



Apport de la modélisation sur la réactivité des nanomatériaux dans les réacteurs à eau pressurisée (REP)

O. Assowe^{1*}, L. Van Brutzel², O. Politano³, B. Diawara⁴

¹*CERD, Institut de Science de la Terre, Route de l'aéroport, Djibouti.*

²*CEA Saclay DEN/DANS/DPC/SCCME/LM2T 91191 Gif-Sur-Yvette, France.*

³*ICB, Université de Bourgogne, CNRS, 9 Avenue A. Savary, Dijon, France.*

⁴*IRCP, Equipe 'Interface, Electrochimie et Energie', CNRS, 11 rue Pierre et Marie Curie, 75231 Paris Cedex 05, France.*

* Correspondance, courriel: assowe440@gmail.com

Résumé

Les processus de corrosion des matériaux dans les différents milieux agressifs dépendent généralement de la nature du matériau et du solvant. Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'interaction des métaux en milieux aqueux (principalement de H₂O) et en milieu sèche (avec du O₂) à 300 K. Ces travaux ont été réalisés par la modélisation atomistique avec la méthode de la dynamique moléculaire incluant le champ de force ReaxFF. Le matériau que nous avons choisi comme modèle est le nickel du fait de sa forte utilisation dans le domaine nucléaire (notamment dans les tubes de générateur de vapeur). Nous avons pu caractériser la structure et la morphologie associée à l'évolution des couches d'oxydes formés dans les différentes conditions considérées. La trajectoire des atomes a été utilisée pour analyser les déplacements atomiques au cours des processus. Dans les deux milieux, la croissance des couches de corrosion est gouvernée par la diffusion des cations métalliques vers la surface et par les mouvements des anions dans le matériau via les sites interstitiels. Le film d'oxyde que nous avons obtenu est d'environ 1.5 nm en accord avec les données expérimentales.

Mots clés : Modélisation atomistiques, matériaux, corrosion, milieux agressifs

O. Assowe et al.

1. Introduction

L'oxydation des surfaces métalliques est d'un intérêt technologique considérable dans des nombreux secteurs industriels (bâtiments, aéronautiques, nucléaires, ...). Le Nickel et les alliages à base de Nickel sont par exemple très utilisés dans l'industrie nucléaire en raison de leur bonne résistance à la corrosion. Cette dernière est due en grand parti à la présence des couches ultra-mince d'oxydes/hydroxydes qui protègent ces surfaces. Ces films d'oxydes agissent comme une barrière efficace qui sépare le substrat métallique de l'environnement corrosif (milieux aqueux, air humide, ...). De ce fait, la compréhension des mécanismes réels de la croissance des couches d'oxydes protectrice ainsi que son comportement dans les différents environnements agressifs est d'une importance majeure pour la recherche scientifique.

La bonne tenue des matériaux métalliques dans les réacteurs à eau sous pression (REP) est un des facteurs clés pour garantir un niveau de sûreté élevé, tout en maintenant un coût d'exploitation compétitif. La sûreté exige de pouvoir assurer l'intégrité des matériaux de structure tout au long de la vie du réacteur en limitant les altérations et les conséquences du vieillissement sous l'effet de la température, de la pression, du rayonnement et de l'environnement chimique. Une meilleure compréhension des mécanismes de croissance des couches de corrosion à la surface de ces alliages est nécessaire pour comprendre et prédire leur comportement dans des milieux agressifs. De ce fait, la formation de ces couches passives sur les surfaces métalliques 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.

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. Récemment un nouveau champ de force réactif « ReaxFF » a été mis au point au Californian Institute of Technology [1-2] et a été un défi pour modéliser des systèmes de plus en plus complexes dans lequel interviennent des changements de nature des liaisons chimiques dans l'oxyde et la dynamique de transfert de charge entre les différentes espèces. Dans ce travail,

nous avons utilisé ce type de modélisation pour étudier les premiers stades de l'oxydation du nickel à 300 K. Nous avons choisi comme surface, la surface orientée (111) afin de comparer nos résultats avec les nombreux résultats expérimentaux disponibles dans la littérature. Nous avons étudié la réactivité de Ni (111) en milieu aqueux (H₂O) et sèches (O₂). Pour les différents milieux, la structure, la cinétique d'oxydation et la morphologie de l'oxyde obtenu seront détaillées.

