HAL open science

Étude théorique d'inhibiteurs verts de corrosion : adsorption de la 8-hydroxyquinoléine sur surfaces d'aluminium

Fatah Chiter

To cite this version:

Fatah Chiter. Étude théorique d'inhibiteurs verts de corrosion : adsorption de la 8-hydroxyquinoléine sur surfaces d'aluminium. Matériaux. Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT, 2015. Français. NNT : 2015INPT0113 . tel-04237388v2

HAL Id: tel-04237388

https://theses.hal.science/tel-04237388v2

Submitted on 11 Oct 2023

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

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

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse)

Discipline ou spécialité :

Science et Génie des Matériaux

Présentée et soutenue par :

M. FATAH CHITER

le vendredi 13 novembre 2015

Titre :

ETUDE THEORIQUE D'INHIBITEURS VERTS DE CORROSION: ADSORPTION DE LA 8-HYDROXYQUINOLEINE SUR SURFACES D'ALUMINIUM

Ecole doctorale :

Sciences de la Matière (SDM)

Unité de recherche :

Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (C.I.R.I.M.A.T.)

Directeur(s) de Thèse :

MME CORINNE DUFAURE

M. HAO TANG

Rapporteurs :

M. HERVE BULOU, UNIVERSITE DE STRASBOURG

Mme DOMINIQUE COSTA, CHIMIE PARISTECH

Membre(s) du jury :

M. DAVID LOFFREDA, ENS SCIENCES LYON, Président

M. HAO TANG, CEMES TOULOUSE, Membre

Mme ANNE HEMERYCK, LAAS TOULOUSE, Membre

Mme CORINNE DUFAURE, INP TOULOUSE, Membre

Mme NADINE PEBERE, INP TOULOUSE, Membre

Mme TZONKA MINEVA, ECOLE NLE SUP DE CHIMIE DE MONTPELLIER, Membre

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier chaleureusement mes directeurs de thèse Corinne Lacaze-Dufaure du CIRIMAT et Hao Tang chargé de recherche au CEMES pour la confiance qu'ils m'ont accordé, leur disponibilité et leur patience. J'ai beaucoup apprécié leur qualités humaines, professionnelles et scientifiques, ainsi que leur rigueur et la qualité de leur encadrement. Je leur suis très reconnaissant de m'avoir donné la chance de réaliser cette thèse de doctorat dans d'aussi bonnes conditions et la possibilité de côtoyer une large communauté scientifique.

Je remercie David Loffreda, directeur de recherche à l'ENS de Lyon d'avoir accepté de présider le jury de ma soutenance de thèse et pour l'intérêt qu'il a porté à ce sujet et aux résultats présentés. Je suis très reconnaissant à Dominique Costa, directrice de recherche à chimie ParisTech et Hervé Bulou, chargé de recherche à l'IPCMS de Strasbourg d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail et d'avoir consacré beaucoup de temps à l'examen de ce manuscrit. Merci également pour toutes ces suggestions constructives autour des résultats présentés. Je tiens à remercier chaleureusement Anne Hemeryck, chargée de recherche au LAAS de Toulouse et Tzonka Mineva, chargée de recherche à l'ICG de Montpellier pour avoir accepté de participer au jury de ma thèse et avoir examiné minutieusement ce travail. J'adresse particulièrement mes remerciements à Boualem Saidani, professeur à l'université de Béjaïa pour avoir accepté notre invitation et pour le vif intérêt porté à cette problématique ainsi que ses remarques bienveillantes.
Je souhaite remercier vivement Nadine Pébère, directrice de recherche au CIRIMAT pour ses qualités scientifiques, sa disponibilité et la confiance qu'elle m'a accordée tout le long de la thèse. Son implication et ses conseils m'ont permis d'accéder à la partie expérimentale liée à ce sujet de thèse.

Ce travail de thèse a été mené conjointement au Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (CIRIMAT) dans l'équipe SURF et au Centre d'Élaboration de Matériaux et d'Études Structurales (CEMES) dans l'équipe MC2 de Toulouse. Je tiens à remercier tous les membres de ces deux laboratoires, thésards, chercheurs, enseignants-chercheurs ainsi que le personnel technique et administratif. Un grand merci particulièrement à Nathalie, Magali, Marie-Jose, Anne, Joseph, Nicolas, Constantin, Bernard, Francis pour leur soutien et précieux conseils tout au long de la thèse. Ce fut un plaisir de travailler en votre compagnie, ce qui a fait de ces trois années une expérience inoubliable et enrichissante du point de vue scientifique, professionnel et humain. Je remercie aussi mes collègues Mickaël, Van Bac, Xavier, Marie-Laure, Katia, Mariane, Adam, Andereas Ahn Son... pour l'ambiance amicale et enrichissante. Je souhaite également exprimer mes remerciements à toutes les personnes qui ont d'une manière ou d'une autre, participé à la réalisation de ce travail et à toutes les personnes que j'ai côtoyées à l'Institut National Polytechnique (INP) et à l'École Nationale Supérieure des Ingénieurs en Arts Chimiques Et Technologiques (ENSIACET) de Toulouse.

Je tiens à adresser également mes remerciements à tous mes enseignants, de l'école primaire à l'université, particulièrement au Pr Mohamed Akli Belkhir de l'université de Béjaïa et à Mauro Boero, directeur de recherche à l'IPCMS de Strasbourg. Ils m'ont initié au monde de la recherche scientifique.

Enfin j'ai une pensée toute particulière pour ma famille, mes amies et amis, qui m'ont tous témoigné un soutien indéfectible tout au long de mes études. Qu'ils en soient ici très chaleureusement remerciés.

Table des matières

Introduction générale **1**

1 Synthèse bibliographique **5**
1.1 Corrosion de l'aluminium 5
1.1.1 Résistance naturelle à la corrosion 6
1.1.2 Domaines de stabilité des couches d'oxyde 8
1.2 Inhibition de la corrosion 10
1.2.1 Inhibiteurs de corrosion industriels : les chromates 10
1.2.2 Inhibiteurs de corrosion respectueux de l'environnement 11
1.3 Calculs *ab initio* et équation de Schrödinger 15
1.3.1 Approche Hartree-Fock 17
1.3.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory : DFT) 18
1.3.3 Équations de Kohn et Sham 19
1.3.4 Énergie d'échange et corrélation 21
1.3.5 Prise en compte des interactions de type van der Waals 23
1.3.6 Pseudopotentiel 24
1.3.7 Application de la DFT aux systèmes périodiques 25
1.4 Conclusion 26

2 Systèmes à l'état isolé **29**
2.1 Étude de l'atome isolé 30
2.1.1 Dimensions de la cellule de simulation 30
2.1.2 Cellule de simulation à symétrie brisée et calcul polarisé 30
2.2 Étude de l'aluminium massif 34
2.2.1 Recherche des paramètres optimaux de calcul 34
2.2.2 Propriétés énergétiques et structurales 38
2.2.3 Structure électronique 41
2.3 Construction des surfaces Al(111) 44
2.3.1 Modèles 44
2.3.2 Détermination du modèle pour la surface Al(111) 48
2.3.3 Calcul des propriétés énergétiques et structurales 52

2.4 Étude de la molécule 8-HQ et ses dérivés 59
2.4.1 État de l'art 59
2.4.2 Conditions de calcul 61
2.4.3 Analyse structurale et étude de la stabilité relative des molécules . . 63
2.4.4 Analyse des charges nettes 65
2.4.5 Analyse de la réactivité globale des molécules 67
2.5 Conclusion 70

3 Adsorption de la molécule 8HQ et ses dérivés sur une surface Al(111) à faible recouvrement 73
3.1 État de l'art 74
3.2 Mise en place des calculs 76
3.2.1 Choix du modèle de la surface Al(111) 76
3.2.2 Construction des systèmes molécules/substrat 79
3.2.3 Grandeurs issues des calculs 80
3.3 Énergies d'adsorption, topologies et transferts électroniques 81
3.3.1 Molécule α-8HQ sur Al(111) 81
3.3.2 Molécule β-8HQ sur Al(111) 95
3.3.3 Tautomère sur Al(111) 96
3.3.4 Molécule 8HQ déshydrogénée sur Al(111) 101
3.3.5 Molécule 8HQ hydrogénée sur Al(111) 105
3.4 Déformation de la surface Al(111) 108
3.5 Variation du travail de sortie 109
3.5.1 Procédure de détermination du travail de sortie 109
3.5.2 Variation du travail de sortie 110
3.6 Analyse de la structure électronique des systèmes aluminium/8HQ et dérivés 115
3.7 Conclusion 124

4 Adsorption de la molécule 8HQ et ses dérivés sur la surface Al(111) en fonction du taux de recouvrement 127
4.1 Construction des systèmes molécules/substrat 128
4.2 Analyse des données énergétiques 128
4.3 Analyse des données structurales 139
4.4 Analyse des transferts électroniques 143
4.5 Effet du taux de recouvrement sur la variation du travail de sortie 147
4.6 Conclusion 150

Conclusions et perspectives 152

Bibliographie 157

Annexes 177

Introduction générale

L'aluminium est parmi les métaux les plus disponibles dans la nature. Il est léger, possède de bonnes propriétés thermiques et électriques et par un durcissement structural il peut acquérir de bonnes propriétés mécaniques. Il bénéficie d'une protection naturelle contre les agents agressifs grâce à la présence d'une couche d'oxyde sur sa surface. De plus, il est recyclable à l'infini sans détérioration de ses propriétés et son recyclage ne demande que 5 % de l'énergie nécessaire à sa fabrication par fusion à partir du minerai de bauxite, dont les réserves sont estimées à 25 milliards de tonnes sur terre. Ceci suscite l'intérêt des industriels et a engendré une consommation croissante depuis les années 1950. Les pays producteurs sont essentiellement la Chine (34 %), la Russie (12 %) et le Canada (8 %). La production mondiale d'aluminium a atteint 43.5 Mt par an en 2011. L'Organisation Mondiale de Coopération et de Développement Économiques (OECD) estime que la consommation mondiale pourrait atteindre 120 Mt d'ici 2025 [1].

L'aluminium et ses alliages sont donc des matériaux de choix pour une utilisation dans le domaine aéronautique notamment. Cependant, l'aluminium comme tous les métaux est sujet à toutes les formes de corrosion. La corrosion est un problème majeur des industriels pour l'utilisation des métaux. Par exemple, on estime qu'un quart de la production mondiale d'acier est détruite par ce phénomène tous les ans. D'un point de vue économique, le coût de la corrosion représente, selon l'Organisation Mondiale de la Corrosion (OMC), 3 à 4 % du PIB des pays industrialisés [2]. En France, ce coût est estimé à 1 euro par jour et par personne. La corrosion est un phénomène naturel, c'est un processus chimique de

dégradation d'un matériau par réaction avec son environnement. Elle peut revêtir selon l'environnement des formes variées aboutissant ainsi à une attaque généralisée ou localisée du matériau. L'aluminium et ses alliages sont sujets à la corrosion généralisée et à la corrosion par piqûre, qui sont considérées comme les plus dévastatrices. La première est observée dans un milieu très acide ou très basique où l'aluminium perd sa couche protectrice d'oxyde sur la surface. La seconde est possible dans un milieu chloruré et consiste en la détérioration de la pièce en profondeur, alors que la surface paraît généralement saine ou très peu altérée. Ce qui la rend difficilement détectable.

Cependant, un traitement préalable peut permettre de renforcer la couche d'alumine et d'améliorer la résistance à la corrosion de l'aluminium et ses alliages. Plusieurs techniques ont été élaborées et conduisent à des modifications de la surface du matériau. Traditionnellement, dans l'industrie aéronautique notamment, un procédé chimique à base de chromates est utilisé. Cependant des directives européennes imposent des restrictions sur l'utilisation de ses composés qui s'avèrent cancérigènes et toxiques pour l'environnement. Les inhibiteurs organiques s'imposent alors comme une alternative de substitution. Ils sont disponibles à faible coût et plus respectueux des normes environnementales. Les produits testés doivent cependant apporter une protection contre la corrosion au moins similaire aux espèces chromatées.

La molécule de 8-hydroxyquinoléine (8HQ) est un candidat de choix. Des études expérimentales ont montré que la molécule agit à la fois comme un inhibiteur de corrosion anodique et cathodique. Elle forme une couche moléculaire sur la surface du substrat et ainsi empêcherait les éléments agressifs d'atteindre le métal. Néanmoins, les techniques expérimentales ne permettent pas d'accéder aux informations à l'échelle atomique, dont nous aurions besoin afin de mieux comprendre le mécanisme d'inhibition de la corrosion. Les méthodes de physico-chimie quantique peuvent nous fournir des résultats en ce sens. Elles sont bien adaptées à l'étude de l'adsorption des molécules sur des surfaces métalliques. En effet, il a été montré expérimentalement que la molécule interagit fortement avec la matrice

d'aluminium. Son mécanisme d'inhibition est donc relié au phénomène d'adsorption de la molécule sur la surface.

Nous nous sommes intéressés dans ce travail de thèse à l'adsorption de la molécule 8HQ et ses dérivés (le tautomère et les deux formes radicalaires déshydrogénée et hydrogénée) sur une surface d'aluminium à divers taux de recouvrement de la surface et à la détermination des propriétés de l'interface molécules/substrat. Ce qui constitue le fil conducteur de ce travail de thèse.

Nous présentons dans le premier chapitre de ce manuscrit une synthèse bibliographique de travaux expérimentaux sur l'inhibition de la corrosion de l'aluminium et ses alliages. Ce premier chapitre comprend également une partie descriptive sur la méthode de calcul (DFT) utilisée dans le cadre de notre travail.

Le deuxième chapitre consiste en la présentation des paramètres de calcul optimaux et à l'étude des systèmes à l'état isolé. Nous présentons dans un premier temps des calculs sur l'aluminium massif et la surface Al(111). Différentes fonctionnelles, avec et sans prise en compte des interactions de type van der Waals (LDA, PBE et PBE-D) ont été testées. Dans un second temps nous détaillons les propriétés structurales et électroniques de la molécule 8HQ et ses dérivés à l'état isolé. En particulier, leur réactivité globale est reliée aux énergies des orbitales HOMO et LUMO.

Le troisième chapitre détaille les résultats associés à l'adsorption de la molécule 8HQ et ses dérivés sur la surface Al(111) à faible taux de recouvrement. Ceci nous permet d'identifier les modes et les différentes topologies d'adsorption et de quantifier les types d'interaction à l'interface molécule/Al(111), gouvernant ces systèmes. Nous démontrons que les molécules sont très fortement en interaction avec le substrat. Ces interactions sont de type covalent avec une forte contribution des interactions de type vdW.

Le dernier chapitre est consacré à l'étude des propriétés des systèmes molécules/Al(111) en fonction du taux de recouvrement, jusqu'à la formation d'une mono-couche organique compacte sur la surface d'aluminium. Ces mono-couches organiques sur la surface du substrat d'aluminium sont stables. Elles peuvent isoler la surface du substrat du milieu extérieur et

ainsi pourrait bloquer l'adsorption des agents agressifs sur la surface.

Chapitre 1

Synthèse bibliographique

Dans ce chapitre, nous abordons dans un premier temps les phénomènes de corrosion, en particulier la corrosion par piqûre de l'aluminium et de ses alliages. Puis nous présentons une synthèse bibliographique de travaux expérimentaux sur l'inhibition de la corrosion des métaux. L'accent est mis sur les inhibiteurs respectueux de l'environnement, notamment sur la molécule de 8-hydroxyquinoléine (8HQ), potentiellement efficace pour protéger l'aluminium et ses alliages contre la corrosion. La dernière partie du chapitre consiste en un rappel des principes de base des méthodes de physico-chimie quantique.

1.1 Corrosion de l'aluminium

La corrosion est la dégradation chimique d'un matériau dans un environnement agressif via un phénomène d'oxydo-réduction. L'oxydation anodique du métal (Al) est donnée par l'équation 1.1 et la réduction cathodique d'une espèce présente en solution (O_2, H^+) est donnée par les équations 1.2 et 1.3 selon le pH du milieu.
Oxydation anodique de l'aluminium (Al) :

$$Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^- \tag{1.1}$$

Réduction cathodique de l'oxygène :

$$\begin{array}{ll} O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^- & \text{milieux alcalins ou neutres} \\ O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O & \text{milieux acides} \end{array} \tag{1.2}$$

Réduction cathodique des protons :

$$\begin{array}{ll} 2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^- & \text{milieux alcalins ou neutres} \\ 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 & \text{milieux acides} \end{array} \tag{1.3}$$

Les produits d'oxydo-réduction peuvent ensuite former des produits de corrosion plus ou moins protecteurs, selon les conditions environnementales. L'hydroxyde d'aluminium de formule $Al(OH)_3$ est ainsi le principal produit de la corrosion de l'aluminium. Il adhère à la surface sous la forme d'un gel blanc [3].

1.1.1 Résistance naturelle à la corrosion

La résistance naturelle à la corrosion de l'aluminium provient de la présence d'un film d'oxyde qui se forme à la surface du métal en présence d'oxygène et dans des conditions favorables. Le film d'oxyde peut être vu comme la résultante d'un équilibre dynamique entre la formation de la couche d'oxyde et sa dissolution [4, 5, 6]. Cette couche barrière présente la particularité d'être isolante et limite fortement le transport électronique [4]. En solution, le film est composé d'une première couche d'alumine Al_2O_3 en contact avec le métal et d'une seconde couche d'hydroxyde (boehmite AlOOH ou bayerite $Al(OH)_3$), et la composition, l'épaisseur et la structure du film varient selon la pression, la température et l'humidité du milieu ainsi que selon le temps d'immersion [7, 8, 9, 10]. La figure 1.1 illustre les différents domaines de stabilité des couches d'oxyde susceptibles de se former à la surface de l'aluminium en fonction de la température. Le corindom α-Al_2O_3 est la structure la plus stable thermodynamiquement et les autres structures d'oxyde γ, η, δ, β sont considérées métastables.

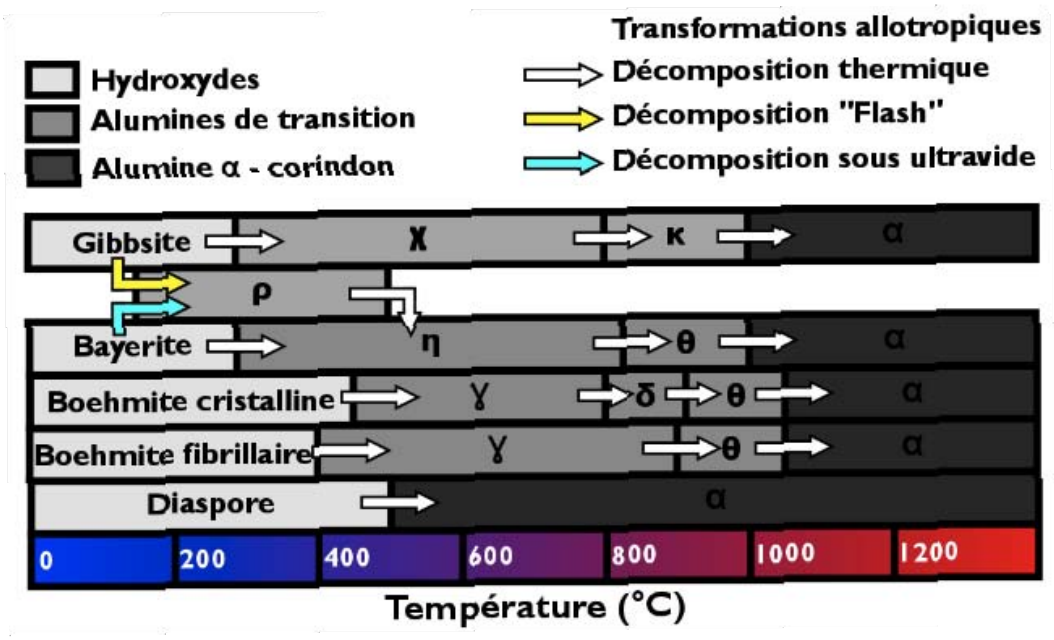


Figure 1.1 – Processus de formation des différents oxydes d'aluminium et séquences de transformation vers la phase d'oxyde stable α-Al_2O_3 [11].

1.1.2 Domaines de stabilité des couches d'oxyde

Comme la majorité des métaux, l'aluminium est sujet à différentes formes de corrosion généralisée ou localisée : galvanique, caverneuse, inter-granulaire, par piqûre ... Cependant, il est plus sensible à la corrosion localisée par piqûre quand il est utilisé dans des milieux agressifs, notamment en présence d'halogénures (ions F^-, Br^-, I^- et Cl^-) et malgré sa résistance naturelle à la corrosion grâce à la présence de la couche d'alumine à sa surface. Le diagramme de Pourbaix théorique donné sur la figure 1.2(a) présente les domaines de stabilité de l'aluminium et les domaines où le métal subit de la corrosion dans de l'eau pure (selon le pH de la solution) et à une température de 25 °C. Ces derniers domaines correspondent aux plages de pH où l'aluminium est soluble dans l'eau. Pour des pH $<$ 4 l'aluminium est dissout sous forme d'ions Al^{3+} et pour des pH $>$ 8 il est dissout sous forme d'ions $AlO_2^-/Al(OH)_4^-$, tandis que pour des pH entre 4 et 8 l'aluminium est protégé par la couche d'oxyde (Al_2O_3, H_2O). Cependant, ce diagramme ne présente que des équilibres thermodynamiques mais pas d'information cinétique. De plus, il ne considère pas la présence d'ions agressifs (chlorures, sulfates ...), ni les effets de la nature de la solution (NaOH, H_2SO_4, H_3PO_4, ...). En effet, la nature de l'électrolyte utilisé peut avoir une influence sur la composition chimique et donc les propriétés de l'oxyde formé qui ne contient pas uniquement de l'oxyde d'aluminium pur. Le diagramme expérimental de l'immersion de l'aluminium dans de l'eau de mer proposé par Gimenez [12] et présenté sur la figure 1.2(b) montre des domaines de stabilité différents. Les domaines de passivité sont réduits et il apparaît des domaines dans lesquels on observe une corrosion par piqûre.

