduit à la formulation des potentiels à N corps (EAM (Embedded Atom Method), TB-SMA (Tight-Binding Second Moment Approximation)). Cela devra être amélioré dans les futurs développements de ReaxFF puisque cela remet en cause l'utilisation du potentiel pour étudier les propriétés mécaniques des matériaux (dislocation, déformation, ... etc.). Les propriétés énergétiques obtenues avec ReaxFF sont en bon accord avec les résultats obtenus avec VASP et les données de la littérature.

I.2. Etude des surfaces de nickel

Nous avons commencé par étudier des surfaces parfaites de nickel. Pour cela, nous nous sommes intéressés à calculer les énergies de formation de surfaces.

I.2.a. Description des surfaces étudiées

Dans la plupart des études expérimentales ou théoriques, les surfaces étudiées sont celles de faible indice de Miller, c'est à dire celles de plus basse énergie, à savoir les surfaces d'orientations cristallographiques (100), (110) et (111) du Nickel. Pour faciliter la comparaison de nos résultats avec ceux de la littérature, nous avons également retenu ces trois orientations.

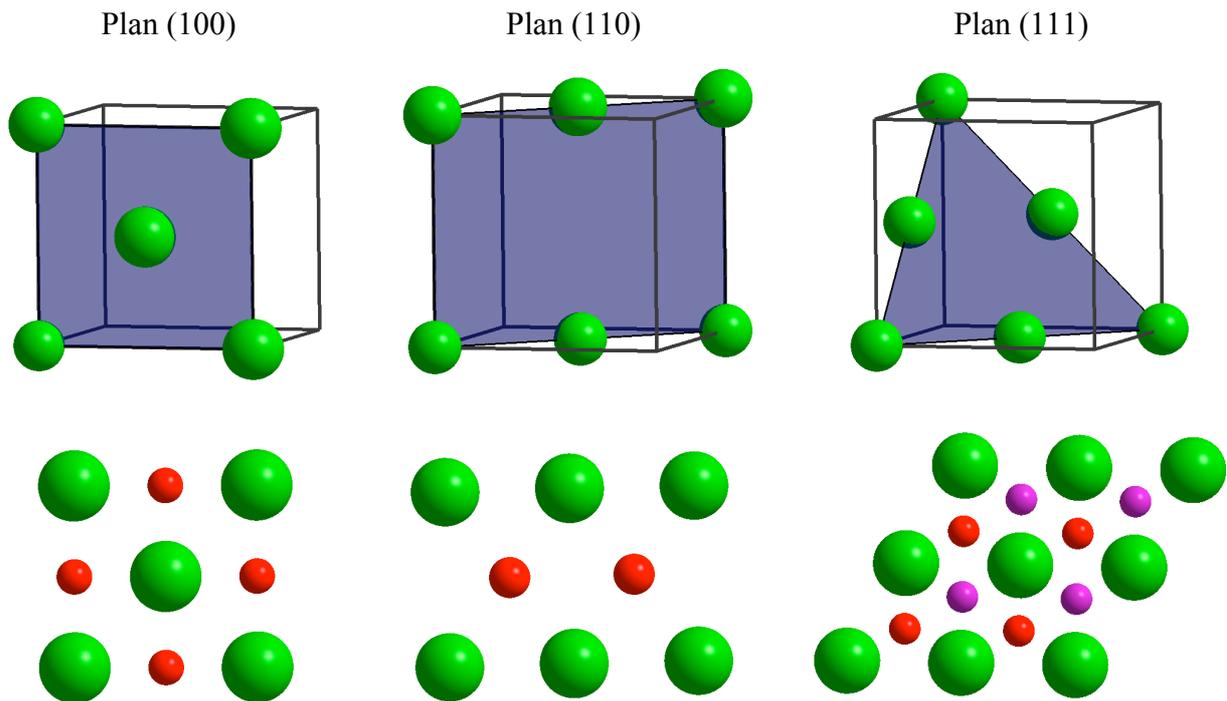


Figure III-4 : Position des différents plans formant les surfaces dans une maille CFC (au dessus) et schéma des atomes à la surface pour les surfaces (100), (110) et (111) (en dessous). En vert sont les atomes du plan de surface, en rouge sont ceux du deuxième plan atomique et les atomes en violet sont ceux du troisième couche.

Chaque surface est très différente du point de vue géométrique. Nous allons calculer les énergies de formation de surface pour ces trois orientations cristallographiques. Nous regarderons également la variation de l'énergie de surface en fonction du nombre de plans atomiques contenus dans le substrat.

I.2.b. Calcul d'énergie de formation des surfaces

Dans nos simulations, nous avons tout d'abord créé un monocristal parfait de nickel à 0 K, avec des conditions périodiques dans les trois directions. Avec ReaxFF, la taille des systèmes est de l'ordre de 25 Å selon x et y. En pratique, pour créer les surfaces selon la direction cristallographique souhaitée, on coupe le volume de manière à créer deux surfaces séparées par du « vide ». Compte tenu de l'utilisation de conditions périodiques, les deux surfaces vont pouvoir interagir si la taille du vide est inférieure au rayon de coupure utilisé pour les calculs des forces. En pratique nous prenons une taille de vide d'environ 20 Å pour ne pas avoir d'interactions entre les « slabs ». Dans notre étude, nous avons analysé les surfaces (100), (110)

et (111) qui ont été créés à partir des systèmes massifs suivants.

	X	Y	Z (Surface)
Surface (100)	[010]	[001]	[100]
Surface (110)	[-111]	[1-12]	[110]
Surface (111)	[1-10]	[11-2]	[111]

Tableau III-2 : Orientations des systèmes étudiées.

L'énergie de formation de surface est définie comme étant l'énergie d'excès par rapport à l'énergie de volume pour créer une surface. Une méthode classique pour l'obtenir est d'évaluer l'énergie libre d'un système possédant des surfaces et de lui soustraire l'énergie libre d'un système équivalent sans surfaces. Cette démarche repose sur la relation proposée par Gibbs [Gibbs 1961] :

$$E_{surf} = \frac{E_{slab} - E_{bulk}}{2A} \quad (\text{Eq III.13})$$

ou E_{slab} est l'énergie du système avec surface, E_{bulk} celle du système massif et comportant le même nombre d'atomes et A l'aire de la surface de la cellule de calcul. Le facteur 1/2 provient du fait que le système présente deux surfaces.

Dans un premier temps, nous avons évalué la variation de l'énergie de formation de surface en fonction du nombre de plans atomiques contenus dans chaque « slab » avec ReaxFF. La figure III-5 représente l'évolution de l'énergie de surface en fonction du nombre de plans atomiques.

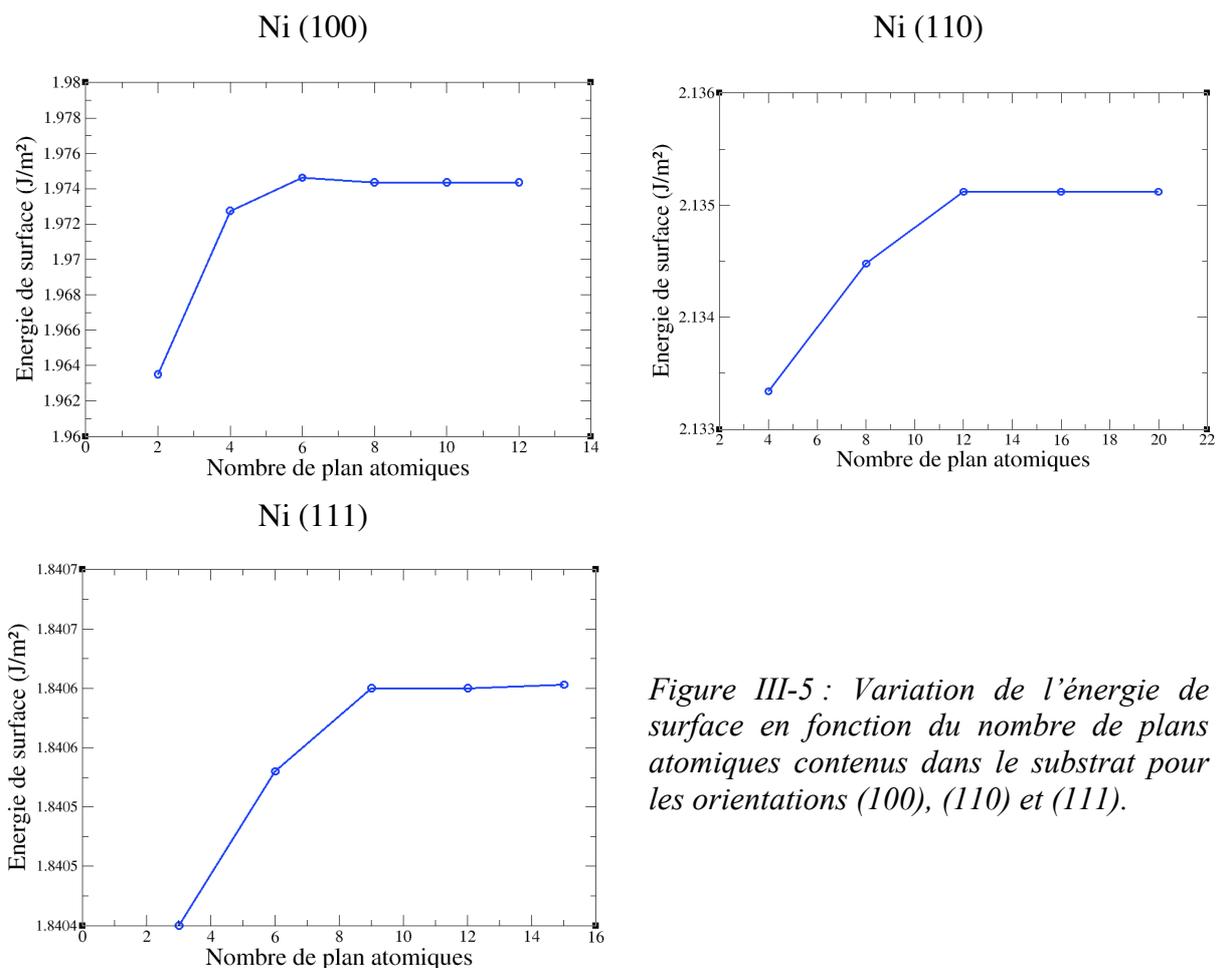


Figure III-5 : Variation de l'énergie de surface en fonction du nombre de plans atomiques contenus dans le substrat pour les orientations (100), (110) et (111).

Pour les trois orientations cristallographiques, nous constatons que les surfaces suivent pratiquement la même évolution. Nous observons une convergence de l'énergie de surface vers une valeur stable. Cette convergence est obtenue à partir de 8 plans atomiques pour l'orientation (100), 12 plans atomiques pour l'orientation (110) et 9 plans atomiques pour l'orientation (111). Pour l'étude de l'oxydation du nickel milieu aqueux (voir chapitre IV), nous utiliserons des systèmes pour lesquelles le nombre de plans atomiques est deux fois supérieur au nombre rapporté ci-dessus pour avoir une bonne reproduction des propriétés du bulk sous jacent. Nous obtenons une énergie de formation de surface⁶ de 1.97 J/m² pour l'orientation (100), 2.14 J/m² pour l'orientation (110) et 1.84 J/m² pour l'orientation (111).

Pour calculer l'énergie de formation des surfaces avec VASP, nous avons utilisé une maille 2x2 de nickel. Nous avons pris la même taille de vide qu'avec ReaxFF (20 Å). Nous obtenons une énergie de surface de 1.62 J/m², 1.92 J/m² et 1.60 J/m² respectivement pour les orientations

⁶ $1J/m^2 = 6.25 \cdot 10^{18} eV/m^2$

(100), (110) et (111). Le tableau III-3 regroupe les résultats obtenus avec ReaxFF, avec VASP et présents dans la littérature.

	ReaxFF	VASP	EAM
Surface [100] (J/m ²)	1.97	1.62	1.88 [Mishin 1999] 1.75 [Voter 1987]
Surface [110] (J/m ²)	2.14	1.92	2.05 [Mishin 1999] 1.97 [Voter 1987]
Surface [111] (J/m ²)	1.84	1.60	1.63 [Mishin 1999] 1.62 [Voter 1987]

Tableau III-3 : Energie de formation de surfaces calculées avec ReaxFF, avec VASP et présents dans la littérature.

Nous constatons que les résultats obtenus avec ReaxFF et avec VASP sont en bon accord avec les résultats théoriques effectués par Y. Mishin *et al.* par Voter *et al.* en utilisant un potentiel de type EAM [Mishin 1999, Voter 1987]. Nous remarquons également que quelque soit la méthode utilisée (ReaxFF, VASP ou autres) l'orientation (110) a la plus grande énergie de surface. L'ordre décroissant d'énergie de surface est : (110) > (100) > (111). Expérimentalement, les mesures des énergies de formation de surfaces sont très rares. Elles se révèlent difficiles car ces surfaces libres sont très réactives. Les résultats expérimentaux sur les propriétés énergétiques des surfaces pures se résument à des mesures de tension de surface d'une goutte liquide extrapolée à base température. Nos résultats d'énergie de surface obtenus avec ReaxFF sont en bon accord avec les résultats calculés avec VASP et les données de la littérature [Mishin 1999, Voter 1987]. Nous remarquons que le potentiel reaxFF reproduit bien les propriétés structurales et énergétiques du nickel en volume et en surface. Nous allons maintenant nous intéresser à l'étude de l'interaction des molécules d'eau sur des surfaces parfaites de nickel à 0 K.

II. Interaction de H₂O avec les surfaces de nickel

Les propriétés thermodynamiques et structurales des couches physisorbées sont directement liées aux interactions adsorbat-substrat mais aussi adsorbat-adsorbat. Dans le cadre de notre étude de l'oxydation du nickel en milieu aqueux, une étude préalable concernait la simulation d'une surface avec quelques molécules d'eau.

II.1. Structure et propriété de l'eau

II.1.a. Caractéristique de la molécule isolée

La particularité de l'eau provient de sa structure moléculaire. Dans celle-ci, l'atome d'oxygène est lié à deux atomes d'hydrogène par des liaisons covalentes mettant en jeu un doublet d'électrons. L'angle H-O-H est voisin de 104,5° (tableau III-4). La molécule est électriquement neutre mais elle est polarisée. En effet, la densité d'électrons est plus grande près du noyau d'oxygène que près des noyaux d'hydrogène. L'oxygène montre une surcharge négative (c'est un centre de charge négative) tandis que les hydrogènes sont appauvris en électrons et apparaissent comme des centres de charge positive. C'est la conséquence de l'électronégativité de l'oxygène, qui est supérieure à celle de l'hydrogène. Bien que la molécule d'eau soit globalement neutre, ses atomes constitutifs possèdent des charges partielles dont la somme s'annule dans la molécule entière.

Nous avons calculé avec ReaxFF et avec VASP quelques propriétés fondamentales de la molécule d'eau isolée et nous avons comparé avec la littérature. Avec les deux méthodes nous avons optimisé la molécule d'eau isolée dans une boîte périodique dans les trois directions et dont la dimension est de 20 Å x 20 Å x 20 Å. La molécule est placée au centre de la boîte pour qu'elle n'interagisse pas avec les cellules voisines du fait de la périodicité. Nous obtenons une distance de 0.97 Å avec ReaxFF et de 0.98 Å avec VASP pour la liaison O-H de la molécule. L'angle H-O-H de la molécule est 104.06° pour ReaxFF et 104.60° avec VASP.

Nous avons rassemblé dans le tableau III-4 quelques propriétés physiques fondamentales de la molécule d'eau isolée calculées avec ReaxFF et avec VASP et présentes dans la littérature. Une description plus détaillée des propriétés de la molécule H₂O peut être obtenue dans les références [Touloukian 1970, Eisenberg 1969].

Propriété	ReaxFF	VASP	Expérience
Angle H-O-H (°)	104.06	104.60	104,5 [Thiel 1987]
Distance O-H (Å)	0.97	0.98	0,975 [Thiel 1987]
Energie de dissociation O-H (kcal.mole ⁻¹)	119.68	157.23	119,14 [Cotton 1971]
Moment dipolaire μ (D)	1.85	1.87	1,85 [Gerschel 1995]

Tableau III-4 : Quelques caractéristiques de la molécule d'eau isolée calculé avec ReaxFF, VASP et la littérature.

A partir de la position d'équilibre obtenue pour la molécule d'eau avec ReaxFF et avec VASP, nous avons fixé une liaison O-H et nous avons étiré l'autre liaison O-H par pas de 0.1 Å. Nous avons évalué l'énergie de dissociation de H₂O en OH et H. La figure III-6 représente l'évolution de l'énergie totale en fonction de la liaison O-H. Nous constatons que le minimum d'énergie a une longueur d'environ 0.9 Å qui correspond à la distance d'équilibre de la liaison O-H de la molécule. On observe une augmentation de l'énergie lorsque l'hydrogène s'approche ou s'éloigne de l'oxygène. On obtient une barrière d'énergie ΔE de 5.19 eV (119.68 Kcal/mol) avec ReaxFF et une barrière ΔE de 6.82 eV (157.23 Kcal/mol) avec VASP. Ce résultat est en bon accord avec la valeur de l'expérience qui est de 5.16 eV (119.14 Kcal/mol) [Cotton 1971].

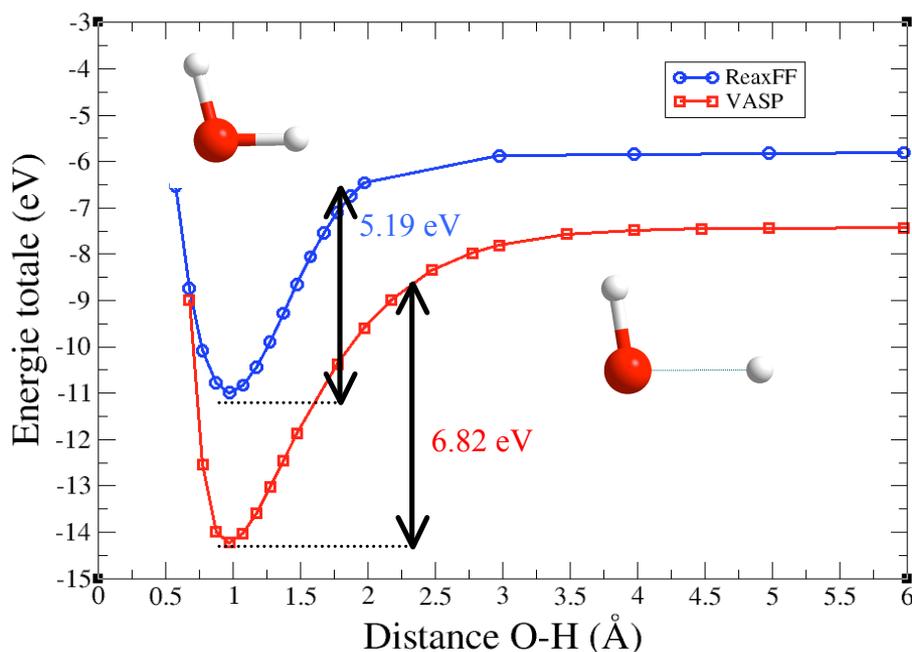


Figure III-6 : Evolution de l'énergie en fonction de la distance O-H de H₂O.

II.2. Etude de l'adsorption de H₂O sur Ni

II.2.a. Énergie potentielle d'interaction molécule-substrat

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

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

Ainsi l'énergie d'adsorption du système molécule surface se met sous la forme :

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{tot}}(\text{mol+surf}) - E_{\text{tot}}(\text{surf}) - E_{\text{tot}}(\text{mol}). \quad (\text{Eq III.14})$$

En utilisant la relation (Eq III.14), nous avons pu déterminer les énergies d'adsorption d'une molécule d'eau sur les surfaces de nickel correspondant respectivement aux plans cristallographiques [100], [110], et [111] avec ReaxFF et VASP. Le site atop (Figure III-7 et figure III-8) est le site préférentiel d'adsorption que nous avons choisi. S. Wippermann et *al.* ont montré que ce site est le plus favorable du point de vue énergétique [Wippermann 2008].

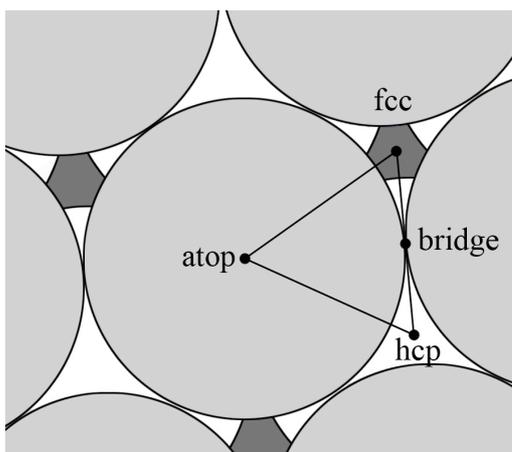


Figure III-7: Vues de haut de la surface Ni (111) : Gris clair : 1^{er} couche, blanc : 2^{ème} couche et gris foncé : 3^{ème} couche.

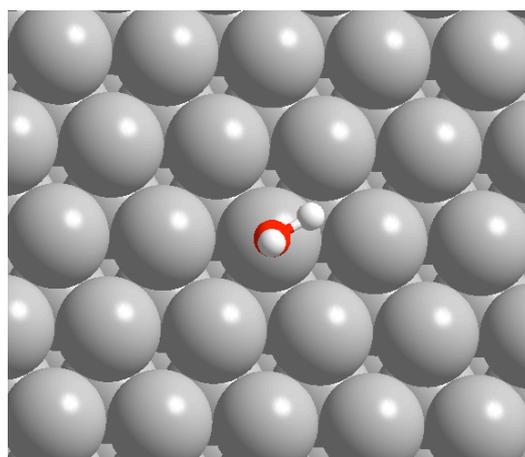


Figure III-8 : Position de H₂O sur la surface de Ni (111) sur le site atop.

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

Surfaces	Ni (100)		Ni (110)		Ni (111)	
	ReaxFF	VASP	ReaxFF	VASP	ReaxFF	VASP
d_{O-H1} (Å)	0.98	0.99	0.97	0.99	0.98	0.98
d_{O-H2} (Å)	0.99	0.98	1.0	0.99	0.99	0.98
H-O-H (°)	105.26	104.25	105.50	105.19	105.60	105.27
E_{ads} (eV)	-0.31	-0.25	-0.41	-0.32	-0.39	-0.30
d_{Ni-O} (Å)	2.32	2.56	2.44	2.09	2.43	2.35

Tableau III-5 : Energie d'adsorption et géométrie d'équilibre d'H₂O sur les surfaces de Ni.

Avec les méthodes VASP et ReaxFF, nous remarquons que les liaisons O-H reste autour de 1.0 Å et l'angle HOH de la molécule d'eau est en moyenne de 105°. La molécule d'eau n'est donc pas dissociée sur les surfaces de Nickel. Les énergies d'adsorption entre la molécule et les différents substrats sont particulièrement faibles. Nous pouvons parler d'une physisorption⁷ de H₂O. Des nombreuses études ont été réalisées dans la littérature sur l'adsorption des molécules d'eau sur des surfaces métalliques. A. Michaelides et *al.* [Michaelides 2003] ont étudié l'adsorption d'une molécule de H₂O en position atop sur différentes surfaces de métaux : Cu (111), Pt (111), Ag (111), Pd (111), Ru (111) et Rh (111). Ils ont obtenu une distance d'équilibre métal-oxygène variant de 2.25 Å pour le Cu à 3.02 Å pour Au et une énergie d'adsorption variant de -0.1 à -0.4 eV. La distance O-H de la molécule obtenue est autour de 0.98 Å. H. Yang et *al.* [Yang 1989] ont obtenu une énergie d'adsorption de 0.46 eV et une distance d'équilibre de 2.06 Å pour H₂O sur Ni (111) en utilisant un potentiel à N-corps (EAM).

⁷ On parle de physisorption lorsque l'énergie d'adsorption est comprise entre -1 eV et +1 eV.

II.2.b. Etude de l'orientation de H₂O sur Ni (111)

L'orientation préférentielle de la molécule sur une surface est très importante car la géométrie d'équilibre et la nature de la dissociation dépendent de la structure de la molécule. A partir de la distance d'équilibre entre le nickel et la molécule d'eau, nous avons calculé avec ReaxFF et VASP les énergies totales pour chaque système en fonction de l'angle α formé par la liaison O-H2 de la molécule d'eau par rapport à la normale à la surface (figure III-9). Nous avons réalisé ces calculs avec une surface de Ni (111) contenant 192 atomes de nickel repartis en trois couches atomiques et une molécule d'eau en position atop. Nous avons laissé relaxer la couche de nickel en surface et de la molécule d'eau selon z.

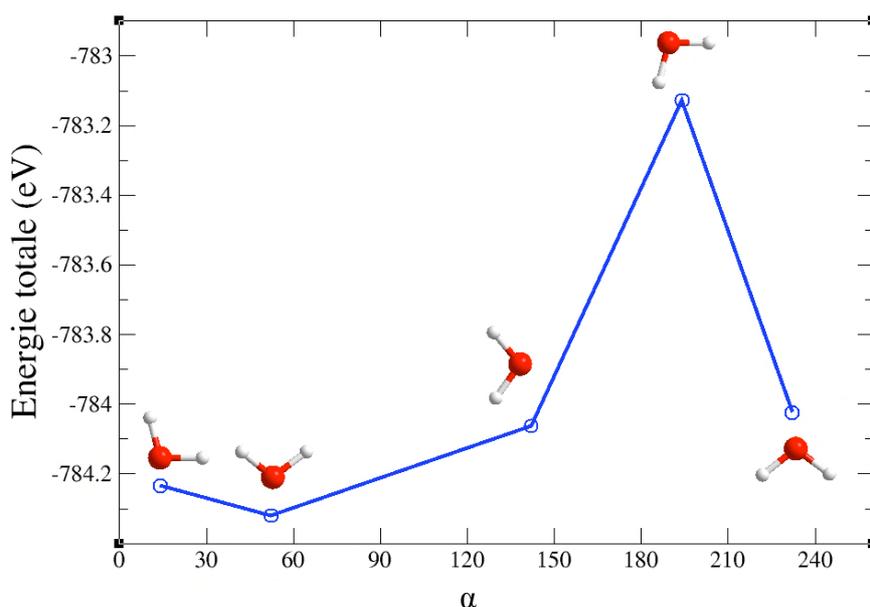
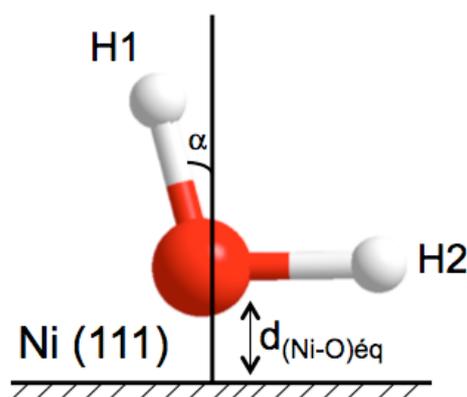


Figure III-10 : Evolution de l'énergie totale en fonction de l'angle α obtenue avec ReaxFF.

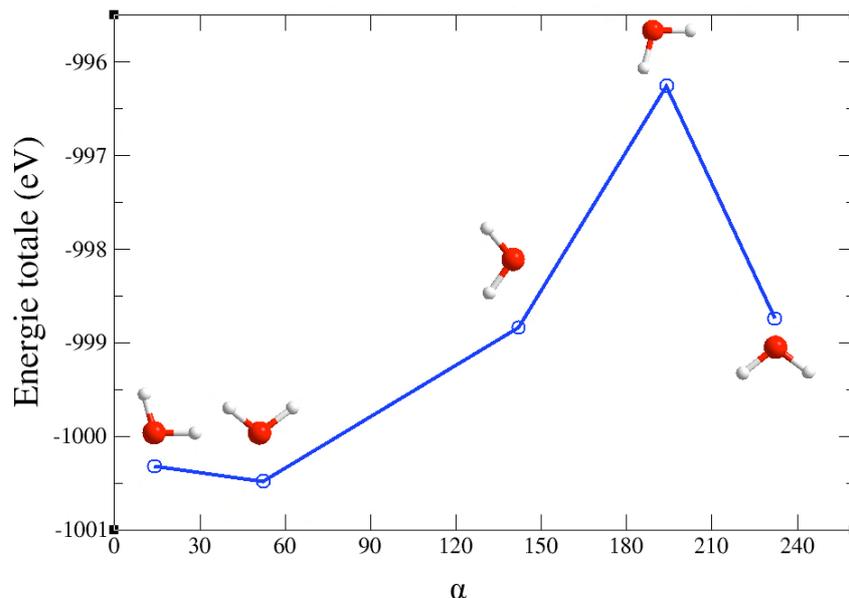


Figure III-11 : Evolution de l'énergie totale en fonction de l'angle α obtenue avec VASP.

L'allure des courbes d'énergie obtenues avec ReaxFF et avec VASP est identique (figure III-11 et figure III-12). Nous constatons que l'orientation la plus favorable de la molécule d'eau correspond lorsque l'oxygène est comprise entre la surface et les deux hydrogènes. Dans ce cas, le moment dipolaire de la molécule d'eau est perpendiculaire à la surface. Cette stabilité peut s'expliquer par la charge de signe opposée entre l'oxygène et la surface.

II.2.c. Etude du site d'adsorption de H₂O sur Ni (111)

Nous avons cherché à évaluer le site d'adsorption le plus stable. Pour cela, nous avons calculé les énergies d'adsorption de H₂O sur Ni (111) avec ReaxFF et avec VASP. Nous avons utilisé le même système que dans le paragraphe précédent et nous avons positionné la molécule d'eau sur les sites atop, bridge, hcp et fcc décrits plus haut (cf figure III-7). Le résultat de ces calculs est présenté dans la figure III-12.

Nous constatons que l'allure des deux courbes obtenues avec ReaxFF et avec VASP sont identiques. Le site d'adsorption le plus favorable est le site atop car l'énergie d'adsorption est la plus élevée en valeur absolue. Ce site correspond au cas où la molécule d'eau est au-dessus de l'atome de nickel. Plusieurs autres résultats par DFT aboutissent à la même conclusion en étudiant l'adsorption d'une molécule d'eau sur différents métaux. V. A. Ranea *et al.* ont étudié

l'interaction d'une molécule sur Ag (111) [Ranea 2004]. Ils ont montré que le site atop est le plus stable. Des études menées par STM [Mitsui 2002] ont montré que le site atop est le seul site caractérisé lors de l'adsorption d'un monomère de H₂O sur Pd (111). Il a également été observé par absorption de rayon X [Pangher 1994] que H₂O s'adsorbe sur le site atop de Ni (110). Nos résultats obtenus avec VASP et avec ReaxFF corroborent donc les résultats de la littérature.

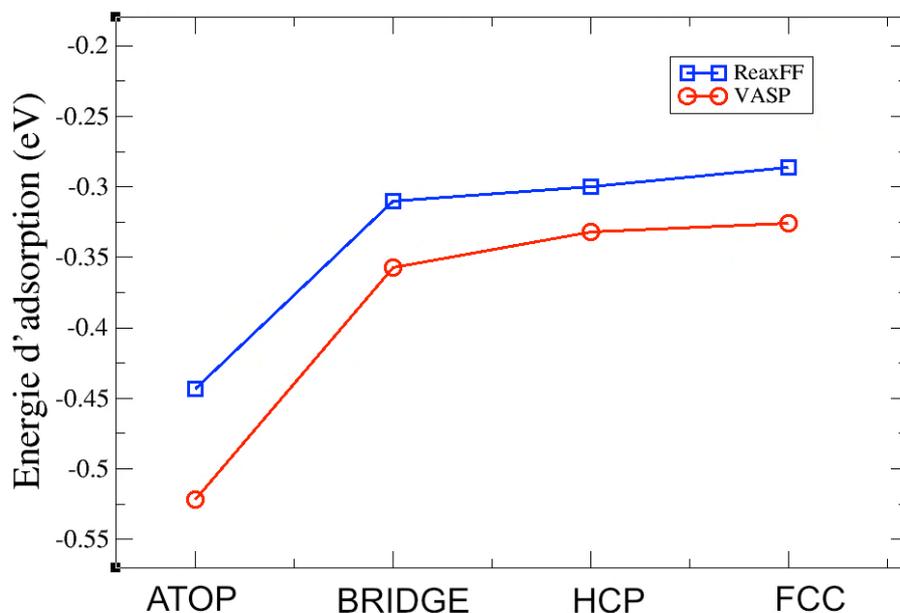


Figure III-12 : Evolution de l'énergie d'adsorption de Ni (111)-H₂O en fonction du site d'adsorption.

III. Validation de la charge pour le système H₂O et Ni-H₂O

Le calcul des charges atomiques et des éventuels transferts de charges est une donnée très utile en chimie. Ces dernières n'étant pas des observables, elles ne peuvent pas être déterminées directement dans les calculs de chimie quantique.

Avec l'utilisation de bases localisées, le calcul des charges se fait généralement par une analyse de la population électronique dite de Mulliken. Cependant cette analyse n'est pas applicable lors de l'utilisation d'ondes planes : les fonctions d'ondes ne sont pas associées à un atome en particulier, ce qui est le cas pour le code VASP que nous avons utilisé. Avec VASP, nous avons à notre disposition les méthodes Bader et REPEAT qui permettent de calculer la distribution des charges atomiques. Nous commençons d'abord par décrire le principe de calcul de charges avec ces deux méthodes. Ensuite, nous comparerons les résultats de ReaxFF avec les résultats des méthodes de Bader, de REPEAT et de la littérature.

III.1. Méthodes de calcul de charge

III.1.a. Charge de Bader

La méthode de Bader [Bader 1984, Sanville 2007, Tang 2009] est une technique basée sur les premiers principes de la mécanique quantique. Les charges atomiques ne sont pas des observables et, par conséquent, ne sont pas définies dans la théorie de la mécanique quantique. La densité électronique, qui est une observable est la quantité physique pertinente dans la description de systèmes constitués d'atomes en interaction. La répartition spatiale et la forme de la densité électronique témoignent de la nature des interactions atomiques existant dans le système. En analysant cette densité on peut ainsi parvenir à caractériser les liaisons chimiques entre éléments et aussi la répartition des charges sur chaque atome. Cette densité électronique est définie par :

$$\rho(r) = 2 \sum_{i=1}^{N/2} |\psi_i(r)|^2 \quad (\text{Eq III.15})$$

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

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

La méthode de Bader consiste à déterminer la frontière entre deux atomes voisins grâce à la surface définie par les minima ou plus précisément par les points critiques⁸ de la densité électronique. Sanville *et al* [Sanville 2007] ont développé un algorithme qui parcourt les points de la grille et les associe à un volume suivant l'aboutissement du chemin de plu grande pente issue de chacun des points. Ces volumes sont ensuite attribués à l'atome le plus proche du maximum du volume. Nous avons utilisé le code développé par Sanville *et al* sur la base de cette approche. Les volumes de Bader couvrent la maille entière, ce qui résoud le problème des résidus de charges non attribués à un atome. Cette définition de la charge est parfois considérée la plus rigoureuse, mais elle a souvent tendance à accorder un excès de la densité électronique aux atomes les plus lourds du système.

III.1.b. Charge de REPEAT

La méthode REPEAT [Campana 2009] (Repeating Electrostatic potential Extracted Atomic) est basée sur le calcul du potentiel électrostatique. En un point \vec{r} donné, le potentiel électrostatique qui résulte d'un ensemble de charges ponctuelles N_q de $\{q_j\}$ est définie par :

$$\Phi_q(\vec{r}) = \sum_j^{N_q} \frac{q_j}{|\vec{r} - \vec{r}_j|} \quad (\text{Eq III.16})$$

avec \vec{r}_j la position de chaque charge ponctuelle.

Pour calculer la répartition de charges atomiques avec cette méthode, un calcul de chimie quantique est d'abord effectué pour générer une distribution de potentiel électrostatique $\Phi_{QM}(\vec{r})$

⁸ Points en lesquels le gradient de la densité électronique s'annule.

de référence. L'ensemble de charges ponctuelles q_j est ensuite ajusté pour minimiser la différence entre le potentiel électrostatique de référence $\Phi_{QM}(\vec{r})$ et le potentiel électrostatique due aux charges atomiques q_i définie dans l'éq.16 pour une grille de points entourant les atomes de la molécule. Cette minimisation est effectuée en utilisant la méthode des moindres carrés :

$$F(\{q_j\}) = \sum_{grid} (\Phi_{QM}(\vec{r}_{grid}) - \Phi_q(\vec{r}_{grid})) + \lambda \left(\sum_j q_j - q_{tot} \right). \quad (\text{EqIII.17})$$

Le second terme de l'éq III.17 est un multiplicateur de Lagrange utilisé pour optimiser la fonction. Les grilles de points utilisées pour la minimisation sont choisies pour se positionner en dehors de rayon de Van Der Waals (VDW) des atomes. Le détail de la méthode est disponible dans la référence [Campana 2009]. La méthode REPEAT a été validée avec des systèmes en volume comme ZnO, SnO₂, CdTe, H₂O et CO₂.

Avec Bader et avec REPEAT, la distribution des charges sur les atomes est obtenue en effectuant un post-traitement des fichiers de sorties de VASP (CHGCAR, AECAR0 et AECAR2 pour Bader, LOCPOT et OUTCAR pour REPEAT).

III.2. Résultats obtenus sur H₂O

III.2.a. Charge de H₂O isolée

Pour valider les charges obtenues avec ReaxFF, nous avons effectué le calcul des charges avec les méthodes Bader et REPEAT d'une molécule de H₂O isolée. Nous avons fait varier la taille de la boîte de simulation de 4 Å x 4 Å x 4 Å à 20 Å x 20 Å x 20 Å tout en gardant la molécule d'eau au centre de la boîte. Nous avons comparé nos résultats avec les charges mesurées expérimentalement [Martin 2004, Clough 1973].