2. Outils numériques

Pour réaliser ces simulations, nous avons utilisé la technique de la dynamique moléculaire incluant le champ de force ReaxFF. Le potentiel ReaxFF est un champ de force réactif basé sur une relation ordre de liaison/distance de liaison. Ce potentiel 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. Ce potentiel ReaxFF a été paramétré pour tenir compte de changement de nature des liaisons notamment de la formation ou de la destruction d'une liaison chimique. La forme générale du potentiel ReaxFF est une fonction énergétique assez complexe qui s'écrit :

$$E_{\text{ReaxFF}}(\{r_{ij}\}, \{r_{ijk}\}, \{r_{ijkl}\}, \{q_j\}, \{BO_{ij}\}) = E_{\text{bond}} + E_{\text{lp}} + E_{\text{over}} + E_{\text{under}} + E_{\text{val}} + E_{\text{pen}} + E_{\text{coa}} + E_{\text{tors}} + E_{\text{conj}} + E_{\text{hbond}} + E_{\text{vdWaals}} + E_{\text{Coulomb}} \quad (1)$$

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} . 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.

Pour tenir compte de la polarisation et les transferts de charges entre les anions et les cations, les interactions des types coulombiennes ont été introduites et ainsi rendent compte de l'effet de répulsion à courte distance et d'attraction à grande distance. Ces 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.* [3] et par Janssens *et al.*, [4]. Ce terme de Coulomb se définit par :

$$E(q) = \sum_i^N \chi_i q_i + \eta_i q_i^2 + \text{Tap}(r_{ij}) \cdot k_c \frac{q_i q_j}{(r_i^3 + \gamma_{ij}^{-3})^{\frac{1}{3}}}; \quad \sum_{i=1}^N q_i = 0 \quad (2)$$

avec q_i et q_j sont les charges des atomes i et j respectivement, $k_c = 14.4 \text{ eV} \cdot \text{\AA}$. e^{-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 . $\text{Tap}(r)$ 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 coupure ($r_{\text{cut}} = 10.0 \text{ \AA}$).

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, prédiction des phénomènes de

complexations et les dépôts métalliques). Il permet également de gérer des systèmes contenant un grand nombre d'atomes pour des temps de calculs acceptables.

Le développement et la validation de ce potentiel pour les systèmes Ni/O/H sont détaillés dans nos précédents articles [5-7]. Ce potentiel a été paramétré pour reproduire les propriétés mécaniques (déformation, constants élastiques, module de Young) et énergétiques (cohésion et surface). Dans ce dernier article, nous avons également testé la stabilité des certains oxydes du nickel comme NiO et Ni₂O₃. L'adsorption des éléments comme O₂, O, OH et H₂O sur le nickel ont également été étudié et comparé par des calculs DFT. Par exemple, pour O₂ sur Ni(111) le site d'adsorption le plus favorable correspond le site Atop. Avec ReaxFF nous avons obtenue une énergie d'adsorption de -35.1 Kcal/mol, ce qui est en bon accord avec les calculs DFT (-30.3 Kcal/mol).

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 (50 Å x 50 Å x 60 Å) ce qui donne pour chaque système deux surfaces orientés selon z d'environ 2500 Å². Dans le cas de l'oxydation avec H₂O, la densité des molécules d'eau est ajustée à 0.99 g/cm³ correspondant à la densité de l'eau à température ambiante.

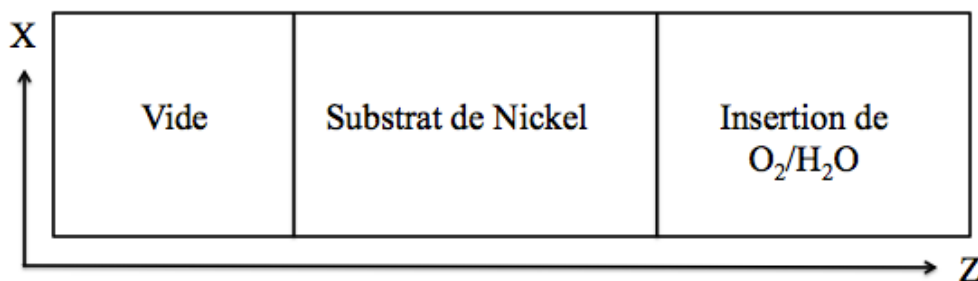


Fig.1 : Représentation schématique de la boîte de simulation.

Pour tous les calculs, nous avons travaillé avec un thermostat de Nose-Hoover [8-9] 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 1000 ps (300 ps pour l'eau) toujours en appliquant les conditions périodiques (PBC) selon x et y et fixe selon z. Pour ajuster la pression des gaz dans la boîte, nous avons introduit un flux constant d'oxygènes (1.55×10^{-6} atoms. ps⁻¹. Å⁻²) réagissant avec la surface durant la simulation. La charge sur les atomes est calculée à chaque itération afin de minimiser l'énergie électrostatique tout en gardant l'électroneutralité du système.

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.

3. Résultats et discussions

Afin de comprendre les premiers stades de l'oxydation du métal et de la croissance des couches d'oxydes nous avons réalisé une oxydation contrôlée sur la surface du solide. Nous pouvons évaluer la sensibilité de la surface du matériau vis à vis des conditions de l'environnement.