Cette forme de la corrosion (corrosion par piqûre) est considérée comme étant la plus dangereuse car fortement localisée. Le matériau peut être gravement endommagé en profondeur, en ne présentant qu'un petit point en surface. Ces points de piqûre en surface sont cependant les points de départ de la corrosion puis de la rupture du matériau. Ils sont facilement identifiables car un dépôt blanc de gel $Al(OH)_3$ se dépose en surface au-dessus de la piqûre dans le cas de l'aluminium (Figure 1.3). La corrosion par piqûre se décompose en deux étapes : une étape d'initiation des piqûres à la surface suivie d'une étape de pro-

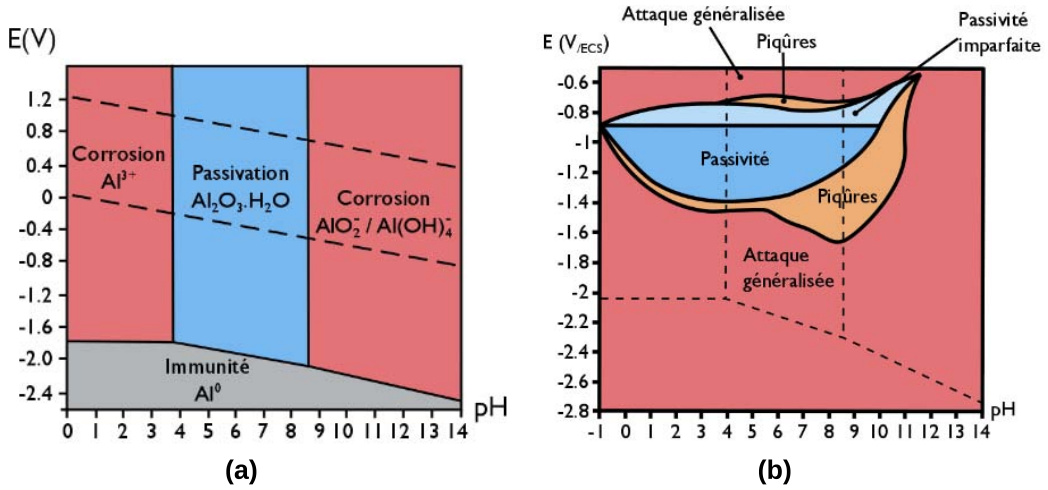


Figure 1.2 – Diagrammes potentiel-pH à 25 °C de l'aluminium ; (a) diagramme de Pourbaix dans de l'eau pure [13], (b) diagramme expérimental dans de l'eau de mer [12].

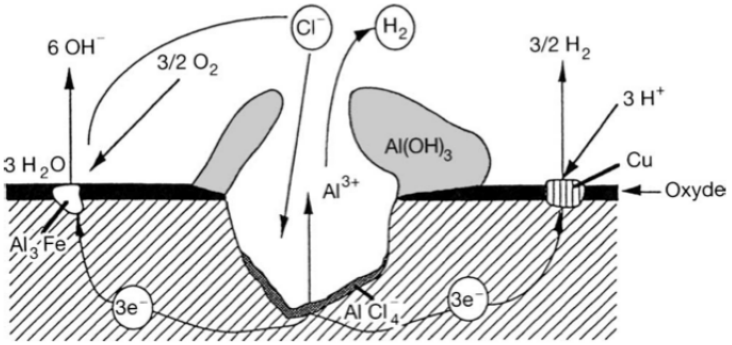


Figure 1.3 – Mécanisme de propagation d'une piqûre [3, 14].

pagation en volume illustrée dans la figure 1.3 [15, 16, 17, 18]. Mais le mécanisme exact n'est pas totalement élucidé. Un mécanisme communément admis est : i) adsorption des ions Cl^- sur la surface d'oxyde, ii) diffusion de ces ions à travers la couche d'oxyde jusqu'à l'interface métal/oxyde et iii) rupture du film passif et propagation de la piqûre dans le métal.

1.2 Inhibition de la corrosion

Pour assurer la durabilité des structures à base d'aluminium ou d'alliages d'aluminium, notamment l'alliage 2024 (teneur en Cu 4% en masse environ) largement utilisé dans l'industrie aéronautique, il est nécessaire de prévenir ces phénomènes de corrosion. Le cahier des charges exige notamment une durée de vie des structures des avions supérieure à 30 ans et cela nécessite de mettre en œuvre des moyens efficaces de protection contre la corrosion tout en respectant les normes environnementales.

1.2.1 Inhibiteurs de corrosion industriels : les chromates

Traditionnellement, dans le domaine industriel, pour améliorer la résistance à la corrosion de l'aluminium et de ses alliages des traitements sont utilisés qui visent à développer une couche protectrice à la surface du matériau. Les composés à base de chromates $Cr_2O_7^{2-}$ et $Cr_2O_4^{2-}$ [14, 16, 19, 20, 21] permettent de renforcer la couche d'oxyde via l'adsorption ou l'incorporation de chrome et de cicatriser les zones non recouvertes ou défectueuses via la présence de $Cr(OH)_3$ qui stimule la réparation des sites actifs. De plus la formation d'une couche riche en chrome à la surface du matériau limite la diffusion des espèces agressives vers le substrat. Cependant, des directives européennes imposent des restrictions sur l'utilisation des composés chromatés comme inhibiteurs de la corrosion dans l'industrie aéronautique, à cause de leur forte toxicité et des risques cancérigènes associés.
Les ions molybdate (MoO_4^{2-}), tungstate (WO_4^{2-}), phosphate (PO_4^{2-}) et vanadate (VO_3^-) ont été testés comme substituants des composés à base de chrome. Certains sont des inhi-

biteurs anodiques mais ne font apparaître qu'une zone de passivité imparfaite (VO_3^-) [22] et une croissance lente du film protecteur. D'autres ont montré une efficacité inférieure à celle observée avec $Cr_2O_7^{2-}$ et $Cr_2O_4^{2-}$ en formant un film plus ou moins poreux (MoO_4^{2-} et WO_4^{2-}) [19, 20, 21].

1.2.2 Inhibiteurs de corrosion respectueux de l'environnement

Ces dernières années beaucoup d'efforts ont été entrepris pour trouver des inhibiteurs de substitution plus respectueux des normes environnementales. Les inhibiteurs à base de sels de terres rares et des molécules organiques (carboxyliques, hétérocycliques ...) pourraient être potentiellement efficaces en remplacement des chromates.

Les sels de terres rares

Les sels de terres rares ont été largement étudiés comme inhibiteurs de corrosion de l'aluminium [23, 24]. Hinton *et al.* [25] ont montré une efficacité variable de quelques sels minéraux ($LaCl_3$, $CeCl_3$, YCl_3, $Ce_2(CO_4)_3$ et $Ce(CH_3COO)_3$) contre la corrosion de l'alliage 7075. Ces espèces sont des inhibiteurs de corrosion cathodiques. D'autres études ont montré plus largement les effets inhibiteurs de $LaCl_3$ et $CeCl_3$ sur la corrosion des alliages des séries 1XXX[26] 2XXX[27, 28], 5XXX[29], 6XXX[30] ou 7XXX[25]. Pour obtenir une efficacité maximale, l'ensemble de ces sels demande une concentration optimale en solution et de longs temps d'immersion. Ils se distinguent par leur action contre la corrosion sous contrainte et la corrosion caverneuse alors que le potentiel de piqûre reste lui inchangé. Mansfeld *et al.* [31] ont cependant proposé un procédé qui permet d'augmenter la valeur du potentiel de piqûre et rend l'alliage moins sensible à la corrosion. Ce procédé consiste en un prétraitement pour diminuer la présence de cuivre sur la surface de l'alliage puis une mise en contact avec une solution de sels de Mo et Ce. Ils ont noté un effet de synergie entre les deux composés vis-à-vis de la protection du métal. Aldykewicz *et al.* [32], quant à eux, ont développé un traitement à base de Ce permettant la formation de précipités insolubles qui bloquent les sites cathodiques et diminuent ainsi la réduction de l'oxygène.

Mais ce processus dépend du pH de la solution et de la réduction de l'oxygène qui influence l'oxydation de Ce(III) en Ce(IV).

Les molécules organiques

Les acides carboxyliques sont connus comme des inhibiteurs efficaces de la corrosion des aciers [14, 33, 34, 35, 36, 37, 38], de l'aluminium et des alliages d'aluminium [39, 40, 41, 42, 43, 44, 45]. Il est proposé dans la littérature que l'interaction entre l'acide carboxylique et le métal via le groupement COO^- conduit à la formation d'un film hydrophobe à la surface du métal. Cela permet de renforcer la couche d'oxyde, de limiter la germination des piqûres et d'isoler le métal du milieu agressif extérieur. L'efficacité inhibitrice dépend fortement de la concentration en solution, de la nature et de la longueur de la chaîne carbonée R reliée au groupement carboxylate. Les mono-carboxylates ($C_nH_{2n+1}COO^-$) présentent une meilleure efficacité d'inhibition de la corrosion de l'aluminium pour des longueurs de la chaîne R jusqu'à $n = 11$, contrairement aux bi-carboxylates ($^-OOC(CH_2)_nCOO^-$) qui présentent une meilleure protection de l'aluminium pour des faibles valeurs de n [45].

L'efficacité contre la corrosion des composés hétérocycliques insaturés (cycles à cinq ou à six atomes) a été largement étudiée [46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53]. Ils contiennent des sites actifs potentiels (O, N, S ...) susceptibles de former des liaisons chimiques avec les métaux et leurs alliages, ainsi que des cycles carbonés capables d'interagir avec la surface du substrat via les électrons π des doubles liaisons. Citons ici la molécule de benzotriazole (BTA) et ses dérivés qui sont de loin les plus utilisés de tous. Ils sont considérés comme des inhibiteurs à dominante cathodique et permettent de limiter la corrosion des alliages aluminium-cuivre [50, 54, 55]. Ils s'adsorbent fortement à la surface des particules intermétalliques riches en cuivre.

La molécule de 8-hydroxyquinoléine (8HQ) est un autre exemple de molécule inhibitrice de la corrosion de l'aluminium pur et de ses alliages [54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63]

ainsi que d'autres métaux comme le cuivre [64, 65], le magnésium et ses alliages [66, 67, 68, 69, 70, 71], l'acier [72, 73], et le cobalt [74]. La molécule 8HQ contient des atomes d'oxygène et d'azote, à priori fortement réactifs vis-à-vis des métaux, ainsi qu'un cycle pyridine avec des sites à fort caractère électrophile ou nucléophile susceptibles d'échanger des électrons avec les surfaces métalliques et donc d'entrer également fortement en interaction avec celles-ci. Pébère *et al.* [56, 57, 75] ont étudié la corrosion de l'aluminium pur et de l'alliage de l'aluminium 2024 dans une solution neutre chlorurée (0.5 M de NaCl) en présence et en absence de la molécule 8HQ. Ils ont montré à l'aide de mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique et d'analyses de surface par spectroscopie de photoélectrons (XPS) que la présence de la molécule 8HQ renforce la couche d'oxyde naturelle. Les auteurs ont proposé un mécanisme de protection contre la corrosion par la formation d'un film mince (< 50 Å), qui serait initié par une étape d'adsorption de la molécule 8HQ sur la surface. Ce film ralentit la réaction cathodique de l'oxygène et empêche la dégradation du matériau par les agents agressifs présents dans la solution, assurant ainsi une protection efficace du matériau. Par microscopie à balayage électronique (MEB), ils ont montré la présence d'un film cristallisé à la surface et ils ont postulé la présence de chélates ($Al(8HQ)_3$ notés Alq_3) au niveau des sites actifs de la corrosion. Pébère *et al.* [55, 56] ont aussi mis en évidence des effets de synergie entre les molécules benzotriazole (BTA) et 8HQ pour la protection de l'alliage 2024 contre la corrosion. Ils ont montré à l'aide d'une approche électrochimique d'impédance locale, que la molécule 8HQ agit sur la matrice d'aluminium et que la BTA agit sur les particules intermétalliques. Song-mei *et al.* [59] ont étudié quant à eux le comportement de l'alliage d'aluminium 2024 dans une solution à 3.5% de NaCl en présence et en absence de molécules de 8-hydroxyquinoléine (8HQ) et 8-hydroxyquinoléine-5-sulfonique (HQS) à l'aide de courbes de polarisation et de spectroscopie d'impédance. En ce qui concerne la molécule 8HQ, ils ont abouti aux mêmes conclusions que les travaux cités précédemment [55, 57, 75] sur le renforcement de la résistance à la corrosion de l'alliage 2024 en présence de la molécule 8HQ. La molécule HQS, au contraire, accélère le processus de dégradation de l'alliage dû à la présence du groupe $-HSO_3$ dans la molécule. Les travaux de Lamaka *et al.* [58] relatifs à l'étude de l'efficacité de certains molécules contre la corrosion

de l'alliage 2024, dont la molécule 8HQ, proposent également la formation d'une couche mince de 8HQ sur la surface du métal. Les auteurs ont expliqué l'action inhibitrice comme une conséquence de la suppression de la dissolution des atomes Mg, Cu et Al des zones intermétalliques sujettes à la corrosion. La présence des molécules inhibitrices et leurs effets ne se limiteraient donc pas seulement à une action localisée sur la matrice d'aluminium.
Yaro *et al.* [61] ont utilisé les techniques de polarisation et de perte de masse pour étudier la corrosion de l'alliage d'aluminium 5083 dans une solution acide à pH = 2 et alcaline à pH = 12 avec et sans la molécule 8HQ. Ils ont conclu que les sites actifs cathodiques étaient bloqués par l'adsorption de la molécule 8HQ et que l'efficacité de la protection augmentait en fonction de la concentration de la molécule dans les solutions acide ou alcaline. Soliman [62] est arrivé à la même conclusion sur l'effet de la concentration de la molécule dans la solution. Il a montré l'influence de l'addition de la molécule 8HQ dans une solution de soude à différentes concentrations sur le comportement à la corrosion de deux alliages d'aluminium (Al commercial et Al-HO411). Une meilleure protection de l'alliage Al-HO411 par la molécule 8HQ a été observée.
Notons également que la molécule 8HQ est parfois utilisée non pas en solution mais directement déposée sur le substrat par voie sol-gel. Le dépôt des films par voie sol-gel sur la surface de l'alliage d'aluminium AA2024 conduit à la formation d'un film stable mais qui ne le protège pas suffisamment de la corrosion [60, 63]. Yasakau *et al.* [60] ont étudié l'influence de l'addition d'inhibiteurs dans des couches sol-gel. La présence de certains additifs permet de bloquer les sites actifs de la corrosion sans avoir un effet néfaste sur la stabilité des films hybrides sol-gel. Les auteurs ont rapporté que l'addition de la molécule 8HQ n'affecte pas la stabilité du film hybride sol-gel déposé sur la surface et permet une meilleure protection contre la corrosion par auto-cicatrisation des sites actifs de la corrosion. L'addition de benzotriazole, au contraire, rend le film instable et conduit à la détérioration des propriétés protectrices du film sol-gel sur la surface de l'alliage. Tian *et al.* [63] sont arrivés aux mêmes conclusions dans leur étude sur les effets de l'inhibition de la corrosion de l'alliage AA2024-T3 par des couches sol-gel déposées à partir d'une solution de silanes contenant la molécule 8HQ. La présence de la molécule 8HQ renforce les propriétés d'inhibition de la

corrosion de la couche sol-gel.
Enfin, Balaskas *et al.* [54] ont exploré les propriétés anti-corrosion de couches de revêtements de type époxy sur l'alliage AA2024-T3 par dépôt de nanocapsules d'oxyde de titane (TiO_2) contenant la molécule 8HQ. Les résultats ont montré le renforcement des propriétés barrière de la couche protectrice. Le relargage de la 8HQ sur la surface de l'alliage AA2024-T3 conduit au blocage des pores sensibles à la corrosion. Ce relargage de la molécule 8HQ a été confirmé par spectroscopie UV.

En conclusion, les travaux récents rappelés ci-dessus montrent que la 8HQ est une molécule de choix pour le remplacement des chromates. Son mécanisme d'action doit cependant être élucidé plus en détail. Une démarche numérique à l'échelle atomique permettra de fournir des informations en ce sens, non accessibles expérimentalement.

1.3 Calculs *ab initio* et équation de Schrödinger

L'ensemble des méthodes expérimentales utilisées permettent l'étude des efficacités des inhibiteurs de corrosion. Cependant, elles sont incapables de fournir des informations à l'échelle atomique pour comprendre le mécanisme de l'inhibition de la corrosion des métaux par ces molécules organiques. Les propriétés inhibitrices sont reliées au mécanisme d'interaction et aux phénomènes d'adsorption de ces molécules sur les surfaces des substrats. Leurs efficacités sont fortement corrélées à la structure électronique des molécules inhibitrices et des substrats. Les méthodes de physico-chimie théoriques quantiques sont idéales pour l'étude de ces paramètres. Elles sont largement utilisées pour l'étude de la réactivité des molécules à l'état gazeux [76, 77] et l'étude de la topologie et de la structure électronique des systèmes molécule/substrat [78, 79] pour définir les modes d'adsorption et qualifier les types d'interactions à l'interface molécule/surface, afin d'analyser et de mieux contrôler leurs propriétés physico-chimiques.
Nous décrivons brièvement dans cette partie la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), qui tire ses origines du modèle du Thomas-Fermi. Nous donnons tout d'abord un

aperçu de quelques éléments de mécanique quantique et différentes approches pour résoudre l'équation de Schrödinger pour des systèmes moléculaires et solides.
L'équation fondamentale à résoudre pour décrire la structure électronique d'un système à plusieurs corps (noyaux et électrons) est l'équation établie par Erwin Schrödinger (en 1925). Elle est définie dans le cas stationnaire par l'équation 1.4.

$$H(\vec{r},\vec{R})\psi(\vec{r},\vec{R}) = E\psi(\vec{r},\vec{R}) \tag{1.4}$$

avec ψ : fonction d'onde totale du système, $\vec{r}$ et $\vec{R}$: coordonnées spatiales des électrons et noyaux respectivement, E : énergie totale du système, H : hamiltonien du système défini dans l'équation 1.5 (en unités atomiques)

$$H = \underbrace{-\sum_i^m \frac{1}{2}\nabla_i^2}_{T_n} \underbrace{-\sum_i^n \frac{1}{2}\nabla_i^2}_{T_e} \underbrace{-\sum_i^n\sum_j^m \frac{Z_j}{|\vec{r}_i-\vec{R}_j|}}_{V_{n-e}} + \underbrace{\frac{1}{2}\sum_i^n\sum_{j\neq i}^n \frac{1}{|\vec{r}_i-\vec{r}_j|}}_{V_{e-e}} + \underbrace{\frac{1}{2}\sum_i^m\sum_{j\neq i}^m \frac{Z_iZ_j}{|\vec{R}_i-\vec{R}_j|}}_{V_{n-n}} \tag{1.5}$$

Dans l'hamiltonien, les deux premiers termes représentent respectivement les énergies cinétiques des noyaux (T_n) et des électrons (T_e). Le troisième terme représente le potentiel électrostatique attractif noyaux-électrons (V_{n-e}). Les deux derniers termes sont les potentiels électrostatiques répulsifs électrons-électrons (V_{e-e}) et noyaux-noyaux (V_{n-n}).

Dans la pratique, mise à part le cas de l'atome d'hydrogène, il n'est pas possible de résoudre l'équation de Schrödinger sans apporter un certain nombre d'approximations. C'est le problème à N corps (plus de deux particules dans le système).
La première approximation est l'approximation de Born et Oppenheimer. Elle consiste à séparer le mouvement des noyaux de celui des électrons. Ceci repose sur l'inertie des noyaux qui est supérieure à celle des électrons (près de 1836 fois). En conséquence, il est posé que les électrons évoluent dans un potentiel créé par des noyaux fixes dans l'espace [80]. Le

problème aux valeurs propres des électrons s'écrit alors :

$$\begin{aligned} H_e\psi_e(\vec{r},\vec{R}) &= [T_e + V_{e-e} + V_{n-e}]\psi_e(\vec{r},\vec{R}) \\ &= E_e(\vec{R})\psi_e(\vec{r},\vec{R}) \end{aligned} \tag{1.6}$$

Cette hypothèse conduit à écrire la fonction d'onde ψ du système comme le produit de deux fonctions d'ondes, celle des noyaux ($\chi(\vec{R})$) et celle des électrons $\psi_e(\vec{r},\vec{R})$ (équation 1.7). Cette forme n'est exacte que si les mouvements des noyaux et des électrons sont séparables.

$$\psi(\vec{r},\vec{R}) = \chi(\vec{R})\psi_e(\vec{r},\vec{R}) \tag{1.7}$$

L'approximation adiabatique qui consiste à admettre que les dérivées de $\psi_e(\vec{r},\vec{R})$ par rapport à $\vec{R}$ sont faibles, conduit à l'équation 1.8.

$$[T_n + V_{n-n} + E_e]\chi(\vec{R}) = E\chi(\vec{R}) \tag{1.8}$$

Les deux équations 1.6 et 1.8 permettent un calcul découplé mais interdépendant des énergies et des états électroniques et nucléaires.

Penchons-nous maintenant sur deux méthodes, l'approche HF et l'approche DFT, dans le but de résoudre le problème à plusieurs corps, problème qui est une difficulté fondamentale des calculs *ab initio* dans le domaine de la matière condensée.

1.3.1 Approche Hartree-Fock

La première méthode proposée par Hartree consistait à écrire la fonction d'onde électronique comme un produit de fonctions d'onde monoélectroniques [81]. Cela permettait de résoudre le problème par une méthode variationnelle. Cette approche faisait apparaître un terme d'interaction de coulomb entre un électron et la distribution moyenne des électrons (potentiel moyen de Hartree). L'échec de cette approche a résidé dans l'hypothèse de départ

du produit de fonctions d'onde ignorant le caractère fermionique des électrons. Une amélioration proposée par Hartree et Fock a consisté à écrire la fonction d'onde électronique comme un déterminant de Slater [82, 83], qui se développe en un produit antisymétrique de n fonctions d'onde monoélectroniques. Cette fois, la prise en compte du principe d'exclusion de Pauli par l'utilisation de fonctions d'onde antisymétriques, fait apparaître un deuxième terme d'influence des électrons, à savoir le potentiel d'échange.
Le potentiel d'échange, qui contribue à l'énergie de liaison, corrige ainsi l'une des carences de l'approche Hartree, mais ne tient pas compte des effets de corrélation du mouvement entre les électrons. On appelle alors « énergie de corrélation » la différence :

$$E_{correlation} = E_{exacte} - E_{limite-HF}$$

À ce stade la méthode donne des résultats honorables quand les effets de corrélation sont négligeables devant les effets d'échange.

1.3.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory : DFT)

Les approches décrites auparavant n'ont pas permis de résoudre complètement le problème à N corps. Néanmoins, elles ont mis en avant les processus à décrire, à savoir les termes d'échange et de corrélation électroniques. Ces difficultés sont en partie contournées en DFT. La DFT consiste à déterminer à partir de la densité électronique les propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'électrons en interaction avec des noyaux fixes. Elle repose sur les deux théorèmes suivants :

- Pour tout système de particules en interaction dans un potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$, $V_{ext}(\vec{r})$ est déterminé uniquement à une constante additive près par la densité $\rho_0(\vec{r})$ du système dans son état fondamental.

Ce théorème permet de compléter le cycle ci-dessous, ce qui signifie que toutes les propriétés du système peuvent être déterminées, si l'on connaît la densité électronique de l'état

fondamental.

$$\begin{array}{ccc} V_{ext}(\vec{r}) & \Leftarrow & \rho_0(\vec{r}) \\ \downarrow & & \uparrow \\ \psi_i(\vec{r}) & \rightarrow & \psi(\vec{r}) \end{array} \tag{1.9}$$

L'énergie du système s'écrit alors :

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{HF}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r})V_{ext}(\vec{r})d\vec{r} \tag{1.10}$$

$$F_{HF}[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(\vec{r})] + V_{e-e}[\rho(\vec{r})] \tag{1.11}$$

Où F_{HF} est la fonctionnelle universelle qui ne dépend pas des systèmes et contient toutes les contributions électroniques.

- L'énergie de l'état fondamental du système est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(\vec{r})$.