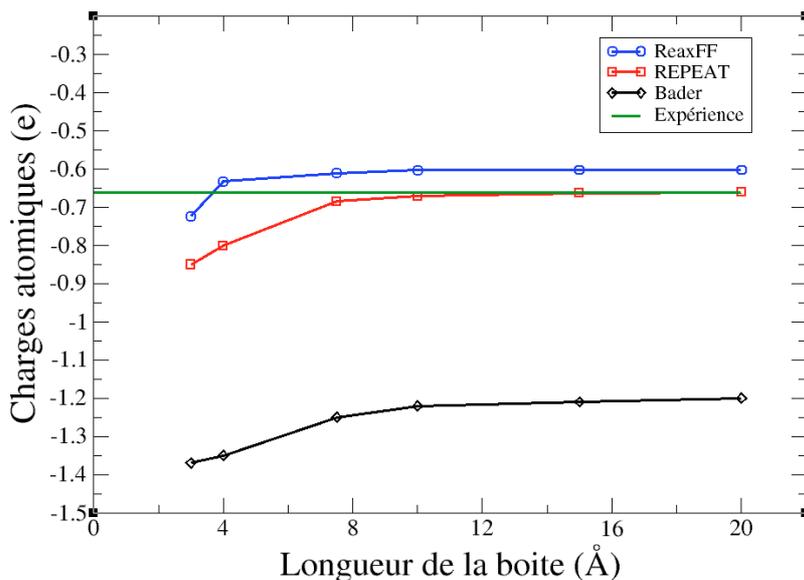


Figure III-13: Distribution de la charge de l'oxygène d'une molécule d' H_2O isolée en fonction de la taille de boîte de simulation.

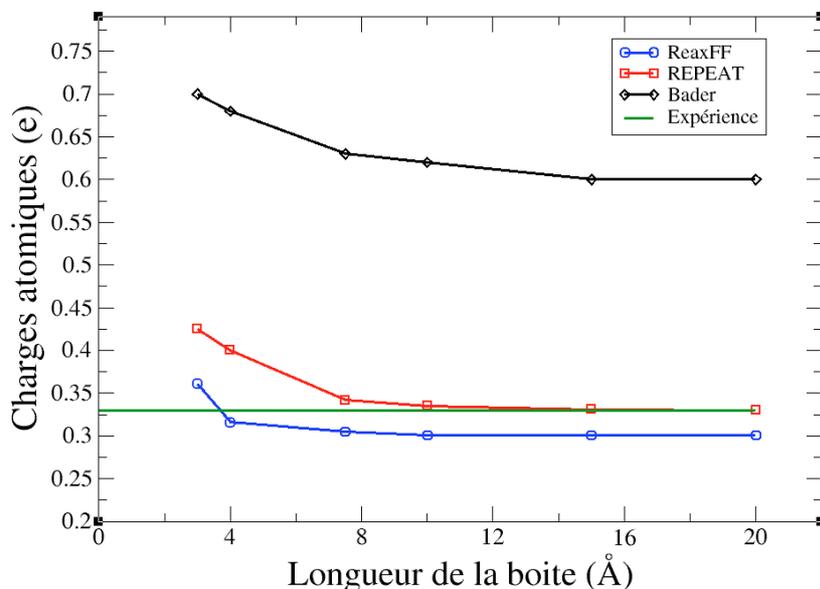


Figure III-14: Distribution de la charge de l'hydrogène d'une molécule d' H_2O isolée en fonction de la taille de boîte de simulation.

Nous remarquons que lorsque la taille de la boîte est faible, la charge des atomes d'hydrogène et d'oxygène de la molécule d'eau est élevée. Ceci est dû au fait qu'il y a polarisation de la molécule par la molécule présente dans la cellule voisine à cause de la périodicité du système. Etant donné que les moments dipolaires de la molécule et de ses images sont alignés, les molécules sont d'autant plus polarisées que la longueur de la cellule est plus faible. En d'autres termes, on pourrait s'attendre à ce que les charges propres à chaque atome deviennent plus importantes lorsque la longueur de la cellule rétrécit. Lorsque la taille de la boîte augmente jusqu'à 20 Å, on observe une convergence de la charge des atomes de la molécule d'eau. Dans

ce cas, les molécules d'eau sont séparées de leurs images d'une distance suffisante pour qu'elles n'interagissent pas. Nous obtenons une charge de $-0.62 e$ pour l'oxygène et $+0.31 e$ pour l'hydrogène avec ReaxFF. Avec REPEAT nous obtenons une charge de $-0.66 e$ et $+0.33 e$ respectivement pour l'oxygène et l'hydrogène. Nous obtenons une charge $-1.2 e$ et $+0.6 e$ respectivement pour l'oxygène et l'hydrogène avec la méthode de Bader. La méthode de Bader surestime la charge des atomes par rapport à l'expérience. Ce résultat est mentionné dans la littérature [Martin 2005]. Les résultats obtenus avec ReaxFF et REPEAT sont en bon accord et sont comparables avec les charges effectives obtenues expérimentalement à partir de la mesure du moment dipolaire [Martin 2004, Clough 1973].

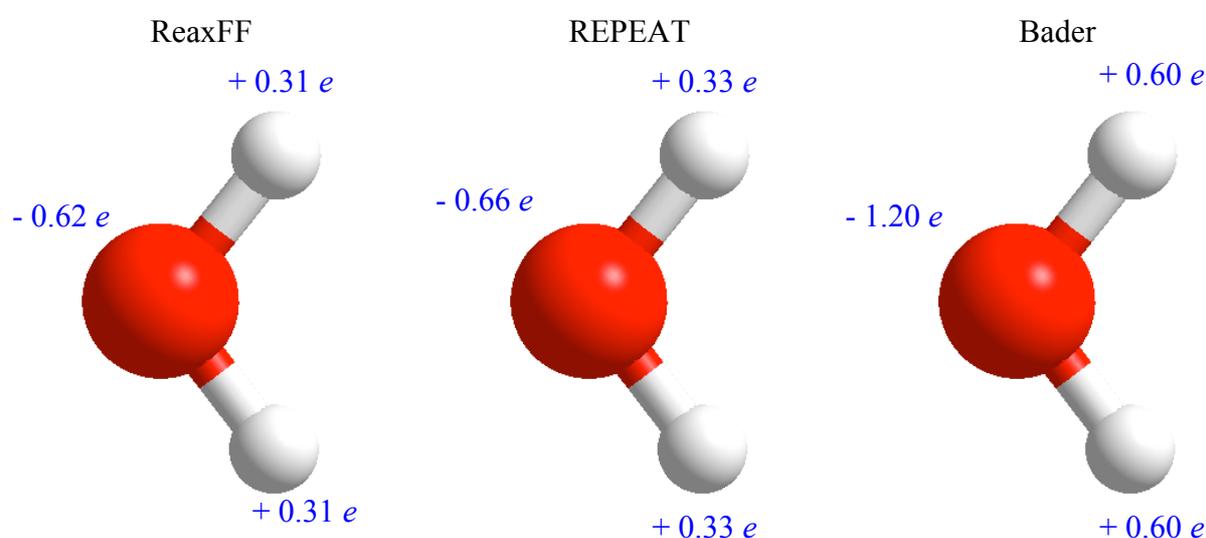


Figure III-15: Calcul de la charge d'une molécule de H_2O obtenues avec les deux approches ReaxFF et REPEAT et Bader pour une boîte de $20 \text{ \AA} \times 20 \text{ \AA} \times 20 \text{ \AA}$. (e est la charge élémentaire).

III.2.b. Charge de H_2O en volume

Nous avons également calculé la charge pour un « bulk » d'eau de structure amorphe contenant 125 molécules et dont la dimension est de $15.5 \text{ \AA} \times 15.5 \text{ \AA} \times 15.6 \text{ \AA}$ correspondant à une densité de 0.996 g.cm^{-3} . La figure III-16 montre les résultats obtenus avec les méthodes ReaxFF, REPEAT et Bader.

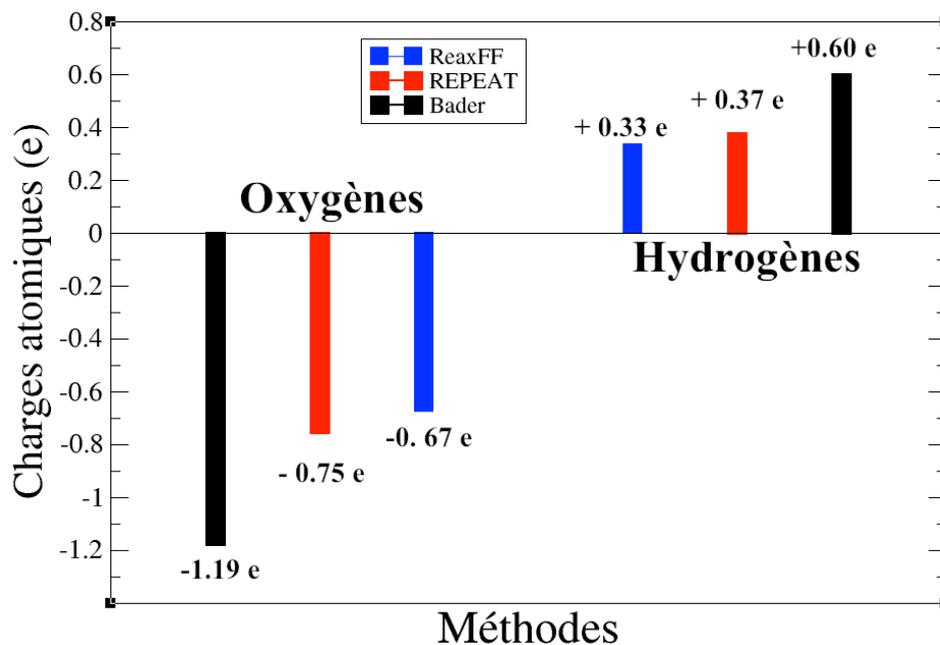


Figure III-16 : Charge de l'oxygène et de l'hydrogène de H_2O « bulk » obtenue avec les méthodes ReaxFF, REPEAT et Bader.

Nous obtenons $-0.67 e$ pour l'oxygène et $+0.33 e$ pour l'hydrogène avec ReaxFF. Ce résultat est en bon accord avec le résultat obtenu avec la méthode REPEAT ($-0.75 e$ pour l'oxygène et $+0.37 e$ pour l'hydrogène). Les résultats obtenus avec la méthode de Bader sont respectivement $-1.20 e$ pour l'oxygène et $+0.60 e$. Nous remarquons que les charges obtenues avec Bader sont très différentes des résultats obtenus avec ReaxFF.

Dans la littérature, plusieurs méthodes existent pour calculer les charges d'une molécule d'eau. Parmi celles-ci, on a :

- La méthode de SPC/E [Grigera 1987] qui donne: $q_O = -0.84 e$ et $q_H = 0.42 e$.
- La méthode de Mulliken [Kikuta 2008] qui donne: $q_O = -0.78 e$ et $q_H = 0.39 e$.

Ces résultats de la littérature sont comparables avec ReaxFF et avec REPEAT.

III.2. Résultats obtenus sur Ni-H₂O

Nous avons également évalué la distribution de charges d'une molécule d'eau sur une surface de Ni (111). Nous avons pris le même système que dans le paragraphe B.II.2. La molécule d'eau est positionnée sur le site atop à une distance de 2.43 Å de la surface. La figure III-17 résume les résultats obtenus.

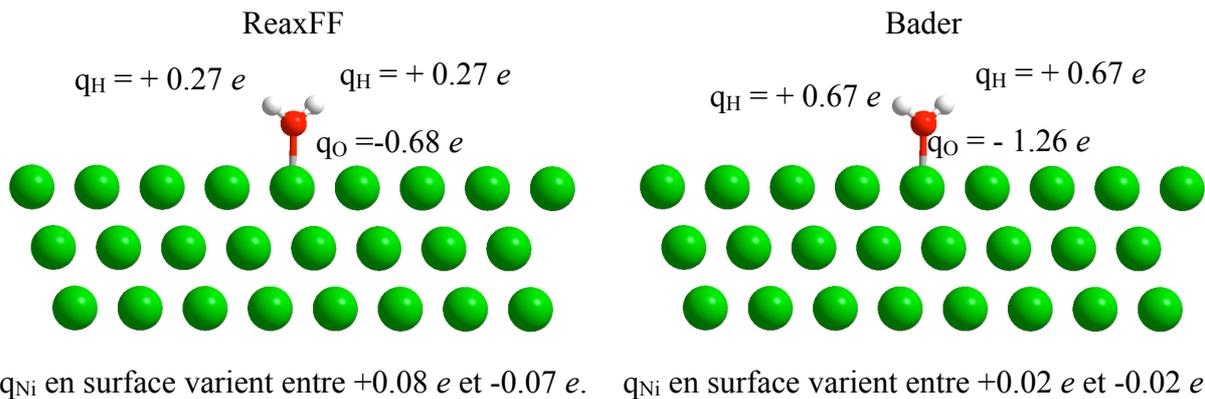


Figure III-17 : Distribution de charge de Ni (111)-H₂O avec les approches ReaxFF et Bader. En vert est représenté les atomes de nickel, en rouge les oxygènes et en blanc les hydrogènes.

Nous remarquons que les charges obtenues avec ces deux méthodes sont très différentes comme pour la molécule isolée. Néanmoins, nous pouvons calculer et comparer les différences de charges entre la molécule d'eau isolée et la molécule d'eau sur la surface avec ces deux méthodes. Nous avons un Δq_O de $0.06 e$ pour l'oxygène et un Δq_H de $0.04 e$ pour l'hydrogène avec la méthode ReaxFF. Avec Bader, nous observons que Δq_O $0.06 e$ pour l'oxygène et que Δq_H $0.07 e$ pour l'hydrogène. Cette différence est comparable entre ReaxFF et Bader. Nous pouvons donc conclure que le transfert de charges entre la molécule d'eau et la surface du nickel reste très faible.

Le calcul de la distribution de charges avec la méthode REPEAT n'est encore pas développé pour des systèmes avec des surfaces. Nous n'avons donc pas pu utiliser cette méthode pour les systèmes présentant des surfaces libres.

IV. Quelques résultats sur NiO

D'un point de vue structural, l'oxyde de nickel NiO cristallise dans un réseau cubique face centré de type NaCl. Le paramètre de maille vaut 4.176 Å [Sawatzky 1984], soit 18 % plus grand que celui du nickel métallique. La figure III-1 donne une représentation de la maille cristalline de NiO.

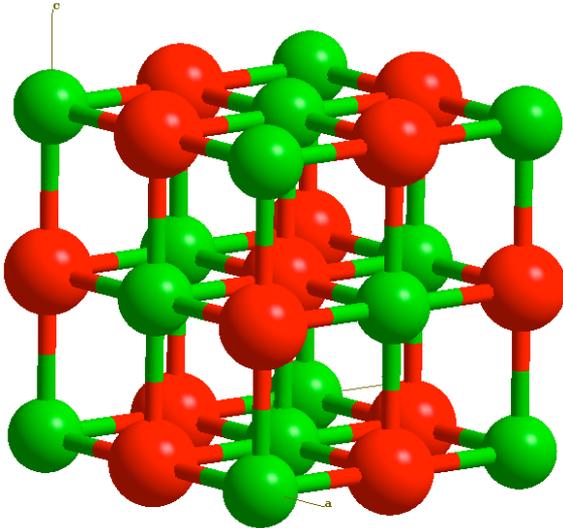


Figure III-18 : Structure cristallographique de l'oxyde de nickel NiO. Le nickel et l'oxygène sont représentés respectivement en vert et en rouge.

Nous avons d'abord calculé le paramètre de maille de NiO avec le potentiel ReaxFF et avec VASP. Avec ReaxFF, le paramètre de maille est obtenu en relaxant une boîte de simulation contenant 1000 atomes (500 Ni et 500 O) dont la dimension est de 20.2 Å x 20.2 Å x 20.2 Å. Avec VASP, le paramètre de maille est obtenu en calculant l'énergie d'une maille primitive de NiO. Les courbes de la figure III-19 montrent l'évolution de l'énergie par atome en fonction du paramètre de maille.

Les courbes obtenues avec les deux méthodes ont une allure parabolique. Le minimum d'énergie correspond au paramètre de maille à l'équilibre. Les paramètres de maille obtenus avec ReaxFF et VASP sont respectivement 4.28 Å et 4.20 Å pour l'oxyde de nickel NiO. Par rapport à l'expérience (4.168 Å [Wyckoff 1982]), ReaxFF donne un paramètre légèrement plus élevé.

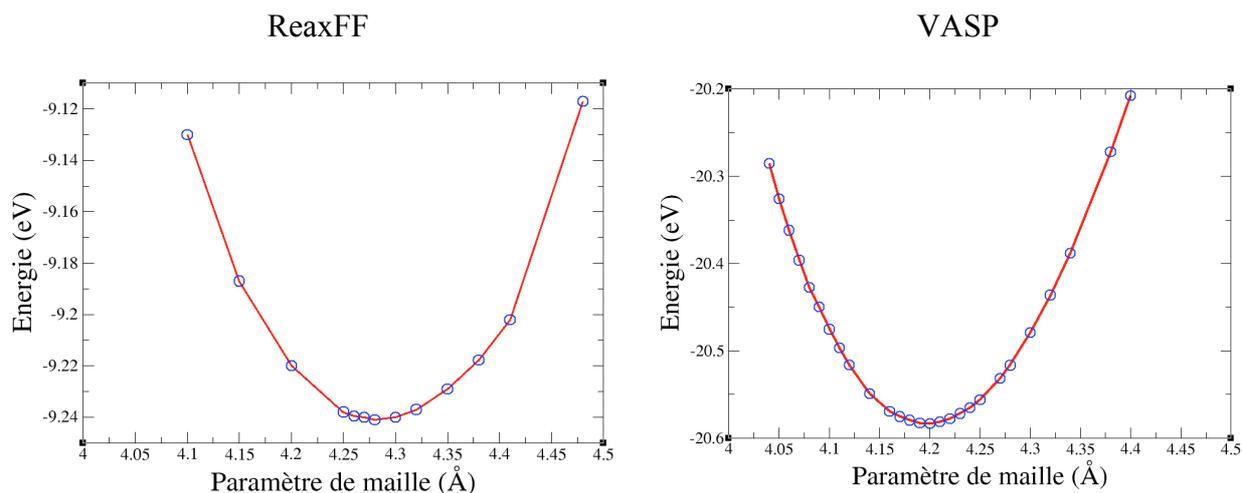


Figure III-19 : Evolution de l'énergie en fonction de paramètre du maille avec ReaxFF et avec VASP.

Nous avons résumé dans le tableau III-6 quelques résultats obtenus avec les approches ReaxFF et VASP concernant le paramètre de maille optimisé a_0 , l'énergie de cohésion, les constantes élastiques, le module de compressibilité (Bulk modulus) pour NiO. Nous avons également comparé nos résultats avec les données expérimentales de la littérature.

L'énergie de cohésion obtenue avec ReaxFF est très proche de celle de VASP et de l'expérience. Les valeurs des constantes élastiques C_{11} et du module de compressibilité obtenues avec ReaxFF sont de même ordre de grandeur que VASP et que l'expérience. Par contre la constante C_{12} calculée avec ReaxFF est en désaccord avec l'expérience. Cela devra être amélioré dans les futurs développements du potentiel ReaxFF.

	NiO		Expériences
	ReaxFF	VASP	
Paramètre de maille a_0 (Å)	4.28	4.202	4.168 [Wyckoff 1982]
Énergie de cohésion (eV/atome)	-4.62	-5.14	-5.10 [Lide 2000]
Constante élastique C_{11} (GPa)	308	285.6	270 [Uchida 1972]
Constante élastique C_{12} (GPa)	-17.52	109.2	125 [Uchida 1972]
Module de compressibilité (GPa)	117.5	168	205 [Fisher 1991]

Tableau III-6 : Quelques propriétés structurales et énergétiques du NiO dans l'approche ReaxFF et VASP.

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté les études menées pour valider l'utilisation du potentiel ReaxFF pour le système Ni-O-H. Ces études ont été effectuées à la fois par la dynamique moléculaire avec le potentiel ReaxFF et par la mécanique quantique dans le cadre de théorie de la fonctionnelle de densité (avec le code VASP). Les résultats obtenus avec les deux approches sont résumés ci-dessous.

- Les différentes propriétés du Nickel ont été étudiées avec ces deux approches à 0 K. Nous avons déterminé le paramètre de maille, l'énergie de cohésion du métal, le module de compressibilité, les constantes élastiques ainsi que les énergies de formation de surfaces. Nous avons remarqué que ReaxFF donne un paramètre de maille légèrement supérieur à l'expérience. Les grandeurs physiques calculées avec ces deux approches sont qualitativement en assez bon accord avec les résultats expérimentaux.
- L'interaction d'une molécule d'eau sur des surfaces monocristallines de Nickel à 0 K a également été étudiée. Les énergies d'adsorption obtenues avec ReaxFF sont en bon accord avec celles obtenues avec VASP. L'étude de l'orientation d'une molécule d'eau sur la surface de Ni (111) a révélée des résultats semblables avec les différentes approches. C'est lorsque le moment dipolaire de la molécule d'eau est perpendiculaire à la surface que l'on obtient l'orientation la plus favorable de la molécule. Dans ce cas, l'axe de la molécule d'eau est perpendiculaire à la surface avec l'oxygène du côté de la surface. Le site d'adsorption le plus stable est le site atop. Ce site correspond au cas où l'oxygène de la molécule d'eau est positionné en-dessus d'un atome de nickel de la surface. Ces résultats sont en bon accord avec la littérature [Pangher 1994, Mitsui 2002, Michaelides 2003].
- En ce qui concerne le calcul de la charge, nous avons constaté que les charges obtenues avec ReaxFF pour l'eau isolée et pour l'eau en volume sont en très bon accord avec les résultats obtenus avec la méthode REPEAT et la littérature. La méthode REPEAT n'est pas encore développée pour des systèmes avec surface. Nous ne pouvons malheureusement pas valider la distribution de charges d'une molécule sur une surface avec cette méthode. Nous avons néanmoins fait ce calcul avec Bader. Ces résultats ont

montré que le transfert de charge entre l'eau et la surface du nickel est relativement faible. Ce résultat est comparable avec celui obtenu avec ReaxFF.

Enfin, il est clair que le potentiel ReaxFF reproduit qualitativement les différentes propriétés du nickel en volume, en surface mais également les processus d'adsorption de molécule d'eau sur les surfaces de nickel. ReaxFF peut donc être utilisé pour les systèmes Ni-O-H afin d'étudier par dynamique moléculaire l'oxydation du nickel en présence de molécules d'eau.

**CHAPITRE IV : Etude de
l'interaction de l'eau sur des surfaces
monocristallines de nickel.**

L'étude des premiers stades de la corrosion d'un métal en milieu aqueux passe par l'investigation des différentes étapes de croissance de l'oxyde. Lorsque l'oxyde n'est pas encore formé, le métal est alors nu, intégralement exposé à l'attaque de l'eau sur sa surface et aux différentes réactions qui vont s'y dérouler. Ces dernières dépendent notamment du potentiel électrochimique et de l'état de surface. La formation d'une couche passive sur une surface métallique passivable est quasi-instantanée, ce qui rend difficile son étude expérimentale. Il est, par conséquent, difficile d'observer les tout premiers stades de l'oxydation. Les techniques de modélisation peuvent apporter une solution pour l'étude des premiers instants de l'oxydation et des mécanismes de croissance de l'oxyde.

Les travaux présentés dans ces parties sont réalisés par dynamique moléculaire couplé au champ de force réactif ReaxFF décrit dans le chapitre II [vanDuin 2001]. Nous chercherons à caractériser la croissance et les caractéristiques (structure, composition chimique, morphologie, ..., etc.) des films passifs formés sur des surfaces monocristallines de nickel en présence d'un champ électrique extérieur. L'influence de l'intensité du champ électrique sur le film sera discutée. Pour faciliter la comparaison des résultats avec la littérature, nous avons choisi les surfaces de faible indice de Miller, c'est-à-dire celles de plus basse énergie, à savoir (100), (110) et (111).

I. Etude de l'interaction Ni-H₂O

I.1. Description des systèmes étudiés

Dans nos simulations, nous avons tout d'abord créé un monocristal parfait de nickel à 0 K, avec des conditions périodiques dans les trois directions de l'espace. Ces systèmes ont des tailles d'environ (25 Å x 25 Å x 60 Å) ce qui donne pour chaque système deux surfaces d'environ 625 Å².

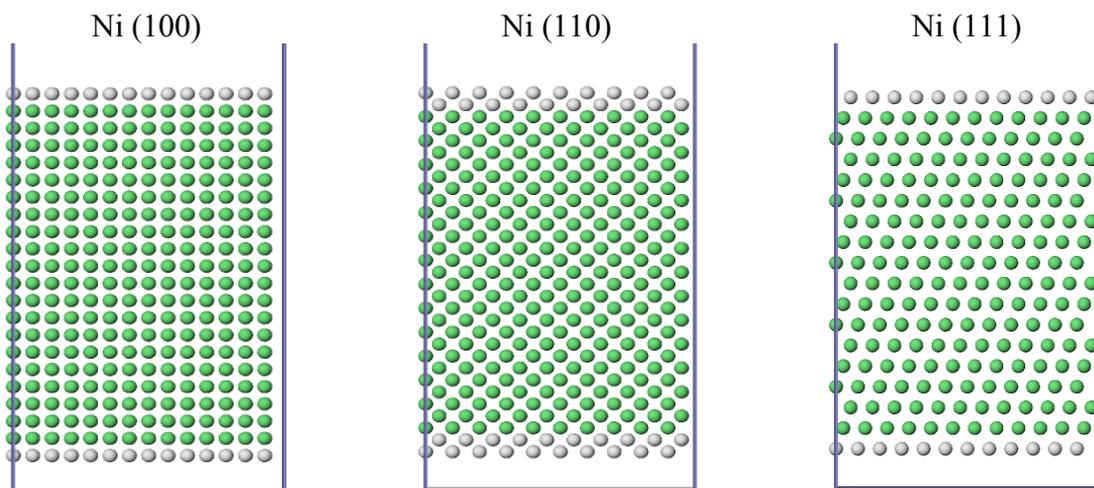


Figure IV-1 : Analyse de 1^{ier} voisin commun (CNA) des surfaces du nickel. Les atomes en gris ont une coordinance inférieure à 12, donc appartiennent à la surface tandis que les atomes en vert sont dans le réseau cfc qui appartient au volume. Deux couches atomiques sont influencées par la formation de la surface dans la (110) alors que c'est le cas d'une couche pour les surfaces (100) et (111).

Tous nos systèmes contiennent approximativement le même nombre d'atomes de nickel et nous avons fait réagir 405 molécules d'eau sur chaque surface. La densité des molécules d'eau est de 0.99 g/cm^3 correspondant à la densité de l'eau à température ambiante. Les molécules d'eau sont introduites aléatoirement à une distance d'environ 2.0 \AA de la surface (géométrie d'équilibre Ni-H₂O obtenue lors de l'adsorption de H₂O sur Ni, cf. chapitre III). La géométrie de l'échantillon est présentée sur la figure IV-2. On note la présence d'un mur à droite de la boîte (Z maximum) pour confiner les molécules d'eau.



Figure IV-2 : Représentation schématique de la boîte de simulation. Les surfaces sont normales à la direction de Z.

Nous récapitulons les caractéristiques des systèmes étudiés dans le tableau IV-1.

Orientations et nombres de plans atomiques le long de chaque direction.			Nombre d'atomes de Nickel	Tailles des boîtes de simulation (Å)	Coordinance		Nombre de H ₂ O	Densité de H ₂ O (g/cm ³)
X	Y	Z (Surface)						
(010) 10 plans	(001) 14 plans	(100) 22 plans	2156	L _x : 25.27	1 ^e couche	8	405	0.99
				L _y : 25.27	2 ^e couche	12		
				L _z : 60.90	3 ^e couche	12		
(-111) 20 plans	(1-12) 14 plans	(110) 31 plans	2170	L _x : 25.52	1 ^e couche	7	405	0.99
				L _y : 25.27	2 ^e couche	11		
				L _z : 61.29	3 ^e couche	12		
(1-10) 12 plans	(11-2) 20 plans	(111) 18plans	2160	L _x : 26.52	1 ^e couche	9	405	0.99
				L _y : 25.52	2 ^e couche	12		
				L _z : 57.17	3 ^e couche	12		

Tableau IV-1 : Caractéristiques des échantillons monocristallin étudiés.

Pour tous les calculs, nous avons travaillé avec un thermostat de Nose-Hoover [Nosé 1984, Hoover 1985] avec un pas de temps Δt de 0.1 fs. Pour relaxer les échantillons, nous avons réalisé un calcul de dynamique moléculaire de 50 ps dans l'ensemble isobare-isotherme NPT (*i.e.*, N le nombre d'atomes, P la pression et T la température sont constants) pour ajuster la taille du cristal dans les directions x et y de l'espace à 300 K. Nous avons ensuite effectué une thermalisation dans l'ensemble canonique NVT (*i.e.*, N le nombre de particules, V le volume et T la température sont constants) pendant 500 ps toujours en appliquant les conditions périodiques (PBC) selon x et y et fixe selon z.

Avant d'analyser les résultats, nous avons systématiquement fait une minimisation d'énergie en utilisant d'abord la méthode « steepest descent algorithm » puis la méthode de gradient conjugué. Cette méthode permet d'enlever les fluctuations thermiques et d'obtenir la structure à l'équilibre.

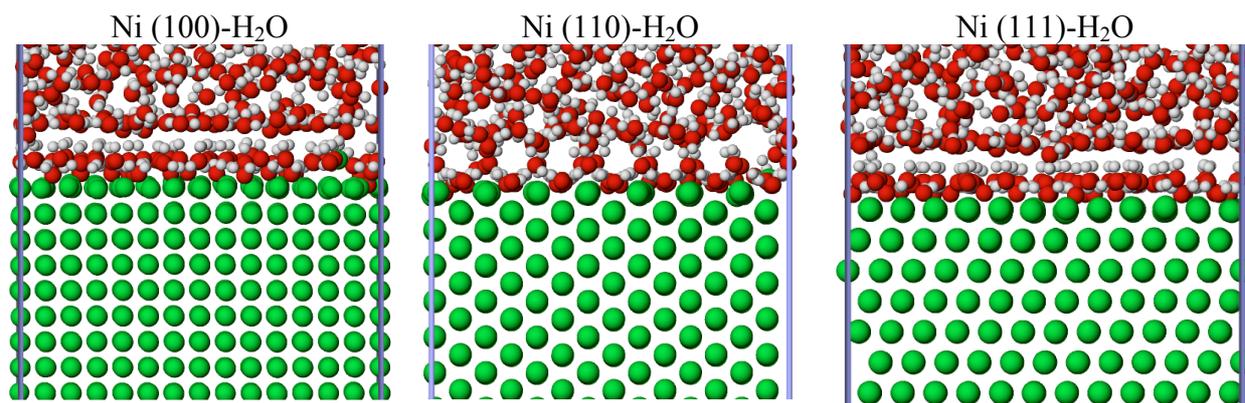


Figure IV-3 : Echantillons monocristallins obtenu à la fin de la simulation à 300 K (550 ps). En vert les nickels, en rouge les oxygènes et en blanc les hydrogènes.

La figure IV-3 montre les résultats obtenus pour les surfaces (100), (110) et (111) du nickel à 300 K. Après 550 ps de simulation, nous n'avons pas constaté de réaction entre l'eau et les surfaces de nickel. Aucune dissociation des molécules d'eau n'est observée. Les liaisons O-H sont d'environ 1.0 Å et l'angle H-O-H est en moyenne de 107.6° pour chaque molécule d'eau. Nous remarquons que deux couches d'eau bien organisées s'adsorbent sur chaque surface du nickel.

I.2. Distribution des molécules d'eau

Pour comprendre l'organisation des molécules d'eau, nous avons d'abord analysé leur distribution par rapport à la surface. Les figures IV-4 à VI-6 représentent la distribution des molécules d'eau pour les orientations (100), (110) et (111). La position 0.0 Å correspond à la position des atomes de nickel en surface.

Pour les surfaces (100) et (111), un premier pic à 1.0 Å est observé (figure IV-4 et figure IV-5). Il correspond à la première couche d'eau adsorbée sur la surface. Les taux de recouvrement pour ces deux surfaces sont respectivement de 0.23 ML et de 0.18 ML. La liaison O-H pour chaque molécule d'eau est d'environ 1.01 Å. Dans cette première couche d'eau, chaque liaison O-H est dirigée vers la deuxième couche d'eau. Les oxygènes de chaque molécule sont orientés vers la surface. Les moments dipolaires des molécules sont perpendiculaires à la surface dans le sens du nickel vers la solution.

Le second pic plus intense qui apparaît à 2.0 Å de la surface correspond à une deuxième couche d'eau adsorbée à 2.0 Å de la surface du nickel. Dans cette deuxième couche d'eau, le taux de

recouvrement est plus dense que la première couche d'eau (0.48 ML et 0.42 ML respectivement). Dans cette couche, une liaison O-H de chaque molécule est orientée vers la première couche d'eau formant ainsi des liaisons hydrogènes. L'autre liaison est dirigée vers la solution (vers le haut). Les moments dipolaires sont parallèles à la surface du nickel. Un vide d'environ 2.6 Å est ensuite observé indiquant l'absence des molécules d'eau dans cette zone.

Pour la surface d'orientation (110), la première couche d'eau est très proche de la surface (figure IV-6). Elle s'adsorbe à 0.73 Å avec un taux de recouvrement (0.67 ML) plus élevé que les surfaces d'orientation (100) et (111). Les oxygènes sont également orientés vers la surface et les hydrogènes sont dirigés vers la seconde couche d'eau. Les moments dipolaires des molécules sont également perpendiculaires à la surface. La deuxième couche d'eau est à 1.9 Å de la surface du nickel. Le taux de recouvrement dans cette couche est de 0.35 ML. Les moments dipolaires sont parallèles à la surface. L'orientation des molécules d'eau est identique pour les surfaces (100) et (111). Le vide est moins visible pour cette orientation.

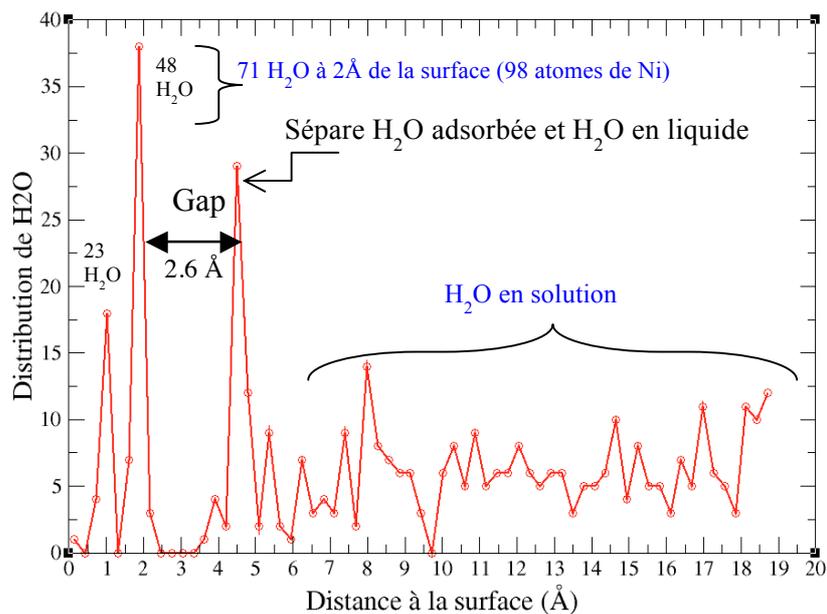


Figure IV-4 : Distribution de H₂O à la surface de Ni (100) après 550 ps de simulation.

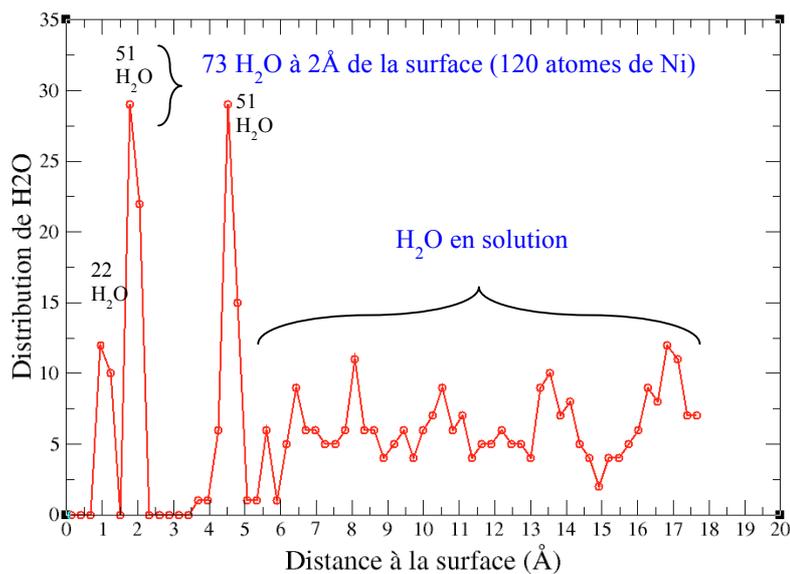


Figure IV-5 : Distribution de H_2O à la surface de Ni (111) après 550 ps de simulation.

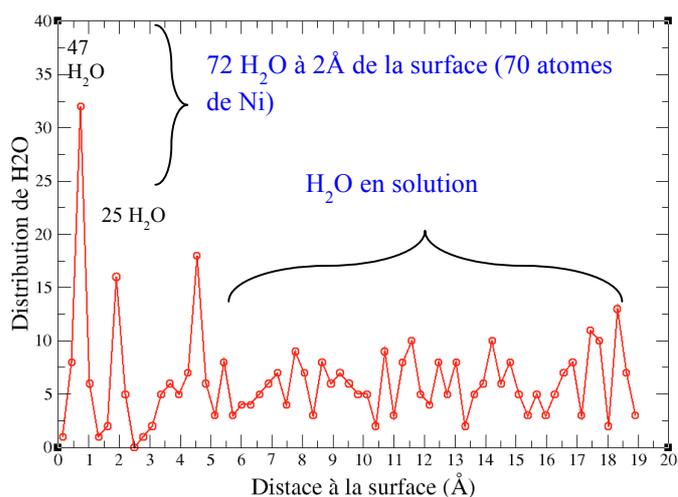


Figure IV-6 : Distribution de H_2O à la surface de Ni (110) après 550 ps de simulation.