3.1 Oxydation avec des molécules de O₂

Pour évaluer les mécanismes initiaux de l'oxydation du métal, les différentes phases d'adsorption et de dissociation de la molécule de O₂ ont été évaluées. La Figure 2 représente une moyenne de la trajectoire et de la distribution de charge des oxygènes de huit molécules qui s'approche de la surface du métal. Les principaux résultats sont représentés sur la FIG .2 et décrits ci-dessous :

(i) Quand une molécule d'O₂ arrive vers la surface du nickel, alors elle pivote pour arriver verticalement par rapport à celle-ci. Le centre de masse de la molécule est alors situé à 2.0-

3.0 Å de la surface (molécule en gaz). La charge des O fluctue autour de -0.14 e.

(ii) Puis, lorsque la molécule est très proche de la surface, elle tourne pour former un angle compris entre 10 et 40° par rapport à la normale à la surface. Cette rotation est accompagnée

d'une légère élongation de la liaison O-O et une diminution de la charge (-0.22 e). Cette étape de rotation est le précurseur à l'étape de dissociation de la molécule d'O₂. Celle-ci intervient quand le centre de masse de la molécule est distant de 1.4 à 1.7 Å de la surface.

(iii) Immédiatement après dissociation, la distance séparant les deux atomes provenant d'une même molécule est comprise entre 3.0 à 5.0 Å. Cette distance peut aller jusqu'à 6.0 Å dans le cas de réarrangements atomiques ou d'interactions entre molécules d'oxygène. Ceci corrobore à la distribution des charges des atomes d'oxygènes qui montre que le degré de valence est atteint avec la formation des liaisons chimiques entre Ni et O. Ces résultats de chimisorption dissociative des O₂ sur Ni sont en accord avec de précédents travaux expérimentaux et théoriques [10-11].

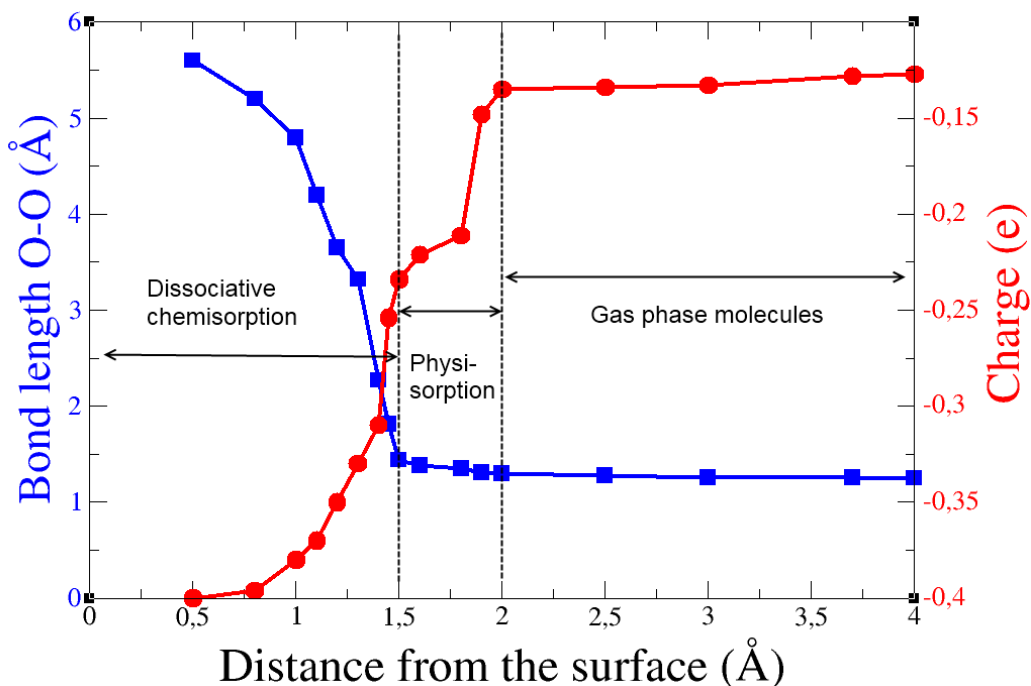


Fig. 2 : Evolution de la liaison O-O et de la charge de la molécule en fonction de distance à la surface du métal.

Dans la phase de chimisorption dissociative de la molécule, on observe que les oxygènes se positionnent sur le site fcc (entre trois atomes de Ni de surface). Pour des faibles taux d'oxygène, on constate une organisation en (2x2)-O. Ceci se transforme rapidement en

$(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ - O$ pour des taux de recouvrement très élevés, comme on le voit sur la figure 3. Cette transformation d'une phase à l'autre requière une réorganisation complète des oxygènes sur la surface (et non un simple remplissage des sites inoccupés) et que la diffusion des oxygènes sur la surface du métal est largement contrôlé lors de la chimisorption dissociative de la molécule.