Pour chaque V_{ext}, l'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise $E[\rho(\vec{r})]$. La densité électronique associée est $\rho_0(\vec{r})$ (équation 1.12).

$$E_0 = E[\rho_0(\vec{r})] = minE[\rho(\vec{r})] \tag{1.12}$$

1.3.3 Équations de Kohn et Sham

En 1965 Kohn et Sham proposent une résolution de cette équation. L'idée consiste à remplacer le système d'électrons en interaction par un système fictif d'électrons indépendants évoluant dans un potentiel [84], le système réel et le système fictif possédant la même densité électronique. Il devient alors possible de réduire la résolution du problème à n électrons à celui d'un système de n équations monoélectroniques couplées.

L'opérateur monoélectronique de Kohn-Sham est alors défini comme dans l'équation 1.13.

$$H_{KS} = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \underbrace{V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r})}_{V_{eff}(\vec{r})} \tag{1.13}$$

Avec

V_{eff} : potentiel effectif qui contient plusieurs termes :

Le potentiel externe V_{ext} (équation 1.14)

$$V_{ext}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{ext}}{\partial \rho(\vec{r})} = -\sum_i^N \frac{Z_i}{|\vec{r} - \vec{R}_i|} \tag{1.14}$$

Le potentiel de Hartree V_H (équation 1.15)

$$V_H(\vec{r}) = \frac{\partial E_H}{\partial \rho(\vec{r})} = \int d\vec{r} \frac{\rho(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \tag{1.15}$$

Le potentiel d'échange et corrélation V_{xc} donné dans l'équation 1.16 en fonction de l'énergie d'échange corrélation.

$$V_{xc} = \frac{\partial E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \tag{1.16}$$

Lorsque le spin de l'électron est pris en compte, l'énergie d'échange-corrélation devient $E_{xc}(\rho_\uparrow, \rho_\downarrow)$ et pour chaque valeur σ (up, down) de spin le potentiel correspondant s'écrit :

$$V_{xc}^\sigma = \frac{\partial E_{xc}^\sigma[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \tag{1.17}$$

Déterminer l'état fondamental du système revient alors à résoudre de manière auto-cohérente un ensemble d'équations aux valeurs propres appelées équations de Kohn-Sham :

$$H_{KS}\psi_i = \varepsilon_i \psi_i \tag{1.18}$$

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \tag{1.19}$$

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i n_i |\psi_i|^2 \tag{1.20}$$

Dans l'équation 1.18, ε_i représente l'énergie propre associée à l'orbitale de Kohn-Sham ψ_i. Ces dernières respectent la relation d'orthonormalisation suivante :

$$\int \psi_i^*(\vec{r})\psi_j(\vec{r})d\vec{r} = \delta_{ij} \tag{1.21}$$

L'énergie totale du système s'exprime alors en unités atomiques de la manière suivante (équation 1.22) :

$$E_{KS}^{tot} = \underbrace{\int \psi_i^*(\frac{-\nabla^2}{2})\psi_i d\vec{r}}_{E_c} + \underbrace{\frac{1}{2}\int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}d\vec{r}d\vec{r}'}_{E_H} - \underbrace{\int \rho(\vec{r})\sum_i^N \frac{Z_i}{|\vec{r}-\vec{R}_i|}d\vec{r}}_{E_{ext}} - \sum_{i<j}\frac{Z_iZ_j}{|\vec{R}_i-\vec{R}_j|} + E_{xc}[\rho] \tag{1.22}$$

1.3.4 Énergie d'échange et corrélation

À ce stade, tous les termes associés au calcul de l'énergie totale (équation 1.22) peuvent être évalués, excepté le terme d'échange et corrélation. Ce terme contient d'une part les aspects électroniques des interactions électron-électron : i) terme d'échange qui résulte du caractère antisymétrique de la fonction d'onde totale ψ (découle du spin), ii) terme de corrélation de coulomb répulsif entre électrons (découle de la charge), iii) terme de correction de la self-interaction qui résulte de l'utilisation de fonctions d'onde électroniques ψ_i indépendantes. Ce terme d'échange-corrélation comprend également la correction du terme de l'énergie cinétique. En effet même si la densité du système fictif considéré est la même que celle du système réel, l'énergie cinétique déterminée pour le système d'électrons sans interaction est différente de l'énergie cinétique du système réel.

L'expression explicite du terme d'échange-corrélation reste à ce jour inconnue, ce qui constitue l'une des limites de la DFT. Il existe cependant plusieurs fonctionnelles permettant une évaluation de ce terme d'échange et corrélation.

Approximation de la densité locale

L'approximation de la densité locale (LDA ou LSDA) repose sur l'hypothèse que le terme d'échange et corrélation ne dépend que de la valeur locale de la densité électronique $\rho(\vec{r})$. Elle s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}]d\vec{r} \tag{1.23}$$

Où $\varepsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}]$ est l'énergie d'échange et corrélation par électron d'un gaz homogène d'électrons, paramétrée pour différentes valeurs de la densité électronique [85]. Il s'agit d'une approche où la densité électronique est supposée homogène.
L'expression donne donc des résultats corrects lorsque les systèmes sont isotropes ou lorsque la densité électronique ρ varie peu. Mais elle ne permet pas de corriger les effets de self-interaction et elle décrit mal certaines propriétés comme : *i*) le gap des isolants et semi conducteurs, *ii*) les énergies de liaisons intramoléculaires qu'elle surestime *iii*) les longueurs de liaisons qu'elle sous-estime *iv*) les fréquences de vibration des petits systèmes, *v*) l'énergie de cohésion des solides qu'elle surestime également.

Approximation du gradient généralisé

L'approximation du gradient généralisé (GGA) consiste à tenir compte des variations locales de la densité électronique $\rho(\vec{r})$ à travers son gradient $\nabla\rho(\vec{r})$. L'inhomogénéité de la densité électronique est ainsi prise en compte. Le terme d'échange et corrélation est alors exprimé par l'équation 1.24.

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \nabla\rho_{\uparrow}, \nabla\rho_{\downarrow}]d\vec{r} \tag{1.24}$$

En pratique, les fonctionnelles GGA traitent séparément la partie échange et la partie corrélation. Leur formulation peut être basée sur une procédure semi-empirique, qui donne des résultats remarquables pour de petites molécules mais de moins bons résultats pour les systèmes où les électrons sont délocalisés (cas des métaux). Elle peut également être fondée

sur des principes mathématiques de mécanique quantique. On peut citer comme étant les plus utilisées les fonctionnelles BLYP [86, 87], PW91 [88], PBE [89, 90, 91].

1.3.5 Prise en compte des interactions de type van der Waals

Une carence de la DFT est l'absence de prise en compte des interactions de type van der Waals (vdW). La DFT est incapable de décrire correctement ces interactions qui incluent de la corrélation dynamique et une fluctuation instantanée de la distribution de charge. Ces interactions vdW cependant jouent un rôle important notamment dans les couches moléculaires et peuvent contribuer au phénomène d'adsorption dans les systèmes molécules/surfaces métalliques. Plusieurs méthodes ont été développées pour remédier à ce problème dont la méthode de Grimme [92, 93], la méthode de Tkatchenko et Scheffler [94, 95] et les méthodes vdW-DF [96, 97].

Les méthodes de Grimme et Tkatchenko-Scheffler consistent à l'addition d'un terme de dispersion (E_{disp}) à l'énergie totale E_{KS} calculée par DFT classique.

$$E = E_{KS} + E_{disp} \tag{1.25}$$

avec

$$E_{disp} = -S_6 \sum_{i}^{N-1} \sum_{j=i+1}^{N} \frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6} F_{dmp}(R_{ij}) \quad \text{terme de dispersion} \tag{1.26}$$

$$F_{dmp}(R_{ij}) = \frac{1}{1 - e^{-d(\frac{R_{ij}}{R-1})}} \quad \text{fonction d'amortissement} \tag{1.27}$$

$$C_6^{ij} = \sqrt{C_6^i C_6^j} \quad \text{coefficient de dispersion} \tag{1.28}$$

et S_6 : facteur d'échelle, R_{ij} : distance inter atomique, N : nombre d'atomes dans le système.

La détermination des coefficients C_6 et R dans le cadre de la méthode de Grimme

(DFT-D) est faite d'une manière empirique. Le coefficient C_6 est déterminé à partir du potentiel d'ionisation atomique (I_p) et de la polarisabilité α de l'atome isolé. C'est cette méthode que nous avons utilisée dans le cadre de notre travail. Les valeurs des coefficients sont donnés dans le tableaux 1.3.5 pour les éléments composant nos systèmes.

Éléments	C_6 (en Jmm^{2}mol^{-1})	R (en Å)
H	0.14	1.001
C	1.75	1.452
N	1.23	1.397
O	0.70	1.342
Al	10.79	1.639

Tableau 1.1 – Valeurs des coefficients C_6 et R des éléments H, C, N, O et Al (méthode de Grimme [92])

Dans le cas de la méthode de Tkatchenko et Scheffler (DFT-vdW), les coefficients sont déterminés en fonction de la densité électronique ρ. Les coefficients C_6^{ij} sont exprimés en fonction des polarisabilités α et β, ces dernières étant exprimées en fonction de la densité électronique ρ

$$C_6^{ij} = \frac{3}{\pi} \int \alpha_i(i\omega)\beta_j(i\omega)d\omega \tag{1.29}$$

Enfin les méthodes vdw-DF [97] sont basées sur la décomposition du terme d'échange et corrélation E_{xc} (équation 1.30) en un terme d'échange (E_x^{GGA}), de corrélation ($E_c^{GGA/LDA}$), plus un troisième terme de corrélation non local (E_c^{nl}) pour exprimer les interactions vdW.

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = E_x^{GGA}[\rho(\vec{r})] + E_c^{GGA/LDA}[\rho(\vec{r})] + E_c^{nl}[\rho(\vec{r})] \tag{1.30}$$

1.3.6 Pseudopotentiel

Dans tout calcul, la réduction du temps d'exécution sans forte perte de précision sur les résultats est souhaitable. Un des moyens possibles est l'utilisation de pseudopotentiels. L'idée des pseudopotentiels est de ne traiter explicitement que les électrons de valence dans les équations de Kohn-Sham. Elle découle à la base de l'approximation des cœurs gelés. En effet, dans les molécules et les solides, seuls les électrons de valence participent à la

formation des liaisons, les électrons des couches profondes (électrons de cœur) demeurant quasiment inchangés quel que soit l'environnement dans lequel l'atome évolue. Leur traitement explicite est alors remplacé par l'utilisation d'un pseudopotentiel. Le pseudopotentiel est construit à partir de calculs sur l'atome. Il doit être additif et transférable. Afin de tenir compte des interactions qui ont perdu leur caractère explicite, le pseudopotentiel fictif qui remplace le potentiel effectif dans les équations de Kohn-Sham, doit inclure :

1. l'interaction du noyau avec les électrons de cœur ;
2. le potentiel de Hartree provenant des électrons du cœur ;
3. une composante d'échange-corrélation due à l'interaction entre électrons de cœur et de valence ;
4. la prise en compte d'effets relativistes si besoin.

Il existe plusieurs méthodes pour générer des pseudopotentiels soit à norme conservée [98], soit à norme relaxée ou des pseudopotentiels PAW [99, 100] qui sont adoptés dans ce travail et implémentés dans le code VASP. Cette méthode combine des pseudopotentiels et des ondes augmentées linéaires (PAW : Projector Augmented-Wave Potentiel). L'idée de la méthode PAW est née du souci de restreindre le nombre de fonctions de base pour décrire une fonction d'onde typique dans un solide. L'approche consiste à séparer l'espace en deux zones, une zone de cœur et une zone interstitielle et à les décrire avec deux fonctions d'onde différentes. Dans la région intérieure de cœur, on utilise des fonctions d'onde de type atomique partielles. Ceci est dû au nombre important d'électrons dans un faible volume qui défavorise l'utilisation d'ondes planes. À contrario, dans la région interstitielle où la densité électronique totale est faible, peu d'ondes planes sont nécessaires pour décrire les états de valence ce qui restreint le temps de calcul.

1.3.7 Application de la DFT aux systèmes périodiques

Un système périodique est par définition infini et les atomes sont disposés sur un réseau périodique. Une maille élémentaire peut être définie et reproduite à l'infini par les conditions aux limites dites de Born Van Karman. Les propriétés du système présenteront la même

périodicité que le réseau direct. Le potentiel de Kohn-Sham pour les systèmes périodiques est alors défini par l'équation 1.31

$$V_{KS}(\vec{r}) = V_{KS}(\vec{r} + \vec{L}) \tag{1.31}$$

avec $\vec{L}$ vecteur de translation du réseau direct qui connecte les points équivalents dans les différentes cellules. Ceci permet d'exprimer les orbitales de Kohn-Sham sous la forme d'un produit d'une onde plane par une fonction (théorème de Bloch, 1928). Les fonctions d'onde ont ainsi la forme suivante :

$$\psi_i(\vec{r}, \vec{k}) = U_i(\vec{r}, \vec{k}) exp(i\vec{k}.\vec{r}) \tag{1.32}$$

avec $\vec{k}$ un vecteur du réseau réciproque et $U_i(\vec{r}, \vec{k})$ une fonction de Bloch qui possède la périodicité du cristal.

$$U_i(\vec{r}, \vec{k}) = U_i(\vec{r} + \vec{L}, \vec{k}) \tag{1.33}$$

De plus, quel que soit $\vec{G}$ vecteur du réseau réciproque, les fonctions d'onde $\psi_{i,\vec{k}}$ et $\psi_{i,\vec{k}+\vec{G}}$ sont équivalentes, donc la complexité du système est transférée de l'espace réel vers l'espace réciproque et permet donc de limiter l'étude des fonctions d'onde à la cellule unitaire du cristal.

1.4 Conclusion

Dans un premier temps, nous avons rappelé dans ce chapitre les étapes de la corrosion de l'aluminium et ses alliages et les domaines de stabilité des oxydes formés sur la surface. Comme tous les métaux, l'aluminium et ses alliages sont sensibles à diverses formes de corrosion dans un environnement agressif, notamment la corrosion par piqûre.

Dans un second temps, nous avons réalisé une synthèse bibliographique de travaux expérimentaux antérieurs sur des inhibiteurs de corrosion inorganiques et organiques. Pour

répondre au cahier des charges concernant la durée de vie des structures, les composés chromates sont traditionnellement utilisés pour renforcer la résistance à la corrosion de ces matériaux. Cependant, ce traitement chimique ne tient pas compte des normes environnementales. Il est nécessaire de les remplacer. De nombreux travaux expérimentaux ont montré que certaines molécules organiques peuvent être une alternative. Cela est le cas de la molécule de 8-hydroxyquinoléine, inhibiteur de la corrosion de l'aluminium et de ses alliages notamment l'alliage 2024. La présence de la molécule inhibe les réactions cathodique et anodique par la formation d'une couche protectrice sur la surface et bloquerait la pénétration des agents agressifs dans la couche d'oxyde. L'efficacité de l'inhibition est donc à relier au phénomène d'adsorption de la molécule (8HQ) sur la surface. Cependant, les méthodes expérimentales ne nous fournissent pas d'information à l'échelle atomique sur l'interaction de la molécule 8HQ et ses dérivés avec la surface métallique.

Les méthodes de physico-chimie quantiques sont des méthodes de choix pour résoudre cette problématique. Elles sont idéales pour l'étude des modes d'adsorption, des structures électroniques et la détermination de la nature des interactions à l'interface molécule/substrat. Nous avons choisi dans le cadre de ce travail la méthode DFT-D, comme méthode la mieux adaptée pour décrire nos systèmes. Les résultats obtenus sont présentés et analysés dans les chapitres suivants.

Chapitre 2

Systèmes à l'état isolé

Le cœur de ces travaux de thèse est l'étude des interactions entre une surface d'aluminium et des inhibiteurs de corrosion. Il est cependant nécessaire dans un premier temps de s'intéresser aux systèmes isolés. Ceci afin d'obtenir des données de référence (paramètres géométriques, densité d'états électroniques) auxquelles nous pouvons comparer les propriétés des systèmes aluminium-molécules en interaction.

Tous les calculs présentés dans ce chapitre ont été menés en utilisant le code VASP [100, 101, 102]. Nous avons fait appel aux fonctionnelles LDA-CA [85, 103, 104] et GGA-PBE [84, 91] pour l'approximation du terme d'échange et corrélation. Ce choix a été dicté par la nature des systèmes et les propriétés à étudier. Nous avons également cherché à prendre en compte les effets des interactions de type van der Waals (vdW). Les interactions vdW jouent un rôle important dans les systèmes molécules/surfaces métalliques et elles contribuent fortement au phénomène d'adsorption des molécules sur ces surfaces [95, 105, 106]. Il existe plusieurs méthodes pour prendre en compte ces interactions. Néanmoins leurs effets sur les propriétés des métaux (massif et surfaces métalliques) restent à ce jour ambigu. C'est pourquoi nous avons effectué une étude systématique, décrite dans ce chapitre, en testant la méthode de Grimme-D2 (PBE-D) [92] et la fonctionnelle OPTB86-vdw [97]. Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés aux calculs des propriétés

structurales et électroniques de l'aluminium massif, avec optimisation des paramètres de calcul. Puis, nous avons testé les différentes méthodes de construction des modèles de surfaces (slabs), symétriques et asymétriques. Ce qui nous a conduit au calcul des énergies de surface, du travail de sortie et de la variation des distances inter-planaires dans un slab modélisant la surface Al(111) .
Nous avons également étudié la stabilité et les propriétés structurales et électroniques de la molécule 8HQ et de ses dérivés à l'état isolé en relation avec la réactivité globale de ces molécules. Ces résultats sont détaillés dans le dernier paragraphe de ce chapitre.

2.1 Étude de l'atome isolé

2.1.1 Dimensions de la cellule de simulation

Une taille adéquate de la cellule de simulation pour l'étude des atomes à l'état isolé est nécessaire pour éliminer les interactions entre l'atome et ses images périodiques. Le principe est d'augmenter la taille de la cellule de simulation jusqu'à l'obtention de la convergence de l'énergie totale. La figure 2.1 montre, pour les quatre méthodes (LDA-CA, PBE, PBE-D et OPTB86-vdw) étudiées que l'énergie atteint un pallier de convergence pour une cellule de simulation de 12 Å de côté.

2.1.2 Cellule de simulation à symétrie brisée et calcul polarisé

Nous avons besoin d'une valeur précise de l'énergie totale de l'atome isolé pour déterminer par la suite une valeur correcte de l'énergie de cohésion de l'aluminium massif. Cependant, les énergies de cohésion données dans le fichier des résultats (OUTCAR) par VASP sont calculées en prenant comme référence l'énergie de l'atome isolé donnée dans le fichier du pseudopotentiel (POTCAR). Cette énergie de référence, introduite lors de la génération du POTCAR, provient d'un calcul qui ne tient compte ni d'une brisûre de symétrie de la cellule de simulation, ni de la polarisation de spin de l'atome. La brisûre de la symétrie de la cellule de simulation dans le cas des calculs sur les atomes à l'état

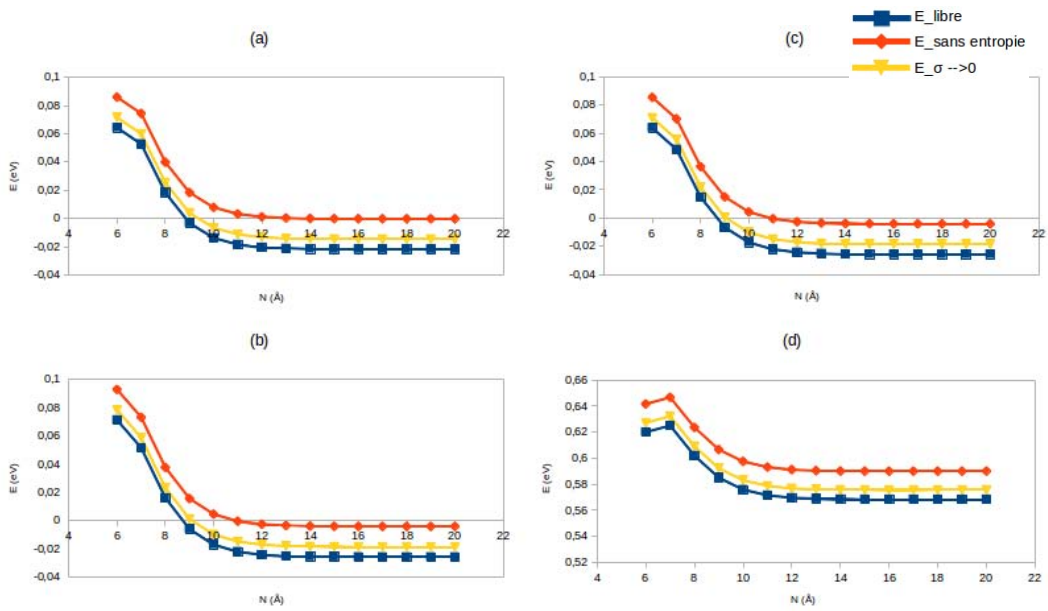


Figure 2.1 – Énergie libre, énergie sans entropie et énergie $\sigma \to 0$ de l'atome d'aluminium isolé en fonction des dimensions (N) de la cellule de simulation cubique. Fonctionnelles ; (a) LDA-CA, (b) PBE, (c) PBE-D et (d) OPTB86-vdw. E_{cut} = 450 eV, *point*-Γ, σ = 0.1 eV.

Tableau 2.1 – Énergie totale (sans entropie) de l'atome d'aluminium isolé ; calcul avec prise en compte de la polarisation de spin, dans une cellule de simulation symétrique 12Å×12Å×12Å et une cellule de simulation de symétrie brisée 14Å×13Å×12Å pour des valeurs de σ = 0.1, 0.05 et 0.01 eV. E_{cut} = 450 eV, *point*-Γ.