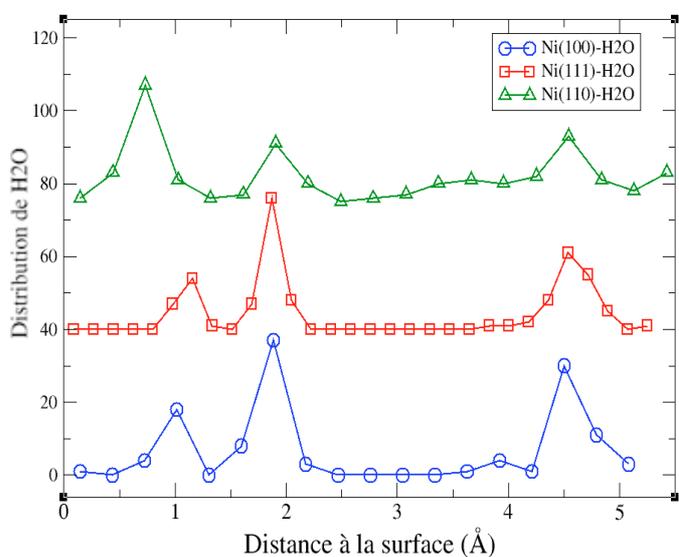


Figure IV-7 : Comparaison de la distribution d'eau dans les trois surfaces après 550 ps. Les courbes sont translattés de 39 H_2O pour plus de lisibilité

Pour les trois orientations du nickel, un troisième pic caractéristique est observé à 4.6 Å. Il n'y a plus de pic intense au delà de 4.6 Å. Ce troisième pic marque la transition entre les molécules d'eau adsorbées (bien organisées) en contact avec la surface et les molécules à l'état liquide et désordonnées. M. Levesque *et al.* [Levesque 2008] ont étudiés par DFT l'adsorption des molécules d'eau sur une surface parfaite de Ni (111). Ils montrent que deux couches d'eau s'adsorbent sur Ni (111). La première est à 2.30 Å et la seconde est 3.41 Å de la surface. Pour un taux de recouvrement très élevé, ils observent qu'une troisième couche d'eau apparaît à 5.73 Å. Le vide qui sépare la seconde et la troisième couche est de 2.31 Å (figure IV-8). Des mesures expérimentales de TPD (Temperature Programmed Desorption) montrent qu'après saturation jusqu'à la formation d'une bicouche d'eau de 0.66 ML (appelé α -état) sur une surface de Ni (111), deux pics se développent (β -état et γ -état) [Pache 1989]. Le pic β -état est attribué à un état de transition entre la bicouche d'eau et le « bulk » d'eau condensé qui correspond au γ -état. Il a été également montré par des mesures de spectroscopie d'absorption et de réflexion infrarouge (IRAS) qu'une bicouche d'eau sous forme hexagonale s'organise sur différentes surfaces de métaux (Pt, Cu, Ru et Ni) [Nakamura 2005].

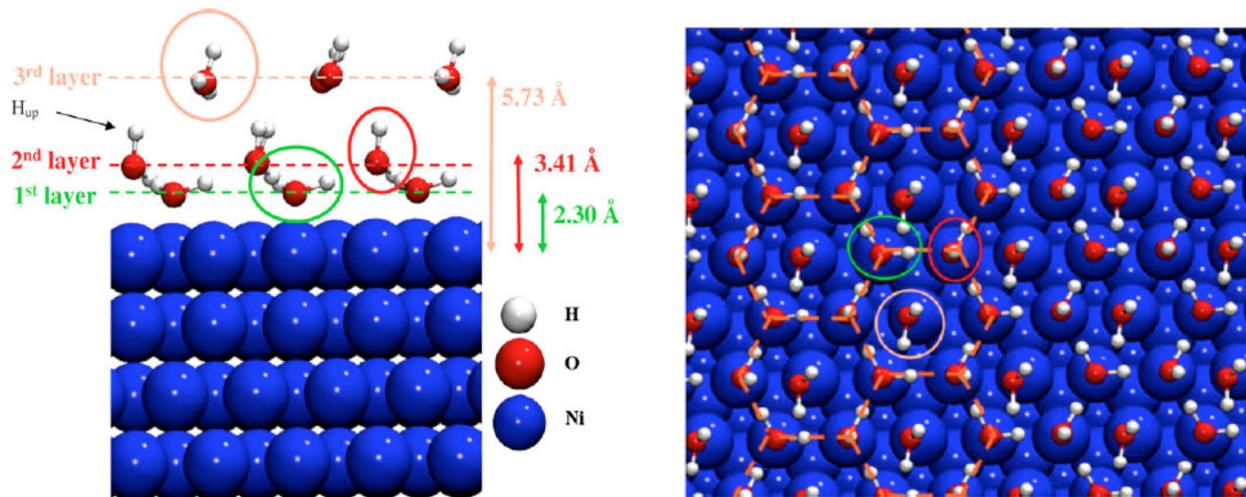


Figure IV-8 : Organisation des molécules d'eau sur la surface de Ni (111) (d'après [Levesque 2008]).

I.3. Analyse de site d'adsorption

L'analyse du site d'adsorption montre que, pour les trois surfaces étudiées, la première couche d'eau s'adsorbe sur le site bridge, entre deux atomes de nickel avec les oxygènes vers la surface. Pour la surface (110), les molécules d'eau s'alignent dans les canaux formés par les deux premiers plans atomiques du nickel. La densité de l'eau est plus élevée par rapport aux deux autres surfaces (0.67 ML). Les molécules d'eau de la seconde couche ont tendance à s'adsorber sur le site atop au dessus d'un atome de nickel.

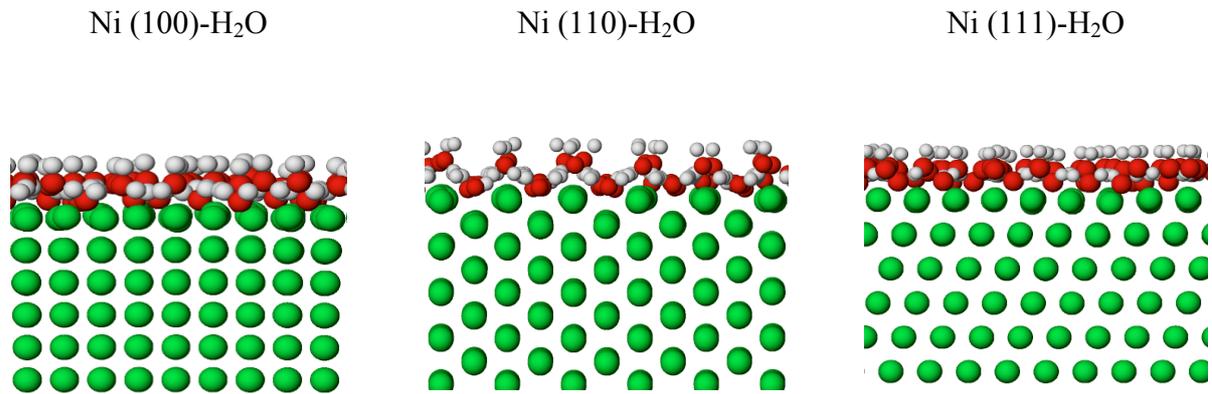


Figure IV-9 : Vue de la bicouche d'eau adsorbé sur les surfaces (100), (110) et (111) du nickel après 550 ps de simulation.

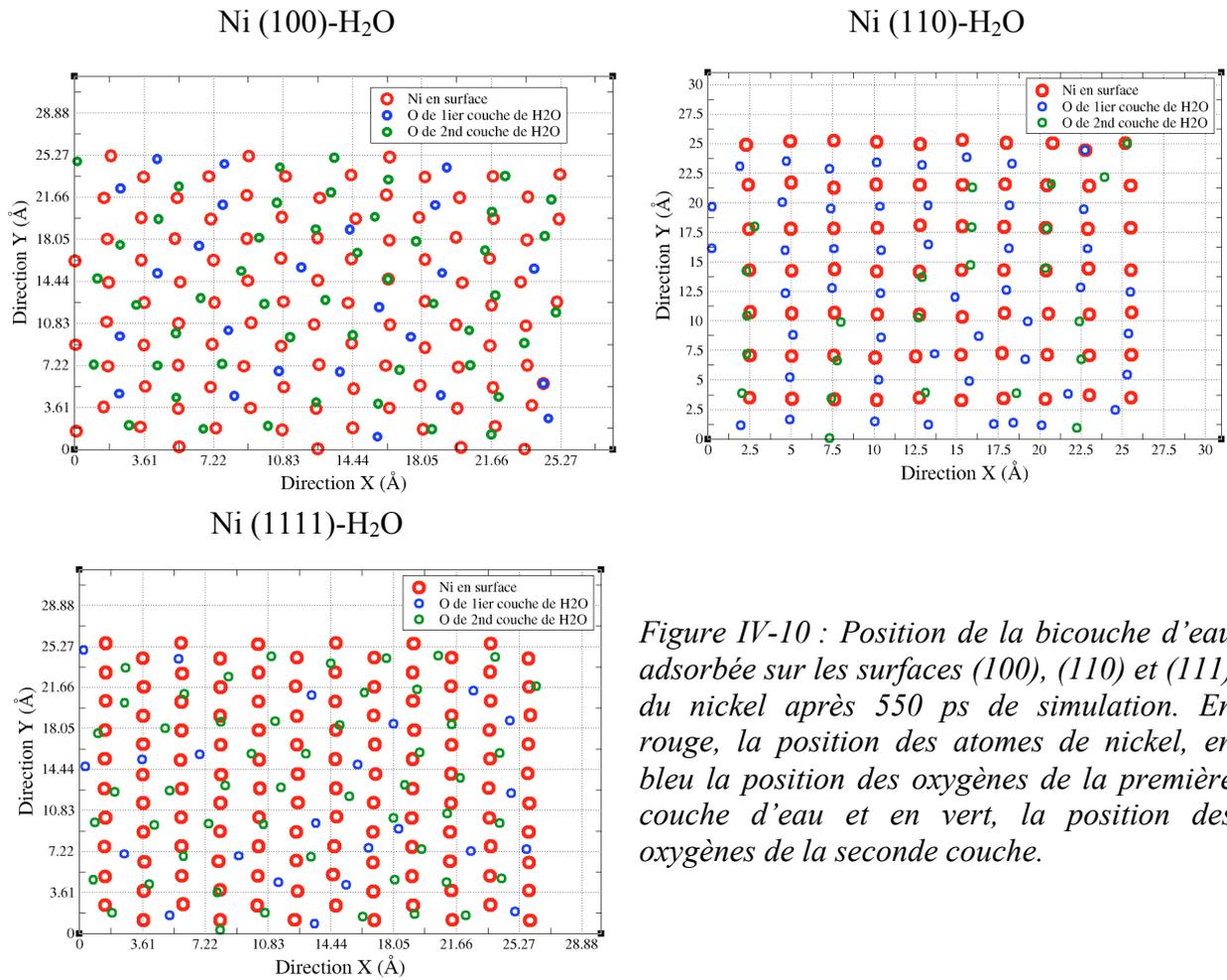


Figure IV-10 : Position de la bicouche d'eau adsorbée sur les surfaces (100), (110) et (111) du nickel après 550 ps de simulation. En rouge, la position des atomes de nickel, en bleu la position des oxygènes de la première couche d'eau et en vert, la position des oxygènes de la seconde couche.

I.4. Caractérisation de la bicouche d'eau adsorbée

Pour analyser la structure de la bicouche d'eau adsorbée sur les différentes surfaces du nickel, nous avons calculé la fonction de distribution radiale $g(r)$ O-O dans les deux couches d'eau adsorbées (figure IV-11). Pour les deux couches adsorbées, on observe un pic à 3.1 Å qui correspond à la distance entre premier voisin O-O.

A cette distance, des liaisons hydrogènes sont créées entre les molécules d'eau dans chaque couche pour stabiliser le système. Cette dernière est en compétition avec la déstabilisation due à la répulsion oxygène-oxygène dans le réseau formé par les molécules d'eau. M. Levesque *et al* [Levesque 2008] montrent que dans la première couche d'eau, les molécules sont séparées de 2.33 Å, 3.30 Å dans la seconde couche d'eau et 5.73 Å pour la troisième. G. Pirug *et al.* et C. Nobl *et al.* ont également étudiés l'adsorption des molécules d'eau sur une surface de Ni (110) [Pirug 1994, Nobl 1985]. Ils ont montré que des molécules d'eau en bicouche s'organisent sur la

surface de Ni (110) et que les distances O-O sont d'environ 2.76 Å.

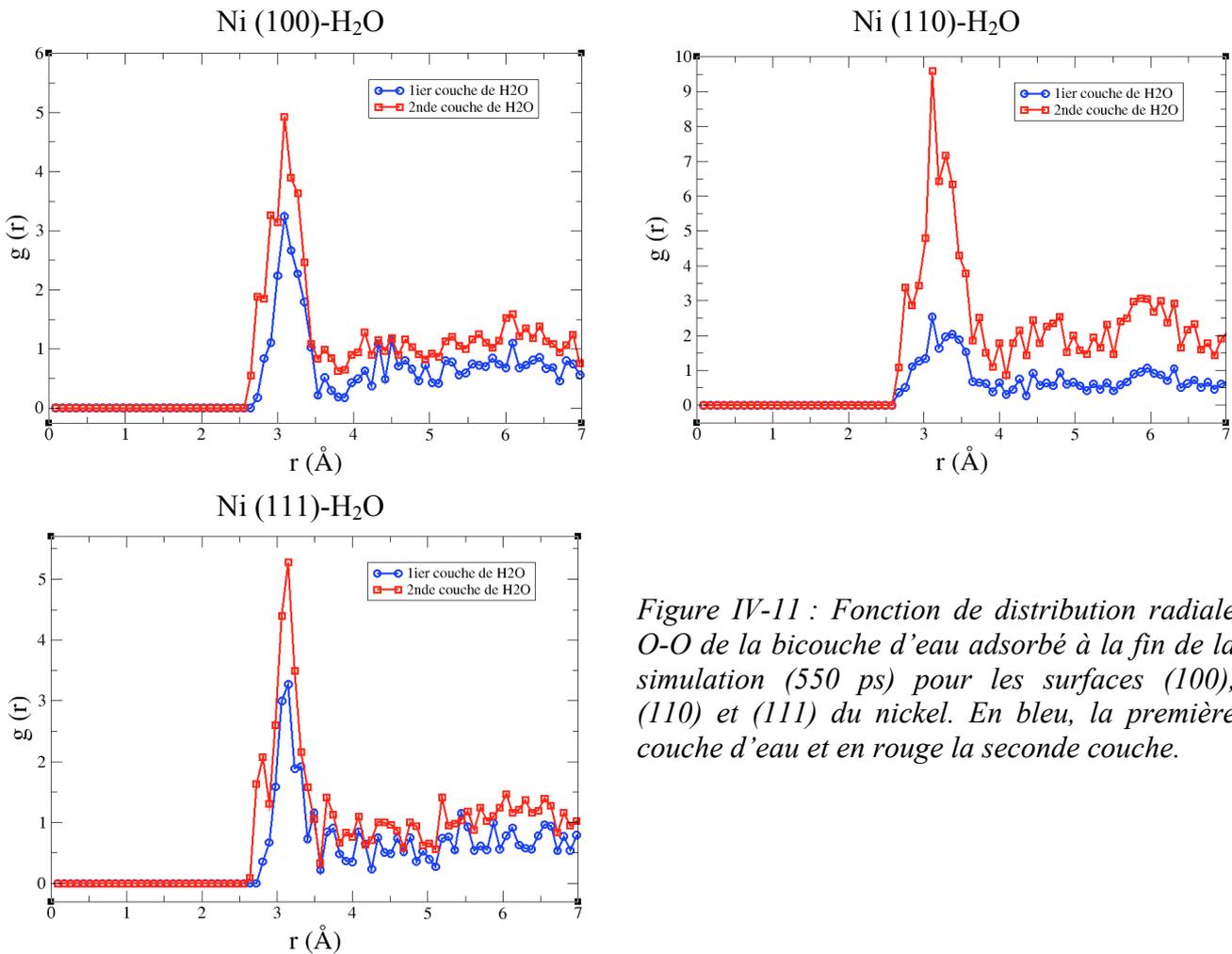


Figure IV-11 : Fonction de distribution radiale O-O de la bicouche d'eau adsorbé à la fin de la simulation (550 ps) pour les surfaces (100), (110) et (111) du nickel. En bleu, la première couche d'eau et en rouge la seconde couche.

I.5. Analyse de la distribution des charges

Nous avons également analysé la distribution des charges atomiques pour les trois systèmes à la fin de la simulation (figure IV-12). Nous remarquons que pour les trois orientations cristallographiques, les atomes de nickel du volume ont une charge qui fluctue autour de 0.0 e car ils forment des liaisons purement métalliques. Les atomes de nickel en surface ont une charge moyenne de $(+ 0.10 \pm 0.02)$ e. En effet, les nickels en surface sont influencés par la présence des molécules d'eau à 1.0 Å de la surface. Nous remarquons également que dans les trois couches d'eau adsorbées, la charge des oxygènes et des hydrogènes de chaque molécule d'eau est respectivement - 0.7 e et de + 0.3 e pour les trois orientations (cf. tableau IV-2). Nous avons vu que la charge d'un « bulk » contenant 125 molécules d'eau (cf. chapitre III) est de -

0.67 e et + 0.33 e respectivement pour les oxygènes et pour les hydrogènes. Nous pouvons dire que le transfert de charges entre les molécules d'eau et les nickels en surface est faible (de l'ordre de 0.1 e).

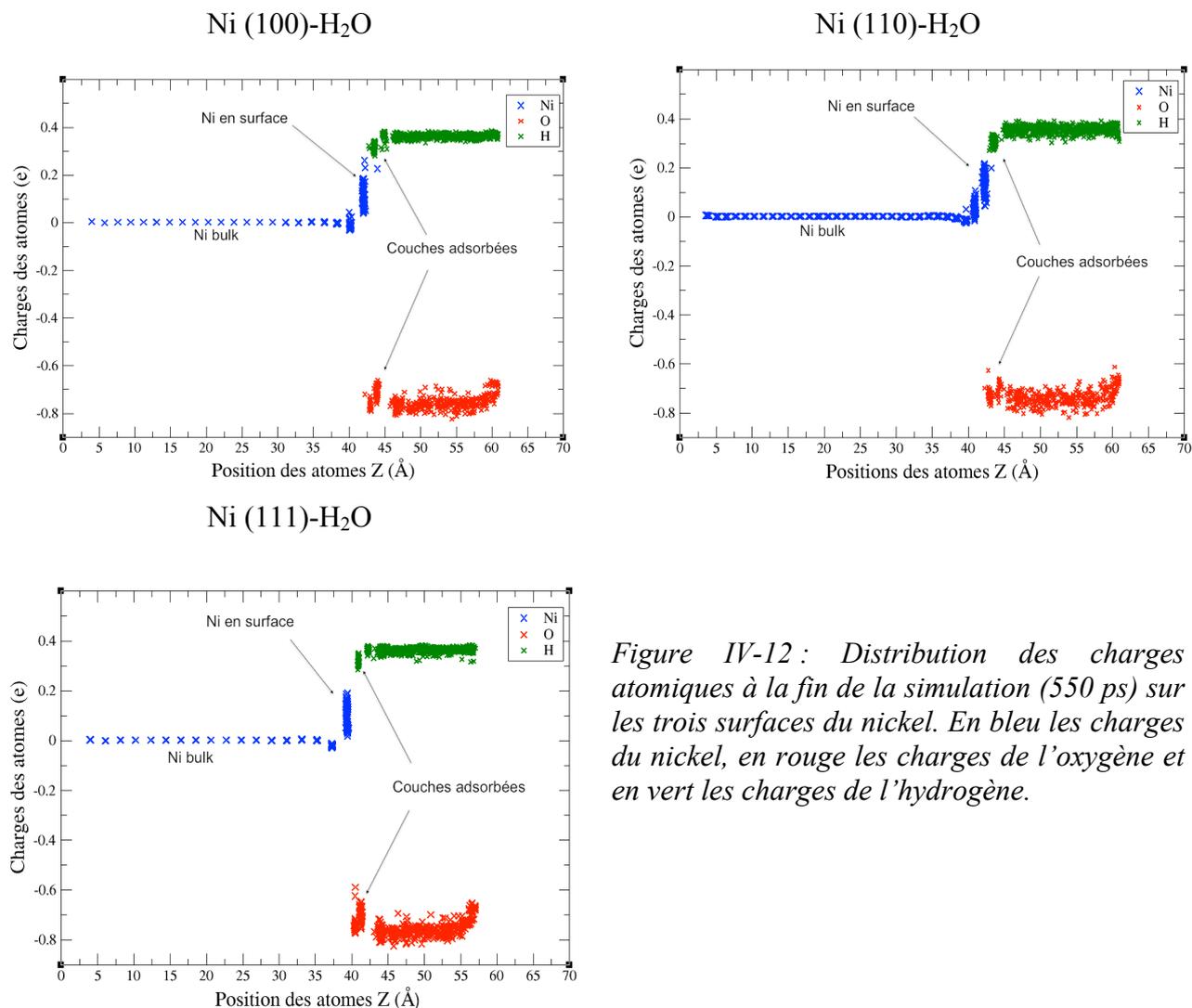


Figure IV-12 : Distribution des charges atomiques à la fin de la simulation (550 ps) sur les trois surfaces du nickel. En bleu les charges du nickel, en rouge les charges de l'oxygène et en vert les charges de l'hydrogène.

	Nickel en surface	Première couche d'eau		Seconde couche d'eau		Troisième couche d'eau	
	q_{Ni}	q_O	q_H	q_O	q_H	q_O	q_H
Surface (100)	+0.103 e	-0.758 e	+0.319 e	-0.707 e	+0.340 e	-0.764 e	+0.362 e
Surface (110)	+0.121 e	-0.728 e	+0.305 e	-0.703 e	+0.319 e	-0.752 e	+0.363 e
Surface (111)	+0.092 e	-0.733 e	+0.319 e	-0.699 e	+0.351 e	-0.758 e	+0.361 e

Tableau IV-2 : Charges moyennes du nickel en surface, des oxygènes et des hydrogènes pour les trois couches d'eau adsorbée pour les trois orientations étudiées après 550 ps de simulation.

	Nickel en sub-surface	Nickel en surface	Première couche d'eau	Seconde couche d'eau	Troisième couche d'eau
	q_{Ni}	q_{Ni}	q_{H_2O}	q_{H_2O}	q_{H_2O}
Surface (100)	-0.016 e	+0.103 e	-0.120 e	-0.027 e	-0.04 e
Surface (110)	+0.037 e	+0.121 e	-0.118 e	-0.060 e	-0.026 e
Surface (111)	-0.019 e	+0.092 e	-0.095 e	+0.030 e	-0.028 e

Tableau IV-3 : Charges moyennes de nickel en sub-surface, en surface et des molécules dans les trois couches d'eau adsorbées pour les trois orientations étudiées.

Le tableau IV-3 présente les charges moyennes des atomes de nickel en sub-surface, en surface et dans les trois couches d'eau adsorbées pour les trois systèmes étudiées. Dans chaque cas, nous constatons que la surface du nickel se charge **positivement** alors que la première couche d'eau se charge **négativement**. Lorsqu'on s'éloigne de part et d'autre de cette interface, la charge des atomes de nickel et des molécules d'eau fluctuent autour de zéro. Nous observons donc au niveau de cette interface, entre les atomes de nickel et la première couche d'eau, l'apparition de double couche électrique.

ReaxFF est donc capable de reproduire la présence d'une double couche électrique.

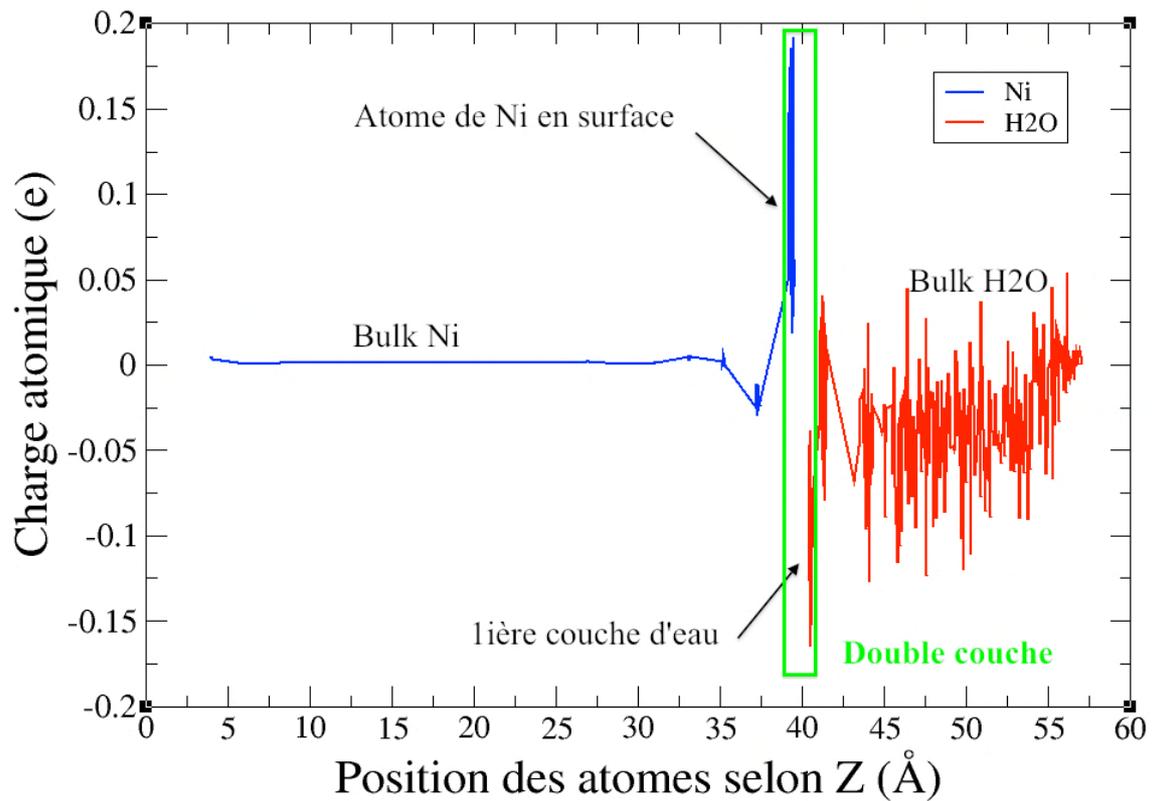


Figure IV-13 : Distribution de charges du nickel et de l'eau à la fin de la simulation (550 ps) pour le système Ni (111).

Afin d'augmenter la réactivité de la surface du nickel, nous allons introduire un champ électrique extérieur à l'interface nickel-eau.

II. Influence de la présence d'un champ électrique

II.1. Introduction du champ électrique dans le code LAMMPS/ReaxFF

Pour introduire le champ électrique dans LAMMPS [Plimpton 1995], nous avons modifié le terme de l'énergie Coulombienne dans le potentiel ReaxFF (cf. Chapitre II). Ce terme est une fonction qui dépend de la position des atomes et de leur charge (r , q). Celui-ci permet aux charges d'évoluer dans le temps en fonction de leur environnement tout en veillant à ce que la charge globale du système reste neutre. La fluctuation dynamique des charges permet d'inclure les effets ioniques aussi bien dans la formation de liaisons que dans leur rupture. Dans LAMMPS, l'énergie potentielle électrostatique est introduite dans le fichier *reaxc_nonbonded.cpp* sous la forme :

$$E(q) = \sum_i \left[\chi_i q_i + \eta_i q_i^2 + Tap(r_{ij}) \cdot k_c \frac{q_i q_j}{(r_{ij}^3 + \gamma_{ij}^{-3})^{1/3}} \right], \quad \sum_{i=1}^n q_i = 0 \quad (\text{Eq IV.1})$$

avec *Tap* une fonction polynomiale d'ordre 7 qui dépend de la distance r_{ij} entre les atomes, γ_{ij} est un paramètre d'écrantage entre les atomes, q_i et q_j sont les charges des atomes i et j , χ_i est l'électronégativité de l'atome i et η_{ij} dureté des atomes i et j .

Chen et Martinez ont proposé une solution analytique pour tenir compte de la polarisation des atomes, de la conservation des charges et de l'égalisation de l'électronégativité en utilisant le modèle de fluctuation de charge [Chen 2009]. Ils ont couplé à l'énergie électrostatique $E(q)$ un champ électrique externe pour calculer les propriétés électrostatiques comme les moments multipolaire et la polarisabilité. La modification apportée à l'énergie électrostatique est de la forme :

$$E(\mathbf{q}, E^v) = E(\mathbf{q}) - \mathbf{q} \cdot \sum_v \mathbf{R}_v E^v \quad (\text{Eq IV.2})$$

La notation en gras a été utilisée pour les vecteurs et les matrices agissant dans l'espace des variables, i. e. \mathbf{q} la charge des atomes et \mathbf{R}_v leurs positions spatiales (Rx, Ry et Rz). $E(\mathbf{q})$ est l'énergie électrostatique sans le champ électrique (Eq. IV-1), E^v le champ électrique externe (Ex,

Ey et Ez) et v indique les directions de l'espace.

Pour tenir compte de la nouvelle distribution de charges atomiques et de l'effet du couplage avec le champ, l'électronégativité χ des atomes a également été modifiée selon :

$$\chi_i \mapsto \chi_i - \sum_v R_{iv} E^v . \quad (\text{Eq IV.3})$$

Nous avons utilisé donc les équations (Eq IV.2) et (Eq IV.3) pour introduire le champ électrique externe dans notre code ReaxFF. Les modifications effectuées sont :

Dans le fichier reaxc_nonbonded.cpp:

```
my_en.e_pol += KCALpMOL_to_EV * [(chi * q + (eta / 2.) * q2) - q * (x[0] * EX + x[1] * EY + x[2] * EZ) ]
```

KCALpMOL_to_EV est un facteur de conversion de l'électronvolt à Kcal/mol.

Equivalent à $E(q, E) = 23.02 * (E(q) - q \cdot \sum_v R_{iv} E^v)$.

Dans le fichier fix_qeq_reax.cpp:

```
b_s[i] = -chi[atom->type[i]]
```

```
b_s[i] += ( x[i][0] * EX + x[i][1] * EY + x[i][2] * EZ )
```

Equivalent à $\chi_i \mapsto \chi_i - \sum_v R_{iv} E^v$.

Nous avons également ajouté à tous les atomes, une contribution supplémentaire, une force d'origine électrostatique :

$$\vec{F}_i = q_i \cdot \vec{E}, \quad (q_i : \text{charge de l'atome } i). \quad (\text{Eq IV.4})$$

II.2. Validation de l'introduction du champ

Dans un premier temps, nous avons vérifié la conservation d'énergie en NVE au cours du temps. Pour cela, nous avons réalisé des calculs avec un « bulk » d'eau contenant 343 molécules. La taille de la boîte de simulation est de $21.7 \text{ \AA} \times 21.7 \text{ \AA} \times 21.7 \text{ \AA}$. Le système est périodique selon X et Y et fixe selon Z. La densité de l'eau est maintenue à 0.99 g/cm^3 . Le champ électrique est orienté selon Z et est parallèle aux moments dipolaires des molécules d'eau. Nous avons exécuté les calculs durant 10 ps en NVT pour thermaliser le système à 300 K et 5 ps en NVE pour vérifier la conservation d'énergie totale.

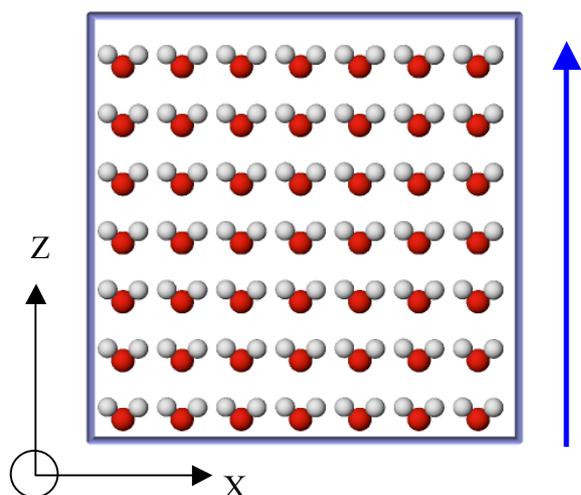


Figure IV-14 : Position initiale des atomes.

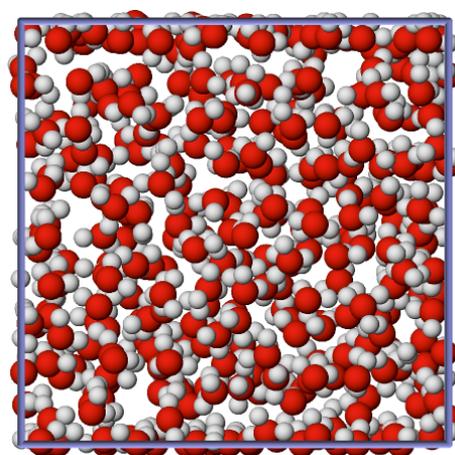


Figure VI-15 : Position finale des atomes (15 ps) pour un champ de 20 MeV/cm.

La figure IV-15 montre la position des atomes après 15 ps de simulation pour un champ électrique de 20 MeV/cm. Nous remarquons que les molécules d'eau sont réparties de façon homogène dans la boîte de simulation. Quand on regarde la courbe de l'énergie totale (figure IV-16), on remarque pendant l'étape de thermalisation que l'énergie fluctue tout en convergeant. Ensuite on constate que l'énergie totale est conservée en NVE quelle que soit la valeur du champ électrique. La température du système continue à fluctuer autour de 300 K. Nous avons également évalué la fonction de corrélation de paires de O-H pour chaque molécule d'eau pour les différents champs électriques. Un premier pic intense à 1.0 \AA est observé. Ce pic correspond à la distance entre premiers voisins de la liaison O-H. Un second pic de très faible intensité est déterminé aux environs de 1.9 \AA . Ces résultats montrent que les molécules d'eau ne sont pas

dissociées avec l'application du champ. La figure IV-18 représente la charge des atomes en fonction de leur position pour un champ de 20 MeV/cm. La charge des oxygènes et des hydrogènes de chaque molécule d'eau fluctue respectivement autour de $-0.73 e$ et $+0.36 e$.

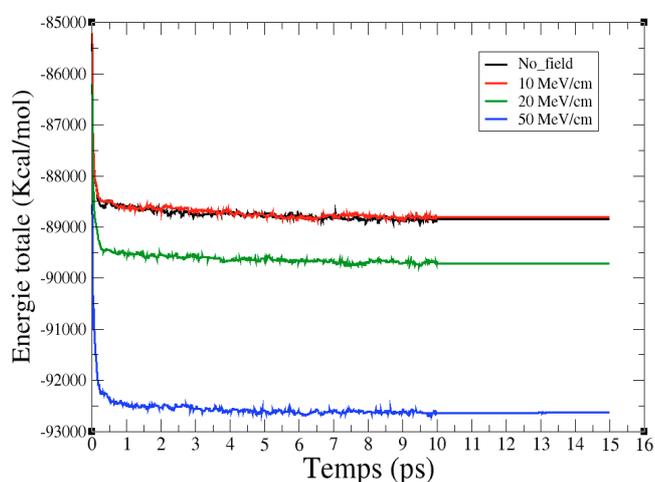


Figure IV-16 : Evolution de l'énergie totale du système au cours du temps pour différentes valeurs du champ électrique.

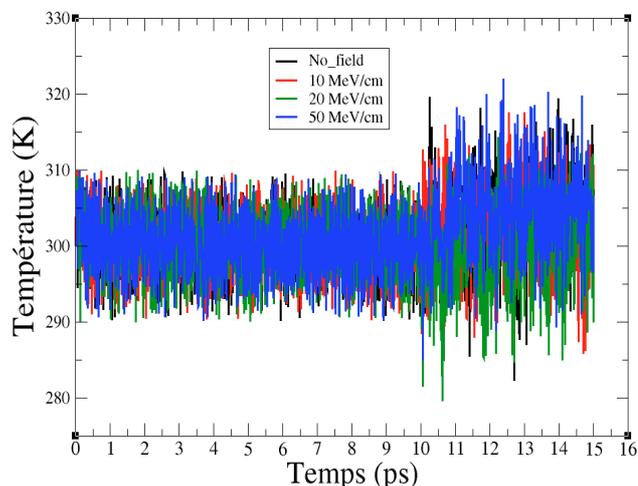


Figure IV-17 : Evolution de la température du système au cours du temps pour différentes valeurs du champ électrique.

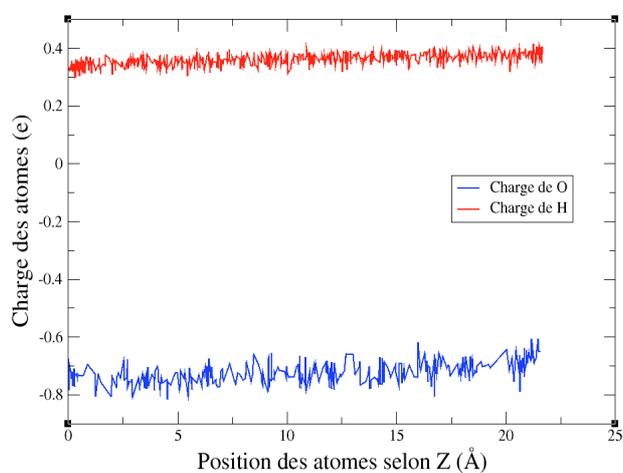


Figure IV-18 : Charges des atomes d'oxygènes et d'hydrogènes en fonction de leur position selon Z pour un champ de 20 MeV/cm.