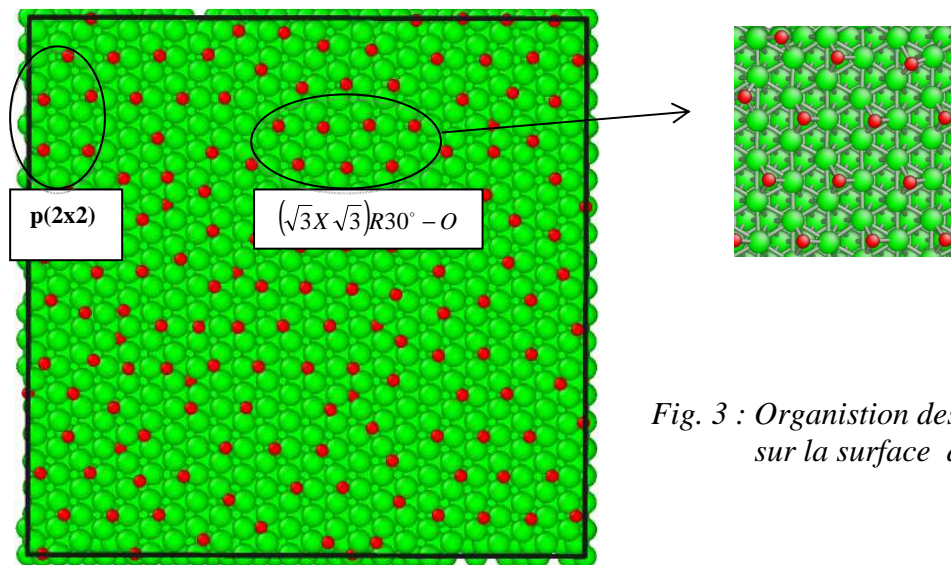


Fig. 3 : Organisation des oxygènes adsorbé sur la surface de Ni(111).

Les résultats que nous avons obtenu sont en bon accord avec les résultats expérimentaux de la littérature. Kamada *et al* [38] ont montré expérimentalement que les oxygènes s'adsorbent sur le site fcc du Ni(111). Ils ont suggéré la présence des phases en $(2 \times 2)\text{-O}$ et $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ\text{-O}$ correspondant à un taux de recouvrement de 0.25 ML 0.33 ML respectivement à basse pression (~ 7 Langmuir). Cette organisation des atomes d'oxygènes ont également été observé par d'autres études expérimentales [12-13] et théoriques [10], ce que renforce la validité de notre modèle de simulation.

Après l'analyse de la première phase d'oxydation (adsorption, dissociation, et diffusion en surface) du métal, nous avons évalué l'injection de l'oxygène dans le matériau caractéristique de la croissance des couches d'oxydes. La figure 4 montre le film d'oxyde formé sur le nickel à 300 K pendant 1 ns de simulation. On constate une perturbation du film à la surface

correspondant à la formation des îlots d'oxyde. Le film est bien ordonné au cœur de l'oxyde. On observe une couche d'oxyde répartie de façon homogène sur tout le système avec une épaisseur de trois à quatre couches de NiO.

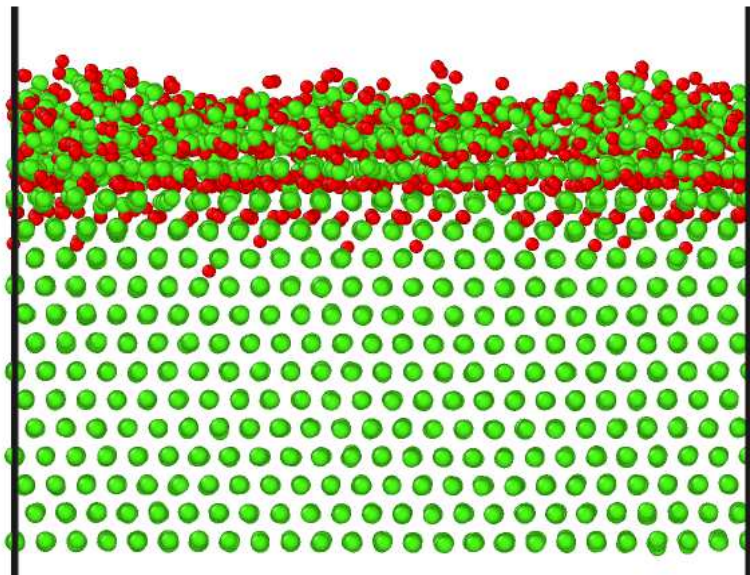


Fig. 4 : Résultats obtenus après 1 ns de simulation à 300 K. les nickels et les oxygènes sont respectivement en vert et en rouge.