Cellule (en Å)	σ (en eV)	Énergie (en eV)			
		LDA	PBE	PBE-D	OPTB86-vdw
12×12×12	0.01	-0.1348	-0.1955	-0.1956	0.4446
	0.05	-0.1348	-0.1955	-0.1956	0.4446
14×13×12	0.01	-0.1474	-0.2369	-0.2369	0.3491
	0.05	-0.1353	-0.1961	-0.1962	0.4442
	0.1	-0.1351	-0.1961	-0.1962	0.4442

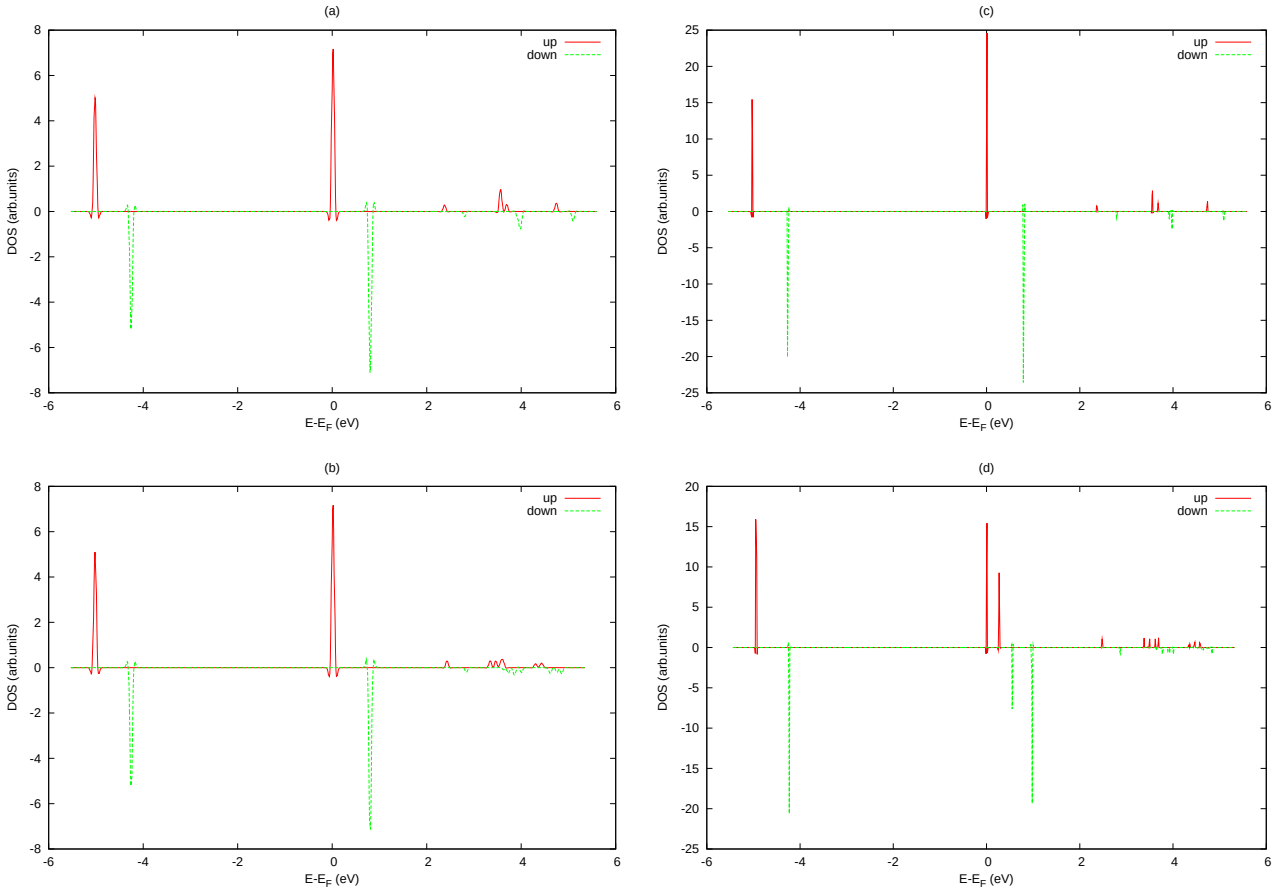


Figure 2.2 – Densité d'états pour l'atome d'aluminium isolé, calculée avec la fonctionnelle PBE. Cellule de simulation cubique : (a) 12Å×12Å×12Å et $\sigma = 0.05$ eV, (c) 12Å×12Å×12Å et $\sigma = 0.01$ eV. Cellule de simulation parallélipipédique : (b) 14Å×13Å×12Å et $\sigma = 0.05$ eV, (d) 14Å×13Å×12Å et $\sigma = 0.01$ eV. $E_{cut} = 450$ eV, *point*-Γ.

isolé permet de ne pas affecter les états de Kohn-Sham. Les états s, de part leur symétrie sphérique, sont peu sensibles à la symétrie de la boîte, contrairement aux états p et d (états d cependant non occupés dans Al) qui présentent une symétrie cylindrique et sont affectés par une éventuelle symétrie cubique de la cellule de simulation. Cela mène à des dégénérescences des énergies des orbitales. Un autre paramètre important qui peut affecter la dégénérescence des orbitales est le paramètre de smearing σ qui joue un rôle sur l'occupation partielle des orbitales. Ceci est montré par l'analyse des densités d'états (DOS) pour une boîte de simulation cubique de dimensions 12Å×12Å×12Å et avec deux valeurs de smearing $\sigma = 0.05$ et 0.01 eV, présentées dans la figure 2.2 (a) et (c) pour la fonctionnelle PBE.

Cette dégénérescence peut être levée par des calculs dans une cellule de simulation à symétrie brisée et par un choix minutieux de la valeur de σ. La figure 2.2 (b) qui présente les densité d'états pour la fonctionnelle PBE avec une valeur de $\sigma = 0.05$ eV, montre que malgré la brisûre de la symétrie de la cellule (dimensions 14Å×13Å×12Å), la dégénérescence des orbitales persiste. Grâce au choix d'une valeur de σ de 0.01 eV et une cellule à symétrie brisée (14Å×13Å×12Å), comme le montre clairement la figure 2.2 (d), cette levée de dégénérescences des états p de l'atome d'aluminium isolé est possible. Pour inclure proprement ces effets, il est donc important de calculer l'énergie de l'état fondamental de l'atome isolé, en prenant en considération la polarisation de spin, une cellule de simulation à symétrie brisée et un choix minutieux du paramètre de smearing σ.

Les valeurs de l'énergie totale calculées suivant diverses conditions sont données dans le tableau 2.1 pour les différentes cellules de simulation et valeurs de σ et les différentes fonctionnelles étudiées (LDA, PBE, PBE-D et OPTB86-vdw). La valeur de l'énergie totale (sans entropie) exploitable dans le cas de l'atome d'aluminium isolé pour le calcul de l'énergie de cohésion de l'aluminium massif, est donc celle calculée dans une cellule de simulation de symétrie brisée et de dimension 14Å×13Å×12Å avec prise en compte de la polarisation de spin et une valeur de $\sigma = 0.01$ eV. On peut noter que la méthode OPTB86-vdw présente une valeur de l'énergie totale positive. Ceci est lié au pseudopotentiel utilisé (POTCAR). En effet celui-ci a été généré avec la fonctionnelle PBE, alors que la fonctionnelle utilisée

pour le calcul de l'énergie totale est la OPTB86-vdw. Cependant, ces erreurs s'annulent dans le cas du calcul de l'énergie de cohésion du massif et des propriétés des surfaces.

2.2 Étude de l'aluminium massif

Les propriétés de l'aluminium massif ont été modélisées dans des cellules unitaires primitives de symétrie rhomboédrique, où l'atome est placé à l'origine de la maille. Les vecteurs du réseau de la maille primitive $\vec{a}$, $\vec{b}$ et $\vec{c}$ sont alors définis par la formule 2.1, où a est le paramètre de maille de l'aluminium (cfc).

$$\begin{pmatrix} \vec{a} \\ \vec{b} \\ \vec{c} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a.\vec{i} \\ a.\vec{j} \\ a.\vec{k} \end{pmatrix} \tag{2.1}$$

2.2.1 Recherche des paramètres optimaux de calcul

Maillage de la zone de Brillouin (nombre de *points-k*)

Le nombre de *points-k* dans la première zone de Brillouin a une grande influence sur le temps et la précision des calculs. Les fonctions d'onde développées dans l'espace réciproque sont définies sur un nombre infini de *points-k*. D'un point de vue numérique, la discrétisation revient à calculer la densité électronique sur un nombre de *points-k* fini. Il faut donc générer une grille de *points-k* dans l'espace réciproque. Dans le cadre de notre travail la méthode de Monkhorst-Pack a été utilisée [107]. Dans le cas de cellules de simulation larges (atome isolé, molécules isolées), l'approximation du *point*-Γ est suffisante et donne des résultats précis pour des temps de calcul raisonnables. En revanche pour les calculs sur l'aluminium (massif ou surface) il faut prendre suffisamment de *points-k* dans l'espace réciproque pour une représentation correcte de la structure électronique. Il est connu qu'un maillage très fin de la zone de Brillouin permet de reproduire avec précision la structure électronique des métaux et l'énergie électronique du système résulte de la contribution des énergies des

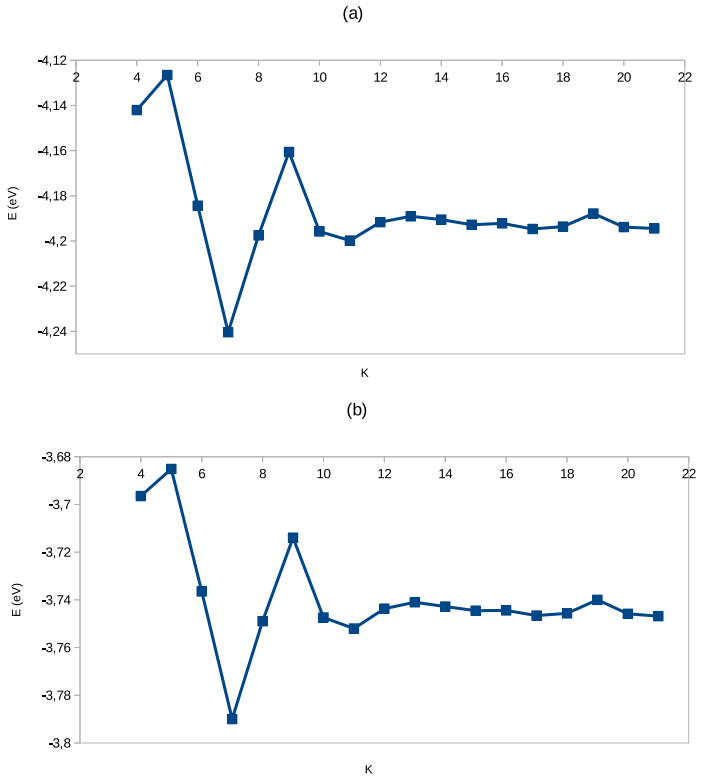


Figure 2.3 – Énergie (E en eV) de l'aluminium massif en fonction du nombre de *points-k*. Fonctionnelles :(a) LDA-CA et (b) PBE. E_{cut} = 450 eV, σ = 0.1 eV.

états occupés pour tous les *points-k* de l'espace réciproque.
La figure 2.3 présente la variation de l'énergie totale de l'aluminium massif en fonction du nombre de *points-k* utilisé pour le pavage de la zone de Brillouin. Elle montre des fluctuations importantes de l'énergie totale pour de petites valeurs du nombre de *points-k*, et une convergence à partir d'un maillage de 12×12×12 où l'énergie subit de faibles variations (< 1 meV). Nous avons ainsi choisi pour la suite des calculs des propriétés du massif et des surfaces d'aluminium un nombre de *points-k* dans les trois directions (x, y, z) respectivement de 15×15×15 et 15×15×1.

Énergie de coupure

Un autre paramètre critique pour le contrôle de la précision et du temps de calcul est l'énergie de coupure E_{cut} qui détermine la base d'ondes planes. En effet, les orbitales de Kohn-Sham ($\psi_j(\vec{r}, \vec{k})$) et la densité électronique ($\rho(\vec{r})$) développées dans la base d'ondes planes sont données respectivement par les équations 2.2 et 2.3.

$$\psi_j(\vec{r}, \vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_j(\vec{G}, \vec{k}) e^{(i(\vec{G}+\vec{k}).\vec{r})} \tag{2.2}$$

$$\rho(\vec{r}) = \sum_G \rho(\vec{G}) e^{(i\vec{G}.\vec{r})} \tag{2.3}$$

La troncature de la base d'ondes planes repose sur le fait que le potentiel de Kohn-Sham converge rapidement avec l'augmentation du nombre de vecteur $\vec{G}$ ($\vec{G}$ vecteur du réseau réciproque, Ω volume de la maille élementaire). Pour cette raison pour chaque *point-k*, seuls les vecteurs $\vec{G}$ avec une énergie cinétique inférieure ou égale à l'énergie de coupure E_{cut} sont inclus dans la base d'ondes planes :

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2 \leq E_{cut}$$

Le choix de E_{cut} dépend du matériau à étudier, de la cellule de simulation et du nombre de *points-k* à utiliser. Le code VASP fournit une valeur par défaut de E_{cut} pour chaque élément

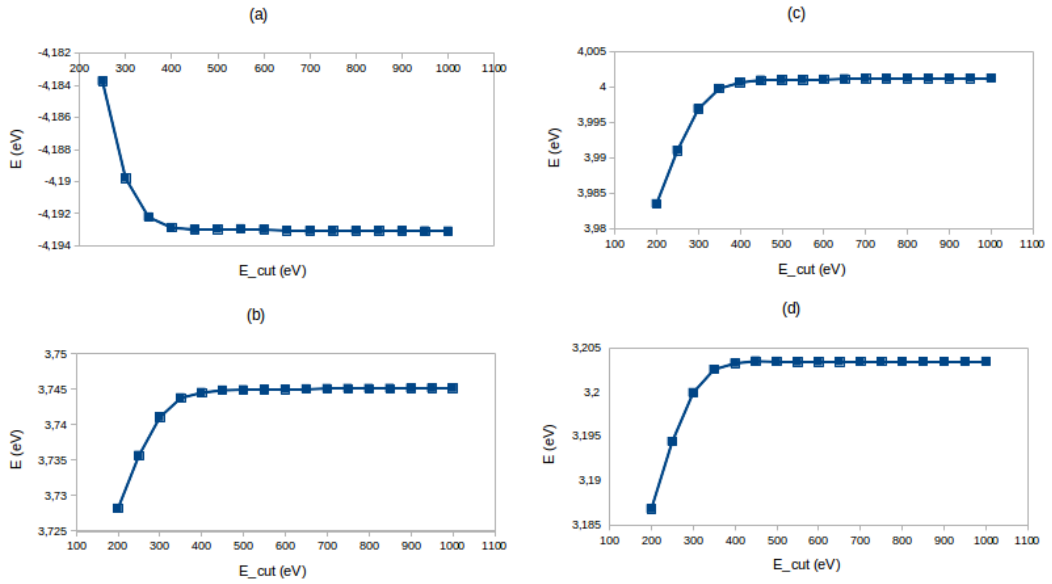


Figure 2.4 – Énergie (E en eV) de l'aluminium massif en fonction de l'énergie de coupure (E_{cut} en eV). Fonctionnelles : (a) LDA-CA, (b) PBE, (c) PBE-D et (d) OPTB86-vdw. $\sigma = 0.1$ eV, *points-k* 15×15×15.

dans le fichier du pseudopotentiel (POTCAR). Cette dernière conduit à une erreur sur l'énergie de cohésion du massif inférieure à 10 meV, mais il est recommandé de rechercher une valeur optimale de E_{cut}. La figure 2.4 présente la convergence de l'énergie de cohésion (non corrigée par rapport à l'atome isolé) de l'aluminium massif en fonction de l'énergie de coupure E_{cut} pour les fonctionnelles (a) LDA-CA, (b) PBE, (c) PBE-D et (d) OPTB86-vdw. Elle montre pour l'ensemble des fonctionnelles une convergence de l'énergie de cohésion à partir de 450 eV avec une erreur < 1 meV. Cette valeur de l'énergie de coupure est retenue pour la suite des calculs sur le massif et les surfaces d'aluminium.

Effet du smearing

La figure 2.5 montre la variation de l'énergie totale de l'aluminium massif en fonction de la valeur de σ pour les quatre fonctionnelles. Nous constatons que l'énergie totale est peu sensible au choix du σ dans les calculs sur l'aluminium massif. En effet, la variation est de l'ordre de 0.2 meV pour des valeurs de σ inférieures à 0.2 eV pour l'ensemble des fonctionnelles utilisées. Nous avons choisi la valeur de $\sigma = 0.1$ eV pour la suite des calculs sur les propriétés de l'aluminium massif et des surfaces.

2.2.2 Propriétés énergétiques et structurales

Les calculs ont été effectués avec les paramètres de convergence optimisés, à savoir une énergie de coupure $E_{cut} = 450$ eV, un maillage de la première zone de Brillouin de 15×15×15 *points-k*, un smearing de type Methflessel-Paxton (MP) avec une valeur de $\sigma = 0.1$ eV et la prise en compte de la polarisation de spin. Les géométries ont été relaxées avec un algorithme de type gradient conjugué et un critère de convergence des forces sur les atomes inférieur à 0.02 eV/Å.

Nous présentons les propriétés de l'aluminium massif dans le tableau 2.2, pour les différentes fonctionnelles d'échange corrélation (LDA et PBE) et les différentes corrections van der Waals (vdW) (PBE-D et OPTB86-vdw). Les résultats sont comparés à des résultats expérimentaux et à d'autres résultats de calculs présentés dans la littérature.

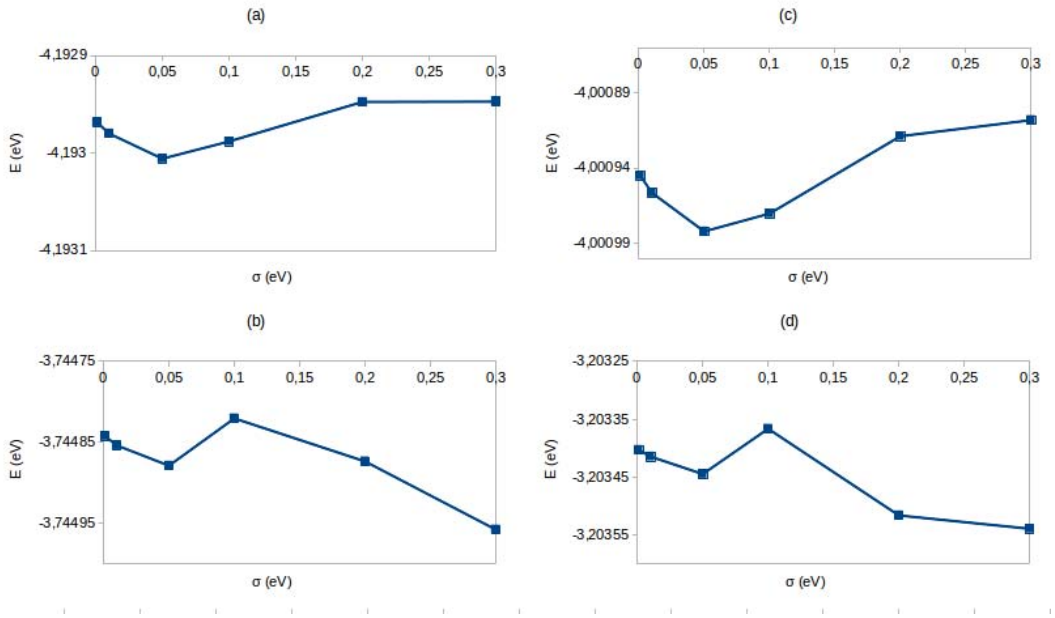


Figure 2.5 – Énergie de l'aluminium massif en fonction des valeurs de σ. Fonctionnelles : (a) LDA-CA, (b) PBE, (c) PBE-D et (d) OPTB86-vdw. E_{cut} = 450 eV ; *points-k* 15×15×15.

Nous avons calculé l'énergie de cohésion du cristal parfait, qui est l'énergie nécessaire pour former un cristal à partir d'atomes isolés. Elle est définie par l'équation 2.4.

$$E_{coh}(Al_N) = E_{tot}(Al_N) - NE_{tot}(Al_{atome}) \tag{2.4}$$

Où $E_{tot}(Al_N)$ et $E_{tot}(Al_{atome})$ sont respectivement les énergies totales du cristal et de l'atome isolé. N est le nombre d'atomes Al dans la cellule de simulation.

Le module d'élasticité B_0 représente la relation de proportionnalité entre une variation de pression et la variation du volume associée. Il est défini par l'équation 2.5 , où P et V sont respectivement la pression et le volume et V_0 le volume à l'équilibre :

$$B_0 = -V_0 \times \frac{\Delta P}{\Delta V} \tag{2.5}$$

Les valeurs à l'équilibre du paramètre de maille, de l'énergie de cohésion et du module d'élasticité sont obtenues par l'utilisation de l'équation d'état de Murnaghan [108], en ajustant cette équation sur l'énergie totale de 8 cellules cubiques présentant un volume voisin au volume d'équilibre. Les paramètres de maille de ces 8 cellules de simulations ont été choisis afin que la variation du volume soit comprise entre 3% et 10% et pour que les variations de l'énergie totale entre deux volumes consécutifs ne soit pas de l'ordre de l'erreur numérique. Nos résultats présentés dans le tableau 2.2 sont en bon accord avec les résultats théoriques présentés dans la bibliographie.

Par comparaison avec les résultats expérimentaux [109], nous montrons que toutes les fonctionnelles étudiées conduisent à une sous-estimation du paramètre de maille et une sur-estimation de l'énergie de cohésion (en valeur absolue). Néanmoins, résultats théoriques et expérimentaux restent en bon accord. La fonctionnelle LDA donne les erreurs relatives les plus grandes qui sont de -1.73% pour le paramètre de maille et de +19.17% pour l'énergie de cohésion. Ce comportement de la fonctionnelle LDA est connu pour les systèmes métalliques [89, 110, 111, 112, 113]. La fonctionnelle PBE mène à de meilleurs résultats avec des erreurs

relatives qui ne sont que de -0.25% et +3.54% pour le paramètre de maille et l'énergie de cohésion respectivement. Le fait de prendre en considération les corrections de type vdW exprimées via les deux corrections PBE-D et OPTB86-vdw donnent des erreurs sur le paramètre de maille et l'énergie de cohésion supérieures à la fonctionnelle PBE classique. L'erreur relative sur le paramètre de maille est de -0.99% et -0.49% respectivement pour les fonctionnelles PBE-D et OPTB86-vdw. L'énergie de cohésion est sur-estimée de +10.91% dans le cas de la fonctionnelle PBE-D et de +4.72% dans le cas de la fonctionnelle OPTB86-vdw.

Les corrections de type vdW, dont la prise en compte n'a pas de réalité physique pour un massif d'aluminium, conduisent de plus à des résultats moins précis que la fonctionnelle PBE classique. Cela nous a conduit à ne pas les prendre en compte dans le volume en modifiant l'implémentation des interactions vdW dans le code VASP pour la fonctionnelle PBE-D lors des études de l'adsorption des molécules sur la surface Al(111). La fonctionnelle OPTB86-vdw n'a par la suite plus été utilisée. Il est à noter qu'une étude systématique pour plusieurs métaux (Al, Cu, Au, Fe, Ni et Co) a été effectuée [114] et elle a conduit aux mêmes conclusions quel que soit le métal considéré.

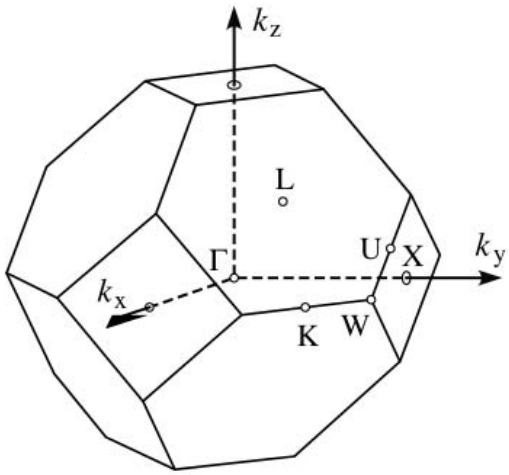
2.2.3 Structure électronique

Le modèle quantique de la théorie des bandes en physique des solides détermine les énergies possibles des électrons dans un solide et permet de comprendre la notion de conductivité électrique dans les métaux, les semi-conducteurs et les isolants. Dans un solide, les niveaux d'énergies permis sont confinés dans des bandes, qui dépendent du cristal étudié. À 0 K, les électrons occupent tous les niveaux d'énergies inférieurs au niveau de Fermi.