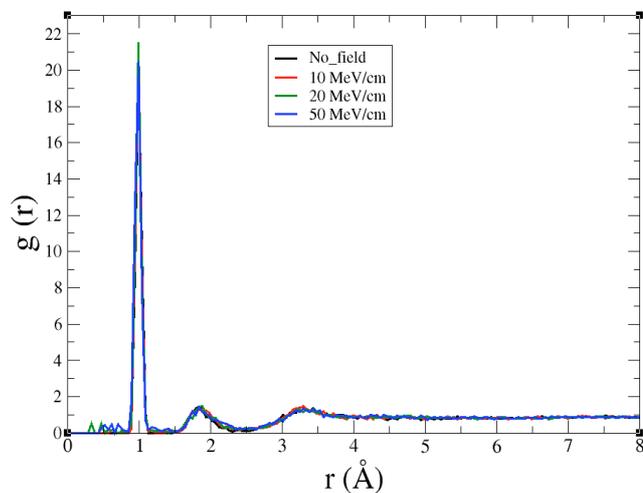


Figure IV-19 : Fonction de distribution radiale de O-H pour différentes valeurs du champ électrique.

Nous avons également réalisé des tests pour un slab de Ni (100) afin de vérifier la conservation de l'énergie totale en NVE. Pour cela, nous avons utilisé un petit système contenant 648 atomes de nickel. La dimension de la boîte est de 21.66 Å x 21.66 Å x 35 Å. La figure IV-20 montre la position initiale des atomes. Les atomes en vert sont dans un réseau *cfc* qui appartient au volume. Les atomes de la surface sont représentés en blanc. Les calculs sont menés à 300 K durant 10 ps en NVT (thermalisation) et 5 ps en NVE. Nous remarquons que l'énergie totale fluctue pendant la thermalisation. On observe que l'énergie totale du système est bien conservée en NVE pour les différentes valeurs du champ. L'énergie du système augmente en fonction du champ à cause de la contribution due au champ électrique (Eq IV.2). La température du système fluctue autour de 300 K pendant le calcul.

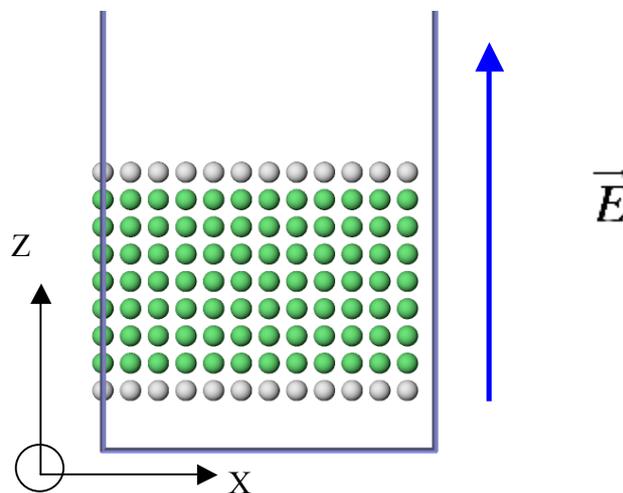


Figure IV-20 : Slab de Ni (100) de 648 atomes.

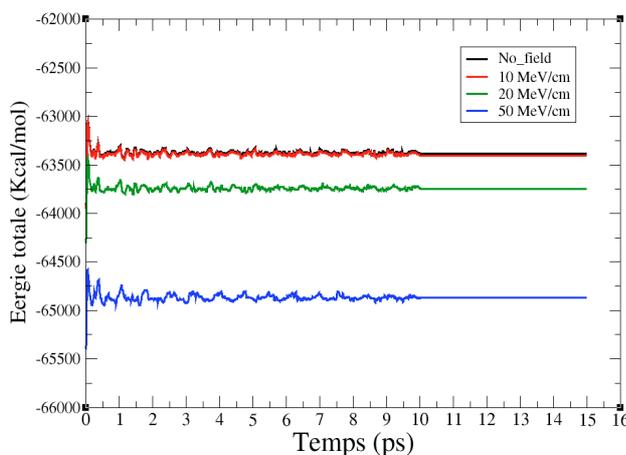


Figure IV-21 : Evolution de l'énergie totale du système au cours du temps pour différentes valeurs du champ électrique.

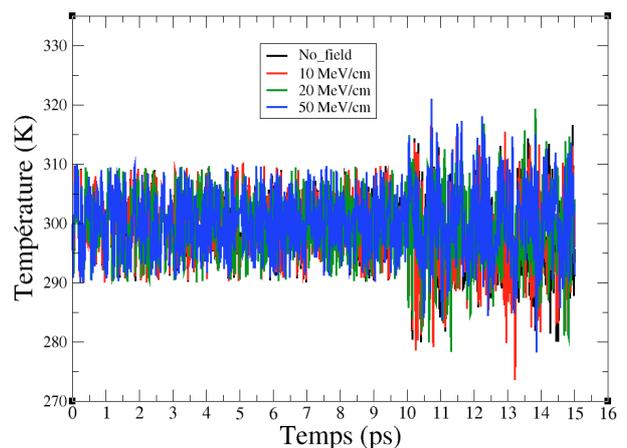


Figure IV-22 : Evolution de la température du système au cours du temps pour différentes valeurs du champ électrique.

Pour finir, nous avons répété les calculs avec le même slab de Ni (100) en ajoutant une couche d'eau. Cette couche contient 36 molécules d'eau. Le champ électrique est orienté selon Z et les moments dipolaires des molécules sont parallèles au champ. Nous remarquons également que l'énergie totale du système est conservée pour les différentes valeurs du champ électrique. Aucune dissociation des molécules d'eau n'est observée. Elles restent majoritairement adsorbées en surface.

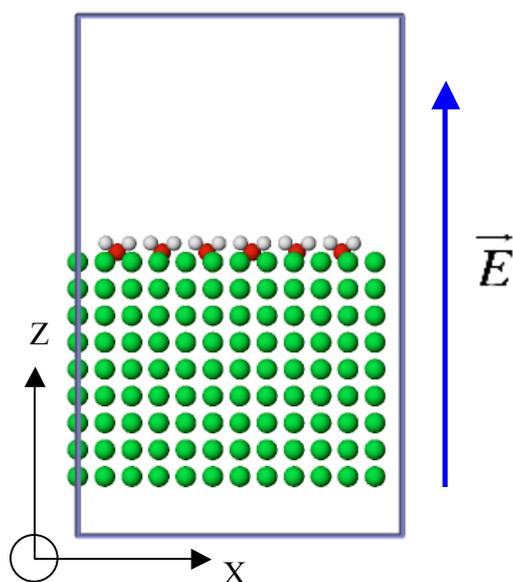


Figure IV-23 : Position initiale des atomes.

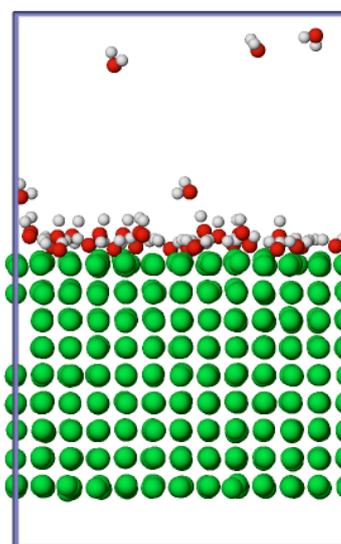


Figure IV-24 : Position finale des atomes (15 ps) pour un champ de 20 MeV/cm.

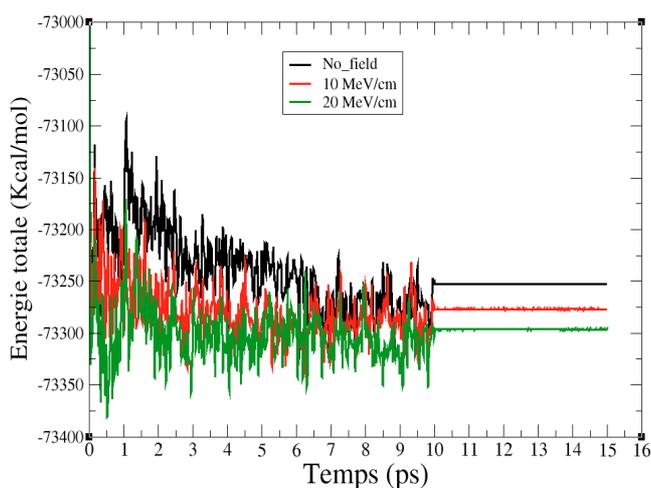


Figure IV-25 : Evolution de l'énergie totale du système au cours du temps pour différentes valeurs du champ électrique.

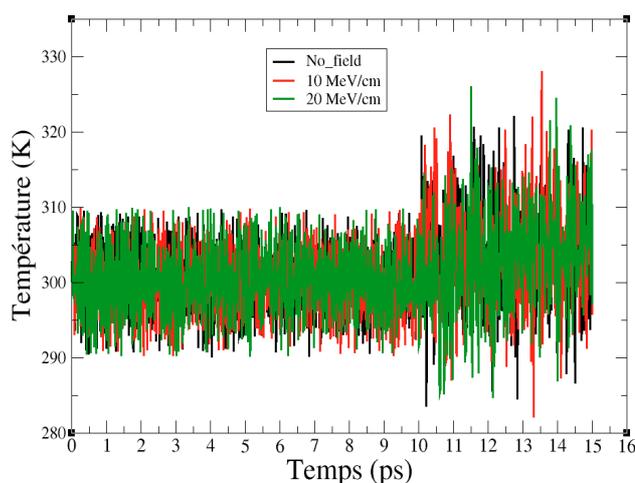


Figure IV-26 : Evolution de la température du système au cours du temps pour différentes valeurs du champ électrique.

Pour étudier l'effet du champ électrique sur la polarisation de la molécule, nous avons minimisé l'énergie d'une molécule d'eau en présence du champ. Nous avons réalisé ces calculs avec ReaxFF et avec VASP. Avec VASP, nous avons pris une molécule d'eau isolée dans une boîte de 4 Å x 4 Å x 4 Å. Pour ne pas avoir l'effet de rayon de coupure avec ReaxFF (cf. chapitre II), nous avons pris la même boîte et nous avons multiplié par 5 dans les trois directions de l'espace pour avoir une dimension de 20 Å x 20 Å x 20 Å. Comme les systèmes sont périodiques dans les trois directions, les deux boîtes sont identiques. Nous avons donc 125 molécules d'eau avec ReaxFF. Le champ électrique est orienté selon X et est parallèle aux moments dipolaires des molécules d'eau avec les deux méthodes.

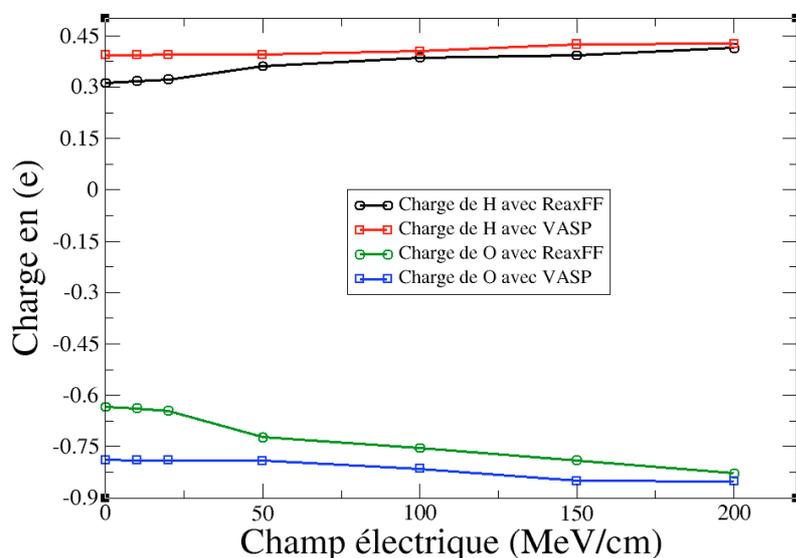


Figure IV-27 : Evolution de la charge des atomes d'oxygène et d'hydrogène pour différentes valeurs du champ électrique.

Nous constatons que la charge des atomes d'oxygène et d'hydrogène de la molécule d'eau augmente légèrement avec le champ électrique. Les résultats obtenus avec ReaxFF sont en bon accord avec VASP.

II.3 Application du champ à l'interface Ni-H₂O

Après avoir introduit le champ électrique dans le code ReaxFF et validé son utilisation, nous avons appliqué ce champ à des systèmes Ni-H₂O.

Nous avons introduit le champ électrique uniquement à l'interface entre le nickel et l'eau car c'est à cette interface séparant les deux milieux (solide et liquide) que se produit la réaction d'oxydation. Nous rappelons qu'à cette interface, une rupture de symétrie apparaît dans le liquide où la neutralité électrique ne peut plus être respectée ; en conséquence, l'interface est chargée du côté de l'électrolyte, ce qui impose l'apparition dans le métal de charges électriques superficielles, égales et opposées à celle de l'électrolyte. Cette zone de séparation des charges constitue **la double couche électrique** que nous avons déjà mise en évidence avec ReaxFF sans la présence du champ.

Dans le cadre de l'électrostatique, le champ électrique est donné par :

$$\vec{E} = -\overrightarrow{grad}V = -\frac{dV}{d|\vec{r}|} \vec{r}. \quad (\text{Eq IV.5})$$

A partir du modèle de Helmholtz, nous pouvons calculer la norme du champ électrique en utilisant les potentiels dans le métal et dans la solution :

$$|\vec{E}| = \frac{\Delta V}{L_H} = \frac{V_m - V_s}{L_H} \quad (\text{Eq IV.6})$$

avec respectivement V_m et V_s les potentiels du métal et de la solution, L_H est la longueur sur laquelle s'applique le champ électrique. Nous avons utilisé cette dernière équation pour introduire le champ électrique dans notre système.

Expérimentalement, notre système est similaire à une électrode de nickel plongée dans la solution aqueuse contenant de l'eau pure. Le nickel est relié à une électrode de référence (de 0.0 V) par le biais d'un potentiostat (figure IV-28).

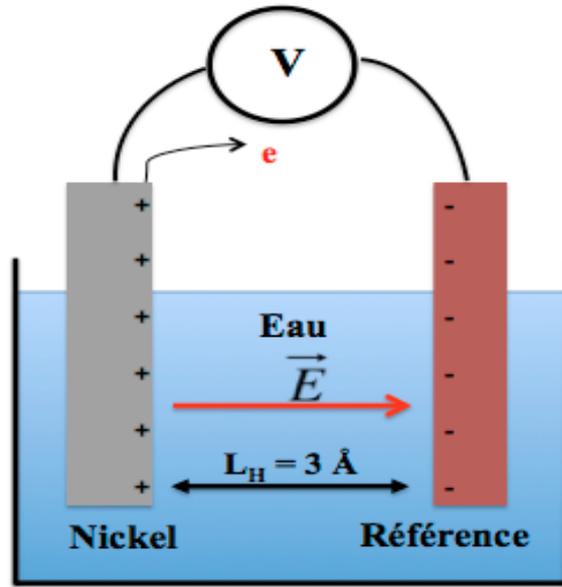


Figure IV-28 : Représentation expérimentale du système étudié.

Nous avons d'abord fait des calculs avec une plaque (slab) de Ni (111) sans la présence des molécules d'eau. Ce système contient 1080 atomes de nickel repartis en neuf plans atomiques. La dimension de la boîte de simulation est de $25.52 \text{ \AA} \times 26.52 \text{ \AA} \times 49.8 \text{ \AA}$. Le plan de nickel en surface est uniquement affecté par le champ électrique.

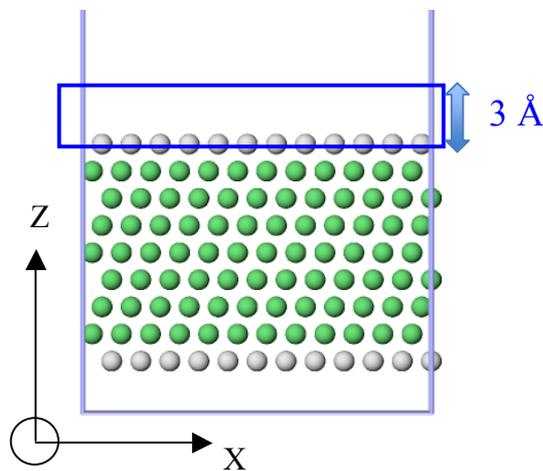


Figure IV-29 : Position initiale des atomes de nickel.

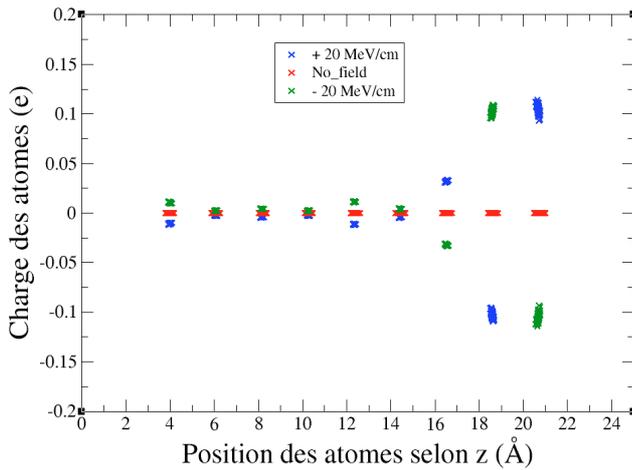


Figure IV-30 : Distribution des charges des atomes de nickel à la fin de la simulation pour les différentes valeurs du champ électrique.

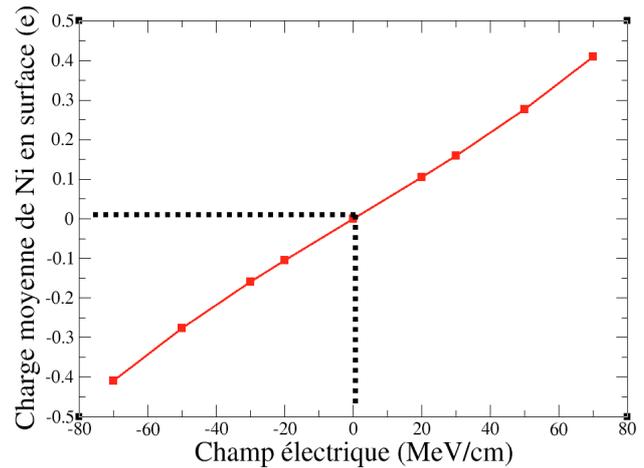


Figure IV-31 : Evolution de la charge moyenne des atomes du nickel en surface en fonction du champ électrique.

Nous remarquons qu'en l'absence du champ électrique, la charge des atomes du nickel est nulle dans tous les plans atomiques. Lorsque le champ est positif, nous constatons que le premier plan atomique se charge positivement. Pour garder la neutralité du système, le deuxième plan se charge négativement. La charge des plans en dessous fluctue autour de 0.0 e. Lorsque le champ est négatif le premier plan atomique se charge négativement. Nous avons évalué la charge moyenne des atomes du nickel en surface. Nous observons que la charge augmente linéairement en fonction du champ électrique (figure IV-31).

Nous allons maintenant étudier l'oxydation du nickel avec de l'eau pure sous champ électrique à l'interface.

III. Oxydation du nickel monocristallin sous champ électrique

III.1. Oxydation de Ni (111)

Le système monocristallin d'orientation (111) est choisi comme modèle pour étudier l'oxydation. Nous avons fait varier le champ électrique de 10 MeV/cm à 20 MeV/cm (ceci correspond à $V_m = [0.3\text{V}, 0.6\text{V}]$, $V_s = 0.0\text{V}$ et $\Delta L_H = 3.0\text{Å}$). Le champ est orienté du nickel vers l'eau. Le système simulé est une plaque de Ni (111) contenant 1800 atomes. Nous avons ajouté à ce système 480 molécules d'eau (la densité est maintenue à 0.99g/cm^3). Seules la couche de nickel en surface et la couche d'eau proche de la surface sont affectées par le champ.

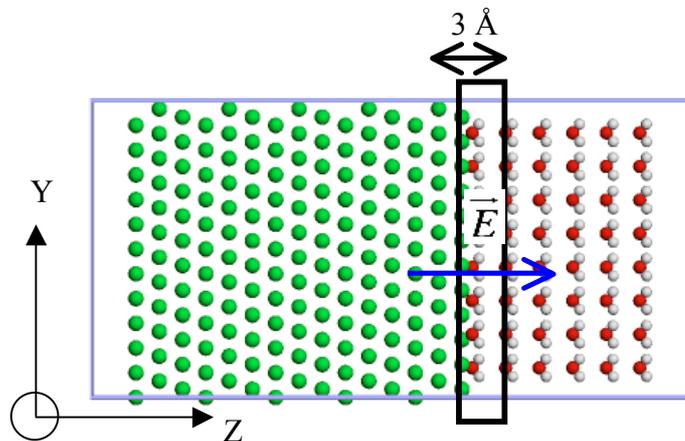


Figure IV-32 : Configuration initiale des atomes. En vert les atomes de nickel, en rouge les oxygènes et en blanc les hydrogènes.

Nous avons effectué les calculs dans l'ensemble canonique pendant 350 ps en appliquant des conditions périodiques selon x et y et fixe selon z. Avant d'analyser les résultats, nous avons fait une minimisation d'énergie pour chaque système.

La figure IV-33 représente les résultats obtenus après 350 ps de simulation à 300 K. Pour une faible intensité du champ (10 MeV/cm), on n'observe pas encore la formation du film d'oxyde. Une adsorption de H_2O est observée à la surface ainsi que la formation d'un hydroxyde NiOH . L'augmentation du champ électrique provoque l'apparition d'un film de plus en plus épais. Une première analyse purement visuelle indique que les films passifs obtenus sont amorphes pour les différentes intensités du champ électrique.

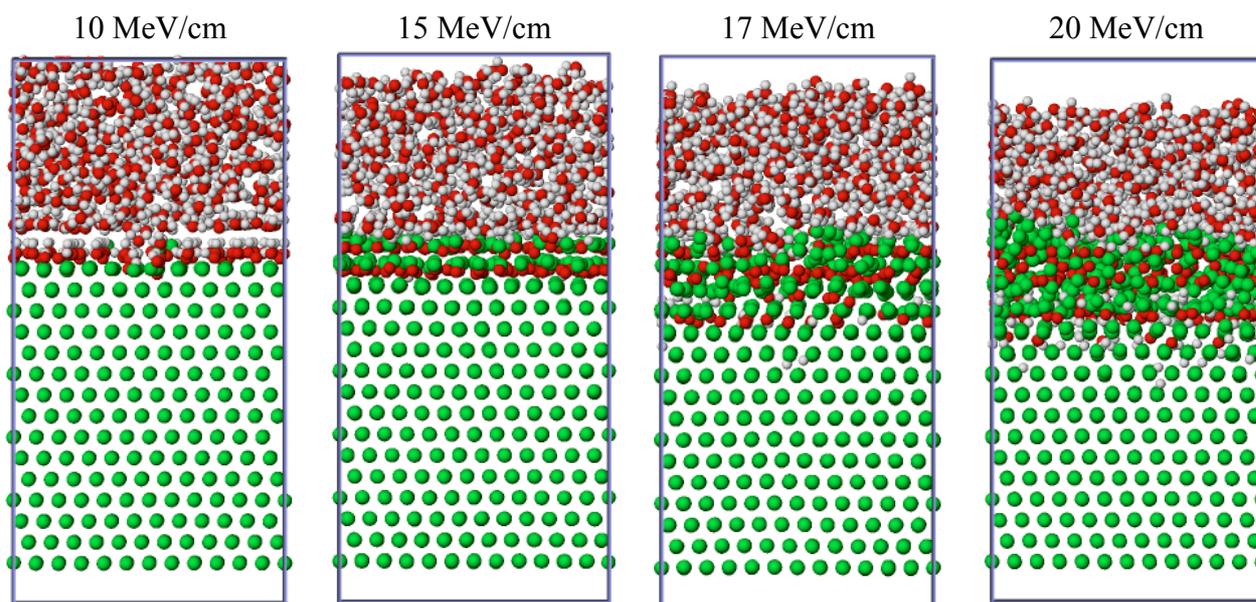


Figure IV-33 : Représentation des systèmes après 350 ps de simulation pour les différents champs électriques.

III.1.a. Analyse des processus d'oxydation

Nous nous intéressons d'abord à comprendre les mécanismes mis en jeu lors de la passivation. Nous avons retenu le système avec le champ de 17 MeV/cm pour caractériser les différentes étapes d'oxydation. Nous observons successivement :

Étape 1 : Adsorption des molécules d'eau.

Aux premiers instants de la simulation, on constate qu'une couche d'eau s'adsorbe en surface. Dans cette couche, les oxygènes sont orientés vers la surface. A ce stade, nous n'observons pas de changements évidents dans la structure cristalline dans le volume. Ceci indique que les liaisons Ni-H₂O formés à la surface ne sont pas assez fortes pour changer les liaisons du nickel sous la surface.

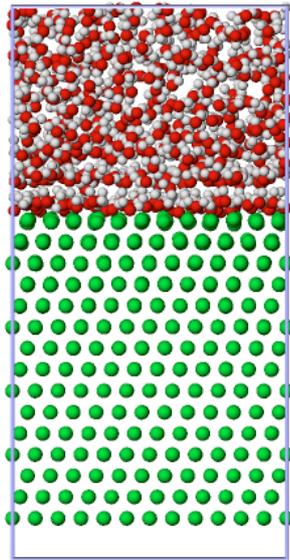


Figure IV-34 : adsorption des molécules d'eau après 0.40 ps de simulation.

Etape 2 : Dissociation des molécules d'eau.

Après 0.7 ps (7 000 itérations), on constate que les premières molécules d'eau se dissocient en OH^- et H_3O^+ à la surface. Une déprotonation s'est produite pour les molécules d'eau qui sont adsorbées à la surface. A ce stade nous observons 15 groupements OH^- et H_3O^+ . Les OH^- s'adsorbent à environ 1.0 Å de la surface pour former des hydroxydes NiOH alors que les H_3O^+ se placent en solution. L'hydroxydation de la surface conduit à une augmentation de la charge moyennes des atomes de nickel en surface (+ 0.29 e).

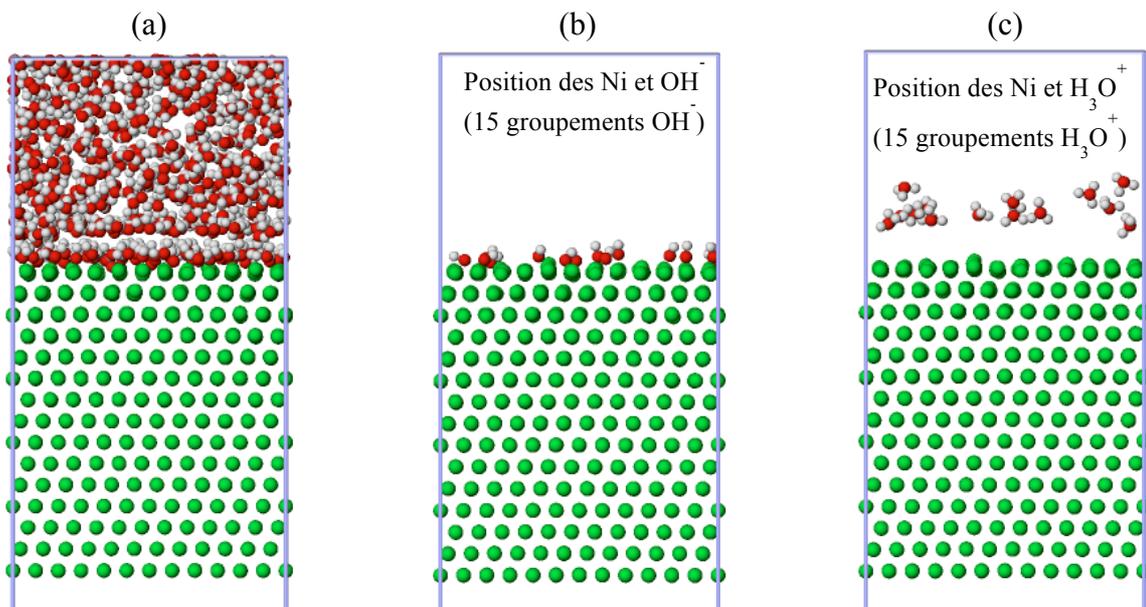


Figure IV-35 : Dissociation des molécules d'eau en OH^- et H_3O^+ . En (a) est présenté la position du système après 0.7 ps de simulation, en (b) est présenté la position des Ni et OH^- et en (c) est présenté la position de Ni et H_3O^+ .

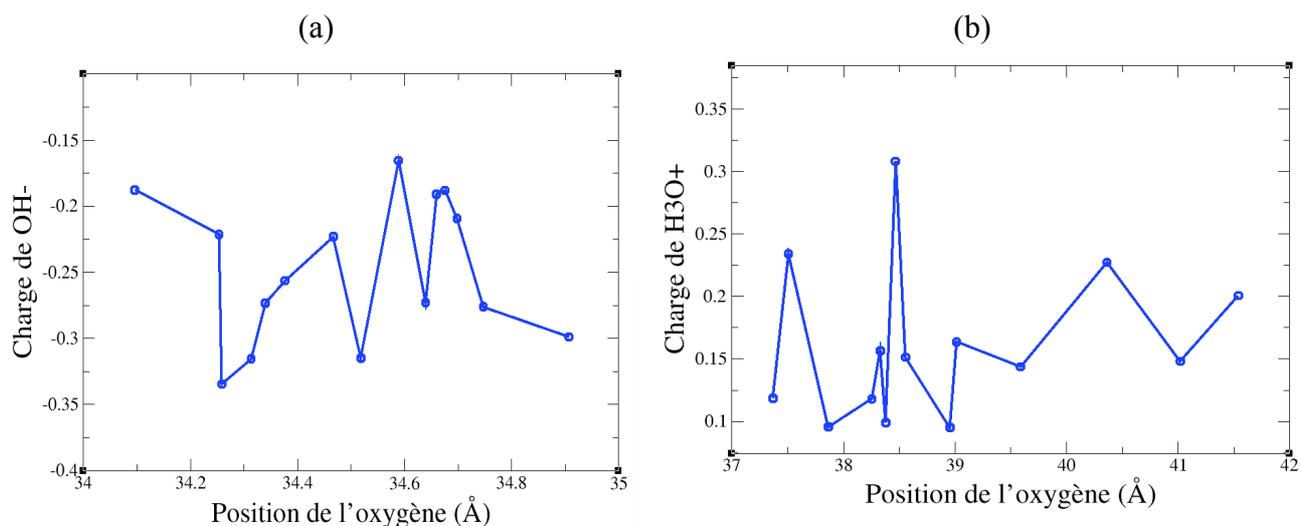


Figure IV-36 : Distribution des charges des OH⁻ (a) et des H₃O⁺ (b) après 0.35 ps de simulation en fonction de la position des oxygènes de ces groupements. La surface est localisée à 33.7 Å selon z.

La charge des groupements OH⁻ et H₃O⁺ formés est représentée en fonction de la position de leur atome d'oxygènes sur la figure IV-36. Nous obtenons une charge moyenne de -0.284 e pour les OH⁻ et de +0.162 e pour les H₃O⁺.

Etape 3 : dissolution du nickel en surface.

Après 2.4 ps (24 000 itérations) de simulation, les premiers sauts de Ni sont observés. Ils sont caractéristiques de la dissolution du métal. Deux atomes de nickel en surface viennent se positionner à 2.1 Å au dessus de la surface initiale. Leurs charges sont respectivement de + 0.48 e et + 0.44 e. La charge moyenne des atomes de la surface (+ 0.31 e) augmente légèrement par rapport à l'étape précédente. Le nombre de groupement OH⁻ en surface augmente également (54 groupements OH⁻ et H₃O⁺). Ce qui traduit un épaissement de la couche d'hydroxyde.

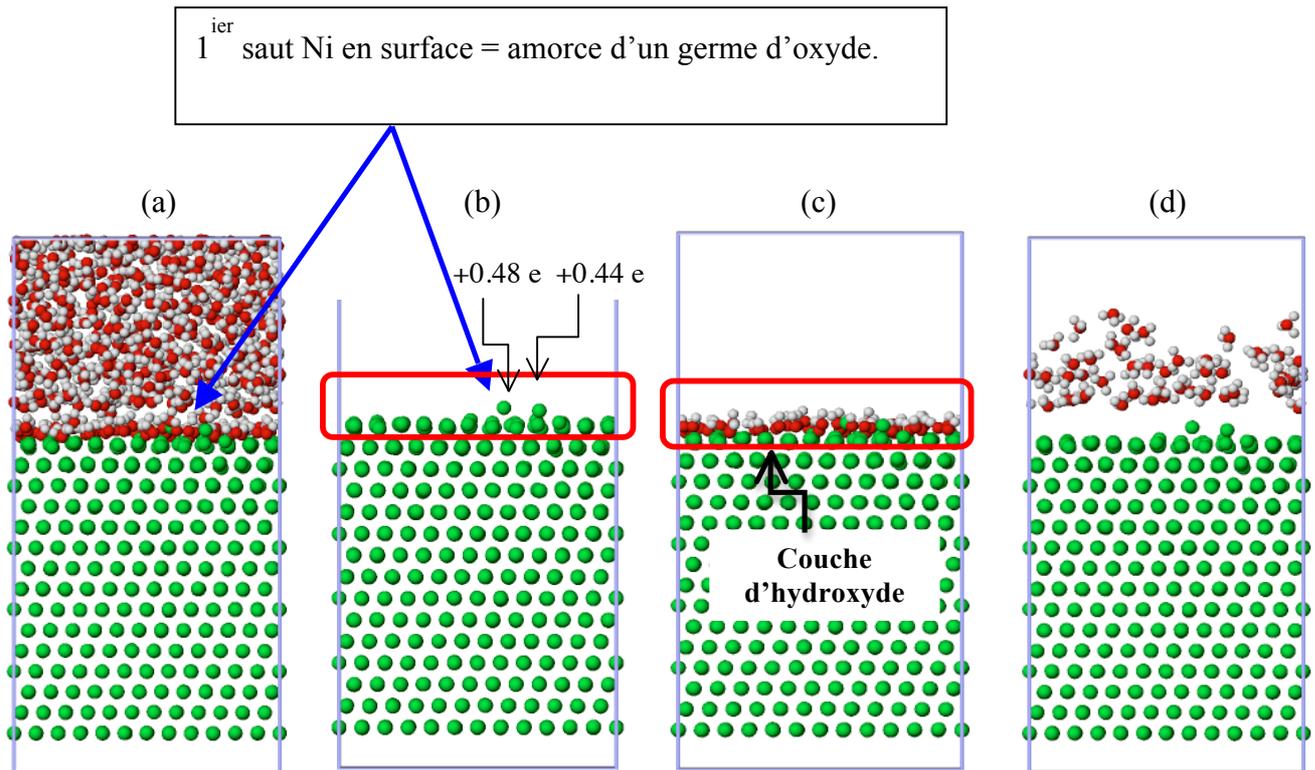


Figure IV-37 : Première dissolution des atomes de nickel de la surface. En (a) est présenté la position des atomes du système après 2.4 ps de simulation, en (b) est présenté la position de Ni, en (c) est présenté la position de Ni et OH^- et en (d) est présenté la position de Ni et H_3O^+ .

Étape 4: première pénétration de l'oxygène dans le solide.

Après 3.0 ps (30 000 itérations) de simulation, la première pénétration d'oxygène dans le nickel est observée. Cet oxygène provient d'un OH^- qui était adsorbé à la surface. Le proton H^+ libéré se lie avec une molécule d'eau pour former H_3O^+ .

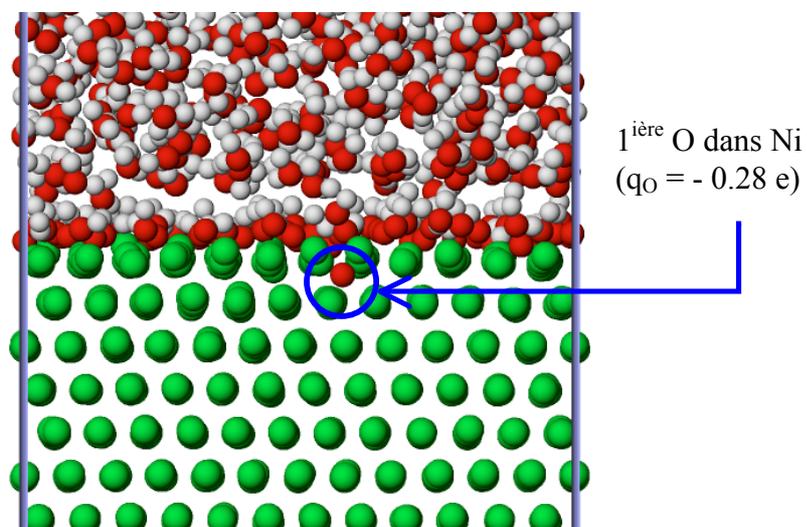


Figure IV-38 : Première pénétration de O dans Ni après 3.0 ps de simulation.

La figure IV-39 représente l'évolution de l'épaisseur du film d'oxyde au cours du temps. Plusieurs paliers caractéristiques sont observés. Les deux premiers paliers correspondent aux premiers sauts du nickel vers la surface et aux premières insertions de l'oxygène dans le solide (i.e., aux trois premières étapes mentionnées précédemment). Le troisième et le quatrième palier à 10 et à 15 picosecondes correspondent respectivement à un nouveau saut de nickel et à une nouvelle insertion d'atome d'oxygène dans le second plan de nickel. Pendant ce temps, le remplissage de la première couche d'oxyde continue. Certains atomes d'oxygène accèdent au plan suivant sans que le plan qui précède soit complètement oxydé (cinquième palier).