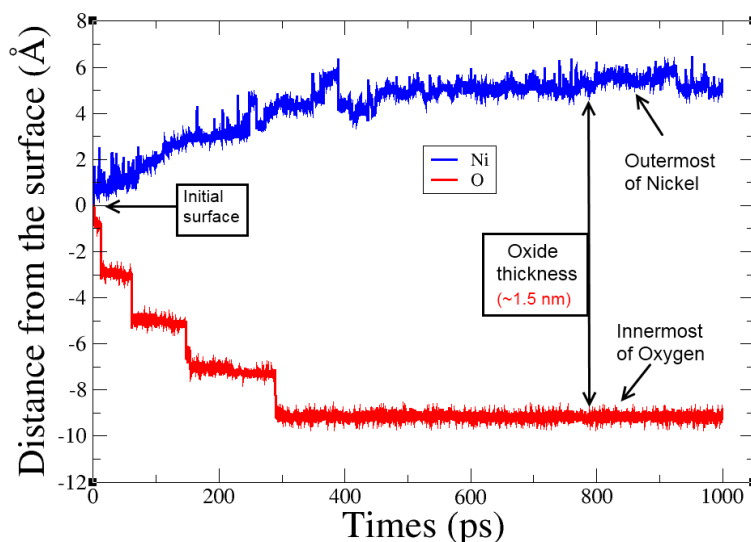


Fig. 5 : Evolution de la position maximal du nickel (en bleu) en surface et de la position minimal de l'oxygène (en rouge) par rapport à la surface initiale.

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 5 .L'origine (0.0 Å) correspond à la position de la surface initiale. Nous observons que le nickel est désormais situé à 6.0 Å au dessus de la surface alors que l'oxygène le plus bas est 9.0 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). Nous constatons également que la couche d'oxyde est atteinte à 300 ps. Pour $t < 300$ ps, la

croissance est contrôlé par la diffusion des Ni vers la surface et d'oxygène vers le métal via les site interstitiel. Pour des temps de simulation supérieur à 300 ps, on observe la saturation de la croissance. Selon le modèle de Cabrera-Mott [14], pour des films d'oxydes inférieur à

3.0 Å, des électrons traversent par effet tunnel du métal vers l'oxygène adsorbés en surface à travers l'oxyde, afin d'égalisé le potentiel électrochimique du système. Ce dernier crée un champ électrique qui permet de transporter le nickel vers la surface et les oxygènes vers le solide.

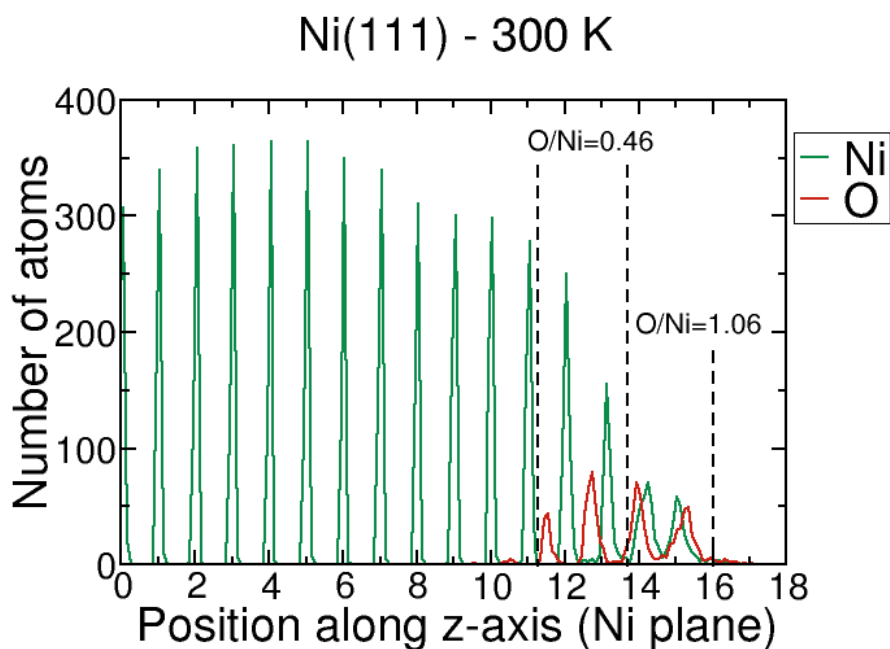


Fig. 6 : Distribution de la densité des atomes à la fin de la simulation (Ni en bleu et O en rouge).

Pour évaluer la distribution des ions dans la couche d'oxyde, nous avons tracé la densité des atomes de Ni et O à la fin de la simulation (figure 6). Dans la couche d'oxyde (correspondant au quatre pics rouge), les deux plans inférieurs d'oxygène se positionnent parfaitement entre les plans de Ni. Ce dernier est caractéristique de l'oxyde NiO(111). Donc l'orientation cristallographique de l'oxyde formé suit l'orientation du métal pour la (111). Dans cette partie de l'oxyde, on est en déficit d'oxygène avec une stoechiométrie O/Ni \sim 0.46. On est donc en présence d'une phase en Ni₂O. Dans les deux autres plans superficiels de la couche d'oxyde, les pics d'oxygènes se superposent approximativement avec les pics de nickel, donc une structure proche en NiO(100). Cette partie d'oxyde est enrichie en oxygène

avec un stœchiométrie O/Ni de 1.06, donc une phase de NiO.