Pour un solide tridimensionnel la représentation de la relation de dispersion $E(\vec{k})$ le long d'axes particuliers du réseau réciproque, nous permet d'apprécier pleinement les propriétés de la structure de bandes. Les axes choisis préférentiellement sont des axes de symétrie de la première zone de Brillouin du réseau réciproque. Ils sont rappelés sur la figure 2.6 pour les points de symétrie élevée d'un réseau cubique à faces centrées. Des courbes $E(\vec{k})$ de la

Tableau 2.2 – Propriétés de l'aluminium massif calculées avec les différentes fonctionnelles LDA-CA, PBE, PBE-D et OPTB86-vdw et comparées à d'autres resultats expérimentaux (Exp.) et théoriques (Theo.). La valeur entre parenthèse correspond à l'erreur relative par rapport à la valeur expérimentale. a_0 : paramètre de maille (en Å), E_0 : énergie de cohésion (en eV), B_0 : module d'élasticité (en GPa), AE : all electrons calculations.

	a_0 (Å)	E_0 (eV)	B_0 (GPa)	réf
LDA	3.98(-1.73%)	-4.04(+19.17%)	79	Notre travail
PBE	4.04(-0.25%)	-3.51(+3.54%)	80	
PBE-D	4.01(-0.99%)	-3.76(+10.91%)	70	
OPTB86-vdw	4.03(-0.49%)	-3.55(+4.72%)	79	
Theo.				
LDA	3.98	-4.07	84	[110]
LDA	3.97	-4.09	80	[115]
LDA	3.97	-4.09	83	[112]
LDA	3.97	-3.39	80	[112]
LDA	3.97	-3.64	81	[112]
LDA(AE)	3.98		84	[112]
PBE	4.04	-3.60	78	[110]
PBE	4.04	-3.65	75	[111]
GGA	4.05/4.04	-3.54	73/71	[115]
GGA	4.05/4.09	-3.52	79/73	[111]/[116]
GGA	4.04	-3.65	75	[111]
BP	4.05	-3.26	75	[112]
PW	4.05	-3.52	79	[112]
PW(AE)	4.10		77	[112]
Exp.	4.04/4.05	-3.39	76/77	[109]



Points symétrie	$[k_x, k_y, k_z]$	Point groupe
Γ : (0,0,0)	[0,0,0]	m3m
X : $(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2})$	$[0,\frac{2\pi}{a},0]$	4/mmm
L : $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$	$[\frac{\pi}{a},\frac{\pi}{a},\frac{\pi}{a}]$	$\bar{3}$m
W :$(\frac{1}{4},\frac{3}{4},\frac{1}{2})$	$[\frac{\pi}{a},\frac{2\pi}{a},0]$	$\bar{4}$2m
U : $(\frac{1}{4},\frac{5}{8},\frac{5}{8})$	$[\frac{\pi}{2a},\frac{2\pi}{a},\frac{\pi}{2a}]$	mm2
K : $(\frac{3}{8},\frac{3}{4},\frac{3}{8})$	$[\frac{3\pi}{2a},\frac{3\pi}{2a},0]$	mm2

Figure 2.6 – Première zone de Brillouin d'un réseau cubique à faces centrées (fcc), avec les points de symétrie élevée.

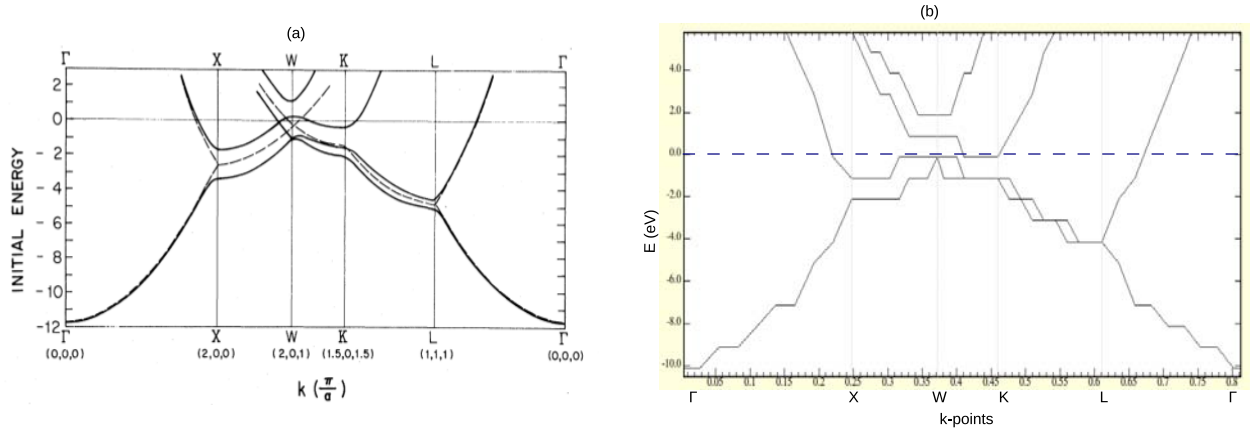


Figure 2.7 – Structure de bandes de l'aluminium massif : (a) données expérimentales, (b) données calculées avec la fonctionnelle PBE. E_{cut} = 450 eV, σ = 0.1 eV et *points-k* 15×15×15.

structure de bandes de l'aluminium massif sont présentées sur la figure 2.7. Elle montre une bonne corrélation des structures de bande calculée et expérimentale. Le niveau de Fermi est indiqué par des lignes discontinues qui délimitent les bandes occupées et non occupées dans le métal. Cela conforte notre choix des paramètres de calculs utilisés.

2.3 Construction des surfaces Al(111)

2.3.1 Modèles

Les cellules de simulation permettant l'étude des surfaces correspondent à l'empilement successif de plans atomiques (slabs) et d'une partie représentant une zone de vide (Figure 2.8). La cellule de simulation est reproduite dans les trois directions de l'espace selon les conditions périodiques indiquées par les vecteurs du réseau ($\vec{a}$,$\vec{b}$,$\vec{c}$). Il faut s'assurer d'une part que le vide soit suffisamment large pour éliminer les interactions du slab de la cellule de simulation avec ses images périodiques selon la direction z. D'autre part, la couche de matériau doit être assez épaisse pour reproduire la densité électronique en volume et les propriétés de surface. Nous nous intéressons à la modélisation d'une surface Al(111). Les vecteurs du réseau sont donnés par la formule 2.6 et les positions atomiques par la formule 2.7, où l est le nombre total de couches dans la cellule de simulation (couches de « vide » et couches atomiques). La construction du slab peut se faire par deux méthodes, la méthode symétrique et la méthode asymétrique. Cette dernière méthode a l'avantage de diminuer les temps de calcul liés à la relaxation des plans atomiques, mais entraîne parfois des difficultés lors de la détermination des propriétés des surfaces (énergie de surface, travail de sortie et relaxation inter-planaire). Cependant ce choix est particulièrement adapté à l'étude de

l'adsorption d'espèces chimiques sur la surface.

$$\begin{pmatrix} \vec{a} \\ \vec{b} \\ \vec{c} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\sqrt{2}}{2} & 0 & 0 \\ \frac{-\sqrt{2}}{4} & \frac{\sqrt{6}}{4} & 0 \\ 0 & 0 & l\frac{\sqrt{3}}{3} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a.\vec{i} \\ a.\vec{j} \\ a.\vec{k} \end{pmatrix} \tag{2.6}$$

$$\begin{pmatrix} \vec{P}_1 \\ \vec{P}_2 \\ \vec{P}_3 \\ \vec{P}_4 \\ \vdots \\ \vec{P}_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ \frac{1}{3} & \frac{2}{3} & \frac{1}{l} \\ \frac{2}{3} & \frac{1}{3} & \frac{2}{l} \\ 0 & 0 & \frac{3}{l} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \dots & \dots & \frac{n-1}{l} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{a} \\ \vec{b} \\ \vec{c} \end{pmatrix} \tag{2.7}$$

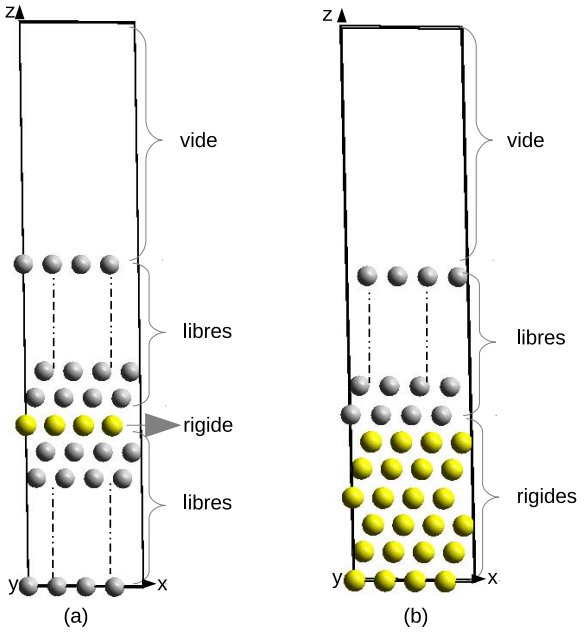


Figure 2.8 – Construction d'une cellule de simulation d'un slab symétrique (a) et asymétrique (b). Jaune : couches rigides fixées aux paramètres de maille du massif. Gris clair : couches libres de relaxer.

Modèle symétrique

La méthode symétrique est la plus utilisée pour la construction des slabs et l'étude des surfaces nues [110, 111, 112]. Il faut rechercher le nombre optimal de couches de matériau dans le slab. Les plans atomiques du milieu du slab sont figés, alors que les plans au-dessus et au-dessous sont laissés libres (figure 2.8 (a)). On étudie la variation des propriétés des surfaces (énergie de surface, travail de sortie et relaxations atomiques) afin de déterminer un nombre minimal de couches à partir duquel les propriétés ne seront plus influencées par le nombre de plans atomiques.

Modèle asymétrique

Les slabs asymétriques sont quant à eux beaucoup utilisés dans l'étude des systèmes adsorbat/substrat [105, 117, 118], où l'adsorption des molécules se fait sur une seule surface pour des raisons de temps de calcul. La méthode de construction des slabs asymétriques consiste à fixer les premiers plans à la base du slab au paramètre de maille du massif et à laisser les plans au dessus libres (figure 2.8 (b)). La première étape dans la construction du modèle asymétrique est donc de déterminer le nombre de couches rigides dans le slab de sorte qu'elles n'influencent pas les propriétés de la surface libre et qu'elles reproduisent la densité électronique en volume.

Détermination de l'énergie de surface

L'énergie de surface des différentes facettes cristallographiques détermine la forme à l'équilibre du cristal. Expérimentalement l'énergie de surface est déduite de mesures de la tension de surface et extrapolée à la température de 0 K [119]. Mais elle est sujette à plusieurs incertitudes et ne tient pas compte des impuretés sur les surfaces. Les calculs théoriques *ab initio* jouent alors un rôle important car ils donnent des valeurs de l'énergie de surface précises.

L'énergie de surface dans le cas des slabs symétriques est calculée par l'équation 2.8, où E_{tot}^{slab} et E_{tot}^{massif} sont respectivement les énergies totales du slab relaxé (E_{slab}^{rlx}) et du massif

et N est le nombre d'atomes dans le slab. Le facteur $\frac{1}{2}$ dans l'équation 2.8 indique que les deux surfaces du slab sont traitées d'une manière identique.

$$\sigma_{sym} = \frac{1}{2}[E_{tot}^{slab} - NE_{tot}^{massif}] \tag{2.8}$$

L'énergie de surface est définie par l'équation 2.9 pour les slabs asymétriques, où σ_{asym}^{urlx} est l'énergie de surface non relaxée calculée par l'équation 2.8. Dans ce cas E_{tot}^{slab} correspond à l'énergie du slab non relaxé (E_{slab}^{urlx}). ΔE_{slab}^{rlx} est l'énergie de relaxation du slab donnée par l'équation 2.10, où E_{slab}^{rlx} et E_{slab}^{urlx} sont respectivement les énergies du slab relaxé et non relaxé. Les énergies non relaxées des slabs sont calculées au paramètre de maille du massif correspondant à chaque fonctionnelle.

$$\sigma_{asym} = \sigma_{asym}^{urlx} + \Delta E_{slab}^{rlx} \tag{2.9}$$

$$\Delta E_{slab}^{rlx} = E_{slab}^{rlx} - E_{slab}^{urlx} \tag{2.10}$$

Les énergies totales des slabs et du massif sont calculées avec les mêmes paramètres de convergence pour assurer une excellente précision dans le calcul des propriétés des surfaces. En effet, Boetter *et al.* [120, 121] ont montré qu'une évaluation séparée de l'énergie du slab et l'énergie du massif pour calculer l'énergie de surface conduit à une divergence de l'énergie de surface en fonction de l'épaisseur du slab. Fiorentini *et al.* [122] ont utilisé une approche différente pour calculer l'énergie de surface. Pour s'assurer que l'énergie du slab et du massif aient la même précision de calcul, ils ont déduit l'énergie du massif de l'extrapolation de l'énergie des slabs en fonction du nombre de couches de matériau. Da Silva *et al.* [110] ont finalement montré qu'il est possible d'obtenir une convergence de l'énergie de surface par des calculs séparés de l'énergie du slab et du massif, avec les mêmes paramètres de précision. Ils ont utilisé deux méthodes pour assurer une bonne convergence de l'énergie de surface du cuivre (Cu). Dans la première approche, ils ont calculé les énergies totales des slabs et du massif avec un même échantillonnage de la zone de Brillouin (16×16×1 pour les slabs et 16×16×16 pour le massif). C'est cette procédure que nous allons choisir. Dans

la seconde approche, ils ont effectué un ajustement des énergies des slabs calculées avec un échantillonnage de 8×8×1 pour déterminer l'énergie du massif Cu et un échantillonnage de 16×16×1 pour déterminer les énergies totales des slabs. Cela a également conduit à des résultats valides.

2.3.2 Détermination du modèle pour la surface Al(111)

Comme pour l'étude des propriétés du métal massif, les calculs ont été réalisés en exprimant le terme d'échange et corrélation par l'approximation de la densité locale (LDA-CA) [85, 103, 104] et l'approximation du gradient conjugué (GGA-PBE) [84, 91]. Les effets des interactions faibles de type van der Waals (vdW) sont exprimés par le formalisme de Grimme PBE-D [92, 123]. Une énergie de coupure de 450 eV, la méthode de Methfessel-Paxton (MP) [124] avec un $\sigma = 0.1$ eV et un échantillonnage de la première zone de Brillouin de 15×15×1 ont été utilisés.

Hauteur du vide

Dans la pratique, afin d'optimiser le nombre de couches du vide, nous avons fixé le nombre de couches du matériau à 3 couches et nous avons fait varier le nombre de couches de vide de 1 à 15. La figure 2.9 représente la variation de l'énergie du slab en fonction du nombre de couches de vide dans la cellule de simulation. La valeur de l'énergie atteint un pallier de convergence à partir de 5 couches de vide pour les différentes fonctionnelles étudiées (LDA, PBE, PBE-D) et l'erreur sur l'énergie totale est alors inférieure à 1 meV. Nous avons choisi pour la suite des calculs d'utiliser une cellule avec 8 couches de vide ($\sim$ 20 Å). En effet, l'un des inconvénients de la méthode asymétrique pour la construction des slabs est la création éventuelle d'un couplage électrostatique entre la surface modifiée (recouverte ou pas d'adsorbat) et le bas du slab figé de l'image périodique. Il faut donc s'assurer que le vide soit assez large pour éliminer cette apparition d'un champ dipolaire à longue portée. La variation du potentiel électrostatique moyenné sur le plan (x, y) selon la direction z dans la cellule de simulation à 8 couches de vide et un slab à 9 couches de

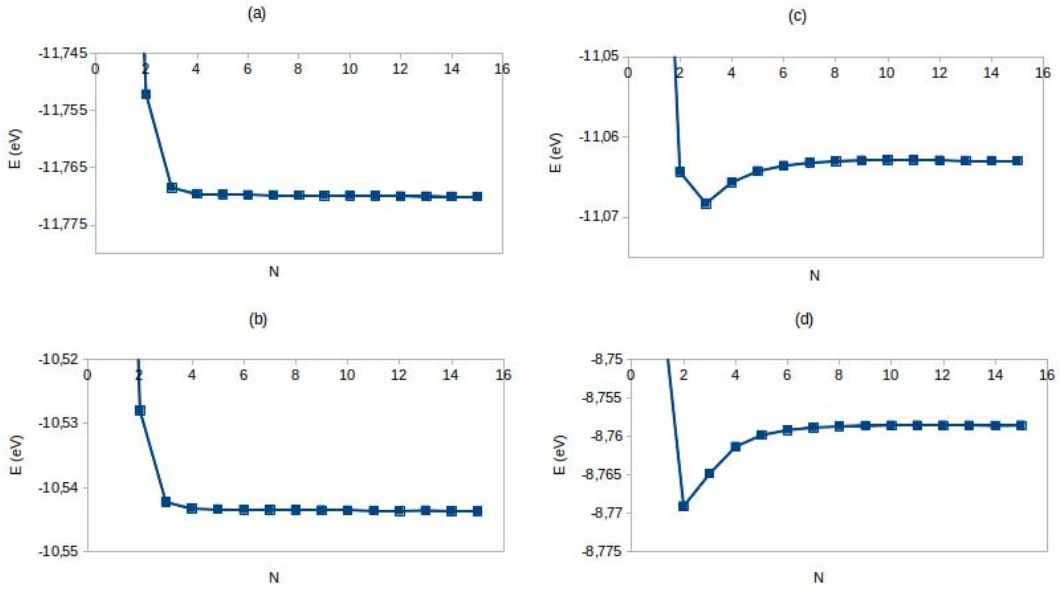


Figure 2.9 – Énergie (E en eV) du slab en fonction du nombre de couches de vide (N) dans la cellule de simulation. Fonctionnelles (a) LDA-CA, (b) PBE, (c) PBE-D et (d) OPTB86-vdw. E_{cut} = 450 eV, σ = 0.1 eV, *points-k* 15×15×1.

matériau est présentée sur la figure 2.10 pour la fonctionnelle PBE. La figure montre que le potentiel électrostatique au milieu de la région du vide est parfaitement constant. Ce qui signifie que la surface du slab n'est pas en interaction avec le bas du slab de son image périodique selon la direction z.

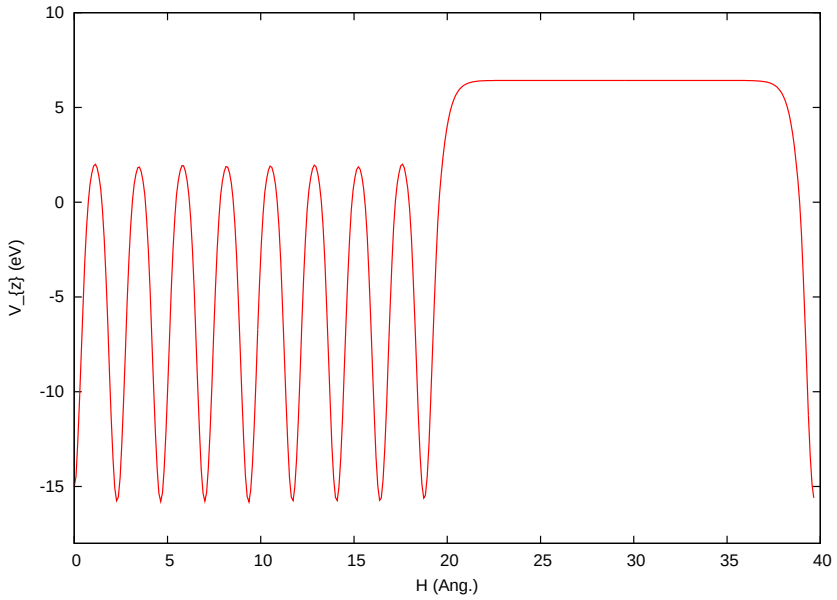


Figure 2.10 – Potentiel électrostatique dans la direction z perpendiculaire à la surface du slab symétrique à 9 couches de matériau et 8 couches de vide ($\sim$ 20 Å). Le plateau dans la région du vide indique l'absence d'interaction entre la surface du slab et le bas de son image périodique dans la direction z. E_{cut} = 450 eV, σ = 0.1 eV, *points-k* 15×15×1.

Nombre de couches fixes et de couches libres

Nous avons fixé le nombre de couches de vide à 8 couches ($\sim$ 20 Å) et nous avons fait varier le nombre de plans atomiques. Nous avons tout d'abord cherché le nombre minimal de plans fixes à utiliser. Dans ce but, le nombre de couches libres de relaxer est fixé à 2 et nous avons fait varier le nombre de plans atomiques fixes (rigides) dans lesquels les positions des atomes sont fixées aux paramètres structuraux du massif. L'un des critères de convergence à vérifier est alors la valeur de la force sur la dernière couche rigide et celle-ci ne doit pas être influencée par le nombre de couches rigides dans le slab. Elle est représentée dans la figure 2.11 (a). Le deuxième critère est la variation relative de la distance inter-planaire

entre la dernière couche rigide et la première couche libre comme montré sur la figure 2.11 (b). Ces deux figures 2.11 (a) et (b) montrent respectivement la convergence de la force ($<$ 0.09 eV/Å) et de la variation relative de la distance inter-planaire des couches rigide-libre ($\Delta d_{r,l} < 1.50$ %) à partir de 6 couches rigides dans le slab pour l'ensemble des fonctionnelles étudiées. Nous avons donc dans la suite des calculs fixé le nombre de couches rigides dans le slab à 6. De la même façon il faut chercher le nombre minimal de couches libres à partir duquel les propriétés de surface convergent vers une valeur précise. Nous avons incrémenté le nombre de couches libres jusqu'à convergence de l'énergie de surface, du travail de sortie et de la variation des distances inter-planaires et nous avons comparé à un slab symétrique.

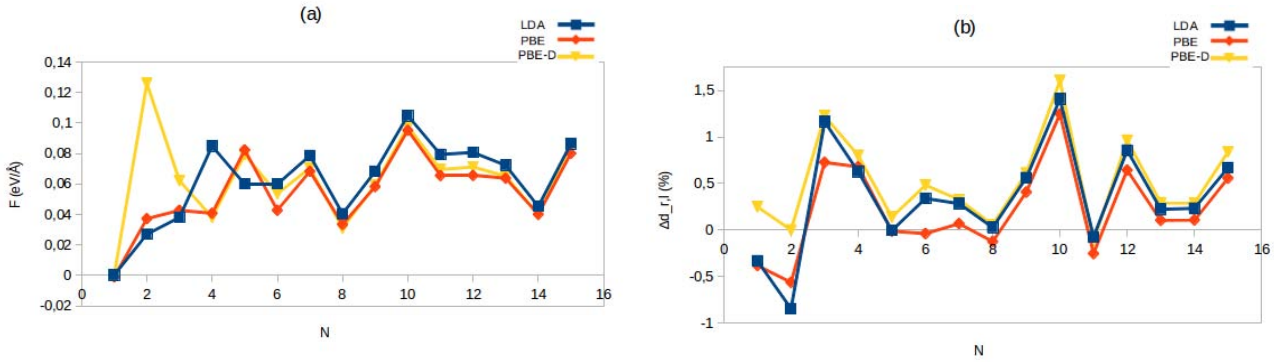


Figure 2.11 – Recherche du nombre de couches rigides (N) dans un slab asymétrique. (a) : Force (F en eV/Å) sur la dernière couche rigide, (b) : variation relative de la distance ($\Delta d_{r,l}$ en %) entre la dernière couche rigide et la première couche libre. Fonctionnelles LDA, PBE et PBE-D. E_{cut} = 450 eV, σ = 0.1 eV, *points-k* 15×15×1.