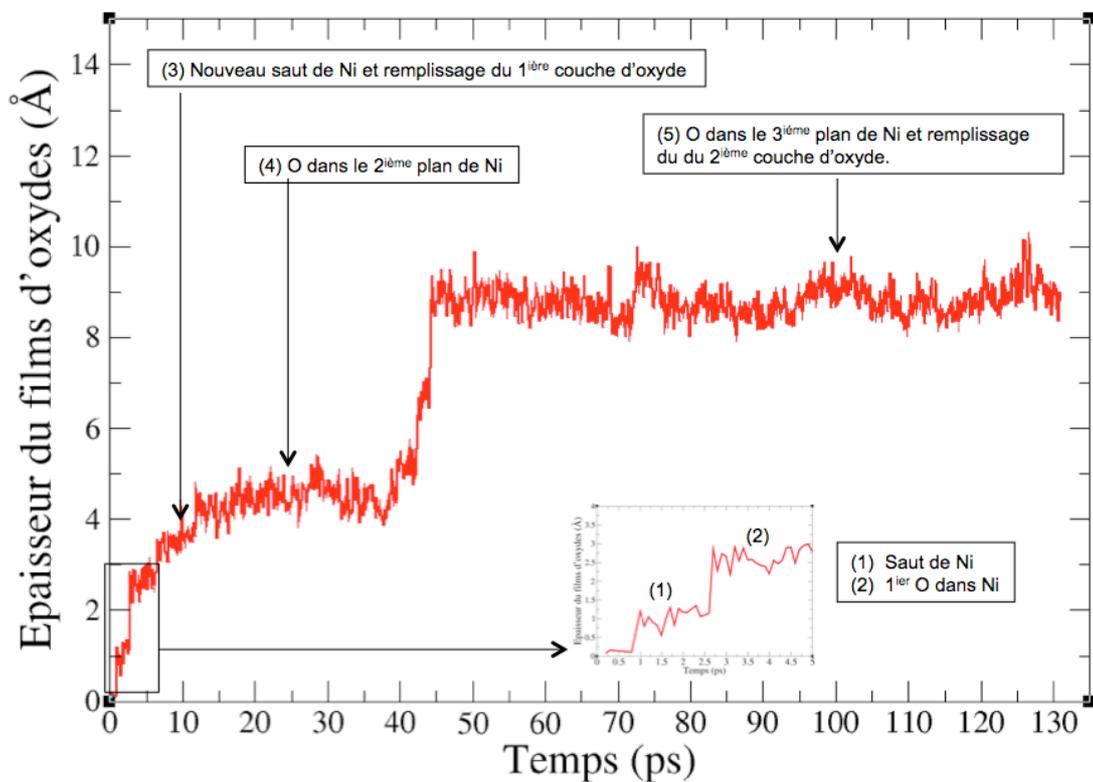


Figure IV-39 : Résultats obtenus après 130 ps d'oxydation pour un champ électrique de 17 MeV/cm.

Ce mécanisme d'oxydation se répète au cours du temps et conduit à la formation d'une structure duplex: une couche externe riche en hydroxyde et en molécule d'eau avec une stœchiométrie Ni/O inférieure à 1 et une couche d'oxyde interne avec une stœchiométrie Ni/O supérieure à un. L'oxydation semble se ralentir après la formation de la structure duplex. Après 100 ps d'oxydation, aucun changement morphologique notables des couches hydroxydes-oxydes sont observées.

III.1.b. Etude de l'épaisseur du film passif

Il est possible de déterminer l'épaisseur des films d'oxyde formés en procédant de la manière suivante : on repère la position (selon Z) de l'atome d'oxygène le plus profond dans la couche d'oxyde et la position de l'atome de nickel le plus en haut. La différence de ces deux valeurs nous permet de déterminer l'épaisseur de la couche d'oxyde formée.

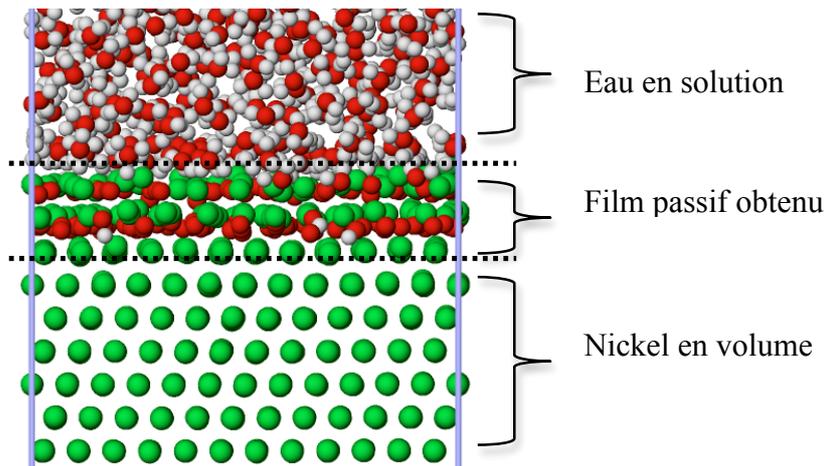


Figure IV-40 : Représentation d'un échantillon de nickel après 350 ps d'oxydation (surface monocristalline (111)) pour un champ de 15 MeV/cm. Les atomes en vert, en rouge et en blanc correspondent respectivement aux atomes de nickel, d'oxygène et d'hydrogène.

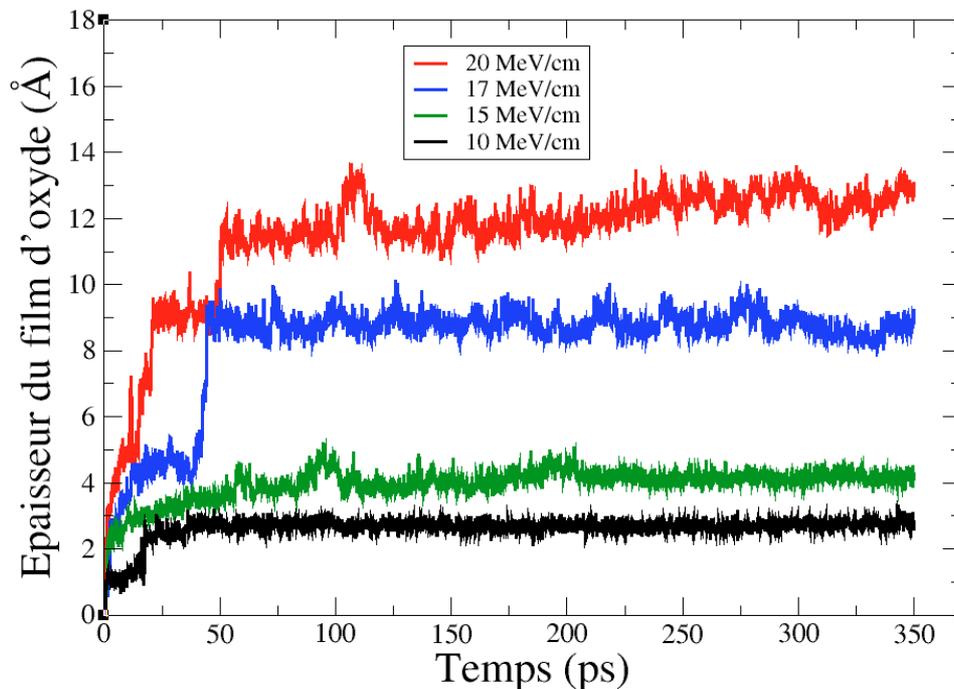


Figure IV-41 : Evolution de l'épaisseur du film d'oxyde pour les différentes valeurs du champ électrique.

L'évolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde en fonction du temps d'oxydation pour différentes valeurs du champ électrique est présentée sur la figure IV-41. On peut remarquer que les quatre courbes sont assez semblables. On observe une accélération de la cinétique d'oxydation avec la présence du champ électrique aux premiers instants de l'oxydation. La seule étape modifiée par le champ est la première étape qui est liée à la chimisorption dissociative de l'eau (les molécules d'eau sont dissociées d'autant plus rapidement que le champ est grand (voir paragraphe III.1.d)), mais le mode de croissance de la couche d'oxyde reste le même. Nos simulations montrent une croissance rapide du film d'oxyde pendant 30 ps puis un ralentissement de la croissance. A partir de 50 ps, plus de 90 % de la taille du film d'oxyde est atteint. Au delà, se produit le remplissage des plans atomiques d'oxyde. L'épaisseur du film d'oxyde obtenue est d'autant plus grande que le champ électrique est plus élevé.

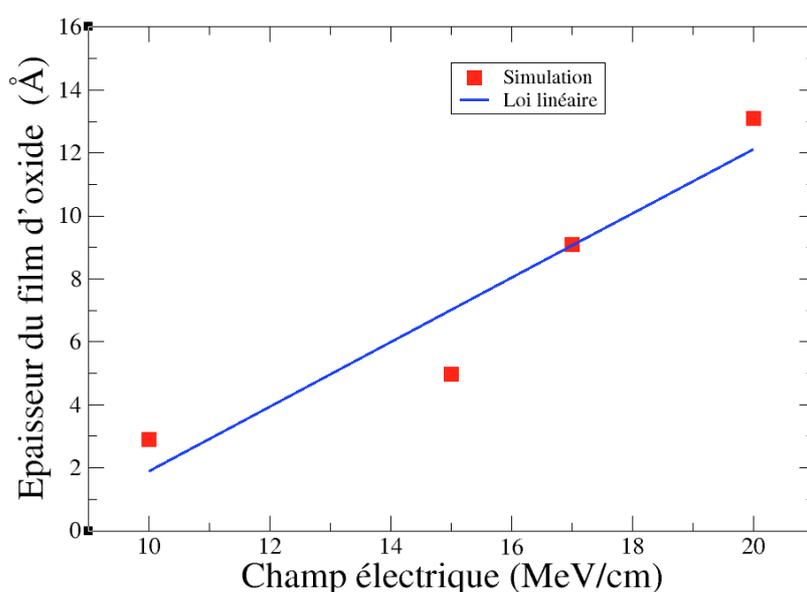


Figure IV-42 : Épaisseur de la couche d'oxyde en fonction du champ électrique.

Nous avons également constaté la dépendance linéaire de l'épaisseur de la couche d'oxyde avec le champ (figure IV-40). Ce résultat est en accord avec les observations de H. Yoneyama *et.al* [Yoneyama 1974] qui montrent que l'épaisseur de la couche d'oxyde augmente linéairement avec le potentiel de corrosion.

L'évolution de la position du nickel le plus en haut dans l'oxyde et de la position de l'oxygène le plus bas dans le film est présentée sur la figure IV-43. L'origine (0.0 Å) correspond à la position

de la surface initiale. Nous observons que le nickel est désormais situé à 4.0 Å au dessus de la surface alors que l'oxygène le plus bas est 5.0 Å sous de la surface initiale. Cela correspond à une oxydation totale de cinq plans atomiques de nickel. Nous constatons donc que la croissance de la couche d'oxyde résulte du mouvement d'oxygène vers l'intérieur du substrat et du mouvement des cations métalliques vers l'extérieur (croissance mixte).

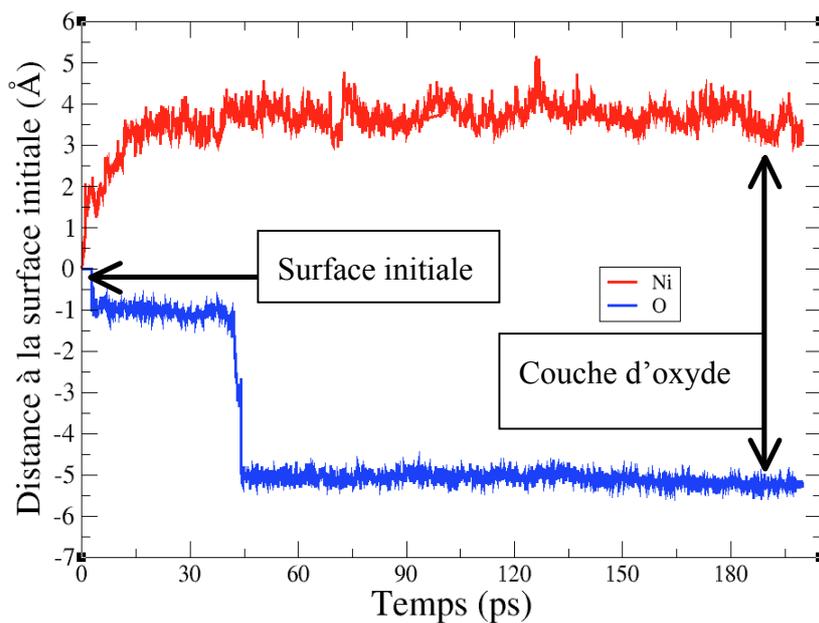


Figure IV-43: Evolution de la position maximale du nickel et de la position minimale de l'oxygène par rapport à la surface initiale pour un champ électrique de 17 MeV/cm.

III.1.c. Caractérisation du film passif formé

L'évolution au cours du temps de la stœchiométrie dans le film est présenté dans la figure IV-44. Nous constatons au premier stade de la simulation une augmentation du rapport Ni/O : le film est plus riche en Ni qu'en O. Ce rapport Ni/O diminue progressivement après 75 ps d'oxydation. La stœchiométrie en Ni/O tend vers deux pour les champs de 17 MeV/cm et 20 MeV/cm tandis que pour le champ de 15 MeV/cm, la stœchiométrie en Ni/O tend vers un.

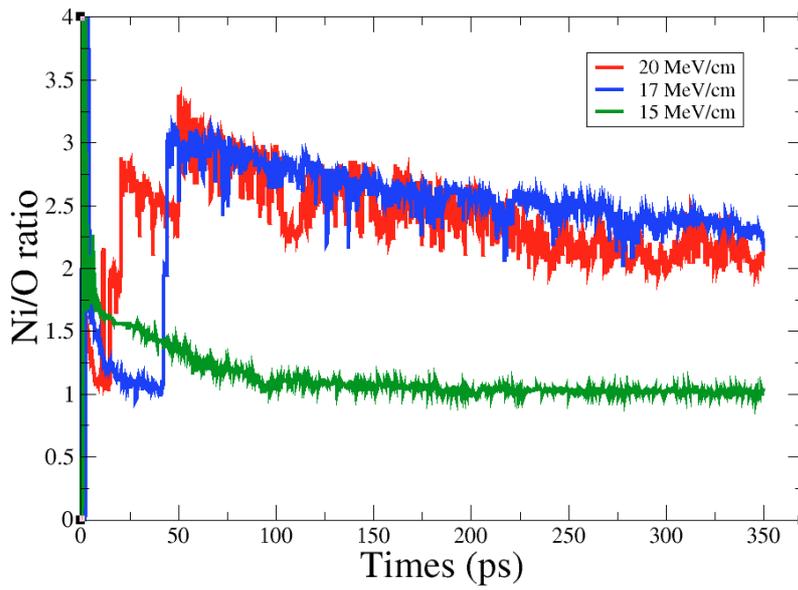


Figure IV-44 : Evolution de la stœchiométrie NiO dans le film au cours du temps en fonction du champ électrique.

	15 MeV/cm	17 MeV/cm	20 MeV/cm
(Ni/O) ratio	1.01	2.23	2.09

Tableau IV-4 : Stœchiométrie Ni/O dans la couche d'oxyde après 350 ps de simulation.

La fonction de corrélation de paires $g(r)$ (cf. annexe C) est utilisée pour caractériser la structure des films formés. Les résultats obtenus pour l'orientation (111) oxydée à 300 K sont présentés sur la figure IV-45 après 350 ps pour différents champs électriques.

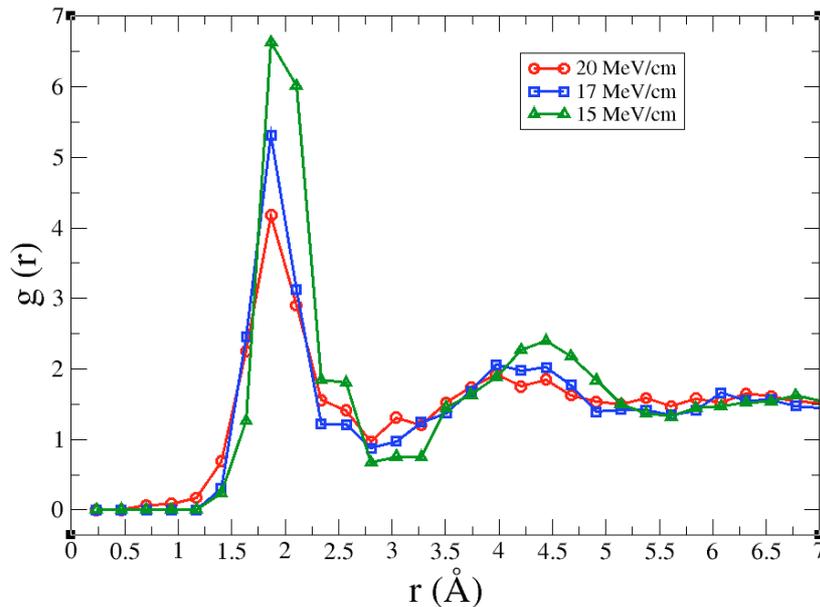


Figure IV-45 : Fonction de corrélation de paires $g(r)$ Ni-O dans le film d'oxyde pour différents champ électrique après 350 ps de simulation.

Après 350 ps d'oxydation, la liaison Ni-O, caractéristique de la structure du film d'oxyde, présente un premier pic à 2.0 Å. Sa position est très proche des premières distances Ni-O dans la structure B1 de NiO (2.1 Å). Après ce premier pic, une forme « patateïde » révélatrice d'un ordre non défini à plus grande distance est observée. Le film d'oxyde présente donc une structure amorphe. Pour le champ à 15 MeV/cm, un second pic semble se dégager au voisinage de 4.2 Å.

Pour la distribution de distances entre les atomes de nickel (Ni-Ni) dans le film, on observe un premier pic à 2.1 Å. Ce dernier diffère de la distance entre premier voisin d'un cristal de NiO (~2.96 Å). Un second pic de très faible intensité est déterminé aux environs de 4.5 Å. Celui-ci est proche du second plus proche voisin dans le réseau cfc de NiO (4.2 Å). Deux pics semblent apparaître pour la distribution de distance O-O. Le premier est détecté à 2.1 Å et le second de moindre intensité à 4.4 Å. Il faut souligner que ce dernier est assez proche de la distance O-O caractéristique de la structure NiO cristallisé.

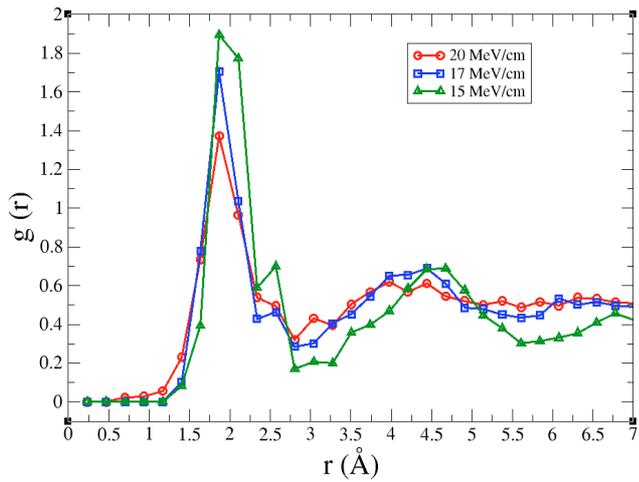


Figure IV-46 : Evolution de la fonction de corrélation de paires $g(r)$ Ni-Ni dans le film pour différents champs électriques après 350 ps de simulation.

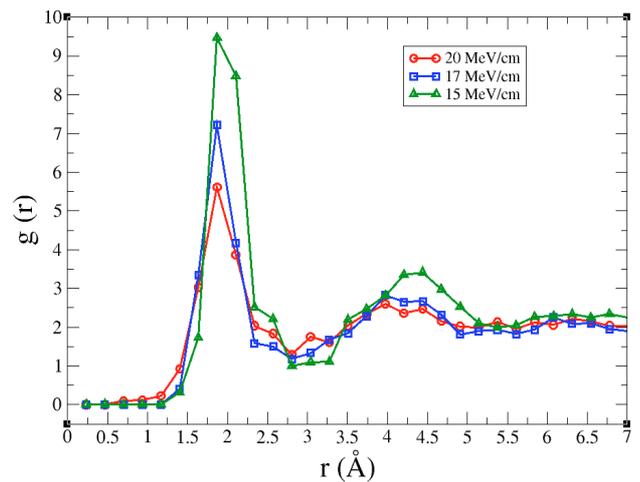


Figure IV-47 : Evolution de la fonction de corrélation de paires $g(r)$ O-O dans le film pour différents champs électriques après 350 ps de simulation.

III.1.d. Composition chimique

Les évolutions au cours du temps du nombre d'atomes de nickel et d'oxygène appartenant au film d'oxyde en fonction du champ électrique sont présentées sur les figure IV-48 et figure IV-49. Nous constatons que le nombre d'atome d'oxygène augmente rapidement au début de l'oxydation ($t < 100$ ps) puis ralentit. Lorsqu'on regarde l'évolution du nombre d'atomes de nickel dans la couche d'oxyde, nous observons une augmentation qui ne se fait pas de la même façon que pour l'oxygène. Des paliers et des marches apparaissent pour les différents champs électriques. Le nombre d'atomes de nickel augmente par pas de 120 atomes. Cette valeur correspond au nombre d'atomes de nickel présents dans un plan cristallin (111). On observe donc une saturation d'un plan (111) en oxygène avant que l'oxydation se propage au plan suivant. Ceci confirme que la croissance du film d'oxyde se produit par plan atomique et non par croissance en îlots comme lors de l'oxydation du nickel en corrosion sèche [Garruchet 2010].

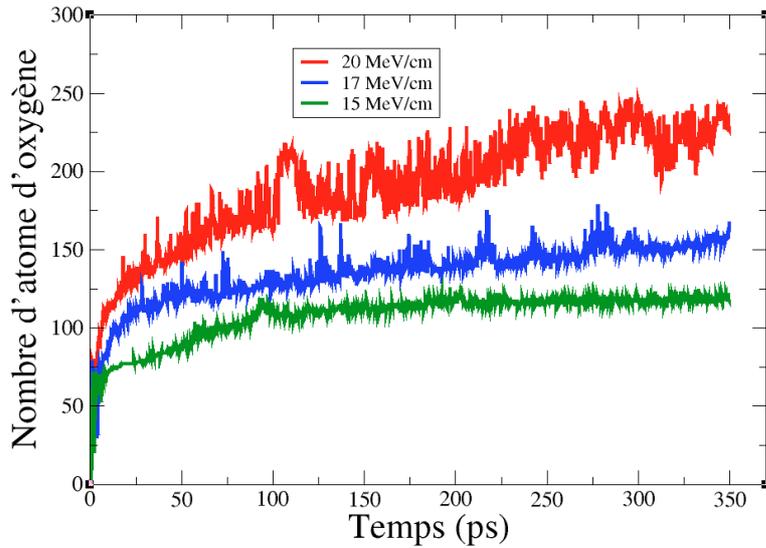


Figure IV-48 : Evolution du nombre d'atome d'oxygène dans le film d'oxyde en fonction du temps pour différents champs électriques pour la surface (111).

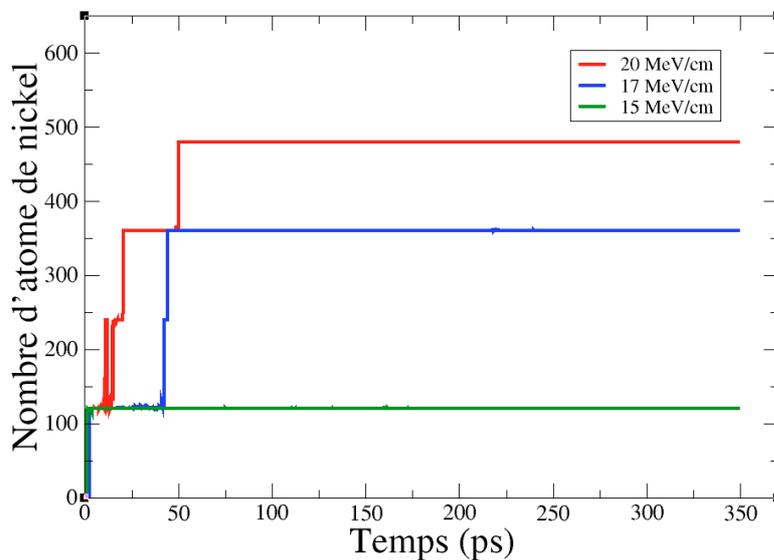


Figure IV-49 : Evolution du nombre d'atome de nickel dans le film d'oxyde en fonction du temps pour différents champs électriques pour la surface (111).

L'évolution de la composition chimique des différents éléments dans la solution et dans le film d'oxyde pour le champ de 15 MeV/cm est représentée dans la figure IV-50. Nous constatons que le nombre de molécules d'eau diminue au cours du temps (par dissociation en OH^- et H_3O^+). Les OH^- réagissent ensuite avec la surface métallique. Nous observons une augmentation au cours du temps de H_3O^+ dans la solution. La solution devient donc plus acide. On observe également que la quantité de OH^- augmente rapidement au début de la simulation et atteint son maximum à environ 25 picosecondes puis diminue progressivement au cours du temps. Cette diminution peut s'expliquer par le fait qu'ils sont consommés à la surface pour former le film d'oxyde : le proton H^+ est libéré pour que l'oxygène pénètre dans le solide. Ce proton se lie avec une molécule d'eau pour former du H_3O^+ . Cela se traduit par l'augmentation au cours du temps de H_3O^+ dans

solution et de l'oxygène dans le nickel. Au delà de 150 ps la réaction est complètement terminée. On n'observe plus de dissociation de H_2O et par conséquent plus formation de H_3O^+ et de OH^- .

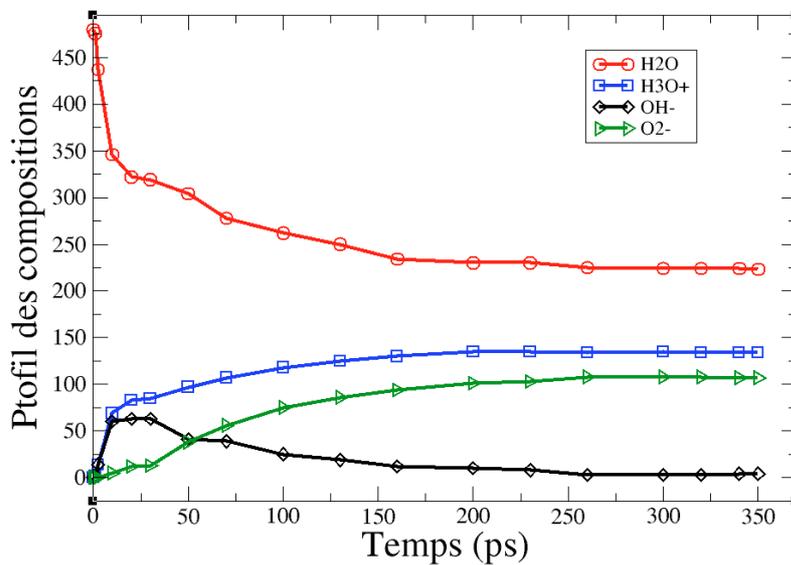


Figure IV-50 : Evolution des profils des compositions chimiques des éléments dans la solution et dans la couche d'oxyde pour un champ de 15 MeV/cm.

L'évolution au cours du temps des H_2O , H_3O^+ et OH^- pour les différents champs électriques est présenté sur la figure IV-51. Nous observons que les molécules d'eau sont d'autant plus dissociées que le champ électrique est élevé. Le même comportement est observé pour la formation de H_3O^+ . On constate également que les OH^- sont d'autant plus consommés à la surface que le champ est plus élevé. Cela se traduit par l'augmentation avec le champ des oxygènes présents dans le film d'oxyde (figure IV-48).

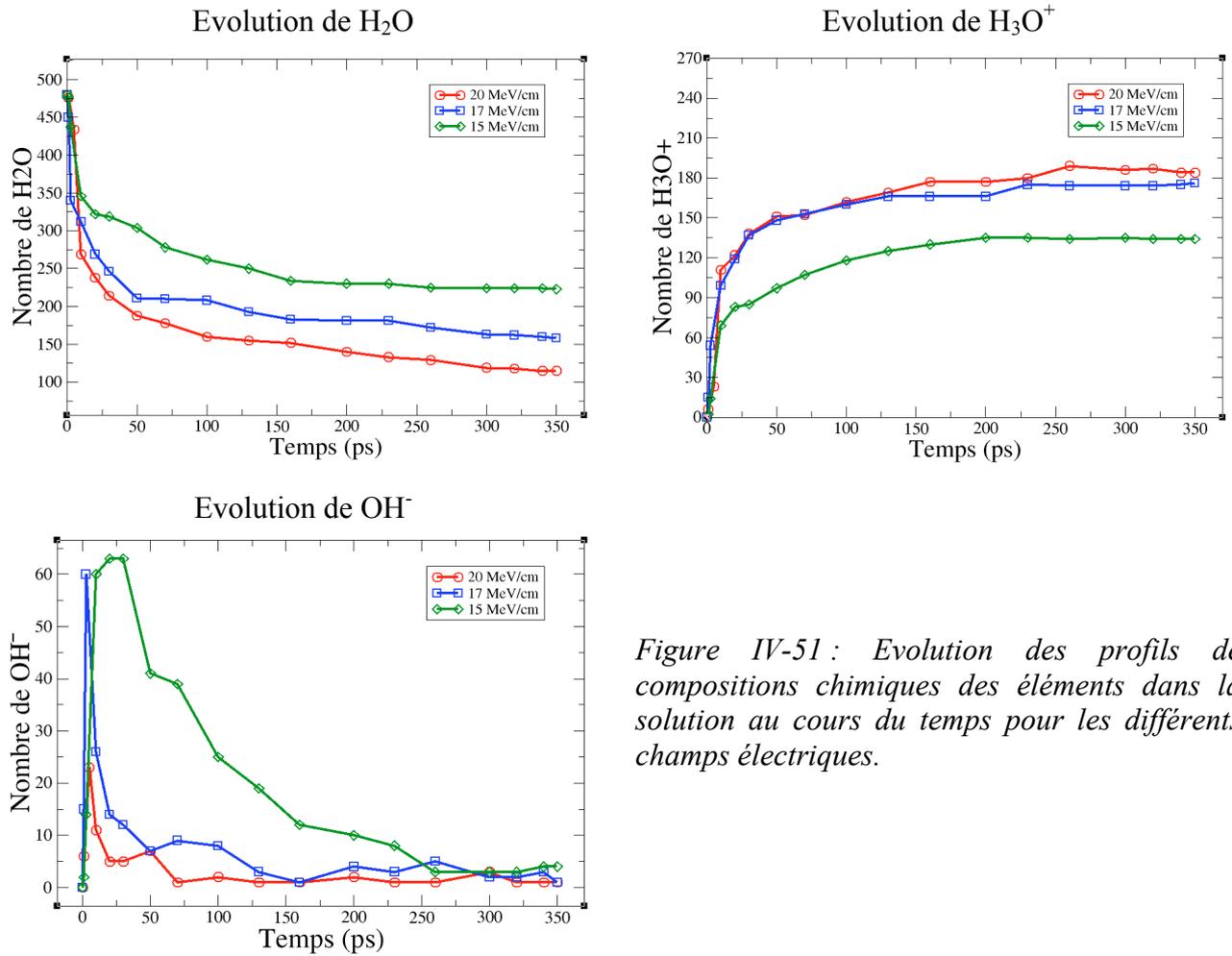


Figure IV-51 : Evolution des profils de compositions chimiques des éléments dans la solution au cours du temps pour les différents champs électriques.

III.1.e. Analyse des charges

La distribution des charges atomiques après 350 ps d'oxydation pour un champ de 15 MeV/cm est présentée sur la figure IV-52. Les atomes de nickel du « bulk », formant des liaisons purement métalliques, ont une charge fluctuant légèrement autour de 0. Les hydrogènes et les oxygènes qui sont dans la phase liquide ont une charge qui fluctue respectivement autour de +0.35 e et -0.80 e. Ces atomes appartiennent à des molécules d'eau ou des molécules de H₃O⁺ formées en solution. Ces charges sont très proches des charges obtenues pour le « bulk » d'eau. On observe une distribution de charge hétérogène à l'intérieur du film d'oxyde. En effet, les atomes de nickel sont faiblement chargés ($\sim +0.2$ e) quand ils sont proche de l'interface métal/film et de l'interface film/solution tandis qu'ils sont fortement chargés (supérieure à +0.4 e) au centre du film d'oxyde (maximum vers 32.5 Å). Le même comportement est observé pour la distribution de charge de l'oxygène. Sa charge augmente depuis l'interface film/solution

jusqu'à atteindre son maximum à 32.5 Å au même niveau que le nickel. Il y a donc eu un transfert de charge du nickel vers l'oxygène avec la présence du champ électrique.

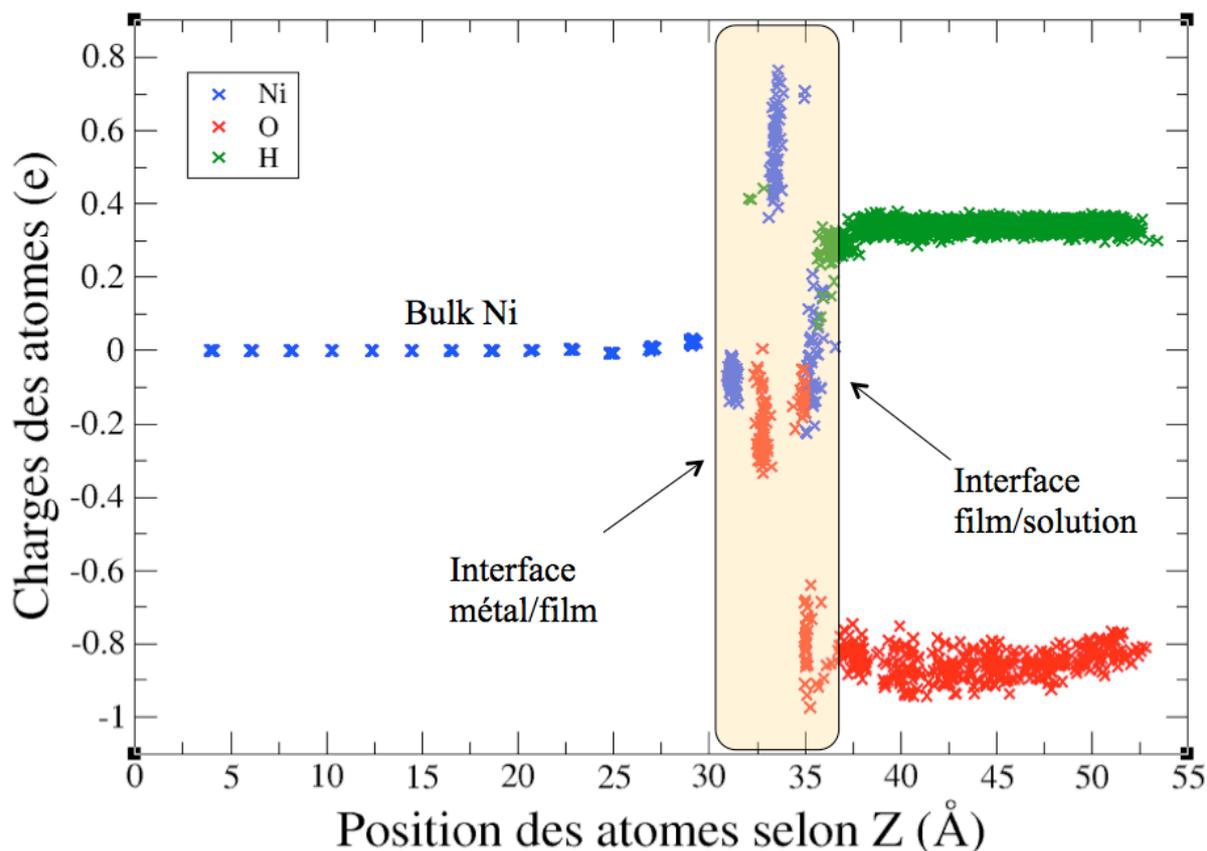


Figure IV-52 : Distribution des charges atomiques après 350 ps d'oxydation de la surface monocristalline (111) à 300 K pour un champ de 15 MeV/cm. Les charges sont exprimées en électrons (e) avec ($e = 1.6 \times 10^{-19}$ C) en fonction de la position selon la direction Z des atomes.

Pour comprendre la différence de charge des atomes du cœur de l'oxyde et aux bords des interfaces, nous avons sélectionné aléatoirement un atome de nickel dans chaque domaine. Nous avons regardé l'environnement de cet atome dans un rayon de 2.6 Å. Nous constatons qu'à l'interface métal/film, l'atome pris comme référence est majoritairement entouré par d'autres atomes de nickel. Sa liaison est très proche d'une liaison métallique, ce qui justifie sa charge comparable à la charge du « bulk ». Au centre de l'oxyde, les atomes de nickel sont entourés par des atomes d'oxygènes et cèdent des électrons. Donc ils ont des charges élevées dues à la présence des oxygènes environnants. Du côté de l'interface film/solution, les nickels sont entourés de groupements OH^- , H_3O^+ ou H_2O . Ils ont donc une charge qui fluctue entre -0.20 e à +0.20 e.