3.2 Oxydation avec des molécules de H₂O

Dans cette dernière partie, nous nous sommes intéressés à l'interaction des molécules d'eau sur la surface du métal pour reproduire les conditions de la corrosion aqueux. Nous avons fait réagir sur le nickel 480 molécules d'eau qui correspond à une densité de 0.99 g/cm³ (densité de l'eau à température ambiante). Ces simulations ont été réalisées sur la surface de Ni(111) à 300 K. Après 300 ps de simulation, aucune réaction chimique entre le nickel et l'eau n'ont été observé. On constate uniquement adsorption de l'eau en « bi-couche » bien ordonné sur la surface :

Un premier pic à 1.0 Å est observé (figure 7b). Il correspond à la première couche d'eau adsorbée sur la surface. Le taux de recouvrement est 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 (0.42 ML). 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.

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.* [15] 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). Le premier 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. 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) [15]. 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) [17].

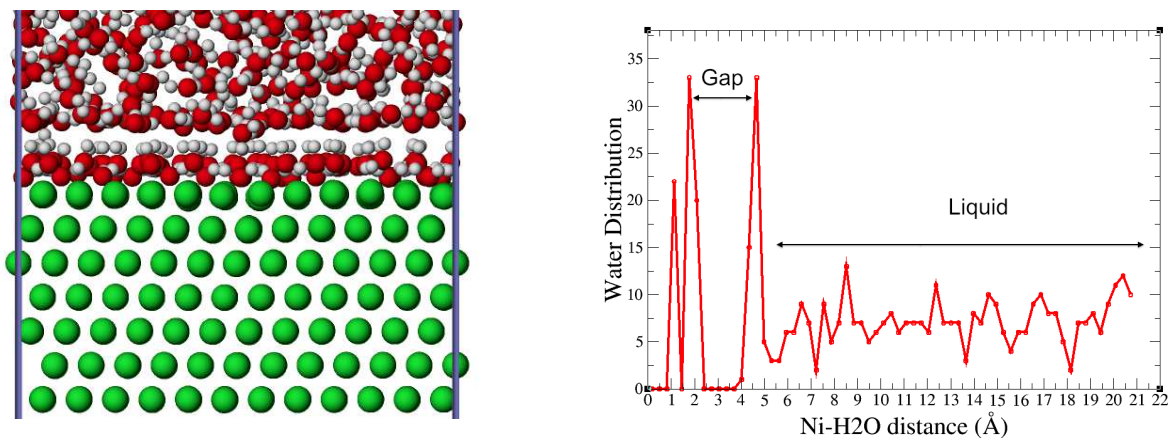


FIG. 7: (a) Echantillons monocristallins obtenu à la fin de la simulation à 300 K (300 ps). En vert les nickels, en rouge les oxygènes et en blanc les hydrogènes. (b) Distribution de l'eau à la surface du matériau.

Dans nos simulations, nous constatons que la surface du nickel se charge **positivement** alors que la première couche d'eau adsorbée 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. La charge de cette interface est assez faible pour déclencher une réaction chimique. Afin d'augmenter la réactivité de la surface du nickel, nous avons introduit un champ électrique extérieur à l'interface nickel-eau.

L'introduction d'un champ électrique a nécessité la modification de l'énergie électrostatique sous la forme :

$$E(\mathbf{q}, E') = E(\mathbf{q}) - \mathbf{q} \cdot \sum_{\mathbf{v}} \mathbf{R}_{\mathbf{v}} E' \quad (3)$$

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 (R_x , R_y et R_z). $E(\mathbf{q})$ est l'énergie électrostatique sans le champ électrique (Eq. 4), E^v le champ électrique externe (E_x ,

E_y et E_z) et v indique les directions de l'espace. Une force électrique ($f=qE$) a également été introduite pour obtenir les nouvelles distributions des charges. La validation de cette équation et les testes associés sont détaillées dans la [7, 18]. L'intensité du champ électrique est de 15 MeV/cm.