Les figures 2.12 et 2.13 représentent respectivement la convergence de l'énergie de surface (σ en eV/atome) en fonction du nombre de couches (N) de matériau dans un slab symétrique et un slab asymétrique pour les différentes fonctionnelles LDA-CA, PBE et PBE-D. Les figures montrent les mêmes caractéristiques d'évolution de l'énergie de surface en fonction du nombre de couches de matériau dans les deux slabs symétrique et asymétrique et pour les trois fonctionnelles étudiées. Elles mettent en évidence le caractère oscillatoire de l'énergie de surface de l'aluminium en fonction du nombre de couches dans le slab, dû à des effets de

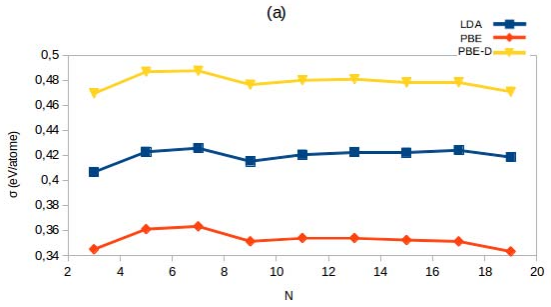


Figure 2.12 – Énergie de surface (σ en eV/atome) en fonction du nombre total de couches (N) du matériau pour un slab symétrique. Fonctionnelles LDA, PBE et PBE-D. E_{cut} = 450 eV, σ = 0.1 eV, *points-k* 15×15×1.

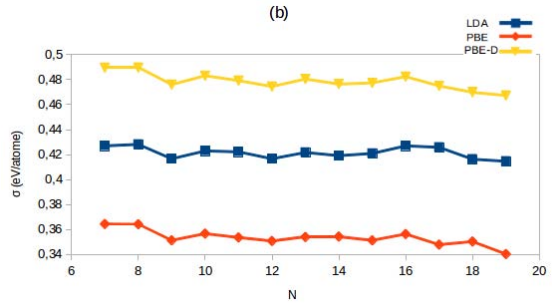


Figure 2.13 – Énergie de surface (σ en eV/atome) en fonction du nombre total de couches (N) du matériau pour un slab asymétrique (6 couches rigides). Fonctionnelles LDA, PBE et PBE-D. E_{cut} = 450 eV, σ = 0.1 eV, *points-k* 15×15×1.

taille quantique [125]. Mais l'analyse des propriétés des surfaces, notamment la variation relative de la distance inter-planaire $\Delta d_{1,2}$ des deux dernières couches dans les slabs (Figure 2.15 et 2.16) montrent une meilleure convergence à partir de 9 plans atomiques pour les slabs symétriques et de 14 plans atomiques (6 couches rigides et 8 couches libres) pour la construction des slabs asymétriques. Ceci est discuté en détail ci-dessous.

2.3.3 Calcul des propriétés énergétiques et structurales

Il est possible lors des calculs d'ajouter une correction dipolaire pour corriger les erreurs induites par les conditions périodiques, ce qui permet un calcul précis du travail de sortie dans les systèmes asymétriques. Les résultats des calculs avec et sans correction dipolaire sur les slabs asymétriques conduisent aux mêmes valeurs des énergies de surface et des distances inter-planaires. Mais l'application d'une correction dipolaire est nécessaire pour extraire une valeur correcte du potentiel électrostatique à l'infini (V_∞) pris au milieu du vide. Cette valeur est utilisée pour le calcul du travail de sortie.

Nous avons rapporté dans le tableau 2.3 les résultats des calculs avec les différentes fonc-

tionnelles (LDA, PBE et PBE-D) pour deux slabs symétriques (S(9) et S(19)) et pour deux slabs asymétriques (AS(14) et AS(19)) comprenant respectivement 8 et 13 couches libres. Nos résultats sont comparés aux valeurs expérimentales et à d'autres résultats théoriques. σ (en eV/atome et J/m^2) et ϕ (en eV) sont respectivement l'énergie de surface et le travail de sortie de la surface Al(111). $\Delta d_{i,i+1}$ (en %, $i = 1, 2, 3, 4$) sont les variations relatives des distances inter-planaires. Globalement les énergies de surface, le travail de sortie et la variation relative des distances inter-planaires que nous avons calculés pour les deux slabs symétriques et asymétriques sont comparables aux résultats expérimentaux et théoriques issus de la littérature. Nous allons ci-dessous détailler ces conclusions.

Énergie de surface

L'utilisation de slabs symétriques et asymétriques conduit à des énergies de surface similaires. La fonctionnelle GGA sous-estime plus fortement l'énergie de surface que la fonctionnelle LDA et c'est la fonctionnelle PBE-D qui donne les valeurs des énergies de surface en meilleur accord avec les valeurs expérimentales.
Globalement les énergies de surface calculées sont plus faibles que les valeurs expérimentales citées dans la bibliographie. Cependant, on peut penser que ces données expérimentales contiennent des incertitudes de mesure liées à des impuretés de surface par exemple.

Travail de sortie

Nous nous sommes intéressés au calcul du travail de sortie donné par l'équation 2.11, où V_∞ et E_F sont respectivement le potentiel électrostatique à l'infini et l'énergie de Fermi de l'aluminium dans le slab.

$$\phi = V_\infty - E_F \tag{2.11}$$

Le travail de sortie correspond à l'énergie minimale requise pour extraire un électron du matériau, et dépend de l'orientation de la surface. Il est une source d'information importante dans l'étude des phénomènes d'adsorption des molécules, particules et atomes sur les

Tableau 2.3 – Propriétés des surfaces Al(111) pour des slabs symétriques (S) et asymétriques (AS). AS(14) : slab asymétrique à 6 couches rigides et 8 couches libres ; AS(19) slab asymétrique à 6 couches rigides et 13 couches libres. S(9) et S(19) : slabs symétriques respectivement de 9 et 19 couches. Fonctionnelles LDA-CA, PBE et PBE-D. PAW : projector augmented wave ; AE : all electrons ; FP : full potentiel ; FCD : full charge density ; σ : énergie de surface (en eV/atome et J/m^2) ; ϕ : travail de sortie (en eV) ; $\Delta d_{i,i+1}$: variation de la distance inter-planaire (en %), où i = 1,2,3,4.

	slab(N)	σ (eV/atome)	σ^* (J/m^2) [1]	ϕ (eV)	$\Delta d_{1,2}$ (%)	$\Delta d_{2,3}$ (%)	$\Delta d_{3,4}$ (%)	ref
PAW/LDA	AS(14)	0.42	0.98	4.21	+1.37	+0.78	+1.21	Notre travail
PAW/LDA	AS(19)	0.41	0.96	4.22	+1.56	+0.52	+1.34	
PAW/PBE	AS(14)	0.35	0.79	4.05	+1.38	+0.62	+1.11	
PAW/PBE	AS(19)	0.34	0.78	4.04	+1.38	+0.34	+1.19	
PAW/PBE-D	AS(14)	0.48	1.10	4.04	+2.32	+0.93	+1.27	
PAW/PBE-D	AS(19)	0.47	1.08	4.04	+2.52	+0.59	+1.34	
PAW/LDA	AS(13)	0.41		4.18	+0.52	-0.56	+0.46	[118
PAW/GGA	AS(13)	0.35		4.01	+0.52	-0.55	+0.46	[118
PAW/LDA	S(9)	0.41	0.96	4.19	+1.15	+0.27	+1.18	Notre travail
PAW/LDA	S(19)	0.42	0.98	4.21	+1.34	+0.47	+1.31	
PAW/PBE	S(9)	0.35	0.79	4.01	+1.06	+0.04	+1.06	
PAW/PBE	S(19)	0.35	0.79	4.04	+1.16	+0.29	+1.21	
PAW/PBE-D	S(9)	0.48	1.10	4.01	+1.92	+0.29	+1.15	
PAWPBE-D	S(19)	0.48	1.10	4.01	+2.26	+0.59	+1.38	
PAW/LDA	S(13)	0.43		4.17	+0.49	-0.52	+0.43	[118
PAW/LDA	S(15)	0.43		4.18	+1.165	+0.18	+0.86	[118
AE/LDA	S(7)	0.39	0.91	4.21	+1.35	+0.54	+1.04	[110
FP/LDA	S(7)		0.83	4.17				[126
AE/GGA	S(7)	0.33	0.75	4.04	+1.35	+0.54	+1.06	[110
AE/GGA	S(15)	0.36	0.82	4.06	+1.15	-0.05	+0.46	[111
Exp.			1.14					[119
Exp.			1.16	4.24				[127
Exp.				4.48				[128
LEED(300K)					+2.2±1.3			[129
LEED(300K)					+0.9±0.5			[130
LEED(300K)					+1.8±0.3	+0.1±0.7		[131
LEED(160K)					+1.7±0.3	+0.5±0.7		[131
LEED(300K)					+1.3±0.8			[132

$\sigma^* = F \times \sigma$, où F = 2.336, 2.267 et 2.301 respectivement pour la LDA, PBE et PBE-D)

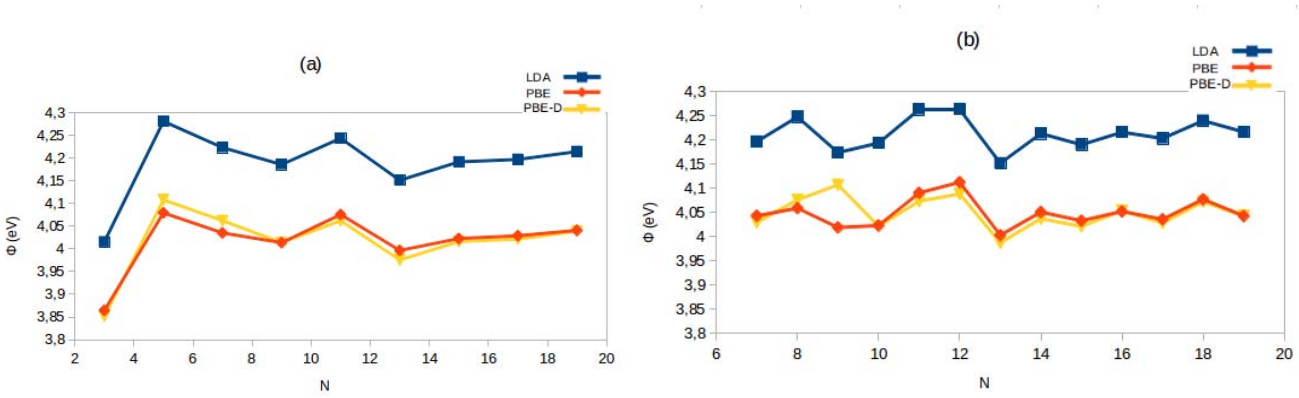


Figure 2.14 – Travail de sortie (ϕ en eV) pour les différentes fonctionnelles (LDA, PBE et PBE-D) en fonction du nombre total de couches (N) du matériau dans le slab. (a) : slab symétrique, (b) : slab asymétrique (6 couches rigides). E_{cut} = 450 eV, σ = 0.1 eV, *points-k* 15×15×1.

surfaces [133]. Car le mécanisme d'adsorption d'espèces où de substitution d'atomes dans une surface peut induire une polarisation de l'adsorbat et de la surface du substrat [134]. Dans le cas de l'adsorption d'atome par exemple, si l'adsorbat a une électronégativité plus faible que les atomes du substrat une diminution du travail de sortie est observée : l'adsorption de sodium (Na), (électronégativité de Pauling de 0.93) sur la surface d'Al(111), (électronégativité de l'aluminium de 1.61) fait diminuer le travail de sortie du substrat d'environ 1.40 eV pour un taux de recouvrement de $\frac{1}{3}$ de la surface. La diminution du travail de sortie est accompagnée dans ce cas d'un transfert électronique de l'adsorbat vers le substrat qui induit une augmentation du dipôle de surface. Le même effet est observé dans le cas de l'adsorption d'atome de gaz rares sur des surfaces métalliques [133]. L'adsorption de Xe sur la surface Pt(111) pour un taux de recouvrement de $\frac{1}{3}$ réduit par exemple le travail de sortie de 1.36 eV. Mais si l'adsorbat a une plus forte électronégativité que les atomes du substrat, une augmentation du travail de sortie est observée. Ainsi l'adsorption du chlore (Cl) qui a une électronégativité de 3.16 sur la surface Al(111), conduit à une augmentation de travail du sortie, accompagnée d'un transfert électronique du substrat vers l'adsorbat [133].

Dans notre étude, les résultats de l'évolution du travail de sortie (ϕ en eV) en fonction du

nombre de couches (N) dans les slabs symétriques et asymétriques sont présentées respectivement dans les figures 2.14 (a) et (b). Dans le tableau 2.3, nous avons de plus rapporté les valeurs du travail de sortie calculées pour deux slabs asymétriques (AS(14) et AS(19)) et deux slabs symétriques (S(9) et S(19)).

Pour les slabs symétriques, la figure 2.14 (a) montre une convergence du travail de sortie à partir de 9 couches atomiques pour les trois fonctionnelles LDA, PBE et PBE-D. Les slabs asymétriques conduisent à une convergence du travail de sortie à partir de 14 couches atomiques dans le slab (Figure 2.14 (b)). Les fluctuations du travail de sortie en fonction du nombre de couches du matériau dans les slabs symétriques ou asymétriques montrent encore une fois la sensibilité des propriétés de surface vis à vis de la constitution du slab et les effets de taille quantique. Les trois fonctionnelles étudiées montrent quantitativement un comportement similaire du travail de sortie en fonction du nombre de couches dans le slab. Les résultats obtenus sont en très bon accord avec d'autres résultats de la bibliographie pour les deux fonctionnelles LDA [110, 135, 126] et PBE [110, 111]. La valeur expérimentale du travail de sortie de l'aluminium est de 4.24 eV ou 4.48 eV rapportée respectivement par Boer *et al.* [127] et Zeppenfeld *et al.* [128]. Les valeurs calculées par la fonctionnelle LDA sont donc plus proches de la valeur expérimentale que celles données par les deux fonctionnelles PBE et PBE-D. Cependant, la valeur expérimentale est calculée pour un polycristal [128, 136], ce qui peut expliquer les écarts entre valeurs calculées et valeurs expérimentales. Les deux fonctionnelles PBE et PBE-D donnent des valeurs du travail de sortie similaires. Contrairement au calcul de l'énergie de surface, la prise en compte des interactions vdW n'influence donc pas la valeur du travail de sortie.

Distances inter-planaires

La relaxation des distances inter-planaires est l'une des propriétés de la structure atomique la mieux estimée. Expérimentalement, elle peut être obtenue avec une grande précision par LEED (Low energy Electron diffraction). Les calculs *ab initio* des distances inter-planaires donnent des résultats précis et généralement en bon accord avec les résul-

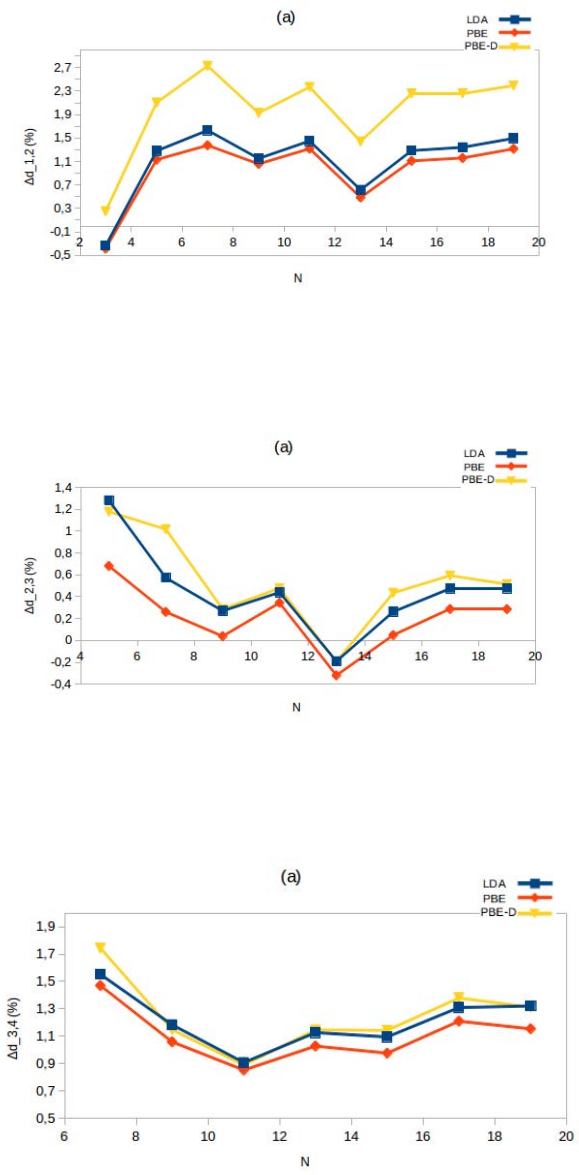


Figure 2.15 – Distances inter-planaires ($\Delta d_{1,2}$, $\Delta d_{2,3}$ et $\Delta d_{3,4}$ en %) en fonction du nombre de couches (N) du matériau dans les slabs symétriques. Fonctionnelles LDA, PBE et PBE-D. E_{cut} = 450 eV, σ = 0.1 eV, *points-k* 15×15×1.

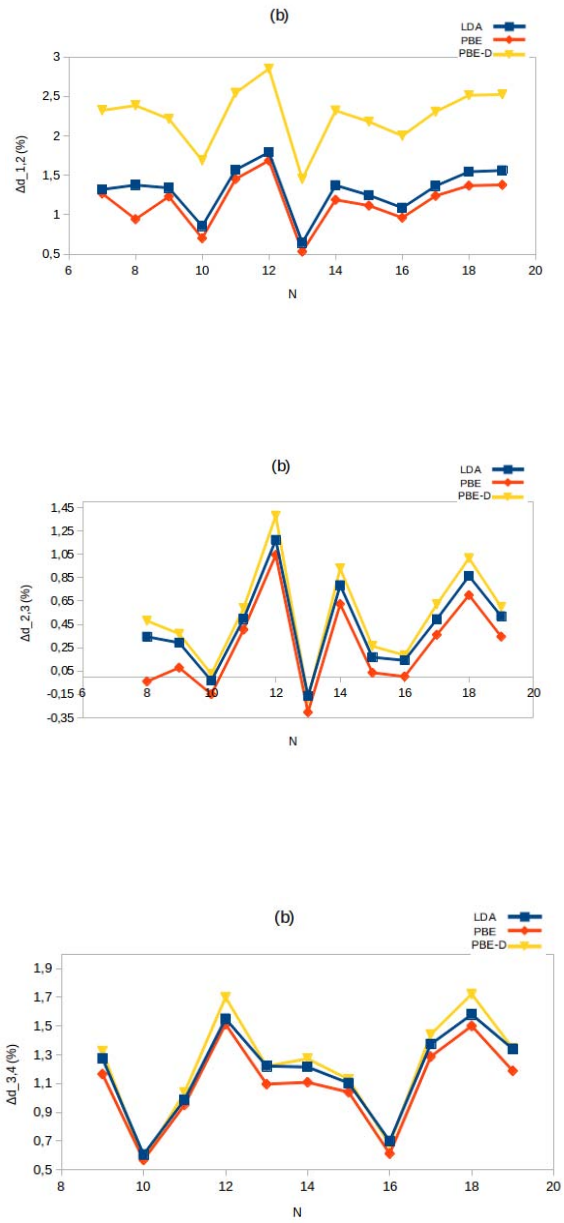


Figure 2.16 – Distances inter-planaires ($\Delta d_{1,2}$, $\Delta d_{2,3}$ et $\Delta d_{3,4}$ en %) en fonction du nombre de couches (N) du matériau dans les slabs asymétriques à 6 couches rigides. Fonctionnelles LDA, PBE et PBE-D. E_{cut} = 450 eV, σ = 0.1 eV, *points-k* 15×15×1.

tats expérimentaux. La variation de la distance inter-planaire est calculée par l'équation 2.12, où $d_{i,i+1}$ est la distance entre deux plans successifs relaxés et $d_0 = a_0/\sqrt{3}$ est la distance entre deux plans fixés au paramètre de maille du massif, $a_0 = 3.98$, 4.04 et 4.01 Å respectivement pour les fonctionnelles LDA, PBE et PBE-D.

$$\Delta d_{i,i+1} = 100 \times ((d_{i,i+1} - d_0)/d_0) \tag{2.12}$$

Les couches de surface présentent une densité électronique différente de celle du volume, ce qui est la raison d'une différence des positions atomiques dans les plans de surface par rapport au massif. Les figures 2.15 et 2.16 montrent respectivement pour les slabs symétriques et asymétriques, la variation relative de la distance inter-planaire des trois dernières couches.

Nous constatons une convergence de la distance inter-planaire à partir de 8 couches libres (14 couches de matériau dans le slab) pour les slabs asymétriques et de 9 couches de matériau pour les slabs symétriques quelle que soit la fonctionnelle utilisée. Nous estimons que toutes les fonctionnelles donnent des valeurs en bon accord avec les résultats expérimentaux et théoriques rapportés dans le tableau 2.3. Les résultats montrent une expansion des premières couches $\Delta d_{1,2} < +1.56\%$ pour les slabs symétriques (S(9) et S(19)) et les slabs asymétriques (AS(14) et AS(19)), calculée avec les deux fonctionnelles LDA et PBE et une dilatation moins importante de la deuxième couches ($\Delta d_{2,3}$), où les valeurs calculées sont $< +0.93\%$ pour l'ensemble des fonctionnelles utilisées et pour les deux slabs symétriques (S(9) et S(19)) et asymétriques (AS(14) et AS(19)).

L'effet des interactions vdW (PBE-D) sur les distances inter-planaires est négligeable sur la deuxième ($\Delta d_{2,3}$) et la troisième ($\Delta d_{3,4}$) couche. L'effet est plus marqué sur la première couche, où on note une plus forte dilatation ($< +2.52\%$), avec une différence de l'ordre de 1% par rapport aux deux fonctionnelles LDA et PBE.

Une étude systématique a été effectuée pour évaluer l'influence de modifications dans le modèle de la surface Al(111) sur la valeur de l'énergie de surface, le travail de sortie

et le variation des distances inter-planaires. Il convient maintenant, suite à cette étude du substrat, de nous intéresser à l'étude des molécules que nous désirons adsorber afin d'obtenir de premières informations vers la compréhension de leur mécanisme d'interaction avec la surface.