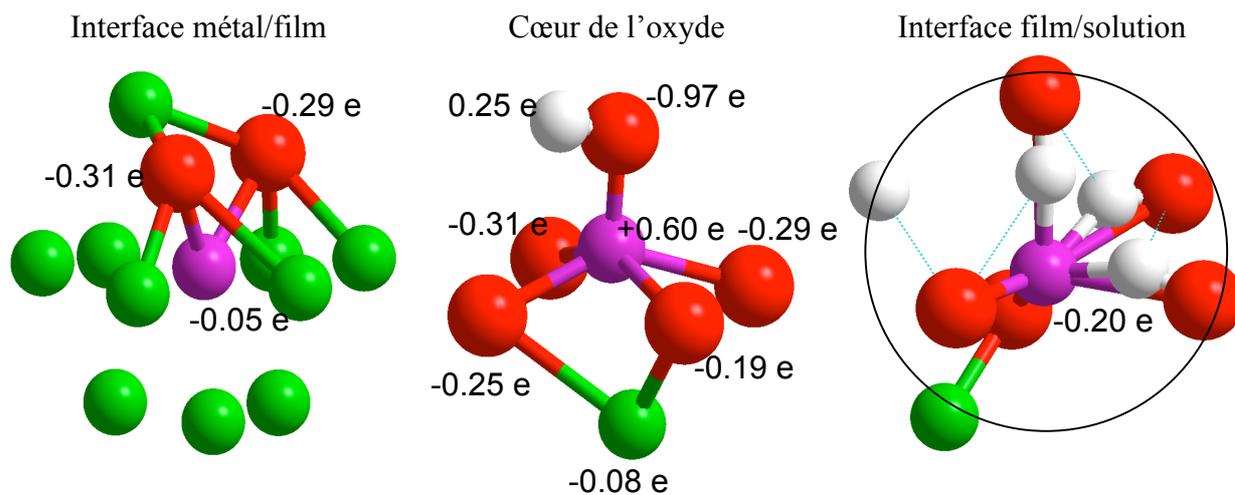


Figure IV-53 : Exemple de la distribution de charge d'un atome de nickel aux bords des interfaces et au centre de l'oxyde et leurs atomes avoisinants. L'atome de référence est représenté en violet.

Lorsque l'on regarde, pour différents instants t , la charge moyenne des atomes en fonction de leur position en z (figure IV-54), on constate qu'au centre de l'oxyde, la charge des atomes de nickel est élevée. Un phénomène identique est observé pour l'oxygène. La charge moyenne des atomes d'oxygène est maximum après 200 ps (~ -0.19 e) puis la charge diminue (~ -0.26 e à 350 ps).

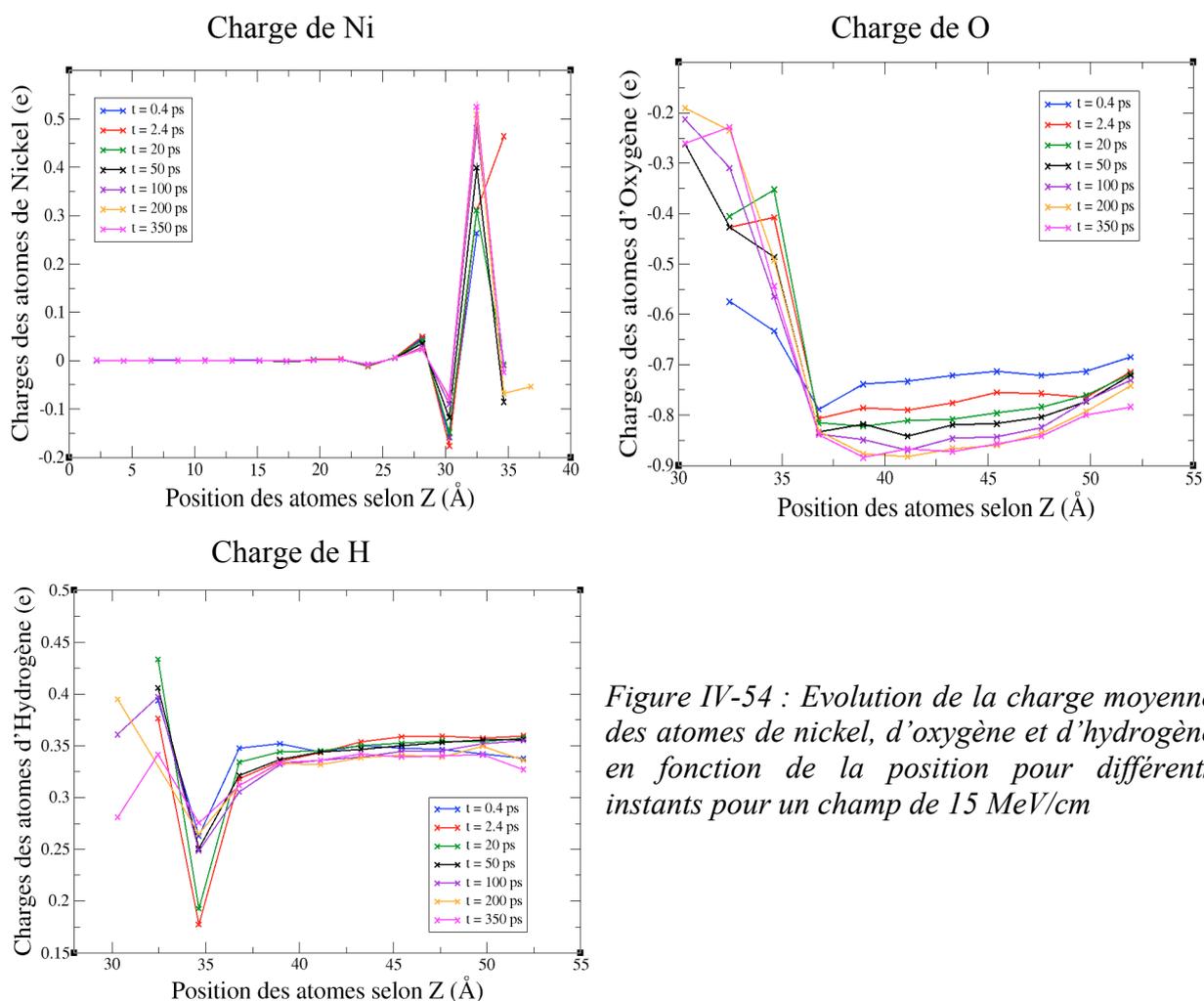


Figure IV-54 : Evolution de la charge moyenne des atomes de nickel, d'oxygène et d'hydrogène en fonction de la position pour différents instants pour un champ de 15 MeV/cm

La distribution de la charge moyenne des groupements OH^- et H_3O^+ formés au cours du temps pour un champ de 15 MeV/cm est représenté sur la figure IV-55. Nous constatons qu'au début de l'oxydation, les premiers OH^- et H_3O^+ formés ont une charge moyenne de -0.3 e et +0.25 e respectivement. La charge de H_3O^+ et de OH^- convergent ensuite vers +0.15 e et -0.25 e respectivement.

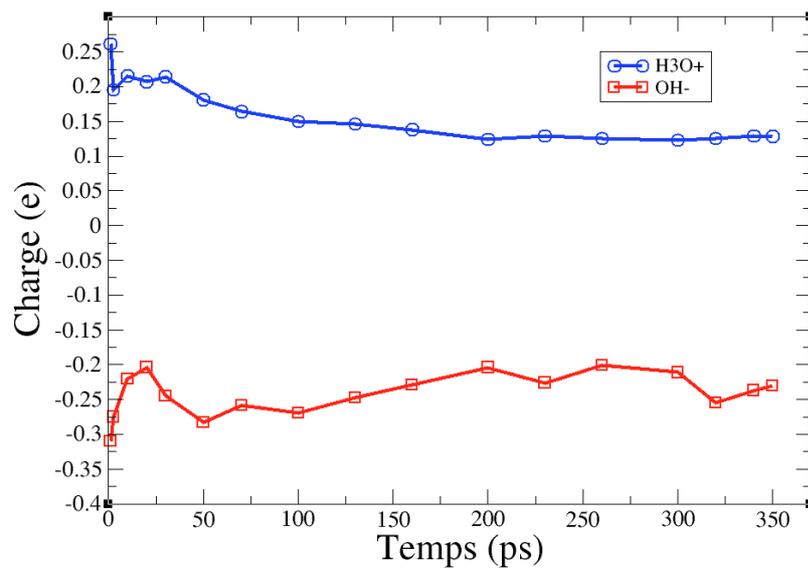


Figure IV-55 : Evolution de la charge moyenne des groupement OH et H_3O^+ au cours du temps pour Ni (111) avec un champ de 15 MeV/cm.

III.2. Influence de l'orientation cristallographique

Afin d'évaluer l'influence de l'orientation cristallographique sur les processus d'oxydation et de la croissance du film d'oxyde, nous avons également oxydé les surfaces (100) et (110). Les conditions d'oxydation sont les mêmes qu'avec la surface (111) : champ électrique de 15 MeV/cm et ΔL_H de 3.0 Å à l'interface.

La figure IV-56 représente les résultats obtenus à la fin de la simulation (350 ps) pour un champ de 15 MeV/cm pour les orientations cristallographiques (100), (110) et (111). Une première analyse visuelle montre que le film d'oxyde formé est plus épais pour la surface (110).

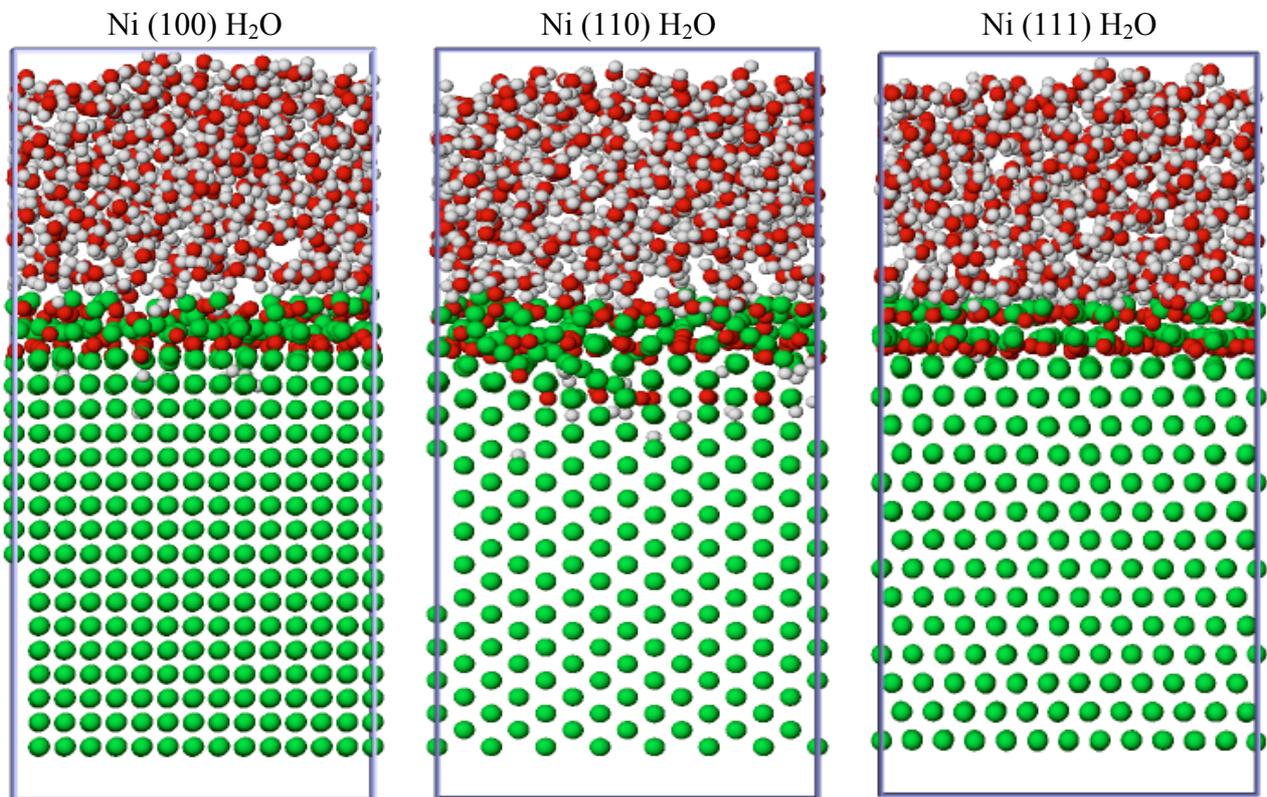


Figure IV-56 : Résultats obtenues après 350 ps de simulation avec les orientations (100), (110) et (111) du nickel pour un champ électrique de 15 MeV/cm.

Ceci est confirmé lorsqu'on regarde l'évolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde au cours du temps (figure IV-57). Pour la surface (110), contrairement aux surfaces (100) et (111), on observe une nouvelle augmentation de l'épaisseur vers 220 ps. Ceci correspond à quelques atomes d'oxygène qui réagissent avec le troisième plan du nickel. Nous constatons que le film d'oxyde est plus épais avec l'orientation (110). Cette orientation étant la moins dense par rapport

aux deux autres, les oxygènes pénètrent plus facilement dans cette surface. Ce qui pourrait expliquer son épaisseur plus grande. Ce résultat est en bon accord avec les observations expérimentales de P. Miguet qui a étudié la relation de cinétique de corrosion pour différentes orientations [Miguet 1998]. Ces études ont été réalisées sur des alliages 600 électropolis. Il a montré que pour des orientations proches de celles des plans denses (111) et (001), la corrosion est faible. Par contre, la corrosion est favorisée pour les orientations proches de la famille de plans (110).

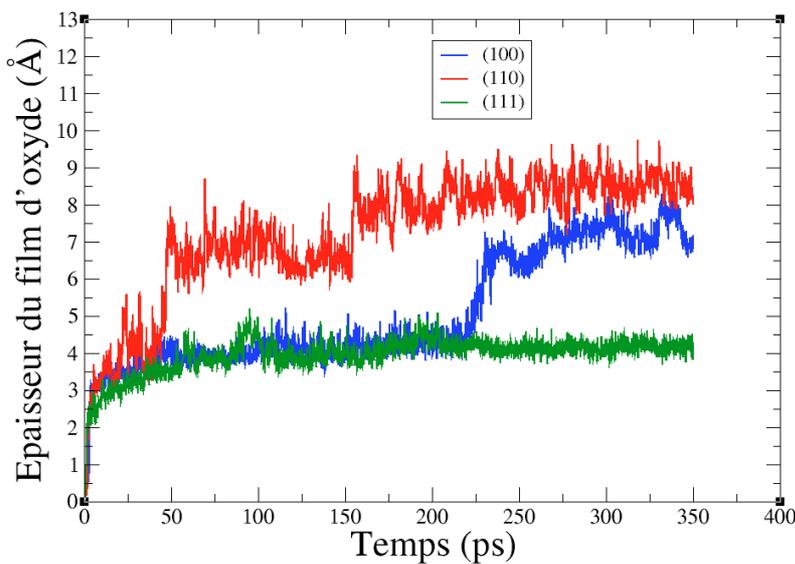


Figure IV-57 : Evolution de l'épaisseur du film d'oxyde au cours du temps pour les orientations (100) (110) et (111) pour un champ de 15 MeV/cm.

Les évolutions au cours du temps du nombre d'atomes d'oxygène dans le film d'oxyde en fonction de l'orientation pour un champ de 15 MeV/cm est présenté sur la figure IV-58. Nous observons une augmentation rapide au cours des 50 premières picosecondes puis le nombre d'atome d'oxygène se stabilise dans le film d'oxyde pour les trois surfaces. La surface (110) contient légèrement plus d'atomes d'oxygène que les deux autres orientations.

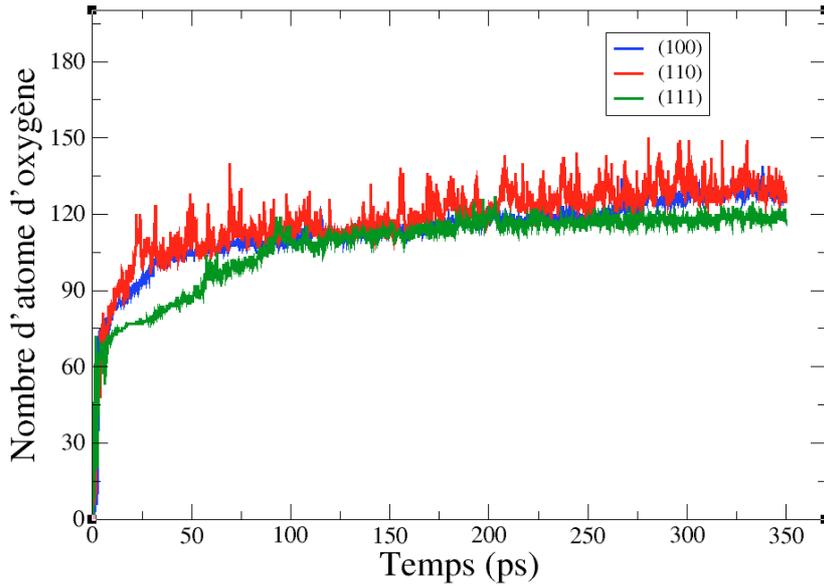


Figure IV-58 : Evolution du nombre d'atomes d'oxygène dans le film d'oxyde au cours du temps pour les orientations (100) (110) et (111) pour un champ de 15 MeV/cm.

Lorsqu'on regarde la distribution de charge des atomes à la fin de la simulation pour les différents orientation cristallographiques (figure IV-59), on constate que la charge du volume du nickel fluctue autour de 0.0 e à cause des liaisons métalliques. La charge moyenne la plus élevée dans le film d'oxyde est observée pour l'orientation (111). Les autres surfaces ont une charge moyenne autour de + 0.2 e. Pour l'oxygène, les trois courbes suivent le même comportement. La charge maximale observée correspond pour la (111). Ceci corrobore les résultats obtenus pour le nickel. Le transfert électronique les plus importants est donc obtenu pour le système monocristallin (111).

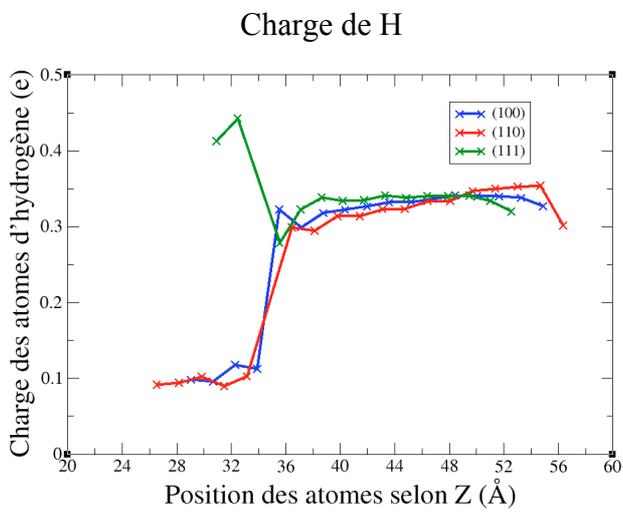
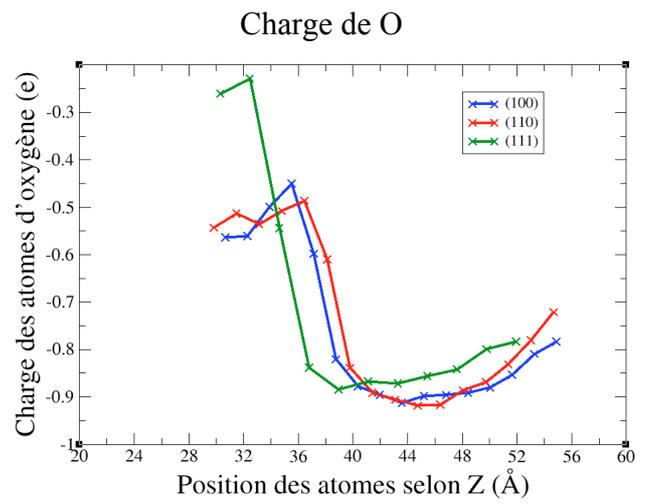
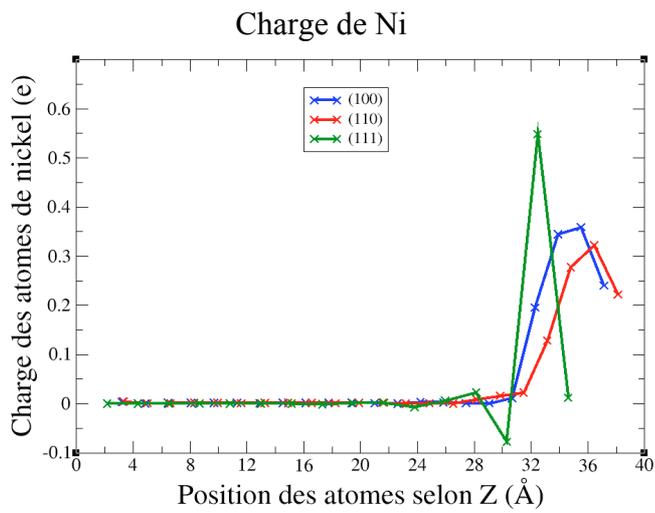


Figure IV-59 : Distribution de la charge moyenne des atomes de Ni, O et H après 350 ps pour les orientations (100) (110) et (111) et un champ de 15 MeV/cm.

Conclusion

L'interaction des molécules d'eau avec des surfaces monocristallines de nickel a été étudiée à 300 K. Ce travail a montré une adsorption des molécules d'eau en bicouche sur les trois orientations considérées. En l'absence du champ électrique, aucune dissociation de l'eau n'est observée. La première couche d'eau s'adsorbe à environ 1.0 Å entre deux atomes de nickel. La seconde couche s'adsorbe à environ 2.0 Å de la surface sur le site « atop » au-dessus d'un atome de nickel. Un gap d'environ 2.6 Å apparaît sur chaque surface étudiée. Une troisième couche d'eau est ensuite observée à environ 5.0 Å. Aucune couche d'eau n'est ensuite observée. Cette dernière couche sépare les molécules d'eau adsorbées bien ordonnées et les molécules d'eau en solution et désordonnées. Ces résultats corroborent les calculs DFT et les mesures expérimentales. Pour les trois surfaces étudiées, les atomes du nickel en surface sont chargés positivement alors que la première couche d'eau adsorbée s'est chargée négativement. Un phénomène de double couche électrique apparaît donc à l'interface entre le nickel et l'eau.

L'application d'un champ électrique à l'interface nous a permis d'observer les différentes étapes d'oxydation du nickel : l'adsorption des molécules d'eau puis leur dissociation en OH^- et H_3O^+ sont observés au premier stade de la simulation. Les OH^- s'adsorbent en surface pour former de l'hydroxyde. Les H_3O^+ se placent en solution. La dissolution des atomes de nickel à la surface est ensuite observée. Un premier atome d'oxygène pénètre dans le nickel. La croissance du film d'oxyde et d'hydroxyde est obtenue par répétition des processus décrits précédemment. L'épaisseur du film d'oxyde augmente linéairement avec l'intensité du champ électrique. Ce résultat est en bon accord avec les observations expérimentales.

CHAPITRE V : Etude de l'interaction de l'eau sur un Bicristal de nickel.

Nous nous intéressons dans ce chapitre à la croissance de films d'oxydes sur un bicristal de nickel en présence d'un champ électrique. L'influence d'une déformation avant l'oxydation sera également discutée. Par manque de temps, une analyse systématique et détaillée de ces systèmes n'a pas pu être menée. Il s'agit toutefois ici d'ouvrir des portes vers l'avenir en montrant la démarche à suivre pour l'étude de la corrosion de systèmes polycristallins.

I. Le joint de grains

I.1. Description géométrique du système

Un joint de grains (JG) est une interface de séparation entre deux grains de même structure cristalline. Cette interface est créée par l'interpénétration de deux cristaux (1) et (2) ayant subi des opérations de rotation et de translation l'une par rapport à l'autre. On distingue plusieurs types de joints de grains. Lorsque le plan de joint contient l'axe de rotation R_0 , il s'agit d'un joint de flexion. Il peut arriver que les deux cristaux se déduisent l'un de l'autre par symétrie par rapport au plan du joint, il s'agit d'un joint de flexion symétrique. Dans le cas où le plan de l'interface est perpendiculaire à l'axe de rotation alors c'est un joint de torsion (figure V-1).

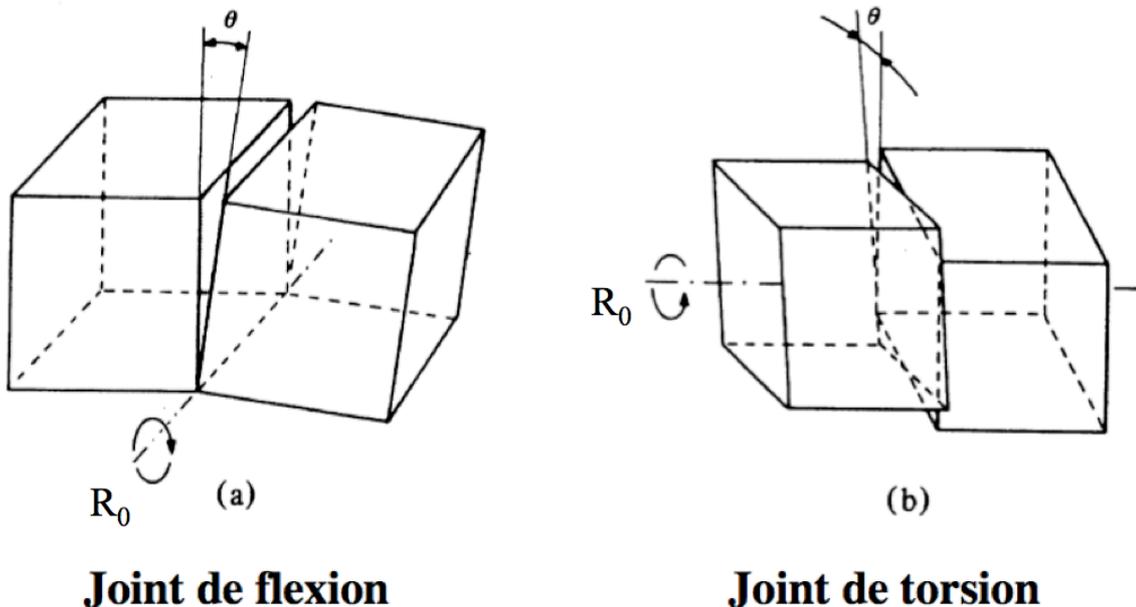


Figure V-1 : Structure des joints de grains : En (a) est présenté le joint de grains de flexion avec l'axe de rotation appartenant au plan de l'interface. En (b) est présenté le joint de grain de torsion dont le quel l'axe de rotation est perpendiculaire au plan de l'interface (d'après [Salmi 2006]).

Pour l'étude de l'oxydation du bicristal de nickel, nous avons utilisé le joint de grains de flexion. Pour construire nos échantillons, nous avons utilisé le code open-source GOSAM [Tschopp 2007] disponible sur internet⁹. Le système étudié est constitué de deux monocristaux de nickel (1) et (2). Le cristal (1) est maintenu fixe et on fait tourner autour de l'axe de flexion le cristal (2) d'angle θ . Il s'agit ensuite de translater le cristal (2) de façon à ce que le plus grand nombre possible de sites des deux cristaux coïncident. Les points de coïncidence forment ainsi le réseau CSL (Coincidence Site Lattice). Le degré de coïncidence, noté Σ (indice de coïncidence), est le rapport du volume de la maille de coïncidence au volume de la maille primitive du cristal (1) ou (2).

$$\Sigma = \text{volume de la maille primitive C.S.L} / \text{volume de la maille primitive du cristal.}$$

Le réseau de coïncidence étant un sous réseau du réseau cristallin, la maille élémentaire du réseau de coïncidence est un multiple de la maille élémentaire du réseau cristallin, l'indice de coïncidence Σ est le nombre de nœuds du cristal (1) contenu dans la maille élémentaire du réseau de coïncidence.

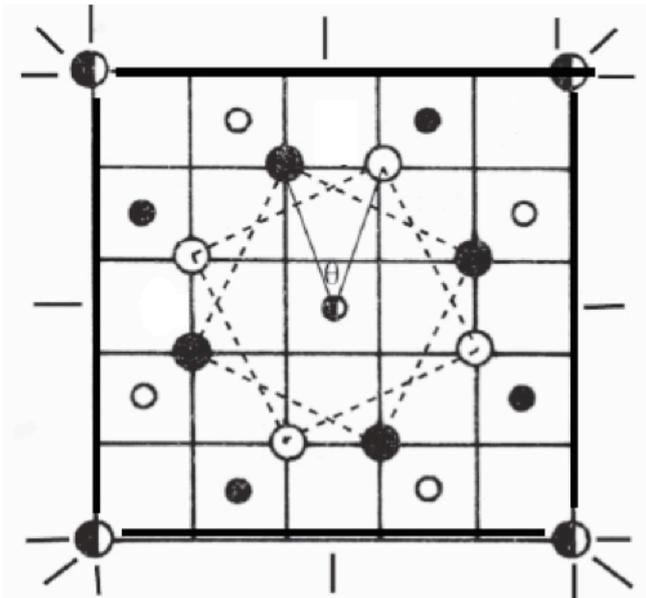


Figure V-2 : Exemple de maille de coïncidence CSL d'un bicristal orienté (100) avec un angle de désorientation $\theta = 36.9^\circ$ autour de l'axe de flexion [001]. Les cercles pleins et vides correspondent respectivement à des nœuds du cristal (1) et du cristal (2). (d'après [Priester 2006]).

⁹ <http://code.google.com/p/gosam/wiki/Examples>.

I.2. Calcul de l'énergie de joint de grains

Nous avons d'abord calculé l'énergie des joints de grains afin de choisir un angle de désorientation θ entre les deux cristaux de nickel qui sera stable en température. Nous avons réalisé ces calculs avec deux grains identiques de nickel d'orientation cristallographiques (111) relaxés à 0 K par minimisation d'énergie. L'énergie de joint de grains est obtenue en faisant la différence d'énergie entre un cristal parfait sans défaut et un échantillon de la même matière présentant le joint de grain [Zhang 2006, Sangid 2011] :

$$E^{JG} = \frac{E^{défaut} - N \cdot E^{parfait}}{A} \quad (\text{Eq V.1})$$

avec $E^{défaut}$ correspondant à l'énergie du système avec défaut contenant N atomes, $E^{parfait}$ l'énergie par atome d'un cristal parfait (i.e. à l'énergie de cohésion par atome) et A est l'aire de l'interface.

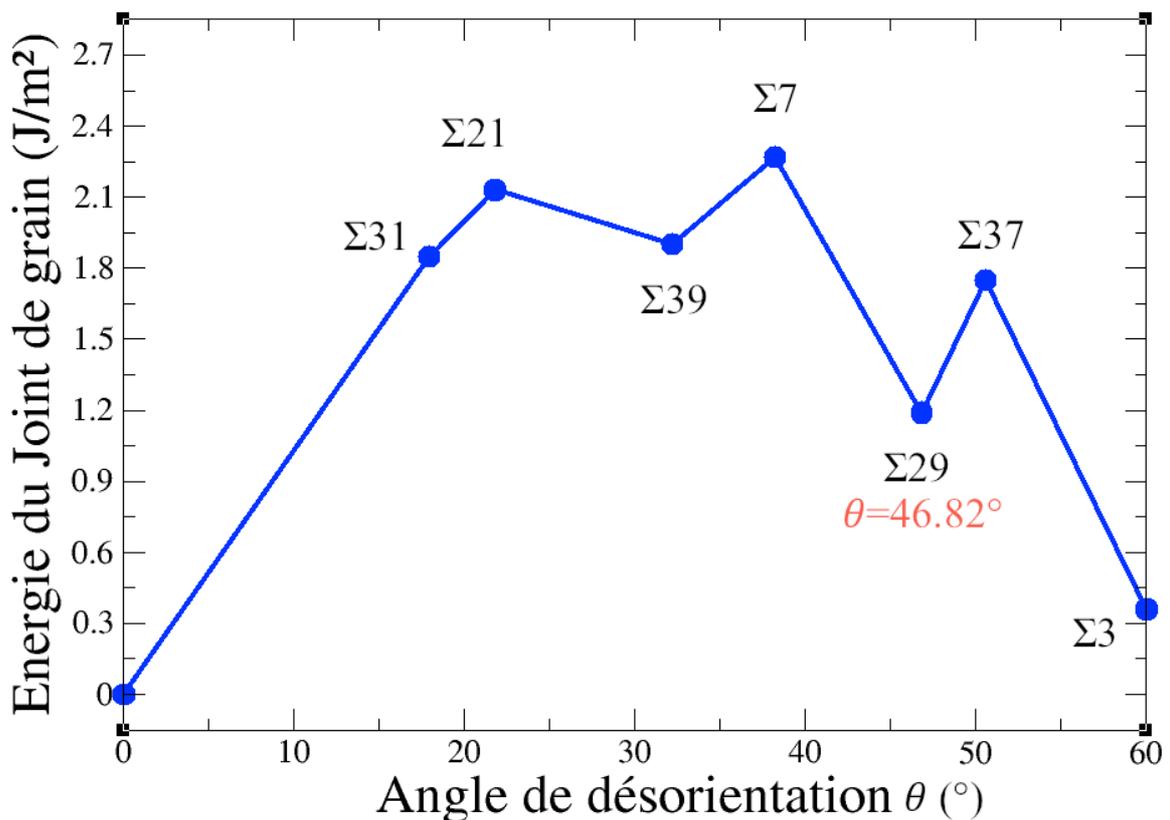


Figure V-3 : Variation de l'énergie de joint de grain en fonction de l'angle de désorientation pour un bicristal de nickel d'orientation (111).

L'évolution de l'énergie de joint de grains en fonction de l'angle de désorientation est présentée sur la figure V-3. Cette courbe possède des maximums et des minimums locaux correspondant à des configurations d'énergie préférentielle d'un Σ donnée. Pour un angle de 0° , les deux cristaux se superposent et forment une structure parfaite. Le maximum d'énergie du joint de grains (2.27 J/m^2) est obtenu pour une rotation de 38.21° ($\Sigma 7$) entre les deux cristaux. Les deux minimums locaux d'énergie que nous avons observé (1.90 J/m^2 et 1.18 J/m^2) correspondent respectivement à des angles de désorientations de 32.20° et de 46.82° ($\Sigma 39$ et $\Sigma 19$). L'énergie de joint de grains la plus faible (0.36 J/m^2) est obtenue pour un angle de rotation de 60° ($\Sigma 3$), correspondant à une structure qui est très proche d'une structure parfaite sans défaut. Au-delà le système devient symétrique tous les 60° .

Pour étudier l'oxydation de nos échantillons, nous considérons la structure qui a le plus faible minimum local d'énergie (1.18 J/m^2) de désorientation de 46.82° ($\Sigma 19$). Le système avec un angle de 60° ($\Sigma 3$) pourrait être utilisé mais sa structure est très proche d'une structure parfaite sans défaut. La figure V-4 présente le système utilisé pour l'oxydation. La direction X contient le joint de grains. Comme le système est périodique, nous avons un joint de grains au centre de la boîte et deux demi-joints aux bords.

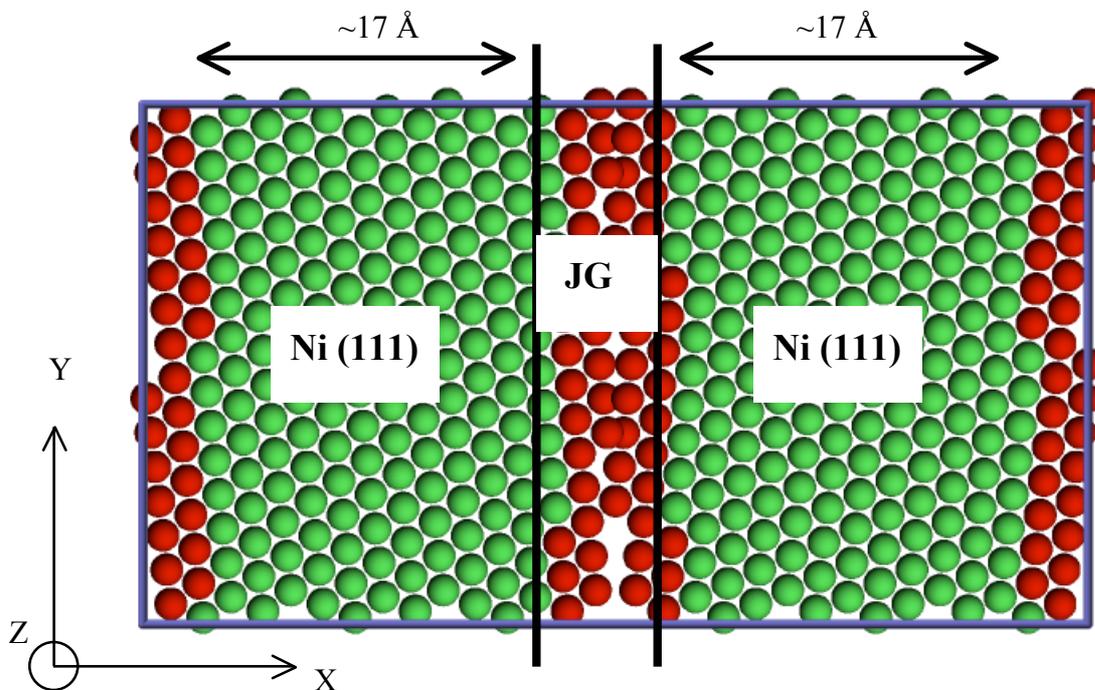


Figure V-4 : Représentation en 2D du bicristal de nickel d'orientation (111) avec un angle de désorientation de 46.82° ($\Sigma 19$). Les atomes en vert appartiennent aux grains tandis les atomes en rouge correspondent aux atomes situés au niveau de joint de grains.