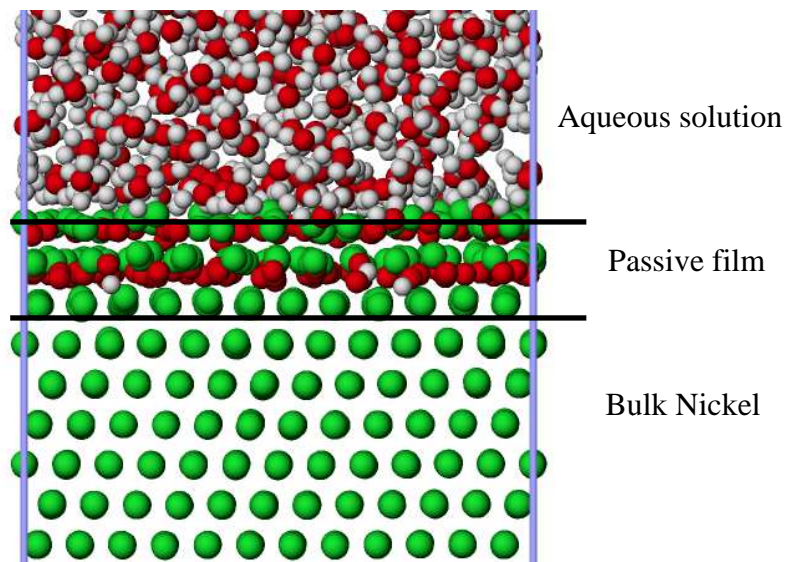


Fig. 8: Représentation d'un échantillon de nickel après 300 ps d'oxydation (surface monocristalline (111)) pour un champ de 15 MeV/cm. Les atomes en vert, en rouge et en blanc correspondent respectivement aux atomes de nickel, d'oxygène et d'hydrogène.

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 9. 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 : un 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^- .

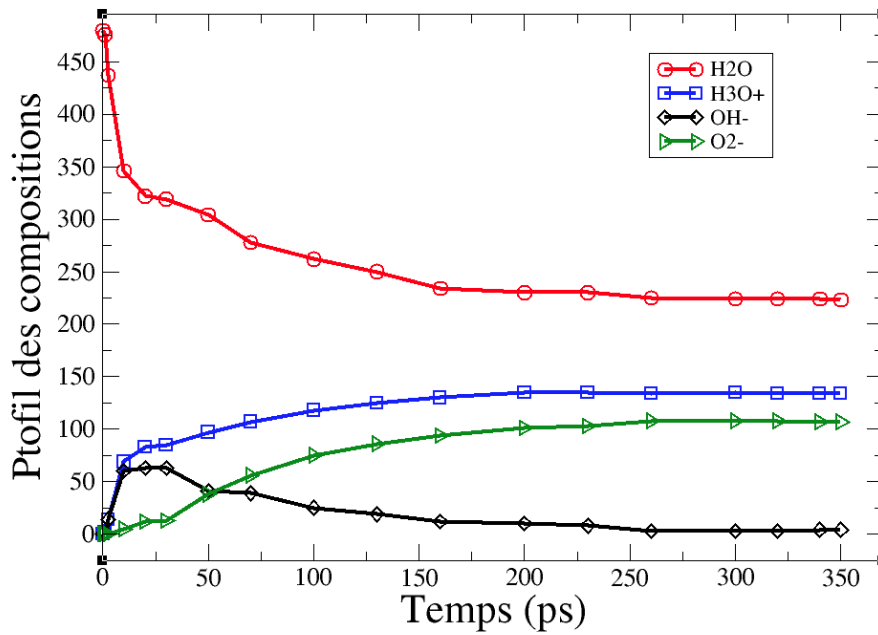


Fig. 9 : Evolution des profils des compositions chimiques des éléments dans la solution et dans la couche d'oxyde pour un champ de 15 MeV/cm.