2.4 Étude de la molécule 8-HQ et ses dérivés

2.4.1 État de l'art

La molécule de 8-hydroxyquinoléine (8HQ) est une molécule organique de formule brute (C_9H_7NO). Elle cristallise dans le groupe d'espace orthorhombique Fdd_2 [137], avec 16 molécules par cellule unitaire et des paramètres de maille $a = 29.18$ Å, $b = 25.36$ Å et $c = 3.91$ Å. La molécule 8HQ peut être présente sous plusieurs conformères (α-8HQ ou β-8HQ sur la Figure 2.17) et formes chimiques selon la nature du solvant. Le tautomère (Figure 2.17 (c)) est supposé présent dans un solvant polaire [138, 139]. La présence de dimères dans certains solvants (alcane, dichlorométhane et chloroforme) a également été rapportée [138, 140].
La valeur des pKa de la molécule 8HQ dans une solution aqueuse à 20 $°C$ est 5.13 (NH^+/N base faible) et 9.89 (-OH/O^- acide faible) [141, 142]. Pour un pH neutre, la forme prédominante est donc la forme 8HQ qui pourrait coexister avec la forme tautomère. A pH $\leq$ 5.13 la 8HQ est sous une forme protonée (figure 2.17 (e)) et pour un pH $\geq$ 9.89 sous la forme déprotonée (figure 2.17 (d)).
La molécule 8HQ et ses dérivés sont largement utilisés comme agents chélatants en chimie analytique et radio-chimie pour la détection, la séparation et l'extraction des ions métalliques [143, 144, 145, 146]. Le complexe le plus étudié est probablement le complexe $Al(8HQ)_3$ noté Alq_3 [147, 148, 149], à cause de ses propriétés en optique non linéaire et sa forte fluorescence à l'état solide et en solution. Grâce à ces propriétés d'une grande importance technologique, le complexe est un bon candidat pour des applications dans l'électronique, la photoélectronique et les technologies émergentes basés sur OLEDs (Organic Light Emitting Diodes).

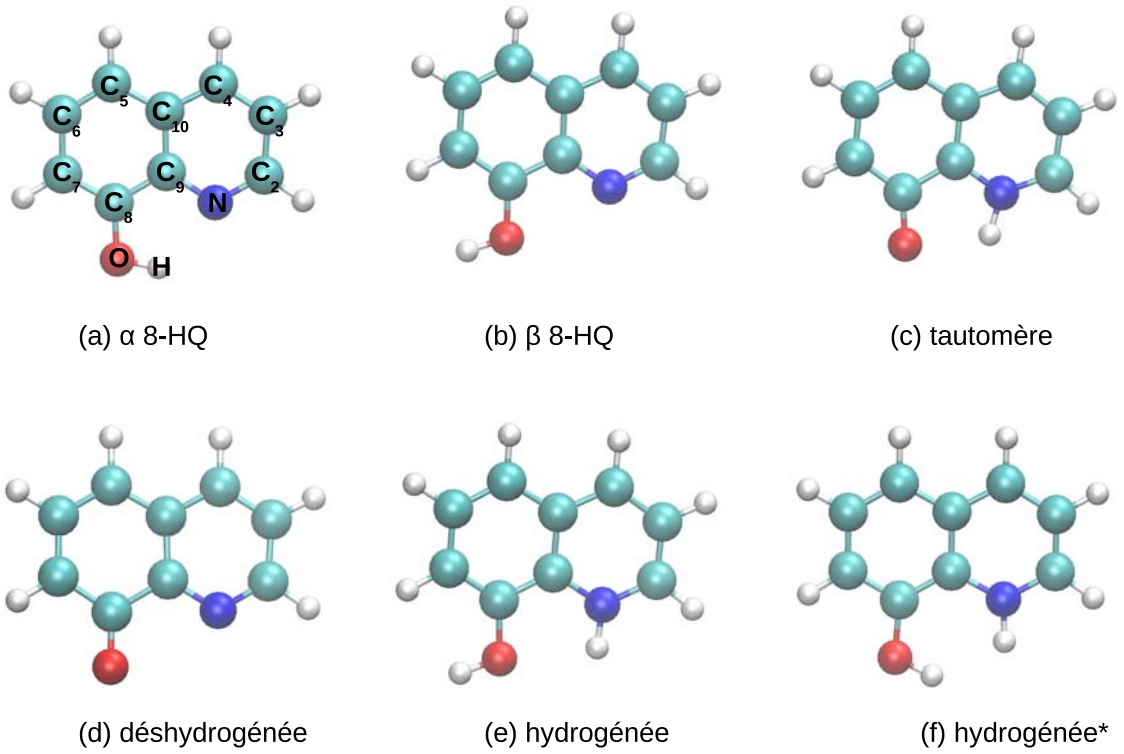


Figure 2.17 – Molécule 8HQ et ses dérivés, C_i : atomes de carbones, N : atome d'azote, O : atome d'oxygène, H : atomes d'hydrogène.

La forte réactivité de la molécule 8HQ envers les éléments métalliques, via la présence d'atomes d'oxygène, d'azote et des cycles carbonés, en fait également un bon candidat pour la substitution des composés à base de chrome et l'amélioration de la résistance à la corrosion des métaux. Beaucoup de travaux ont montré l'efficacité d'inhibition de la corrosion, en particulier de l'aluminium [57] et les alliages d'aluminium [58, 59, 61] de la molécule 8HQ. En effet la présence de la molécule 8HQ dans la solution pourrait diminuer la destruction de la couche d'oxyde et bloquer l'accessibilité de la surface du métal aux agents corrosifs. Cependant comme dit précédemment le mécanisme d'inhibition de la corrosion n'est pas élucidé. C'est ce qui constitue le cœur de ces travaux de doctorat en physico-chimie quantique.

Les méthodes de chimie quantique ont été depuis longtemps utilisées pour comprendre la réactivité de molécules organiques et tenter de faire un lien avec leur aptitude à inhiber la corrosion des métaux. Ces études concernent les molécules à l'état isolé [76, 77] et leur efficacité est reliée à leurs propriétés électroniques : densité électronique sur les atomes, moment dipolaire, énergie et caractère des orbitales HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) et LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) [76, 77].
Nous présentons dans le paragraphe suivant une étude de la stabilité et une analyse structurale de la molécule 8HQ et ses dérivés à l'état isolé. Nous avons cherché à comprendre leur réactivité globale vis à vis d'un substrat par l'analyse des orbitales HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) et LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital), ainsi que par le calcul des charges nettes sur les atomes (analyse de Bader) pour déterminer les sites potentiels d'ancrage sur les surfaces métalliques.

2.4.2 Conditions de calcul

Les calculs ont été effectués en spin polarisé avec un smearing du type Methfessel Paxton (MP) et $\sigma = 0.1$ eV et une énergie de coupure de $E_{cut} = 450$ eV ou 900 eV. Un maillage de la première zone de Brillouin n'incluant que le point Γ est utilisé. Nous avons

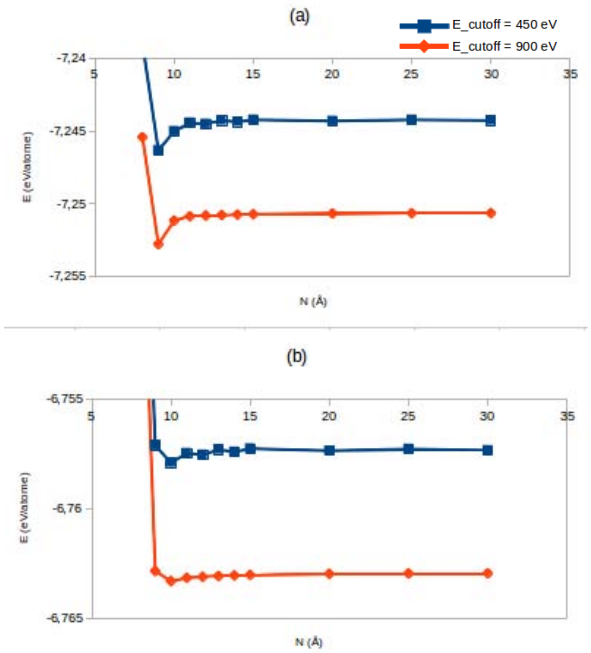


Figure 2.18 – Énergie par atome (E en eV) de la molécule 8HQ en fonction des dimensions (N) de la cellule de simulation cubique, (a) : fonctionnelle LDA ; (b) : fonctionnelle PBE. E_{cut} = 450 eV et 900 eV ; σ = 0.1 eV ; Γ-*points*.

fait varier la taille de la cellule de simulation dans les trois directions de l'espace. La figure 2.18 représente la variation de l'énergie par atome de la molécule 8HQ en fonction des dimensions de la boîte de simulation de symétrie cubique. Elle montre une convergence de l'énergie à partir d'une boîte de dimensions supérieures à 12 Å avec une variation de l'énergie par atome ensuite inférieure à 1 meV. Ce qui signifie que la molécule n'interagit pas avec ses images périodiques dans les trois directions de l'espace. Qualitativement, nous constatons la même tendance pour la variation de l'énergie en fonction des dimensions de la cellule de simulation cubique pour les deux valeurs de l'énergie de coupure E_{cut} = 450 et 900 eV. La figure 2.19 montre l'évolution de l'énergie par atome de la molécule en fonction de l'énergie de coupure et il faut atteindre une valeur de 900 eV pour avoir une erreur sur l'énergie inférieure à 1 meV. Cependant la différence d'énergie est de l'ordre de 6 meV par atome dans une cellule de simulation de dimensions 15Å×15Å×15Å quand on passe de E_{cut} = 900 eV à E_{cut} = 450 eV. Ceci peut être considéré comme négligeable.

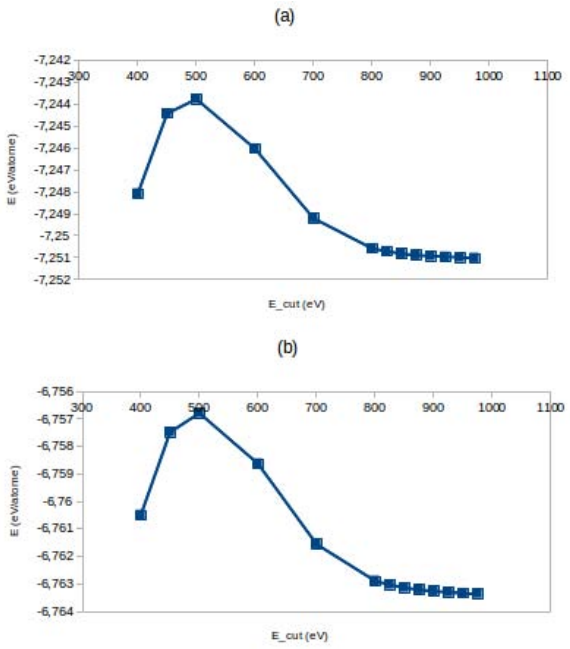


Figure 2.19 – Énergie par atome (E en eV) de la molécule 8HQ en fonction de l'énergie de coupure (E_{cut} en eV). (a) fonctionnelle LDA-CA, (b) fonctionnelle PBE. Cellule 15Å×15Å×15Å ; $\sigma = 0.1$ eV ; Γ-*points*.

2.4.3 Analyse structurale et étude de la stabilité relative des molécules

Les calculs sur la molécule 8HQ et ses dérivés à l'état isolé à 0 K et en phase gaz, montrent que les molécules ont des structures planes. Les trois fonctionnelles LDA, PBE et PBE-D donnent des résultats similaires pour les propriétés structurales, électroniques et de réactivité des molécules. Nous ne présentons donc dans ce paragraphe que les longueurs de liaisons et les angles de liaisons calculés avec la fonctionnelle PBE respectivement dans les tableaux 2.4 et 2.7 pour la molécule α-8HQ, 2.5 et 2.8 pour le tautomère, 2.6 et 2.8 pour les formes hydrogénée et déshydrogénée de la molécule 8HQ. Ces deux dernières molécules nous permettront de simuler dans les chapitres 3 et 4 l'adsorption des espèces protonée et déprotonée de la 8HQ sur la surface Al(111). La validité de cette hypothèse sera démontrée (chapitre 3 paragraphe 3.2.1).

Les données des calculs sont en très bon accord avec les autres résultats expérimentaux

[137, 150] et théoriques [138, 139, 140] de la littérature. L'analyse structurale des géométries d'équilibre montrent une différence dans les longueurs de liaison en moyenne de 0.07 Å entre la molécule α-8HQ et ses dérivés (tautomère, déshydrogénée et hydrogénée), et une contraction de la distance C-O de 0.11 Å dans le cas de la molécule déshydrogénée. Nous avons constaté que la fonctionnelle PBE sur-estime légèrement les longueurs de liaisons par rapport à la fonctionnelle LDA, de l'ordre de 0.02 Å pour la molécule 8-HQ, à l'exception de la distance O-H qui varie de 0.13 Å. Les deux fonctionnelles donnent des angles de liaisons équivalents, avec une différence est inférieure à 2°. La prise en compte des interactions vdW avec la fonctionnelle PBE-D donne des résultats sur les propriétés des molécules similaires à ceux obtenus par PBE.

Énergétiquement, la forme α-8HQ est plus stable que la forme β-8HQ et le tautomère, grâce à la liaison hydrogène (OH...N) intramoléculaire. La molécule α-8HQ présente une stabilisation de 0.45 eV et de 0.37 eV respectivement pour les deux fonctionnelles LDA et PBE par rapport à la forme β-8HQ, et de 0.48 (LDA) eV et 0.50 (PBE) par rapport à la forme tautomérique. Nous pouvons penser que le passage de la molécule β-8HQ ou du tautomère vers la forme α-8HQ est un processus quasiment spontané, contrairement au passage $\alpha \rightarrow \beta$ qui est peu probable en phase gaz. Andrew *et al.* [151] ont d'ailleurs montré que la forme α-8HQ est plus stable que la forme β-8HQ, dans un solvant polaire (B3LYP 6-311++G(d,p)). Ils ont calculé une barrière de rotation de 0.12 eV et de 0.45 eV respectivement pour le processus de passage de la forme β-8HQ $\rightarrow$ α-8HQ et α-8HQ $\rightarrow$ β-8HQ . Ils ont montré également que la barrière de tautomérisation de la forme α-8HQ est de 0.78 eV (8HQ $\rightarrow$ tautomère) et de 0.12 eV dans le sens inverse. Des résultats similaires ont été rapportés par Quan-Song Li *et al.* [139] via des calculs de type MP3. La molécule 8HQ hydrogénée représente la forme chimique de la 8HQ dans un milieu acide. Quand l'atome d'hydrogène du groupe (-OH) est orienté vers l'extérieur (figure 2.17 (e)) elle est plus stable que lorsque l'hydrogène est orienté vers l'atome d'azote (figure 2.17 (f)). La différence d'énergie est de 0.25 eV et 0.26 eV respectivement pour les fonctionnelles LDA et PBE. Nous nous sommes aussi intéressés à la molécule 8HQ déshydrogénée et nous avons déterminé l'énergie de déshydrogénation de la molécule α-8HQ ou du tautomère à l'état

gazeux à l'aide de l'équation 2.13.

$$E_{deshy} = (E_{8HQ-deshy} + E_H) - E_{mol} \tag{2.13}$$

Où E_{mol}, $E_{8HQ-deshy}$ et E_H sont respectivement les énergies totales de la molécules α-8HQ ou du tautomère, de la molécule 8HQ déshydrogénée et de l'atome d'hydrogène.
Nous avons calculé une énergie de déshydrogénation de +4.11 eV et +3.60 eV (PBE) pour la 8HQ et le tautomère. Ce qui signifie que la réaction est endothermique. Nous comparerons cette valeur à la valeur de l'énergie de déshydrogénation de la molécule α-8HQ sur la surface Al(111) plus loin dans ce manuscrit.

Tableau 2.4 – Longueurs de liaison dans la molécule α-8HQ. Fonctionnelle PBE.

	8HQ	MP2/6-31G** [139]	B3LYP/6-31+G. [140]	Exp. [137]	Exp. [150]
$d_{C_2C_3}$	1.415	1.412	1.415	1.428	1.389
$d_{C_3C_4}$	1.379	1.380	1.375	1.443	1.357
$d_{C_4C_{10}}$	1.417	1.415	1.417	1.423	1.402
$d_{C_{10}C_5}$	1.417	1.426	1.418	1.443	1.410
$d_{C_5C_6}$	1.382	1.382	1.378	1.357	1.365
$d_{C_6C_7}$	1.413	1.412	1.413	1.431	1.427
$d_{C_7C_8}$	1.383	1.382	1.377	1.412	1.371
$d_{C_8C_9}$	1.430	1.425	1.428	1.411	1.393
$d_{C_9C_{10}}$	1.428	1.426	1.424	1.449	1.428
d_{C_9N}	1.360	1.364	1.358	1.383	1.374
d_{C_2N}	1.325	1.329	1.317	1.350	1.331
d_{C_8O}	1.354	1.356	1.351	1.390	1.367
d_{OH}	0.989	0.977			
d_{NH}	2.047	2.061			
d_{CH}	1.093				

2.4.4 Analyse des charges nettes

L'étude des charges de Bader [152] permet d'identifier les différents transferts électroniques qui ont lieu lors de la formation de liaisons chimiques. La méthode est rigoureuse et universelle. La définition de la charge est basée sur la densité électronique $\rho(\vec{r})$. Par recherche des surfaces de flux zéro (ZFS), elle « sépare » les atomes en déterminant le mi-

	Taut	MP2/6-31G** [139]	B3LYP/6-31+G. [140]
$d_{C_2C_3}$	1.402	1.401	1.424
$d_{C_3C_4}$	1.387	1.387	1.361
$d_{C_4C_{10}}$	1.420	1.418	1.439
$d_{C_{10}C_5}$	1.405	1.339	1.375
$d_{C_5C_6}$	1.400	1.402	1.419
$d_{C_6C_7}$	1.400	1.397	1.359
$d_{C_7C_8}$	1.424	1.426	1.451
$d_{C_8C_9}$	1.463	1.458	1.474
$d_{C_9C_{10}}$	1.431	1.434	1.439
d_{C_9N}	1.349	1.348	1.368
d_{C_2N}	1.337	1.339	1.343
d_{C_8O}	1.270	1.266	1.236
d_{OH}	2.034	2.007	
d_{NH}	1.042	1.035	
d_{CH}	1.087		

Tableau 2.5 – Longueurs de liaison de la forme tautomère. Fonctionnelle PBE.

	Déshy	Hydr
$d_{C_2C_3}$	1.407	1.376
$d_{C_3C_4}$	1.382	1.407
$d_{C_4C_{10}}$	1.413	1.430
$d_{C_{10}C_5}$	1.425	1.413
$d_{C_5C_6}$	1.398	1.393
$d_{C_6C_7}$	1.386	1.399
$d_{C_7C_8}$	1.454	1.398
$d_{C_8C_9}$	1.495	1.400
$d_{C_9C_{10}}$	1.429	1.425
d_{C_9N}	1.343	1.389
d_{C_2N}	1.333	1.383
d_{C_8O}	1.248	1.385
d_{OH}	-	0.971
d_{NH}	-	1.013
d_{CH}	1.09	1.086

Tableau 2.6 – Longueurs de liaison des formes déshydrogénée et hydrogénée de la molécule 8HQ. Fonctionnelle PBE.

	8HQ	B3LYP. [151]	Exp. [137]	Exp. [150]
$\angle C_{10}C_5C_6$	119.6		119.8	120.0
$\angle C_5C_6C_7$	121.9		123.0	121.4
$\angle C_6C_7C_8$	119.7		117.8	118.7
$\angle C_7C_8C_9$	119.8		121.2	121.4
$\angle C_7C_8O$	122.1	123.1	118.2	118.4
$\angle C_8C_9C_{10}$	119.8		119.3	119.6
$\angle C_{10}C_9N$	123.8		121.5	121.6
$\angle C_9C_{10}C_5$	119.1		118.7	118.8
$\angle C_9C_{10}C_4$	116.4		118.6	117.7
$\angle C_{10}C_4C_3$	119.7		119.2	119.6
$\angle C_4C_3C_2$	119.2		117.4	119.7
$\angle C_3C_2N$	123.2		124.1	123.8
$\angle C_2NC_9$	117.8	117.7	119.0	117.5
$\angle C_8OH$	104.4	106.0	-	-

Tableau 2.7 – Angles de liaison au sein de la molécule α-8HQ. Fonctionnelle PBE.

	Taut	Déshy	Hydr
$\angle C_{10}C_5C_6$	118.3	121.1	121.0
$\angle C_5C_6C_7$	124.2	120.7	120.7
$\angle C_6C_7C_8$	121.5	122.3	119.3
$\angle C_7C_8C_9$	112.8	116.4	120.6
$\angle C_7C_8O$	129.0	121.2	123.6
$\angle C_8C_9C_{10}$	125.8	119.3	120.5
$\angle C_{10}C_9N$	120.2	122.8	119.5
$\angle C_9C_{10}C_5$	117.3	120.2	117.7
$\angle C_9C_{10}C_4$	115.7	117.6	118.0
$\angle C_{10}C_4C_3$	119.7	121.4	119.2
$\angle C_4C_3C_2$	120.0	118.5	120.9
$\angle C_3C_2N$	118.2	123.9	119.4
$\angle C_2NC_9$	124.5	117.9	122.2
$\angle C_8OH$	-	-	108.9

Tableau 2.8 – Angles de liaison du tautomère (Taut) et des formes déshydrogénée (Déshy) et hydrogénée (Hydr). Fonctionnelle PBE.

nimum de la densité de charge. Ceci contrairement à la méthode de Mulliken [153] qui ne prend pas en considération la variation de la densité électronique et considère un potentiel externe fixe. En effet, dans cette dernière méthode la charge associée aux atomes prend en compte les électrons dans une sphère de rayon $\frac{d}{2}$, où d est la distance entre deux atomes liés. La méthode d'analyse de population de Bader est plus précise. Mais néanmoins, du fait du caractère fortement délocalisé des électrons dans les solides métalliques, la méthode doit y être utilisée avec précaution.

Nous nous intéressons à la variation de la charge nette sur les atomes dans les molécules, calculée par l'équation 3.3, où Q_X^{mol} est le nombre d'électrons sur l'atome X dans la molécule et Q_X^{isol} le nombre d'électrons sur l'atome X à l'état isolé.

$$\Delta Q_X = Q_X^{mol} - Q_X^{isol} \tag{2.14}$$

Les charges nettes sur les atomes de la molécule 8HQ et ses dérivés sont présentées dans le tableau 2.9. Les résultats montrent que les atomes d'oxygène et d'azote sont chargés négativement pour l'ensemble des molécules. Ces sites sont classiquement considérés comme des sites potentiels d'interaction sur les surfaces métalliques. C'est le cas également pour certains atomes de carbones très électropositifs (charges positives).

2.4.5 Analyse de la réactivité globale des molécules

La molécule 8HQ déshydrogénée et le tautomère ont respectivement un moment dipolaire de 5.71 D, et 5.67 D (Tableau 2.10), supérieur à celui de la molécule 8HQ qui est de 2.54 D, et de la molécule 8HQ hydrogénée qui est de 1.92 D (fonctionnelle PBE). Nous pouvons supposer qu'une valeur élevée du moment dipolaire favorise initialement l'interaction entre la molécule et la surface du substrat. Donc la forme 8HQ déshydrogénée et le tautomère pourraient entrer plus facilement en interaction avec les surfaces métalliques que la molécule 8HQ et sa forme hydrogénée.

Comme indiqué précédemment, la réactivité globale des molécules peut être estimée à par-

Tableau 2.9 – Charges nettes sur la molécule 8HQ et ses dérivés (analyse de Bader). Fonctionnelle PBE.