II. Oxydation du bicristal de nickel sous champ électrique

II.1. Etude du bicristal à 300 K

Avant l'oxydation, nous avons réalisé un calcul sur un échantillon sans la présence des molécules d'eau pour vérifier la stabilité du bicristal en température. Le système oxydé est un bicristal de nickel orienté (111) avec un angle $\theta = 46.82^\circ$ entre les deux grains (figure V-4). Il contient 1888 atomes de nickel repartis en 15 plans atomiques. La taille du système est de $40.0 \text{ \AA} \times 22.5 \text{ \AA} \times 45.5 \text{ \AA}$, soit une surface de 1023.75 \AA^2 . Nous avons effectué ce calcul dans l'ensemble NVT pendant 20 ps sans la présence du champ électrique.

A la fin de la simulation, nous avons observé que les deux grains de nickel sont stables en température. Nous n'avons pas observé une différence significative de la géométrie du système par rapport à la position initiale et nous pouvons donc oxyder ce système en présence d'un champ électrique.

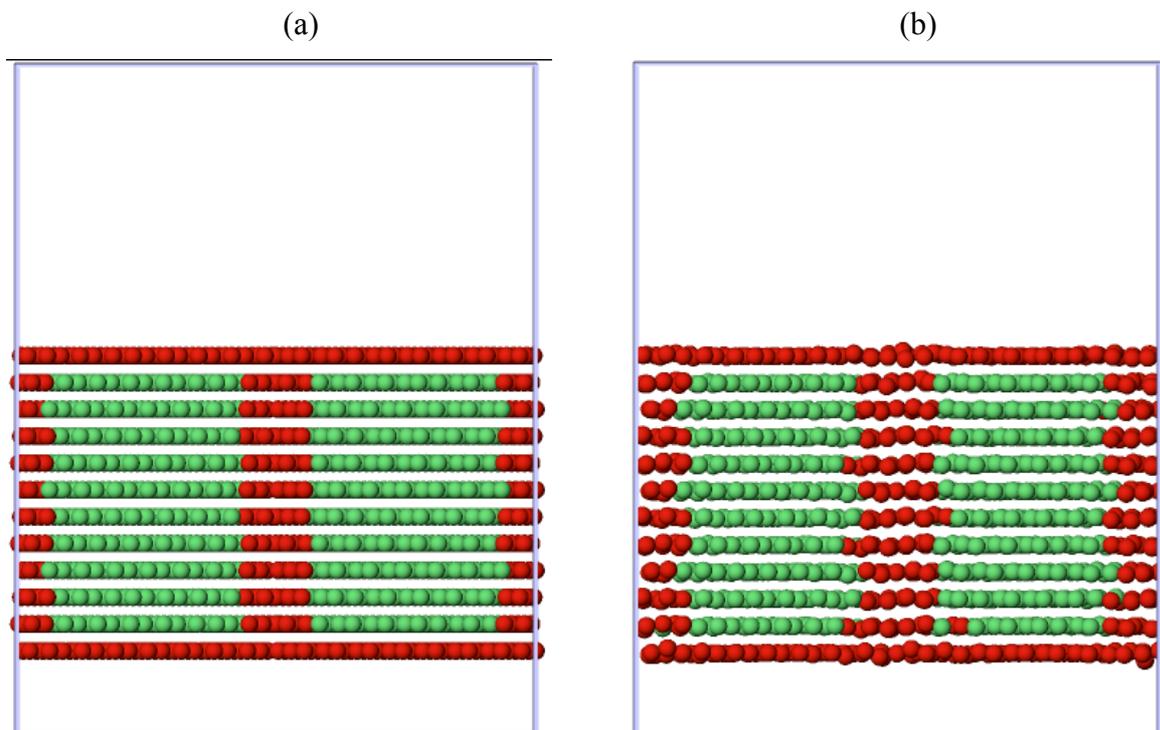


Figure V-5 : Configuration initiale de l'échantillon sans la présence de l'eau. En (a) est présentée la position initiale des atomes, en (b) est présentée la position final après 20 ps.

II.2. Oxydation du bicristal

Les études sur l'oxydation ont été effectuées sur le bicristal considéré dans le paragraphe précédent en rajoutant au système 546 molécules d'eau (la densité est maintenue à 0.99 g/cm^3). Nous avons utilisé un champ électrique de 15 MeV/cm et ΔL_H de 3.0 \AA à l'interface. Seules la couche de nickel en surface et la couche d'eau proche de la surface sont affectées par le champ. Nous avons réalisé les calculs dans l'ensemble canonique pendant 350 ps en appliquant des conditions périodiques selon x et y et fixes selon z . Avant d'analyser les résultats, nous avons fait une minimisation d'énergie pour chaque système. Une vue en 2D de la configuration initiale du système étudié est présentée sur la figure V-6.

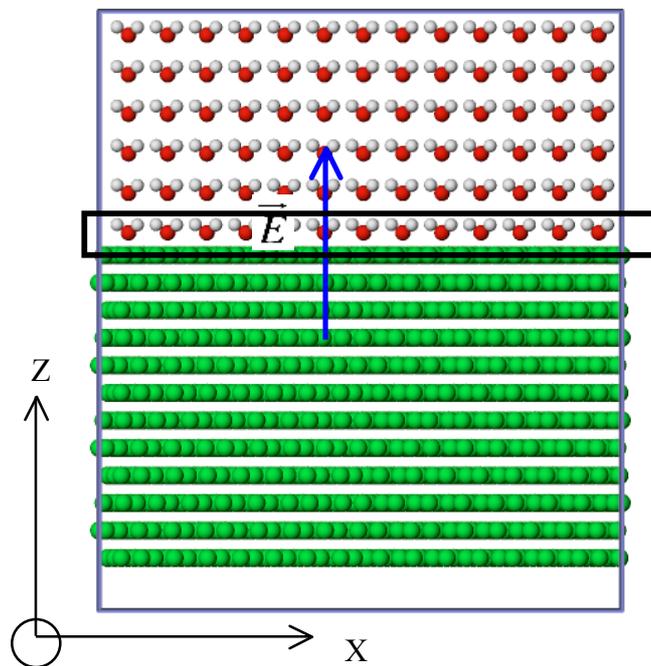


Figure V-6 : Configuration initiale des atomes. En vert est représenté les atomes de nickel, en rouge les oxygènes et en blanc les hydrogènes ($E=15 \text{ MeV/cm}$).

La figure V-7 représente la configuration obtenue après 350 ps de simulation à 300 K pour un champ électrique de 15 MeV/cm . Une première analyse visuelle montre que les atomes de nickel sont majoritairement éjectés au niveau du joint de grains et aux bords. Une structure d'oxyde en forme d'îlots semble se former à ce niveau. Nous observons également que la couche d'oxyde est plus importante au niveau de joint de grains.

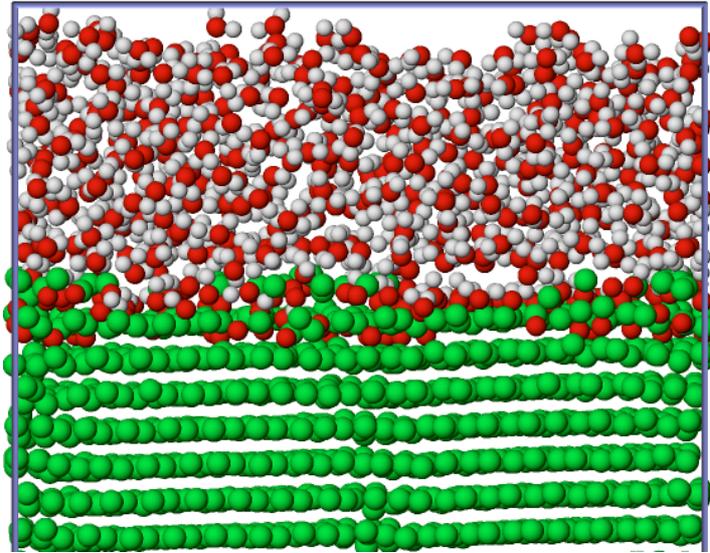


Figure V-7 : Représentation du système après 350 ps de simulation pour un champ de 15 MeV/cm.

II.3. Analyse des étapes d'oxydation

De manière analogue aux systèmes monocristallins, nous observons successivement plusieurs étapes au cours de l'oxydation :

Etape 1 : Adsorption des molécules d'eau.

Aux premiers instants de la simulation, on observe l'adsorption des molécules d'eau à la surface du nickel.

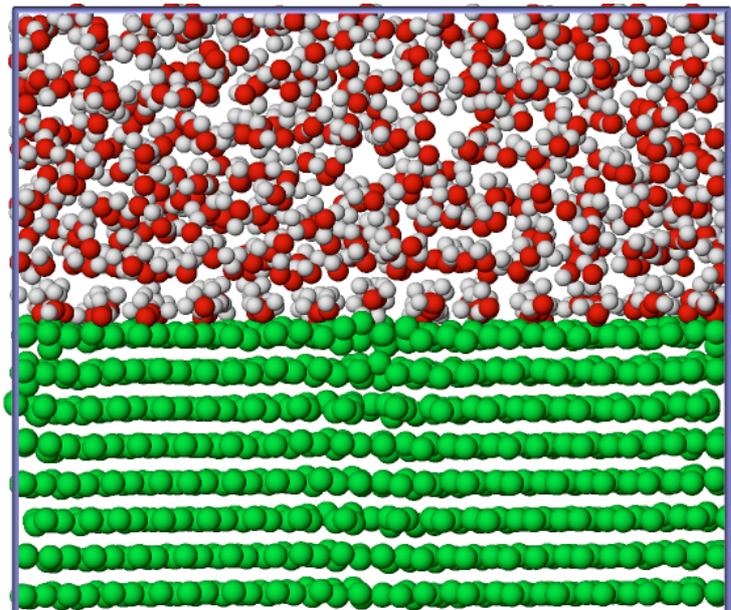


Figure V-8 : Adsorption des molécules d'eau sur le bicristal après 0.25 ps de simulation.

Étape 2 : Dissociation des molécules d'eau.

Après adsorption des molécules d'eau, on constate la dissociation de molécules d'eau en OH^- et H_3O^+ . A 0.3 ps (3.000 itérations) nous observons 3 groupements OH^- et H_3O^+ . Les OH^- s'adsorbent en surface comme pour les systèmes monocristallins et les H_3O^+ se placent en solution. La charge moyenne des groupements OH^- et H_3O^+ sont respectivement de $-0.308 e$ et $+0.233 e$. la charge moyenne des atomes de nickel en surface est faible par rapport au monocristal ($+0.02 e$).

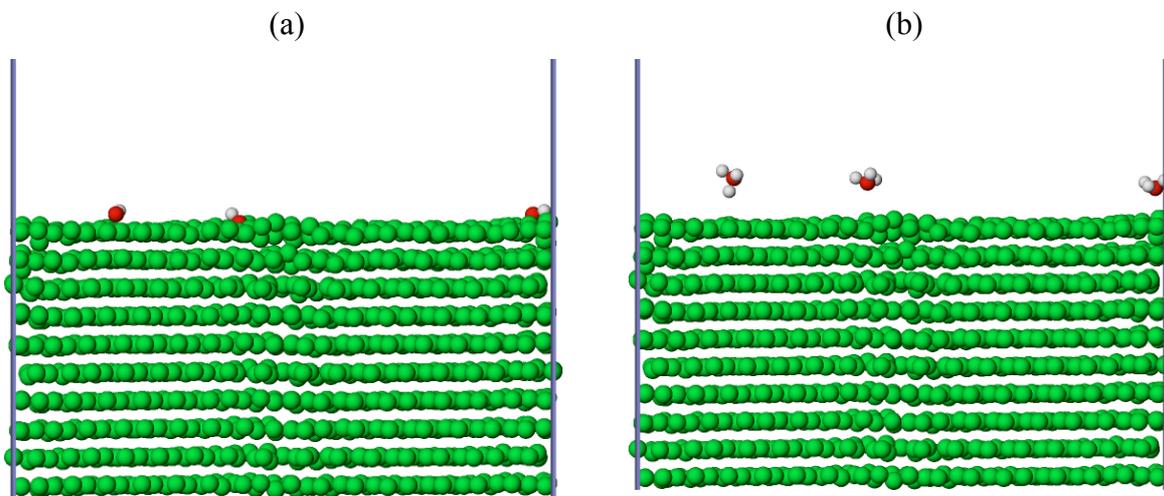


Figure V-9 : Dissociation des molécules d'eau en OH^- et H_3O^+ après 0.3 ps de simulation. En (a) la position des Ni et OH^- et en (b) la position de Ni et H_3O^+ .

Étape 3 : Dissolution de nickel.

Après 0.5 ps (5 000 itérations) de simulation, les premiers sauts de nickel sont observés. Cette dissolution du métal se produit au niveau du joint de grains. On observe une augmentation des groupements OH^- et H_3O^+ . Leur charge moyenne sont $-0.29 e$ et $+0.20 e$ respectivement.

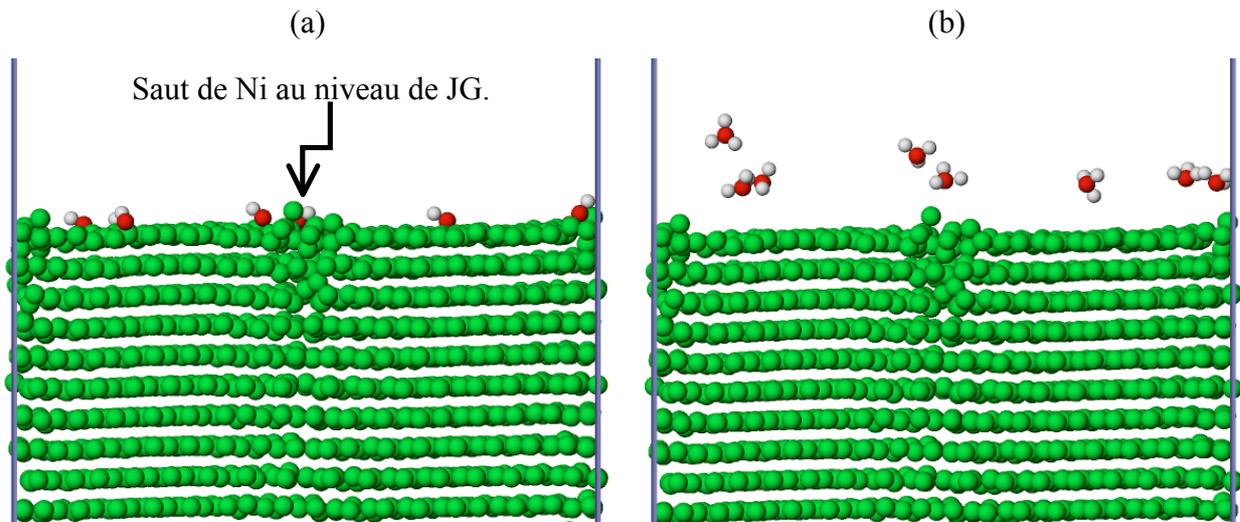


Figure V-10 : Dissolution des atomes de nickel après 0.5 ps de simulation. En (a) la position des Ni et OH et en (b) la position de Ni et H_3O^+ .

Étape 4 : Pénétration de O dans Ni.

La première pénétration de l'oxygène dans le nickel est observée après 5.8 ps (58 000 itérations) de simulation.

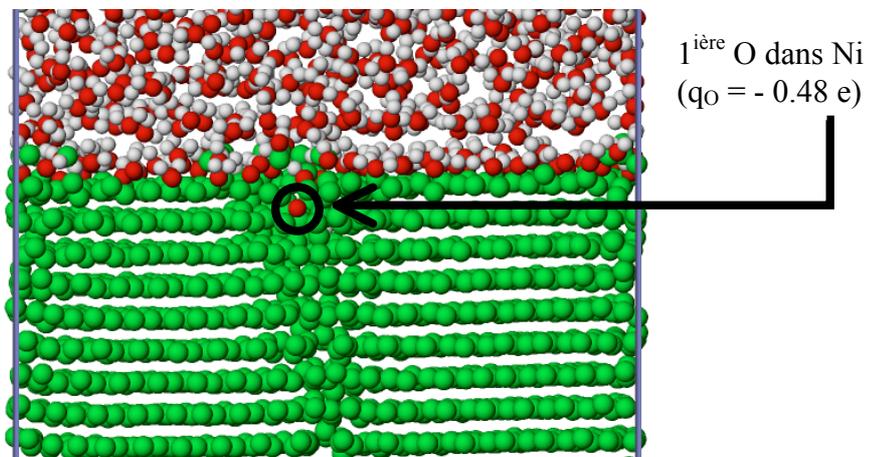


Figure V-11 : Première pénétration de O dans Ni après 5.8 ps de simulation.

Le processus d'oxydation du bicristal de nickel se produit de la même façon que pour le système monocristallin. On retrouve la succession des différentes étapes. Dans le cas du bicristal, la dissolution du métal et la première insertion de l'oxygène se produisent préférentiellement au niveau du joint de grains.

Les premières unités d'oxydes se sont formées au niveau du joint de grains et puis se sont propagés sur toute la surface. Le film mince d'oxyde est également amorphe comme pour les systèmes monocristallins.

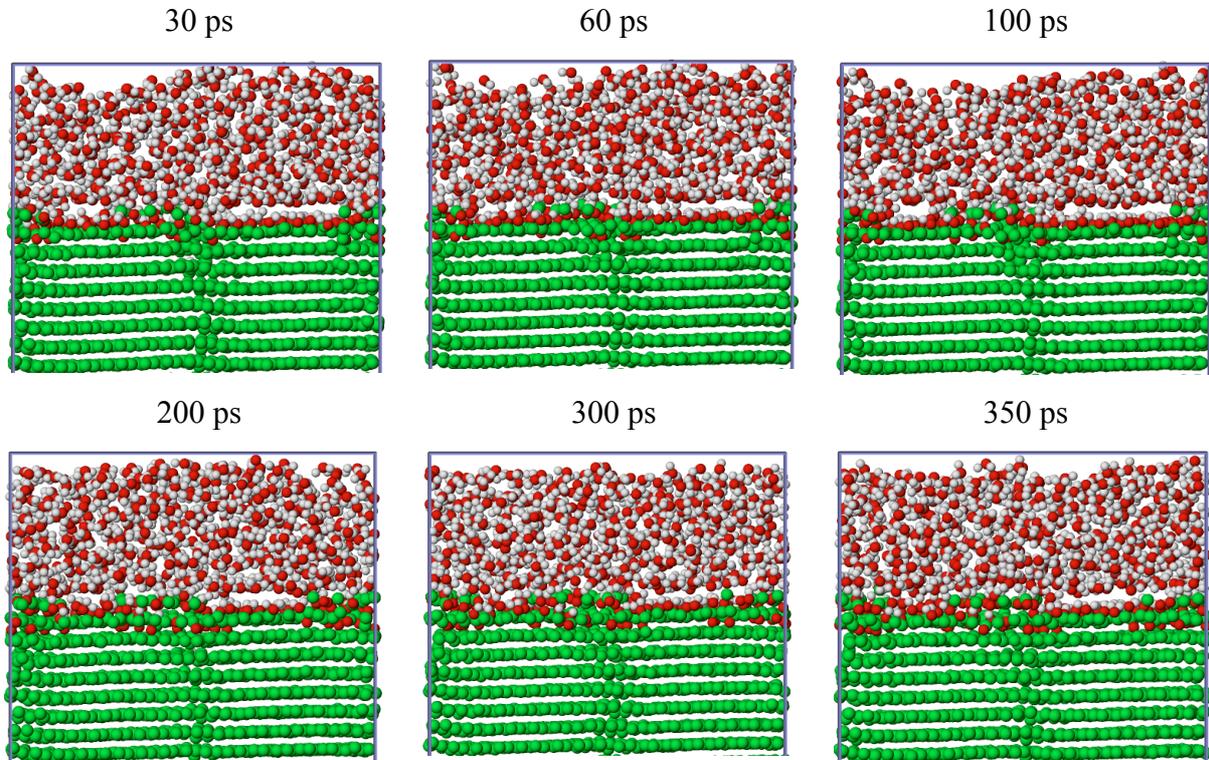


Figure V-12 : Représentation du système pour différents instants pour un champ de 15 MeV/cm.

La distribution des charges atomiques après 350 ps d'oxydation pour un champ de 15 MeV/cm est présentée sur la figure V-13. Les atomes du « bulk » avec des liaisons purement métalliques ont une charge fluctuant légèrement autour de 0.0 e, comme les systèmes monocristallins. Les hydrogènes et les oxygènes qui sont dans la phase liquide ont une charge qui fluctue autour de +0.35 e et -0.85 e respectivement. Ces atomes appartiennent aux molécules d'eau ou aux groupements H_3O^+ qui sont en solution. On observe une augmentation de la charge des atomes de nickel (~ 0.6 e) qui sont au centre du film d'oxyde comme dans les systèmes monocristallins. Le même comportement est observé pour les atomes d'oxygènes du cœur de l'oxyde. La distribution de charges des atomes du polycristallin est donc très similaire celles des systèmes monocristallins.

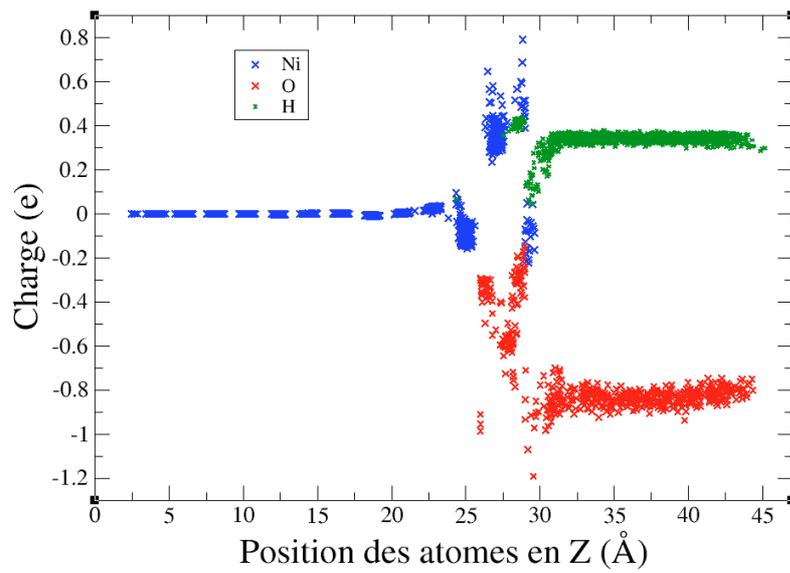


Figure V-13 : Distribution de la charge des atomes en fonction de la position des atomes en z pour un champ de 15 MeV/cm .

III. Influence de la contrainte

Nous avons appliqué au système précédent une déformation selon la direction X (déformation uniaxiale) qui est perpendiculaire au joint de grains. Ce système est déformé en multipliant les positions des atomes et les dimensions du système par un facteur d'échelle. Les valeurs que nous avons utilisées sont de +5% et +7%. Ces systèmes sont ensuite oxydés dans les mêmes conditions que celles décrites précédemment (champ électrique de 15 MeV/cm et ΔL_H de 3.0 Å à l'interface). La boîte de simulation est présentée sur la figure V-14.

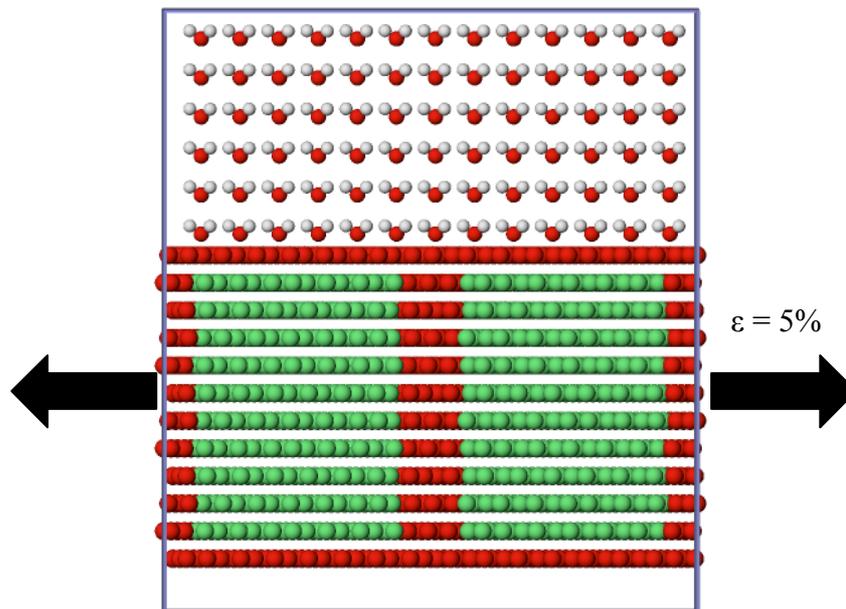


Figure V-14 : Représentation de la boîte de simulation contenant le bicristal de nickel avec une déformation de 5%. Les flèches symbolisent la direction de traction.

La figure V-15 présente les résultats obtenus après 350 ps de simulation pour les déformations de 5% et de 7%. On constate que l'épaisseur de la couche d'oxyde obtenue est très proche du système sans déformation. La dissolution du métal s'est produite au niveau de joint de grains et dans les grains contrairement au système sans contrainte. Pour une déformation de +5%, on remarque une amorphisation des joints de grains qui sont dans le solide. Cette dernière s'intensifie en se rapprochant du film d'oxyde. Dans l'oxyde, le système ressemble à un oxyde monocristallin. Le bicristal ne peut plus être identifié. Dans le cas d'une déformation de 7%, le glissement d'un des deux grains est observé.

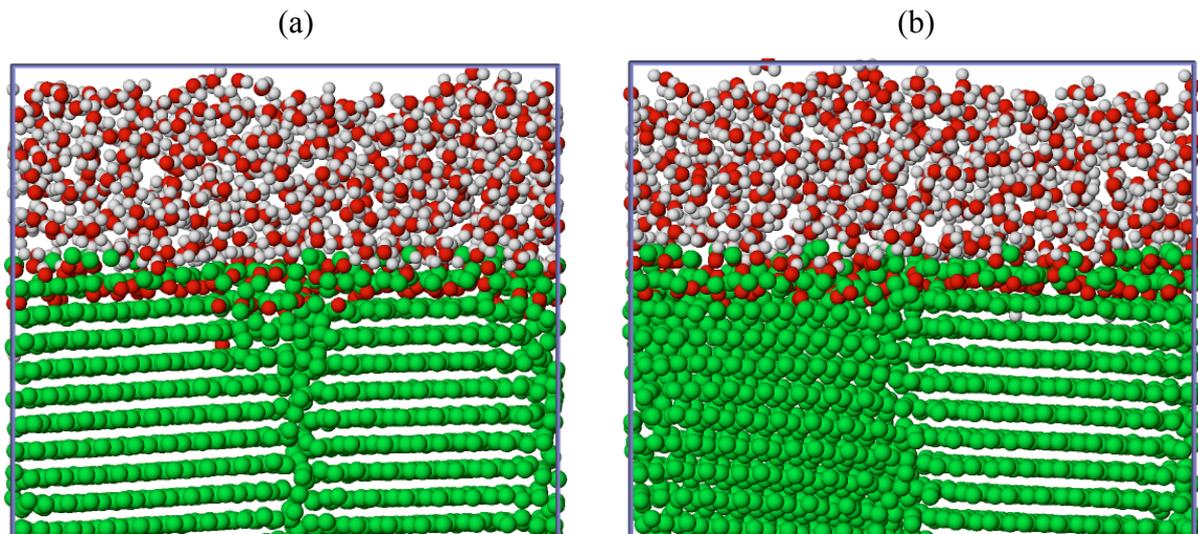


Figure V-15 : Résultats obtenus après 350 ps d'oxydation avec un champ de 15 MeV/cm. En (a) est présenté le système avec 5% de déformation et en (b) avec 7% de déformation.

Lorsqu'on regarde l'évolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde au cours du temps pour les systèmes avec déformation et sans déformation (figure V-16), on observe que les courbes ont le même comportement. On constate une accélération de la cinétique d'oxydation dans les 50 premières picosecondes puis un ralentissement de la croissance. En absence de la déformation, l'épaisseur du film d'oxyde obtenue avec le bicristal est comparable à celle pour le monocristal pour le même champ électrique. On observe également que les systèmes déformés ont une épaisseur légèrement plus grande que les systèmes sans déformation.

L'évolution du nombre d'atomes d'oxygène dans la couche d'oxyde est présentée sur la figure V-17. Comme pour les systèmes monocristallins, nous observons une augmentation rapide des oxygènes aux premiers instants de l'oxydation puis un ralentissement au delà de 100 ps. L'application d'une déformation entraîne l'augmentation du nombre d'oxygènes dans le film d'oxyde. Ceci peut s'expliquer par l'augmentation des distances interatomiques Ni-Ni dans les systèmes sous contrainte.

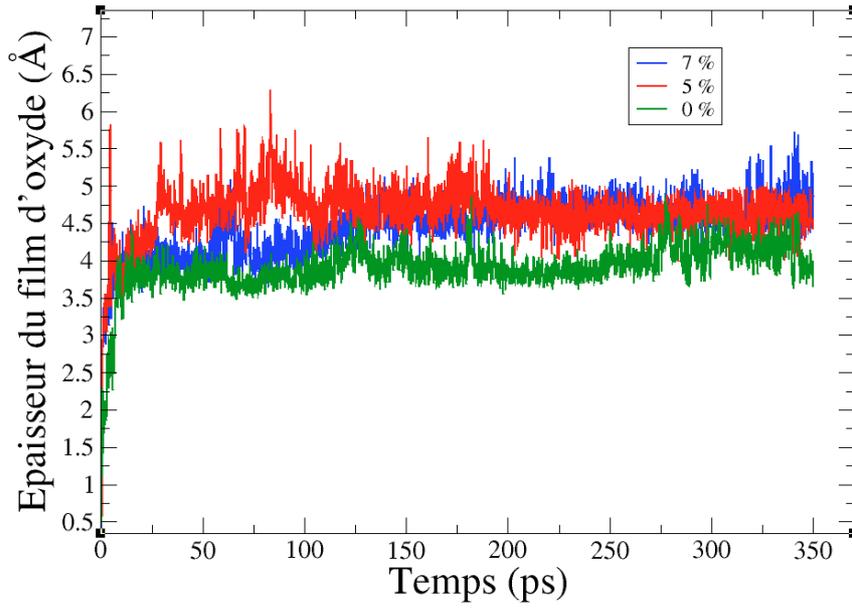


Figure V-16 : Evolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde pour les systèmes avec et sans déformation pour un champ de 15 MeV/cm.

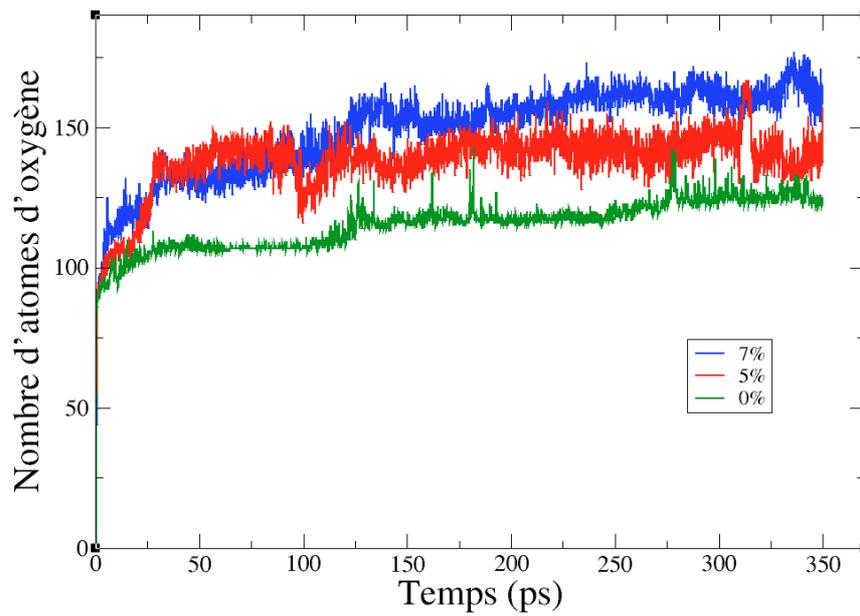


Figure V-17 : Evolution du nombre d'atomes d'oxygène dans le film d'oxyde pour un champ de 15 MeV/cm.

Conclusion

L'étude de l'interaction des molécules d'eau sur un bicristal de nickel orienté (111) avec un angle de désorientation de 46.82° a été réalisé à 300 K. Ces résultats ont montré que les étapes élémentaires qui se produisent au cours de la corrosion de la surface sont identiques pour les systèmes monocristallins et polycristallins (adsorption, dissociation des molécules d'eau, pénétration d'oxygène et croissance du film d'oxyde (cf. chapitre IV)). Néanmoins, nous avons constaté que les premiers stades de l'oxydation (dissolution du nickel et insertion d'oxygène) se sont produits au niveau de joint de grains. Ces derniers se propagent ensuite sur toute la surface. Le film d'oxyde obtenu est amorphe comme dans le cas des monocristaux. L'application de la contrainte implique une augmentation du nombre d'atomes d'oxygène dans le film d'oxyde. Par manque de temps, nous n'avons pas pu effectuer une analyse plus détaillée et de faire des tests avec d'autres orientations. Toutefois, ce travail ouvre des perspectives pour l'étude de la corrosion aqueuse avec les systèmes polycristallins et de la corrosion sous contrainte.

Conclusion générale et perspectives

Les travaux menés au cours de cette thèse ont porté essentiellement sur la formation et la croissance des films passifs formés à la surface d'un échantillon de nickel, ainsi que l'évolution de la composition chimique des couches d'oxydes. Nous nous sommes intéressés aux premières étapes de la formation d'une couche d'oxyde sur le nickel métallique et notamment aux mécanismes d'oxydation intervenant à l'interface métal/solution. Ces simulations ont été réalisées par dynamique moléculaire avec le champ de force réactif « ReaxFF ».

Le potentiel ReaxFF n'ayant jamais été utilisé pour simuler des systèmes Ni-O-H, des calculs de validation ont été réalisés dans la première partie de ce travail. Ces études ont été effectuées à la fois par le potentiel ReaxFF par mécanique quantique avec le code VASP. Les propriétés énergétiques et structurales du nickel massif, ainsi que l'interaction de l'eau sur des surfaces de nickel ont été étudiées. Ces résultats montrent que ReaxFF donne un paramètre de maille légèrement supérieur à l'expérience. Concernant les constantes élastiques, ReaxFF vérifie la relation de Cauchy $C_{12} = C_{44}$, ce qui n'est pas valide pour les métaux. Ce dernier devrait évoluer pour pouvoir utiliser ReaxFF pour les études des propriétés mécaniques. L'étude de l'adsorption et de l'orientation de l'eau sur les surfaces de nickel a également montré des résultats en très bon accord avec la littérature. La configuration de l'eau la plus stable est obtenue lorsque le moment dipolaire de la molécule d'eau est perpendiculaire à la surface de nickel. Le site d'adsorption le plus favorable est le site atop au dessus d'un atome de nickel.

Dans la deuxième partie de ce travail, nous nous sommes intéressés aux réactions à l'interface nickel/eau. Pour cela, nous avons appliqué un champ électrique entre le nickel et l'eau. En l'absence du champ, aucune dissociation des molécules d'eau n'est observée. Nous avons constaté l'adsorption de l'eau en « bicouche » sur les surfaces de nickel. La première couche d'eau s'adsorbe à 1.0 Å de la surface entre deux atomes de nickel. La deuxième couche d'eau se positionne à environ 1.0 Å sur le site atop au-dessus d'un atome de nickel. Un gap (vide) de 2.6 Å apparaît ensuite indiquant l'absence d'eau dans cette zone. Une troisième et dernière couche d'eau est ensuite observée. Cette dernière délimite les couches d'eau adsorbée et bien organisée à la surface de nickel et les molécules d'eau en solution et désordonnée. Les distributions de charges nous montrent que les atomes de nickel en surface sont chargés positivement alors que les molécules d'eau dans la première couche adsorbée sont chargées négativement. En s'éloignant de part et d'autre de cette interface la charge s'annule : un phénomène de double couche électrique apparaît donc dans nos systèmes.

La présence du champ électrique nous a permis d'observer les différentes étapes d'oxydation du nickel : l'adsorption des molécules d'eau puis leur dissociation en OH^- et H_3O^+ au premier stade de la simulation. Les OH^- s'adsorbent en surface pour former de l'hydroxyde. Les H_3O^+ se placent en solution. La dissolution des atomes de nickel à la surface est ensuite observée. Un premier atome d'oxygène (provenant d'un OH^-) pénètre dans le nickel. Ces processus d'oxydation sont répétés au cours du temps pour obtenir le film d'oxyde. La croissance des couches se produit par la pénétration d'oxygène dans le solide et par la migration d'atomes de nickel vers la surface. L'épaisseur du film d'oxyde dépend linéairement de l'intensité du champ électrique. Les films d'oxyde sont amorphes. Nous avons également observé que la couche d'oxyde est plus épaisse pour la surface (110). L'ensemble de ces résultats est en bon accord avec les observations expérimentales.

Dans la dernière partie de ce travail, nous avons étudié l'oxydation d'un bicristal de nickel avec des grains orientés (111) en présence du champ électrique. Ces résultats ont montré des processus d'oxydation identiques à ceux observés pour les systèmes monocristallins. Par ailleurs, nous avons constaté que les premiers germes d'oxydation se sont produits au niveau des joints de grains et se sont propagés sur toute la surface. L'application d'une contrainte a permis d'augmenter le nombre d'atomes d'oxygène dans la couche d'oxyde.

Ce travail ouvre des perspectives intéressantes pour des études ultérieures. Nous proposons dans un premier temps d'approfondir les simulations de l'oxydation sur des systèmes avec des joints de grains et puis d'élargir à des systèmes polycristallins. Il faut également considérer le rôle des défauts (marches sur la surface, dislocation, lacunes, interstitiel,...) sur les mécanismes de formation et de croissance des couches d'oxydes.