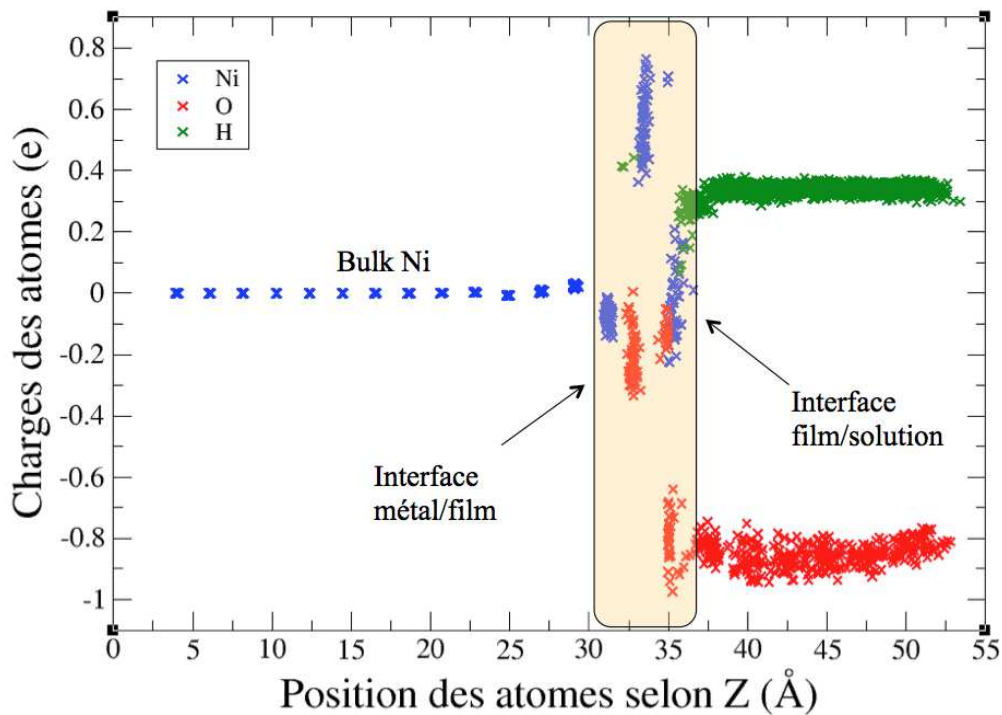


Fig. 10 : Distribution des charges atomiques après 350 ps d'oxydation de la surface monocristalline (111) à 300 K pour un champ de 15 MeV/cm. Les charges sont exprimées en électrons (e) avec ($e = 1.6 \times 10^{-19}$ C) en fonction de la position selon la direction Z des atomes.

La distribution des charges atomiques après 350 ps d'oxydation pour un champ de 15 MeV/cm est présentée sur la figure 10. 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 H_3O^+ 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.

Conclusion

L'interaction des molécules de O_2 et de H_2O avec la surface monocristalline de nickel Ni(111) a été étudiée à 300 K. Pour l'oxydation avec du O_2 , une adsorption dissociative a été observée aux premières stades de la simulation avec l'apparition des phases en $\text{p}(2 \times 2)\text{-O}$ et en $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ\text{-O}$, en accord avec les résultats expérimentaux. L'évolution de la croissance des couches d'oxydes est contrôlée par la diffusion des Ni vers la surface et de l'insertion des O dans le métal via les sites interstitiels. Le film d'oxyde obtenu est de l'ordre de 1.5 nm.

Pour l'oxydation avec de l'eau, ce travail a montré une adsorption des molécules en bicouche sur la surface. En l'absence du champ électrique, aucune dissociation de l'eau n'est observée. Ces résultats corroborent les calculs DFT et les mesures expérimentales.

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. Ce résultat est en bon accord avec les observations expérimentales.

Références

- [1] http://www.wag.caltech.edu/home/duin/Reax/Oxford_duin.pdf
- [2] van Duin, A.C.T.; Dasgupta, S.; Lorant, F.; Goddard III, W. A. *J. Phys. Chem. A* 2001, 105, 9396
- [3] Mortier, W. J.; Ghosh, S. K.; Shankar, S. *J. Am. Chem. Soc.* 1986, 108, 4315.
- [4] Janssens, G. O. A.; Baekelandt, B. G.; H.; Toufar, W.; Mortier, J.; Schoonheydt, R. A. *J. Phys. Chem.* 1995, 99, 3251.
- [5] Mueller, J. E.; van Duin, A.C.T.; Goddard III, W.A. *J. Phys. Chem. C* 2010, 114, 4939-4949.
- [6] Assowe, O.; Politano, O.; Vignal, V.; Arnoux, P.; Diawara, B. *Defect Diffus. Forum* 2012, 323, 139-145.
- [7] Assowe, O.; Politano, O.; Vignal, V.; Arnoux, P.; Diawara, B.; van Duin, A.C.T.; Vernerer, O. *J. Phys. Chem. A* 2012 116, 11796-11805
- [8] Nosè, S. *Mol. Phys.* 1984, 52, 255-268.
- [9] Hoover, W. G. *Phys. Rev. A* 1985, 31, 1695-1697.
- [10] S. K. R. S. Sankaranarayanan and S. Ramanathan *J. Phys. Chem. C* 114, 2010, 6631-6639
- [11] T. Kamada, M. Sogo, M. Aoki and S. Masuda, *Surf Sci* 602, 2008, 724-732
- [12] M. A. Munoz-Marquez, R. E. Tanner and D. P. Woodruff *Surf Sci* 564, 2004, 1-13
- [13] M. Sogo, T. Kamada, M. Aoki and S. Masuda, *Surf Sci* 601, 2007, 3988-3991
- [14] N. Cabrera and N. F. Mott, *Rep. Prog. Phys.*, 12, 1949, 163.
- [15] Levesque, M.; Roques, J.; Domain, C.; Perron, H.; Veilly, E.; Simoni, E.; Catalette, H. *Surf. Sci.* 602, 2008, 3331.
- [16] T. Pache, H.-P. Steinruck, W. Huber and D. Menzel. *Surf. Sci.* 224, 1989, 195-214.
- [17] M. Nakamura, M. Ito, *Chem. Phys. Lett.* 404, 2005, 346.
- [18] J. Chen, T. J. Martínez, *J. Chem. Phys.* 131, 2009, 044114.