De plus, Il faut souligner que la corrosion aqueuse fait intervenir dans la solution des ions agressifs, en particulier les ions chlorures. Il est très connu que la présence des ions chlorures accélère le phénomène de dissolution du métal et joue un rôle important dans la corrosion localisée par piqûres (rupture de passivité). Une des perspectives les plus intéressantes serait donc de paramétrer ReaxFF pour le système Ni-Cl-H₂O [Diawara 2009, Diawara 2010]. Enfin il serait intéressant de simuler l'effet de l'eau sur des systèmes métal/oxyde ou sur des alliages Ni-Cr-Fe.

Bibliographie

[A-B]

- [Andersen 1980] H. C. Andersen. *J. Chem. Phys.* **72** (1980) 2384.
- [Aral 2003] G. Aral, Thèse de Doctorat, « Parallel molecular dynamics simulations of dynamics of oxidation and reactive wetting in metal ceramic systems », Illinois Institute of Technology (2003).
- [Baroux 1990] B. Baroux, P. Lacombe *et. al*, *Les Editions de Physiques*, Edp Sciences, (1990).
- [Byoungseon 2011] J. Byoungseon, S. K. R. S. Sankaranarayanan, A. C. T. van Duin, S.Ramanathan, *J Chem. Phys.* **134** (2011) 234706.
- [Berendsen 1984] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. Di Nola, J. R. Haak. *J. Chem. Phys.* **81** (1984) 3684.
- [Born 1932] M. Born, J. E. Mayer, Zur Gittertheorie der Ionenkristalle , *Zeitschrift fur Physik a Hadrons and Nuclei*, **75** (1932).
- [Buckingham 1938] R.A. Buckingham, *Proceedings of the Royal Society of London A*, **168** (1938) 264.
- [Brooks 1983] Brooks, B. R. Bruccoleri, R. E. Oloson, B.D. States, D. J. Swiaminathan, S. Karplus, *M. J. Comp. Chem.* **4** (1983) 187.
- [Buehler 2006] M. J. Buehler, A.C.T. van Duin, T. Jacob *et al*, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **900E** (2006) O3.9.
- [Blaisten 1985] E. Blaisten-Barojas, H. C. Andersen, *Surf. Sci.* **156** (1985) 548.
- [Born 1927] M. Born, R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **84** (1927) 457.
- [Becke 1993] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98** (1993) 5648.
- [Bader 1984] R. F. W. Bader, P. J. MacDougall, C. D. H. Lau, *J. Am. Chem. Soci.* **106** (1984) 1594.
- [Bayraktar 2007] B. Bayraktar, T. Bernas, J.P. Robinson, B. Rajwa, *Pattern Recognition*, **40** (2007) 659.

[C]

- [Crolet 1994] J. Crolet, G. Béranger, « corrosion en milieux aqueux des métaux et alliages » *Techniques de l'Ingénieur, traité Matériaux métalliques* M 150, (1994).
- [Chapman 1913] D. L. Chapman, *Phil. Mag.* **25** (1913) 475.

- [Cabrera 1949] N. Cabrera, N. F. Mott, *Report on progress in Physics*, **12** (1949) 163.
- [Chao 1981] C. Y. Chao, L. F. Lin, *et al.* *J. Electrochem. Soci.* **128** (1981) 1187.
- [Cao 2005] D. Cao, G. Q. Lu, A. Wieckowski, S. A. Wasileski, M. Neurock, *J. Phys. Chem. B*, **109** (2005) 11622.
- [Černý 2003] M. Černý, J. Pokluda, M. Šob, M. Friák et P. Šandera, *Phys. Rev. B.* **67** (2003) 035116.
- [Clarke 1993] A. S. Clarke, H. Jonsson, *Phys. Rev. B.* **47** (1993) 3975.
- [Campana 2009] C. Campana, B. Mussard, T. K. Woo, *J. Chem. Theory Comput.* **5** (2009) 2866.
- [Clough 1973] S. A. Clough, Y. Beers, G. P. Klein, L. S. Rothman, *J. Chem. Phys.* **59** (1973) 2254.
- [Cotton 1971] F. A. Cotton, *Chemical Application of Group Theory*, Wiley-Interscience, New-York, (1971).
- [Chen 2009] J. Chen, T. J. Martínez, *J. Chem. Phys.* **131** (2009) 044114.
- [Chen 2005] N. Chen, M. T. Lusk, A. C. T. van Duin, W. A. Goddard III, *Phys. Rev. B.* **72** (2005) 085416.
- [Chenoweth 2005] K. Chenoweth, S. Cheung, A. C. T. van Duin, E. M. Kober, W. A. Goddard III, *J. Am. Chem. Soci.* **127** (2005) 7192.

[D- E]

- [Daw 1984] M. S. Daw, M. I. Baskes, *Phys. Rev. B.* **29** (1984) 6443.
- [Daw 1983] M. S. Daw, M. I. Baskes, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 1285 (1983).
- [Dreizler 1990] R. M. Dreizler, E. K. U. Gross, *Density Functional Theory: an approach to the quantum many-body problem*, Berlin, Springer-Verlag, (1990).
- [Dill 2005] K. A. Dill, T. M. Truskett, V. Vlachy, B. Hribar, S. H. Lee, *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.* **34** (2005) 173.
- [Ercolessi 1994] F. Ercolessi, J. B. Adams, *Europhys. Lett.* **26** (1994) 583.
- [Eisenberg 1996] D. Eisenberg, W. Kauzmann, *Oxford University Press*, New-York (1969).

[F]

- [Favergeon 2002] J. Favergeon, T. Montesin, C. Valot, G. Bertrand, *Defect. Diffus. Forum*, **203** (2002) 23.
- [Finnis 2003] M. Finnis, *Oxford series on materials modeling*, Oxford University press, (2003).
- [Filhol 2006] J.-S. Filhol, M. Neurock, *Angewandte Chemie International Edition*, **45** (2006) 402.
- [Finnis 1984] M.W. Finnis, J.E. Sinclair, *Philos. Mag. A* **50** (1984) 45.
- [Furthmuller 1996] G. Kresse, J. Furthmuller, *Phys. Rev. B*, **54** (1996) 11169.
- [Frenkel 2002] D. Frenkel, B. Smit, « Understanding Molecular Simulation : From Algorithms to Applications », *seconde Edition. ; Vol 1* (2002).
- [Fisher 1991] E.S. Fisher, J. Wang, M.H. Manghnzmi, *Chin. Phys. Lett.* **8** (1991) 153.

[G]

- [Gouy 1910] G. Gouy, *J. Phys. Radium*, **9** (1910) 457.
- [Garruchet 2010] S. Garruchet, O. Politano, P. Arnoux, V. Vignal, *Appl. Surf. Sci.* **256** (2010) 5968.
- [Grigera 1987] J. R. Grigera, T. P. Straatsma, *J. Phys. Chem.* **91** (1987) 6269.
- [Gerschel 1995] A. Gerschel, *Liaisons intermoléculaires, les forces mises en jeu dans la matière*, (1995).
- [Gibbs 1961] J. W. Gibbs, *Collected Works*, Longmans Green, London, **Vol I** (1961).
- [Goddard 2010] J. E. Mueller, A. C. T. van Duin, W. A. Goddard III, *J. Phys. Chem. C*, **114** (2010) 4939.
- [Goddard 2006] W. A. Goddard, A. C. T. van Duin, K. Chenoweth, M. Cheng, S. Pudar *et. al*, *Topics in Catalysis*, **38** (2006) 93.

[H]

- [Hasnaoui 2005] A. Hasnaoui, O. Politano, M. Salazar, G. Aral, R. K. Kalia, A. Nakano, P. Vashishta, *Surf. Sci.*, **579** (2005) 47.
- [Hasnaoui 2006] A. Hasnaoui, O. Politano, J. M. Salazar, G. Aral, *Phys. Rev. B*, **73** (2006) 035427.
- [Helmholtz 1879] W. A. Helmholtz, *physic. tech. Reichsantaltst I*, **925** (1879) 186.

- [Hockney1981] R. W. Hockney, J. W. Eastwood, *Computer simulation using particles*. McGraw Hill Book Company (1981).
- [Hafner 1993] G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* **47** (1993) RC558.
- [Hafner 1994] G. Kresse, J. Hafner, *J. Phys. Condens. Matt.* **6** (1994) 8245.
- [Hohenberg 1964] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys Rev B*, **136** (1964) 864.
- [Hoover 1985] W. G. Hoover. *Phys. Rev. A.* **31** (1985) 1695.
- [Handbook 1995] Handbook of Chemistry and Physics, (D.R. Lide (CRC Press, Boca Raton), (1995)).
- [Handbook 1994] Handbook of Chemistry and Physics, 75th Ed. (CRC Press Inc., 1994)
- [Hans 2005] S.S. Hans, A. C. T. van Duin, W. A. Goddard, III H. M. Lee, *J. Phys. Chem. A.* **109** (2005) 4575.
- [Yoneyama 1974] H. Yoneyama, K. Ochi and H. Tamura, *J. Appl Electrochem.* **6** (1974) 283.

[J-K-L]

- [Johnson 1989] R. A. Johnson, *Phys. Rev. B*, **39** (1989) 12554.
- [Jones 1924] J. E. Lennard-Jones, *proc. R. Soc. London A*, **106** (1924) 463.
- [Janssens 1995] G. O. A. Janssens, B. G. Baekelandt, H. Toufar, W. J. Mortier, and R. A. Schoonheydt, *J. Phys. Chem.* **99**, 3251 (1995).
- [Kirchheim 1987] R. Kirchheim, *Electrochim Acta*, **32** (1987) 1619.
- [Kelly 2006] R. G. Kelly, C. Taylor, M. Neurock, *J. Electrochem. Soci.* **153** (2006) E207-E214.
- [Kresse 1996] G. Kresse, J. Furthmuller, *Comput. Mat .Sci.* **6** (1996) 15.
- [Kittel 1986] C. Kittel, *Introduction to solid-state physics.* 7th ed. New York: Wiley-Interscience, (1986).
- [Kikuta 2008] Y. Kikuta *et al.* *J. Chem. Phys.* **354** (2008) 218.
- [Krawiec 2008] H. Krawiec, V. Vignal and R. Akid, *Surf. Inter. Anal.* **40** (2008) 315.
- [Landolt 1993] D. Landolt, *Traité des Matériaux, Corrosion et Chimie de Surfaces des Métaux*, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, (1993).
- [Landolt 1993] D. Landolt, « traité de matériaux », vol **12**, chap. 6 (1993) 207.
- [Levesque 2008] M. Levesque, J. Roques, C. Domain, H. Perron, E. Veilly, E. Simon, H. Catalette, *Surf. Sci.* **602** (2008) 3331.

- [Lee 1988] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B.* **37** (1988) 785.
- [Lide 2000] DR. Lide, CRC handbook of chemistry and physics. USA: CRC Press, (2000) 12.

[M]

- [Moulin 1980] P. Moulin, A. M. Huntz, P. Lacombe, *Acta Metall.* **28** (1980) 745.
- [Macdonald 1998] D. D. Macdonald, L. Zhang, *et al. J. Electrochem. Soci.* **145** (1998).
- [Macdonald 1992] D. D. MacDonald. *J. Electrochem. Soci.* **139** (1992) 3434.
- [Macdonald 2011] D. D. Macdonald. *Electrochem. Acta*, **56** (2011) 1761.
- [Michaelides 2003] A. Michaelides, V. A. Ranea, P. L. de Andres, D. A. King. *Phys. Rev. Lett.* **90** (2003) 21.
- [Mortier 1986] W. J. Mortier, S. K. Ghosh, and S. Shankar, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 4315.
- [Morse 1929] P. Morse, *Phys. Rev.* **34** (1929) 57.
- [Monkhorst 1976] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, *Phys. Rev. B.* **13** (1976) 5188.
- [Moroni 1997] E. G. Moroni, G. Kresse, J. Hafner and J. Furthmuller, *Phys. Rev. B.* **56** (1997) 15629.
- [Michael 2011] F. Michael, Jr. Russo, L. Rong, M. Matthew, A. C. T. van Duin, *J. Hydr. Ener.* **36** (2011) 5828.
- [Mishin 2004] Y. Mishin, *Act. Mat.* **58** (2004) 1471.
- [Mishin 1999] Y. Mishin, D. Farkas, *Phys. Rev. B.* **59** (1999) 5.
- [Martin 2005] F. Martin, H. Zipse, *J. Comput. Chem.* **26** (2005) 97.
- [Martin 2004] F. Martin, H. zipse, *J. Comput. Chem.* **26** (2004)1.
- [Mitsui 2002] T. Mitsui, M. K. Rose, E. Fomin, D.F. Ogletree, M. Salmeron, *Science*, **297** (2002) 1850.
- [MIGUET 1998] P. MIGUET, «Contribution à l'étude cinétique de la corrosion généralisée de l'alliage 600 en milieu primaire : étude microstructurale de l'influence de l'écroutissage, de la taille de grains et de l'électropolissage sur la nature et les propriétés du film d'oxyde», note EDF, (1998).
- [Masliyah 2006] J. H. Masliyah, S. Bhattacharjee, *Electrokinetic and colloid transport phenomena*, John Wiley and Sons, Inc., New Jersey (2006).

[N-O]

- [Newman 1994] R. C. Newman, K. Sieradzki, *Science*, **263** (1994) 1708.
- [Nosé 1984] S. Nosé. *J. Chem. Phys.* **81** (1984) 511.
- [Nielson 2005] K. D. Nielson, A. C. T. van Duin, J. Oxgaard, W. Q. Deng, W. A. Goddard III *J. Phys. Chem. A*, **109** (2005) 493.
- [Nakamura 2005] M. Nakamura, M. Ito, *Chem. Phys. Lett.* **404** (2005) 346.
- [Nobl 1985] C. Nobl *et al. Surf. Sci.* **157** (1985) 29.
- [Nakano 1997] A. Nakano, *Comput. Phys. Comm.* **104** (1997) 59.
- [Okamoto 1973] G. Okamoto, *Corr Sci.* **13** (1973) 471.
- [Nomura 2008] K. Nomura, R. K. Kalia, A. Nakano, P. Vashishta, *Comput. Phys. Comm.* **178** (2008) 73-87.

[P]

- [Philibert 1998] J. Philibert, A. Vignes, Y. Bréchet, P. Combarade « Métallurgie du minerais au matériau », *Edition Masson*, (1998).
- [Perez 2004] N. Perez, *Electroc. Corr. Sci.* Kluwer Academic Publishers, (2004).
- [Pourbaix 1974] M. Pourbaix, *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*. 2nd Edition, Sciences, (1974).
- [Pan 2011] T. Pan, *Chem. Phys. Lett.* **511** (2011) 315.
- [Perron 2008] A. Perron, « Apport de la dynamique moléculaire et de techniques expérimentales à une échelle locale pour l'étude de surfaces d'aluminium déformées et/ou oxydées » *thèse de doctorat de l'université de bourgogne* (2008).
- [Pearlman 1995] D. A. Pearlman, D. A. Cose, J. W. Caldwell, Ross. AMBER. *Comput. Phys. Commun.* **92** (1995) 1.
- [Perdew 1992] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B.* **45** (1992) 13244.
- [Perdew 1996] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 3865.
- [Parr 1989] R. G. Parr, W. Yang, *New York, Oxford University Press*, (1989).
- [Pangher 1994] N. Pangher, A. Schmalz, J. Haase, *Chem. Phys. Lett.* **221** (1994)189.
- [Pople 1951] J. A. Pople, *Mathem. Phys. Sci.* **205** (1951) 163.
- [Pauling 1935] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soci.* **57** (1935) 2674.
- [Petrenko 1999] V. F. Petrenko, R. W. Whitworth, *Physics of Ice*. Oxford (1999).

- [Plimpton 1995] S. Plimpton, *J. Comput. Phys.* **117** (1995) 1.
See [<http://lammps.sandia.gov/>].
- [Pirug 1994] G. Pirug *et al.* *Surf. Sci.* **321** (1994) 58.
- [Perron 2010] A. Perron, O. Politano, V. Vignal, S. Garruchet and G. Aral. *J. Phys. Chem. Solid.* **71** (2010) 119.

[R-S]

- [Ranea 2004] V. A. Ranea, A. Michaelides, R. Ramirez, J. A. Vergés, P. L. de Andres, D. A. King, *Phys. Rev.* **69** (2004) 205411.
- [Rappe 1991] A. K. Rappé, W. A. I. Goddard, *J. Phys. Chem.* **95** (1991) 3358.
- [Raymand 2008] D. Raymand, A. C. T. van Duin, M. Baudin *et al.* *Surf. Sci.* **602** (2008) 1020.
- [Ramanathan 2010] S. Ramanathan, S. K. R. S. Sankaranarayanan, *J. Phys. Chem. C*, **114** (2010) 6631.
- [Streitz 1994] F. H. Streitz, J. W. Mintmire, *Phys. Rev. B*, **50** (1994) 11996.
- [Stern 1924] O. Stern, *Z. Elektrochem.* **30** (1924) 508.
- [Sato 1989] N. Sato, *Corr.* **45** (1973) 354.
- [Stilling 1985] F. Stilling, T. A. Weber, *Phys. Rev. B.* **31** (1985) 5262.
- [Simmons 1999] G. Simmons, H. Wang, *Cambridge, MA: MIT Press*, (1977).
- [Siegel 2003] D. J. Siegel, J. C. Hamilton, *Phys. Rev. B*, **68** (2003) 094105.
- [Sanville 2007] E. Sanville, S. D. Kenny, R. Smith, G. Henkelman, *J. Comput. Chem.* **28** (2007) 899.
- [Sangid 2011] D. M. Sangid, T. Ezaz, H. Sehitoglu, I. M. Robertson, *Act. Mat.* **59** (2011) 283.
- [Salmi 2006] L. Salmi, « Caractérisation des états d'interfaces des joints de grains dans CdTe », *mémoire de Magistère à l'université de Mentouri-Constantine, Algerie* (2006).
- [Strachan 2005] A. Strachan, E. M. Kober, A. C. T. van Duin, J. Oxgaard, W. A. Goddard, *J. Chem. Phys.* **122** (2005) 054502.
- [Sawatzky 1984] G. A. Sawatzky, J. W. Allen, *Phys. Rev. Lett.* **53** (1984) 2339.

[T]

- [Thébault 2008] F. Thébault, B. Vuillemin, R. Oltra, K. Ogle, Christian Allely, *Electrochem Act.* **53** (2008) 5226.
- [Taylor 2006] C. D. Taylor, S. A. Wasileski, J. S. Filhol, M. Neurock, *Phys. Rev. B*, **73** (2006) 165402.
- [Tang 2009] W. Tang, E. Sanville, G. Henkelman, *J. Phys. Condens. Matt.* **21** (2009) 084204.
- [Touloukian 1970] Y. S. Touloukian, R. W. Powell, C. Y. Ho, P. G. Klemens, *Thermophysical Properties of Matter*, vol. **1/2**, Plenum Press, New-York, (1970).
- [Thiel 1987] P. A. Thiel, T. E. Madey, *Surf. Sci.* **7** (1987) 211.
- [Tschopp 2007] M.A. Tschopp, G.J. Tucker, D.L. McDowell, *Act. Mat.* **55** (2007) 3959.
See [<http://code.google.com/p/gosam/>].

[U-V]

- [Ungerer 2005] P.Ungerer, B.Tavitian, A.Boutin, *Applications of Molecular Simulation in the Oil and Gas Industry*, Monte Carlo Methods, Ed.Technip (2005).
- [Uchida 1972] N. Uchida, S. Saito, *J Acoust Soc Am*, **51** (1972) 1602.
- [vanDuin 2001] A. C. T. van Duin, S. Dasgupta, F. Lorant, W.A. Goddard, *J. Phys. Chem. A.* **105** (2001) 9396.
- [Vetter 1954] K. J. Vetter, *Zeitschrift fur Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft fur physikalische Chemie*, **58** (1954) 230.
- [Verlet 1967] L. Verlet, *Phys. Rev.* **159** (1967) 98.
- [Verlet 1968] L. Verlet, *Phys. Rev.* **201** (1968) 201.
- [vanDuin 2001] http://www.wag.caltech.edu/home/duin/Reax/Oxford_duin.pdf
- [vanDuin 2003] A.C.T. van Duin, A. Strachan, S. Stewman *et al*, *J. Phys. Chem. A.* **107** (2003) 3803.
- [vanDuin 2006] A.C.T. van Duin, M. J. Buehler, W. A. Goddard, *Phys. Rev. Lett.* **96** (2006) 095505.
- [Voter 1987] A. F. Voter, S. P. Chen, *Mat. Res. Soc.* **175** (1987).
- [Vignal 2008] H. Krawiec, V. Vignal and R. Akid, *Electrochim. Act.* **53** (2008) 5252.

[W-Y-Z]

- [Wagner 1952] C. Wagner, *J. Electrochem. Soci.* **99** (1952) 369.
- [Wippermann 2008] S. Wippermann, W. G. Schmidt, *Phys. Rev. B.* **78** (2008) 235439.
- [Yang 1989] H. Yang, J. L. Whitten, *Surf. Sci.* **223** (1989) 131.
- [Wyckoff1982] RWG Wyckoff. Crystal structures, New York: Interscience, **1** (1982) 89.
- [Yoneyama 1974] H. Yoneyama, K. Ochi, H. Tamura, *J. Appl. Electrochem.* **6** (1974) 283.
- [Zhou 2004] X. W. Zhou, H. N. G. Wadely, J. S. Filhol, M. N. Neurock, *Phys. Rev. B*, **69** (2004) 035402.
- [Zhang 2004] Q. Zhang, T. Cagin, A. C. T. Van Duin, W. A. Goddard III, Y. Qi, L. G. Hector, *Phys. Rev. B.* **69** (2004) 045423.
- [Zhang 2006] J. M. Zhang, X. M. Wei, K. W. Xu, *Appl. Surf. Sci.* **252** (2006) 7331.

ANNEXES

ANNEXE A: Les algorithmes d'intégration

Les techniques de simulation de dynamique moléculaire permettent de décrire la trajectoire des atomes en intégrant les équations du mouvement (Chapitre II, Eq II.1). Les algorithmes d'intégrations utilisés en dynamique moléculaire repose sur la méthode des différences finies. Le principe est de discrétiser par rapport aux temps les équations différentielles sur une grille finie avec un pas de temps (Δt) correspondant à deux points consécutifs de cette grille. Connaissant les positions, forces et vitesses à l'instant t , la méthode d'intégration nous donne les propriétés du système avec une précision suffisante à l'instant $t + \Delta t$. En procédant par itérations, l'évolution du système peut être suivie pour des temps longs. Verlet a ainsi proposé un algorithme simple offrant une dérive très petite de l'énergie et permettant de calculer les positions et les vitesses des particules à chaque pas de temps [Verlet 1967, Verlet 1968].

Nous commençons d'abord à effectuer deux développements de Taylor au troisième ordre sur les positions. Un développement en avance sur le temps et autre en retard sur le temps. Ces développements permettent d'écrire [Frenkel 2002] :

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t)\Delta t + \frac{f(t)}{2m}(\Delta t)^2 + \frac{\Delta t^3}{3!} \frac{d^3r}{dt^3}(\Delta t)^3 + O((\Delta t)^4). \quad (\text{Eq A1})$$

$$r(t - \Delta t) = r(t) - v(t)\Delta t + \frac{f(t)}{2m}(\Delta t)^2 - \frac{\Delta t^3}{3!} \frac{d^3r}{dt^3}(\Delta t)^3 + O((\Delta t)^4). \quad (\text{Eq A2})$$

La somme de ces deux expressions nous donne :

$$r(t + \Delta t) = 2r(t) - r(t - \Delta t) + \frac{f(t)}{m}(\Delta t)^2 + O((\Delta t)^4). \quad (\text{Eq A3})$$

Cette dernière relation montre, d'une part, que le calcul des nouvelles positions est obtenu avec une précision de l'ordre $(\Delta t)^4$ et, d'autre part, que la réactualisation des positions s'effectue sans le besoin de vitesse. Cependant, cette dernière quantité est nécessaire pour l'estimation de l'énergie cinétique du système. Toutefois, les vitesses peuvent être obtenues, avec une précision

de l'ordre de $(\Delta t)^2$, par la relation:

$$v(t) = \frac{r(t + \Delta t) - r(t - \Delta t)}{2\Delta t} + O((\Delta t)^2). \quad (\text{Eq A4})$$

Pour obtenir les positions et les vitesses au même instant t , il est possible d'utiliser l'algorithme de *Velocity-Verlet* ou « verlet-vitesse ». La première étape de cet algorithme consiste à calculer la vitesse au demi-pas de temps suivant :

$$v\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = v(t) + \frac{\Delta t}{2} \frac{f(t)}{m} + O((\Delta t)^3). \quad (\text{Eq A5})$$

Ensuite, la position et la vitesse des atomes sont calculées au même instant t au pas de temps suivant :

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t)\Delta t + \frac{f(t)}{2m}(\Delta t)^2 + O((\Delta t)^3) \quad (\text{Eq A6})$$

$$\begin{aligned} v(t + \Delta t) &= v(t) + \frac{f(t)}{2m}\Delta t + \frac{f(t + \Delta t)}{2m}\Delta t + O((\Delta t)^3) \\ &= v(t) + \frac{1}{2m}[f(t) + f(t + \Delta t)]\Delta t + O((\Delta t)^3) \end{aligned} \quad (\text{Eq A7})$$

C'est ce dernier algorithme d'intégration que nous avons utilisé dans notre travail. L'avantage de cet algorithme réside dans le fait que le calcul des positions, vitesses et forces demande moins de mémoires que l'algorithme de Verlet.

ANNEXE B: Boîte de simulation et condition aux limites périodiques

Les performances informatiques permettent actuellement de décrire des systèmes contenant plusieurs centaines de millions d'atomes, ce qui reste toujours faible par rapport à l'échelle du laboratoire.

Pour les simulations de dynamique moléculaire que nous avons réalisée, la boîte de simulation correspond à un volume, V , fixe contenant un nombre fini, N , d'atomes. Or, la simulation de systèmes solide-liquide nécessite d'avoir un nombre beaucoup plus élevé d'atomes pour représenter un échantillon réel. Dans le cas de petits systèmes, un certain nombre de particules peuvent se situer à la surface de la boîte. Ceci peut alors entraîner des « effets de bords » pouvant devenir importants. Pour remédier à ce problème et pour rendre pseudo-infini les systèmes modélisés, nous avons appliqué des conditions aux limites périodiques à la boîte de simulation (Periodic Boundary Condition « PBC »).

Une boîte de simulation de longueur L contenant N atomes est répliquée périodiquement à l'infini par translation pour former des boîtes images (figure B-1). Ces boîtes images ont les mêmes propriétés (nombre d'atomes, positions, vitesses, forces) que la boîte cubique initiale. Durant toute la simulation de dynamique moléculaire, Si une particule bouge dans la boîte centrale, alors elle bouge de la même façon dans les boîtes répliquées. Par conséquent, si une particule quitte la boîte centrale, une des ses images entrera dans la boîte par le côté opposé. Le nombre total de particule reste donc conservé. Simuler un système avec un nombre de particule infini est donc équivalent à simuler une boîte périodique dans tout l'espace avec un nombre de particule fixe. Par ailleurs, les particules de la boîte centrale interagissent entre eux mais également avec ceux des boîtes images voisines. Ainsi, la boîte n'a plus de limite, par conséquent les « effets de bords » aux limites de la boîte de simulation sont évités.

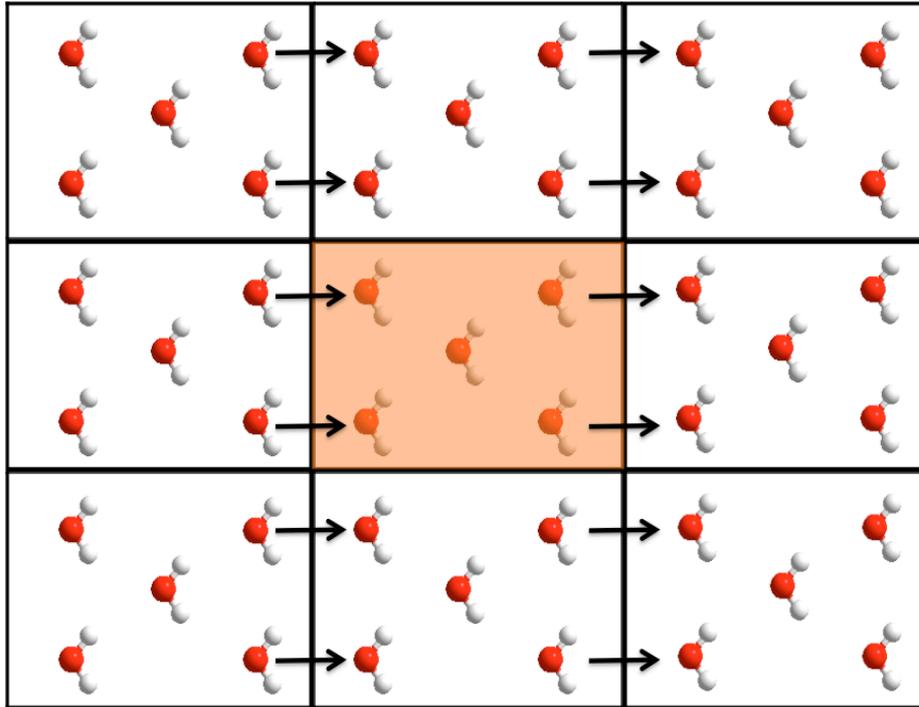


Figure B-1: Représentation schématique des conditions aux limites périodiques en deux dimensions.

Plusieurs précautions doivent être prises, parmi lesquelles :

- L'énergie de chaque atome doit être calculée à partir des interactions avec les autres atomes. Cette interaction est calculée avec l'image de l'atome la plus proche, qu'elle soit à l'intérieur de la boîte ou dans une boîte voisine.
- Le système périodique sera représentatif de la phase modèle si la taille de la boîte centrale est suffisante. Au de la d'une certaine distance, les interaction entre paires d'atomes sont considérés comme nulles. De manière générale, lors de l'emploi de conditions aux limites périodiques, la distance de « cut-off » ne doit pas dépasser la moitié de la taille minimale de la boîte.

La contribution énergétique des interactions avec des atomes « images » sera d'autant plus importante que le potentiel a une portée longue. C'est le cas pour les interactions coulombiennes et différentes techniques existent, simples comme un rayon de coupure, distance au-delà de laquelle l'interaction est supposée nulle ; où complexes (sommation d'Ewald). Dans le cas d'un rayon de coupure, il faut inclure des corrections à longue distance.

ANNEXE C : Fonction de distribution radiale

La fonction de distribution radiale « PDF » $g(r)$ permet d'obtenir une information sur l'environnement locale du système étudié. Cette fonction donne la probabilité de trouver un atome i à la distance r d'un autre atome j . Elle décrit la variation de la densité locale du système $\rho(r)$ par rapport à la densité moyenne du volume. Pour un système homogène cette fonction est donnée par [Rapaport 2004]:

$$g(r) = \frac{2V}{N^2} \left\langle \sum_{i < j} \delta(r - r_{ij}) \right\rangle \quad (\text{Eq C1})$$

avec V le volume du système et N le nombre total d'atomes. Les crochets signifient que c'est une moyenne d'ensemble sur tous les atomes. La définition de la fonction de distribution radiale $g(r)$ implique que $\rho g(r) dr$ est proportionnelle à la probabilité de trouver un atome dans un volume élémentaire dr à une distance r à partir d'un atome donné. En trois dimension, $4\pi\rho g(r)r^2 \Delta r$ est le nombre moyen d'atomes situés à une distance r et $(r + \Delta r)$.

Un exemple de la fonction de corrélation de paire pour un système de nickel à l'état solide et à l'état liquide (300 K et 1800 K) est présenté sur la *figure C-1*. Pour les deux courbes obtenues, la PDF est nulle à courte distance et correspond à l'absence d'atome dû à la forte force de répulsion entre atomes à faible distance. Puis les courbes présentent un pic qui correspond à la distance entre plus proches voisins. Pour le système liquide, la courbe ne présente ensuite plus de pics clairement définis et tend vers 1, caractéristique d'un état sans ordre à grande distance. Pour le solide au contraire, plusieurs autres pics sont visibles, représentatifs d'une structure ordonnée à plus grande échelle (second voisins, troisième voisins, etc.).

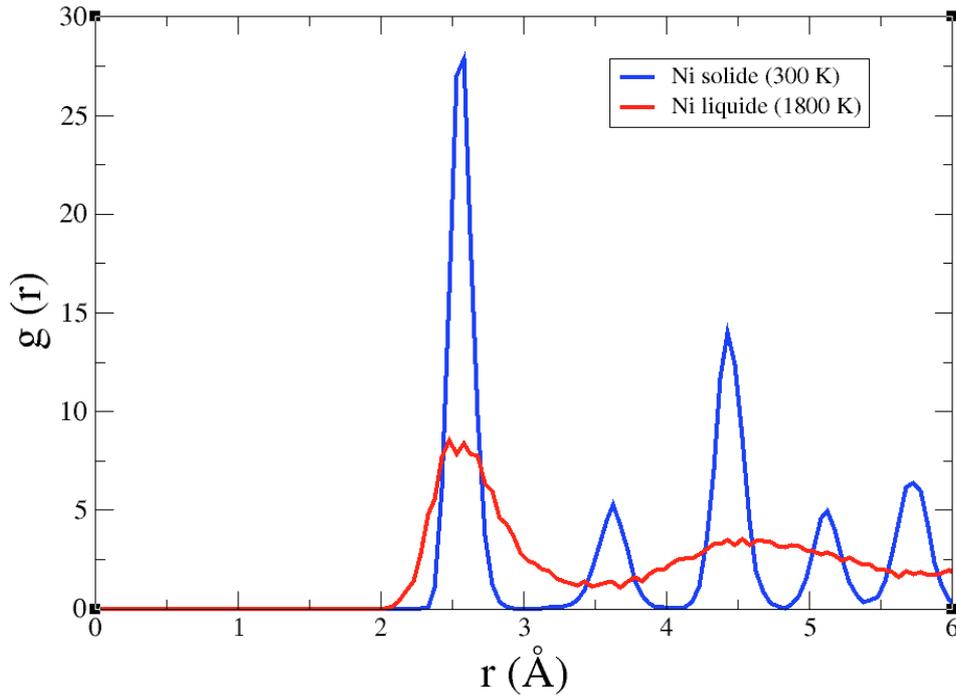


Figure C-1: Exemple de fonction de corrélation de paires $g(r)$ pour un échantillon de nickel solide et liquide après 20 ps de simulation.

Pour un système avec plusieurs type d'atomes, par exemple dans le cas du système (Ni, O et H), la PDF peut être calculée pour les différents types de liaisons (Ni-Ni, Ni-O, Ni-H, O-O, O-H et H-H) en utilisant une relation plus générale (où α et β sont soit Ni soit O soit H).

$$g_{\alpha\beta}(r) = \frac{2V}{N_{\alpha}N_{\beta}} \left\langle \sum_{j \in \beta} \sum_{i \in \alpha} \delta(r - r_{ij}) \right\rangle. \quad (\text{Eq C2})$$

Une seconde analyse structurale peut être obtenue en utilisant la position des atomes enregistrée à chaque instant pour déterminer leur environnement à partir d'une procédure d'analyse de premier voisin commun (« Common Neighbor Analysis » : CNA) [Blaisten 1985, Clarke 1993]. Cette dernière permet d'analyser le voisinage de chaque atome pour classer en fonction de leur structure cristalline locale (FCC, BCC, HCP, ..., etc.).

Publications et Communications

Liste de publications internationales :

- O. Assowe, O. Politano, V. Vignal, P. Arnoux and B. Diawara, « A reactive force field molecular dynamics simulation study of corrosion of nickel » *journal of Defect and Diffusion Forum*, Vol 323-325 (2012) 139-145.
- O. Assowe, O. Politano, V. Vignal, P. Arnoux, B. Diawara, O. Verners and A. C. T. van Duin « Reactive molecular dynamics simulation of the initial oxidation stages of Ni (111) in pure water: Effect of an applied electric field » *Journal of Chemical Physics A*, 116 (2012) 11796-11805.
- O. Assowe, O. Politano, V. Vignal, P. Arnoux and B. Diawara, « Numerical investigations of nickel corrosion in pure water: Surface orientation effects » *Soumit dans le journal Corrosion Science* (2012).

Liste de publications nationales :

- O. Assowe, O. Politano, V. Vignal, P. Arnoux et B. Diawara, « Dynamique moléculaire à potentiel réactif appliquée à la simulation de processus de corrosion du Nickel », *Matériaux 2010* (2010).

Listes de communications :

- O. Assowe, O. Politano, V. Vignal, P. Arnoux et B. Diawara, « Etude atomique des mécanismes de corrosion du Nickel », *Matériaux 2010*, Nantes, France.
- O. Assowe, O. Politano, V. Vignal, P. Arnoux et B. Diawara, « Etude numérique de l'interaction Ni-H₂O », *XII^{ème} Journées de l'école Doctorales Pasteur-Carnot (JED)*, 2011, Dijon, France.
- O. Assowe, O. Politano, V. Vignal, P. Arnoux and B. Diawara, « A reactive force field molecular dynamics simulation study of corrosion of nickel », *8th International Conference on Diffusion in Materials (DIMAT)*, 2011, Dijon, France.
- O. Assowe, O. Politano, V. Vignal, P. Arnoux et B. Diawara, « Molecular dynamics simulation of the corrosion of nickel in aqueous solution », *8^{ème} Rencontre des Chimiste Théoricien du Grand Est (8-RCTGE)*, 2012, Dijon, France.
- O. Assowe, O. Politano, V. Vignal, P. Arnoux et B. Diawara, « Etude des premiers stade de l'oxydation du nickel par dynamique moléculaire », *XIII^{ème} Journées de l'école Doctorales Pasteur-Carnot (JED)*, 2012, Besançon, France.

- O. Assowe, O. Politano, V. Vignal, P. Arnoux and B. Diawara, « Molecular modeling of nickel corrosion in aqueous solution», *International Society of Electrochemistry (ISE)*, 2012, Prague, République Tchèque.