	8-HQ	Taumère	Déshydrogénée	Hydrogénée
C_2	+0.57	+0.47	+0.57	+0.30
C_3	-0.07	-0.06	-0.04	-0.00
C_4	-0.02	-0.00	-0.09	-0.07
C_5	-0.03	-0.12	-0.07	-0.03
C_6	-0.08	+0.2	-0.09	-0.07
C_7	+0.00	-0.13	-0.07	-0.03
C_8	+0.50	+0.89	+0.94	+0.45
C_9	+0.48	+0.40	+0.49	+0.41
N	-1.22	-1.27	-1.13	-1.21
O	-1.13	-1.15	-1.00	-1.12
$H(O)$	+0.62			+0.60
$H(N)$		+0.52		+0.43
$H(C_2)$	+0.07	+0.08	+0.06	+0.08
$H(C_3)$	+0.06	+0.11	+0.07	+0.06
$H(C_4)$	+0.04	+0.08	+0.09	+0.04
$H(C_5)$	+0.08	+0.05	+0.06	+0.02
$H(C_6)$	+0.06	+0.01	+0.06	+0.05
$H(C_7)$	+0.07	+0.06	+0.12	+0.04

Tableau 2.10 – Propriétés de la molécule 8HQ et ses dérivés. μ (en D) : moment dipolaire. Fonctionnelle PBE (ou PBE-D), LDA. (calculs avec correction dipolaire)

	HOMO (eV)		LUMO (eV)		μ (D)	
	PBE	LDA	PBE	LDA	PBE	LDA
α-8HQ	-5.24	-5.43	-2.47	-2.68	2.54	2.67
tautomère	-4.45	-4.73	-3.11	-3.24	5.67	5.43
déshydrogénée	-5.46	-5.52	-4.62	-5.02	5.71	5.96
hydrogénée	-2.81	-2.83	-2.13	-2.42	1.92	2.11

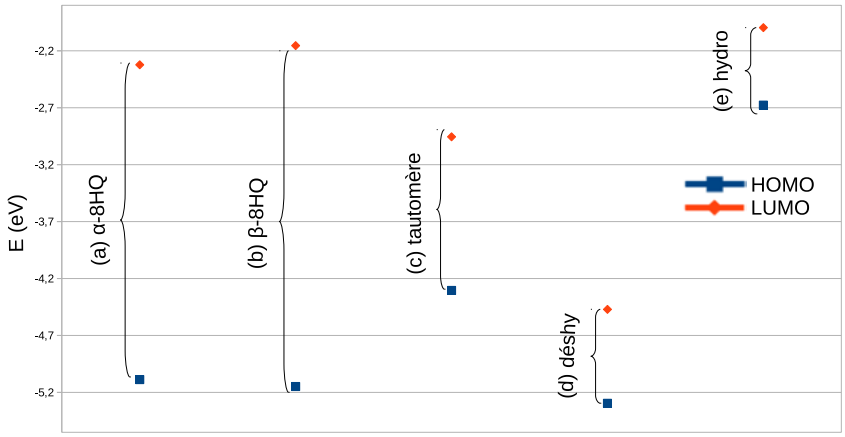


Figure 2.20 – Énergies des orbitales HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) et LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) de la molécule 8HQ et ses dérivés : (a) forme α-8HQ, (b) forme β-8HQ, (c) tautomère, (d) forme déshydrogénée, (e) forme hydrogénée.

tir des énergies des orbitales moléculaires. Les orbitales HOMO sont associées à la capacité de la molécule à perdre des électrons, tandis que les orbitales LUMO sont associées à sa capacité à gagner des électrons. La figure 2.20 présente l'énergie des orbitales HOMO et LUMO pour la molécule 8HQ et ses dérivés (fonctionnelle PBE). Les résultats montrent que les deux formes α et β de la molécule 8HQ ont une réactivité équivalente. Pour la molécule hydrogénée on peut penser que cette molécule est celle qui aura la plus forte capacité à transférer des électrons vers le substrat par rapport aux autres formes mais une capacité moindre à accepter des électrons du substrat. La molécule 8HQ déshydrogénée présente l'énergie de la LUMO la plus basse et peut être plus réactive dans un système où il y aura un transfert d'électrons du substrat vers la molécule. Le tautomère, qui peut coexister avec la molécule 8HQ, présente une énergie de la LUMO plus basse de 0.60 eV et une énergie HOMO plus haute de 0.80 eV par rapport à la molécule 8HQ. Il sera plus réactif que la molécule 8HQ.

2.5 Conclusion

L'ensemble de ce chapitre présente des résultats sur les systèmes à l'état isolé : atome d'aluminium, aluminium massif, surface Al(111) et molécules inhibitrices de la corrosion de l'aluminium. Nous avons étudié en détails les propriétés de chacun de ces systèmes.

Les propriétés de l'aluminium massif obtenues sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux et d'autres résultats théoriques issus de la littérature et calculés avec différentes fonctionnelles et pseudopotentiels. La fonctionnelle PBE mène aux meilleurs résultats, avec de faibles erreurs relatives sur le paramètre de maille ($<$ -0.25%) et l'énergie de cohésion ($<$ +3.54%). Le fait de prendre en compte les interactions faibles de type vdW via les fonctionnelles PBE-D et OPTB86-vdw n'améliorent logiquement pas les valeurs du paramètre de maille et de l'énergie de cohésion.

Les calculs sur les slabs symétriques et asymétriques ont été effectués avec des paramètres de calcul (E_{cut}, σ, k-points ...) similaires à ceux utilisés pour les calculs sur le massif. Cela nous a permis de remédier au problème de divergence des propriétés de surfaces constaté dans la littérature. La prise en compte d'une correction dipolaire n'affecte pas les propriétés de la surface Al(111) (contribution à l'énergie $<$ 1 meV), mais est nécessaire pour le calcul du travail de sortie pour un slab asymétrique. L'ensemble des fonctionnelles étudiées montre qualitativement la même évolution des propriétés calculées pour les surfaces pour un slab symétrique et un slab asymétrique (tous les deux ayant été préalablement construits pour reproduire au mieux ces propriétés). Nous avons donc utilisé par la suite un slab asymétrique pour l'adsorption des molécules. Les deux fonctionnelles LDA et PBE sous-estiment l'énergie de surface par rapport aux valeurs expérimentales. La prise en compte des interactions vdW via la méthode de Grimme PBE-D donne une énergie de surface en meilleur accord. Pour le travail de sortie, les valeurs calculées avec la fonctionnelle LDA sont plus proches des valeurs expérimentales que celles calculées avec la

fonctionnelle PBE ou (PBE-D). Nous avons en effet calculé une différence LDA/GGA de l'ordre de 0.15 eV et de 0.10 eV respectivement pour un slab symétrique et un slab asymétrique à 19 couches de matériau. Les interactions vdW n'influencent pas la valeur de travail de sortie et la différence entre la valeur calculée par PBE et PBE-D est de l'ordre de 0.01 eV.

Les résultats des calculs obtenus avec les fonctionnelles LDA, PBE et PBE-D sur la molécule 8HQ et ses dérivés sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux de la littérature. Les quatres molécules sont planes. Les calculs nous ont permis de plus de déterminer l'énergie de déshydrogénation de la molécule α-8HQ (+4.11 eV) et du tautomère (+3.60 eV) en phase gaz. Les valeurs du moment dipolaire des molécules permettent de penser que la forme déshydrogénée et le tautomère pourraient initialement rentrer plus facilement en interaction avec les surfaces métalliques que la molécule 8HQ et sa forme hydrogénée. De plus, l'étude des charges sur les atomes (analyse de Bader), nous a permis de montrer que les atomes d'oxygène et d'azote sont les atomes les plus chargés négativement pour l'ensemble des molécules. Ces sites sont classiquement considérés comme des sites potentiels d'ancrage sur les surfaces des substrats. Notons cependant que les charges (positives) sur les atomes de carbone sont également élevées et qu'ils sont donc succeptibles de participer aux liaisons avec la surface.
La réactivité globale des molécules a été discutée par une analyse des orbitales moléculaires frontières HOMO et LUMO. La molécule 8HQ déshydrogénée serait plus réactive dans un système où il y aurait un transfert d'électrons du substrat vers la molécule et la molécule hydrogénée mènerait plus facilement à un transfert d'électrons à partir des molécules.
Cette analyse des charges nettes et des énergies des orbitales frontières pour prédire la réactivité de ces molécules est cependant simple et ne prend pas en compte notamment les propriétés électroniques du substrat. Nous allons montrer dans le chapitre suivant que c'est une analyse de l'interface molécule/métal qui est la clé de la compréhension de l'adsorption des molécules, première étape du mécanisme d'inhibition de la corrosion.

Chapitre 3

Adsorption de la molécule 8HQ et ses dérivés sur une surface Al(111) à faible recouvrement

Nous allons étudier dans ce chapitre le couplage des molécules (8HQ et ses dérivés) et du substrat d'aluminium (Al(111)). La compréhension à l'échelle atomique du mécanisme de l'inhibition de la corrosion des métaux par des molécules organiques passe en effet par une première étude de l'adsorption à faible recouvrement qui va permettre d'identifier des topologies d'adsorption et de qualifier le type d'interaction qui gouverne ces systèmes. Nous présentons dans une première partie une synthèse bibliographique de quelques travaux en DFT. Tous concernent des molécules potentiellement utilisables pour la protection contre la corrosion des métaux. La méthode et les paramètres de calculs utilisés sont ensuite rappelés. Puis nous présentons le processus d'adsorption de la molécule 8HQ et ses dérivés sur la surface Al(111) à faible recouvrement, ainsi qu'une analyse détaillée de la structure électronique des systèmes molécule/substrat.

3.1 État de l'art

D'un point de vue calcul quantique, beaucoup d'études ont été réalisées sur les propriétés des molécules à l'état gazeux afin de les relier à leurs propriétés d'inhibition de la corrosion des surfaces métalliques. Gece [76, 77], Obot *et al.* [154] et Costa *et al.* [79] ont par exemple publié des revues sur ce sujet. L'efficacité des inhibiteurs organiques est ainsi souvent corrélée à l'analyse des orbitales moléculaires frontières et l'écart énergétique HOMO-LUMO, le moment dipolaire (μ), ainsi que des indicateurs de la réactivité moléculaire tels que la dureté (hardness η), l'électronégativité (softness χ) et les indices de Fukui. Certains travaux ont relevé le challenge de l'étude des systèmes molécules/substrat dans leur ensemble afin de comprendre le mécanisme complexe de l'inhibition de la corrosion. On peut citer par exemple les divers travaux sur la molécule de benzotriazole (BTAH) et ses dérivés, couramment employés comme additifs anticorrosion du cuivre et de ses alliages [155]. La BTAH a une structure chimique proche de celle de la 8HQ. Finsglar *et al.* [78] ont ainsi montré que la molécule BTAH forme une meilleure couche inhibitrice de la corrosion sur la surface de cuivre que la molécule BTAOH, malgré les structures électroniques très proches des deux molécules à l'état isolé. Les calculs DFT réalisés par Kokalj *et al.* [105, 156, 157, 158, 159, 160] sur l'adsorption du benzotriazole et ses dérivés sur les surfaces Cu(111), Al(111) et de Fe(110) sont particulièrement intéressants pour la compréhension à l'échelle atomique des premières étapes du mécanisme d'inhibition de ces molécules organiques. Ils ont montré que le phénomène d'adsorption dépend fortement des états électroniques du métal, qui jouent un rôle dans le mode d'interaction et la topologie des molécules sur les surfaces métalliques [158]. Ils ont expliqué la forte efficacité des deux molécules de benzotriazole (BTAH) et de triazole (ATA) pour la protection du cuivre contre la corrosion par la formation d'une forte liaison chimique Cu-N entre les molécules et la surface du cuivre [156, 157]. Ils ont également mis en évidence les effets des interactions dipôle-dipôle [157] et un transfert électronique de l'adsorbat vers le substrat. Ils se sont de plus intéressés aux effets de la présence de la molécule d'eau (H_2O) sur le mécanisme de

déshydrogénation des molécules et l'adsorption des espèces radicalaires déshydrogénée et hydrogénée [105, 159, 160] sur la surface de cuivre. Ils ont ainsi montré que l'action contre la corrosion du cuivre des molécules d'imidazole, triazole et tétrazole dépend du solvant. L'imidazole est très actif dans sa forme neutre, contrairement aux deux autres molécules, plus actives sous la forme déshydrogénée. La présence de solvant (H_2O) modifie l'énergie d'adsorption de la forme native et hydrogénée. La déshydrogénation de la molécule BTAH sur la surface de cuivre en présence de H_2O renforce l'interaction de la molécule sur la surface.

D'autres études théoriques de systèmes molécules/substrat en connexion directe avec notre travail soit par la nature du substrat employé, aluminium [43, 157, 158, 161] ou oxydes d'aluminium [162, 163, 164, 165, 166, 167, 168], soit par la présence de la molécule 8HQ [65, 169, 170, 171, 172], sont disponibles dans la bibliographie. Costa *et al.* [117, 167, 168] se sont appuyés sur des calculs *ab initio* de dynamique moléculaire pour étudier l'interface boehmite (101)/molécules d'eau [117, 167, 168]. Ils ont montré que les molécules d'eau forment des liaisons hydrogène avec les hydroxyles de la surface d'oxyde. Suite à la construction de ces modèles de surface, ils ont étudié l'adsorption de molécules de glycine puis d'acide gallique sur des marches de la surface de boehmite supportée par de l'aluminium métallique [117, 168]. Grâce à une étude de la réactivité des systèmes vis-à-vis de O_2, ils ont ainsi montré l'importance de l'épaisseur de la couche d'oxyde sur le mécanisme de réduction de l'oxygène car un transfert électronique du métal vers l'adsorbat à travers la couche d'oxyde est nécessaire.

D'autres études *ab initio* ont porté sur l'adsorption du complexe tris(8-hydroxyquinoléine) aluminium (Alq_3) sur des surfaces de cobalt [169], de magnésium [170] et d'aluminium [171, 172]. Ils ont mis en évidence le rôle de la liaison chimique et des interactions faibles de type van der Waals à l'interface molécule/substrat afin stabiliser la couche moléculaire, ainsi que les effets des interactions dipolaires. Enfin, Zhang *et al.* [65] se sont appuyés sur des calculs DFT pour interpréter les images observées expérimentalement par nc-AFM (non contact atomic force microscopy). Ils ont montré l'importance des liaisons hydrogène intermoléculaires dans l'auto-assemblage des molécules 8HQ sur la surface Cu(111) et dans

le mécanisme d'interaction des molécules de 8HQ déshydrogénées avec le cuivre.

3.2 Mise en place des calculs

3.2.1 Choix du modèle de la surface Al(111)

Pour l'étude du mécanisme d'adsorption de la molécule 8HQ et de ses dérivés (Figure 3.1) sur l'aluminium, nous avons choisi de modéliser le substrat Al(111) par un slab asymétrique, où les molécules sont adsorbées uniquement sur une face du slab (Figure 3.2). Ce choix est dicté par des temps de calcul moins longs si l'on n'adsorbe que sur une face d'un slab qui est alors la seule relaxée. Nous avons choisi un slab de 120 atomes constitué d'un empilement de 4 plans atomiques (30 atomes par plan), dont les deux plans à la base du slab sont fixés aux paramètres structuraux du massif de l'aluminium pour simuler la densité électronique en volume et les deux plans au dessus sont laissés libres de relaxer pour reproduire les effets de surface. La hauteur du vide a été fixée à environ 21 Å (chapitre 2 paragraphe 2.3.2), ce qui correspond à 8 plans atomiques selon la direction z perpendiculaire à la surface. Ceci pour éliminer les interactions du slab avec les images reproduites par périodicité dans la direction z. L'énergie de surface σ et le travail de sortie ϕ du slab nu sont respectivement de 0.79 J/m^2 et 4.06 eV (fonctionnelle PBE) pour ce slab à 4 couches. Ces valeurs sont en accord avec celles calculées dans le chapitre 2 paragraphe 2.3.3 pour un slab asymétrique comprenant 19 couches de matériau (σ = 0.78 J/m^2 et ϕ = 4.04 eV ; fonctionnelle PBE). Nous avons tout d'abord limité notre étude à l'adsorption des molécules à faible taux de recouvrement. Pour cela, nous avons fixé les dimensions latérales de la cellule de simulation selon les deux directions x et y respectivement à 14.28 Å et 17.14 Å, de manière à ce que les interactions entre la molécule dans la cellule de simulation et ses images périodiques reproduites dans les deux directions latérales x et y soient minimisées (Figure 3.2). Ces dimensions latérales de la cellule de simulation sont similaires aux dimensions des cellules optimisées pour l'étude des molécules isolées. Cela correspond à un taux de recouvrement d'une molécule pour 212.02 Å^2 de surface.

Lors des calculs nous avons exprimé le terme d'échange corrélation par l'approximation

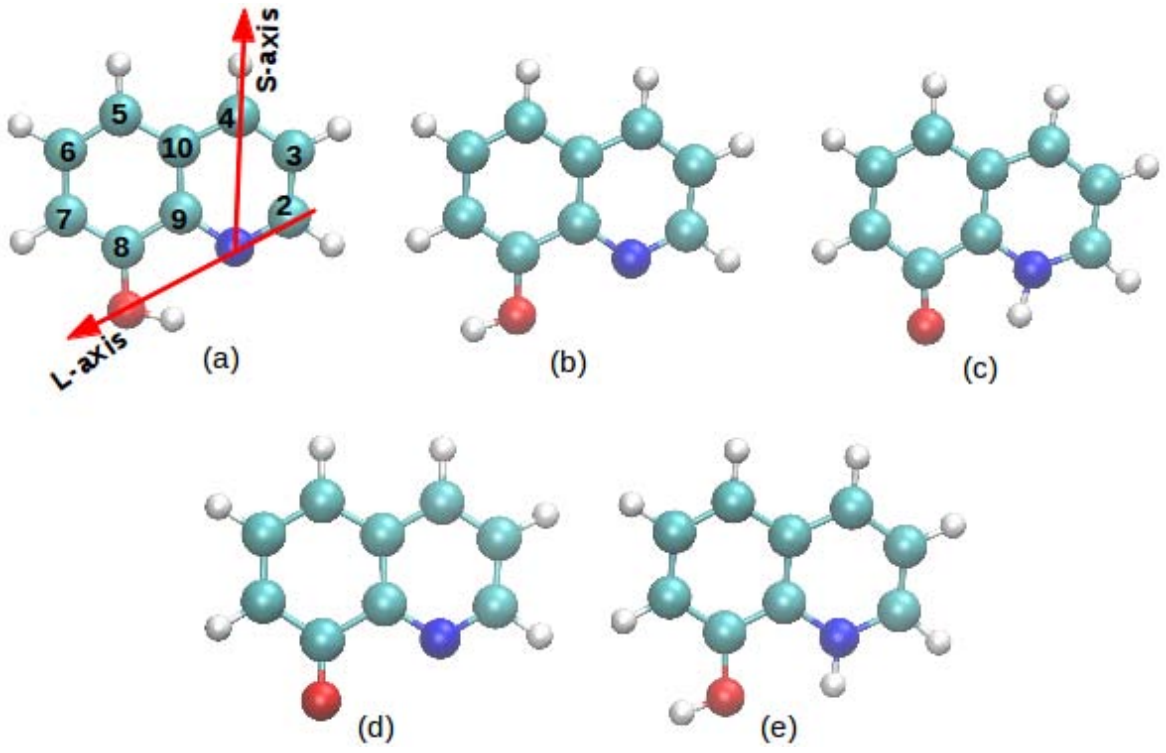


Figure 3.1 – La molécule 8HQ et ses dérivés à l'état isolé et orientation des axes S (S-axis) et L (L-axis). (a) α-8HQ, (b) β-8HQ, (c) tautomère, (d) 8HQ déshydrogénée et (e) 8HQ hydrogénée.

de gradient conjugué (GGA) [84], via la fonctionnelle PBE [91]. Les effets des interactions faibles de type van der Waals (vdW) sont exprimés par le formalisme de Grimme PBE-D2 [92, 123]. Toutes les méthodes actuelles considèrent ces interactions vdW sur l'ensemble du système molécules/substrat, mais nous avons montré dans le chapitre 2 que leur prise en compte dans le massif aboutit à une valeur du paramètre de maille et de l'énergie de cohésion en moins bon accord avec l'expérience que la fonctionnelle PBE classique. De plus, il est utile d'évaluer directement la contribution des interactions vdW à l'interface molécule/substrat. C'est pourquoi nous avons utilisé une implémentation modifiée de la méthode DFT-D dans le code VASP en ne prenant en considération que les interactions

vdW entre les atomes de surface du substrat et de la molécule.

La méthode de Methfessel-Paxton (MP) [124] avec un $\sigma = 0.1$ eV et un échantillonnage de la première zone de Brillouin de 3×3×1 *points-k*, en adéquation avec celui utilisé dans les calculs sur les propriétés du massif (15×15×15) et des surfaces de l'aluminium (15×15×1 ; 1 atome par cellule de simulation) ont été utilisés.

Pour des raisons de temps de calcul, nous avons utilisé une valeur de l'énergie de coupure E_{cut} de 450 eV, qui est celle optimisée dans les calculs sur les propriétés de l'aluminium. Nous avions cependant trouvé une valeur optimale E_{cut} de 900 eV pour les molécules isolées (chapitre 2). Nous avons donc testé une valeur de E_{cut} de 900 eV sur certaines configurations (physisorption et chimisorption) des systèmes molécules/substrat pour vérifier les effets de la valeur de l'énergie de coupure utilisée sur les propriétés calculées (topologie, énergie d'adsorption et structure électronique). Nous avons constaté des différences dans les énergies d'adsorption de l'ordre de 0.002 eV pour les états physisorbé et chimisorbé les plus stables de la molécule 8HQ sur la surface Al(111). Les systèmes molécules/substrat gardent la même topologie d'adsorption et d'orientation de la molécule sur la surface Al(111). Par ailleurs, les erreurs sur les longueurs de liaison des molécules isolées sont inférieures à 0.001 Å et les variations des énergies totales par atome du substrat et de la molécule 8HQ (et ses dérivés) sont respectivement inférieures à -0.0002 eV et à -0.006 eV. Nous en déduisons qu'une valeur E_{cut} de 450 eV est suffisante pour l'étude de l'adsorption de la molécule 8HQ et ses dérivés sur la surface Al(111).

Nous avons étudié l'adsorption de la molécule 8HQ sous ses deux formes α et β et du tautomère. De plus pour simuler l'adsorption sur la surface du substrat des espèces déprotonée et protonée, nous nous sommes intéressés à l'adsorption de la molécule 8HQ sous sa forme déshydrogénée et hydrogénée (espèces radicalaires) sur la surface d'aluminium qui joue ici le rôle d'un réservoir d'électrons. Pour valider cette approche nous avons effectué des calculs sur l'adsorption des molécules déshydrogénée ou hydrogénée sur la surface Al(111) en ajoutant ou enlevant un électron dans les systèmes. À la fin du processus d'adsorption, nous avons obtenu les mêmes configurations et topologies d'adsorption que celles obtenues dans le cas de l'adsorption des espèces radicalaires. De plus, nous avons quantifié

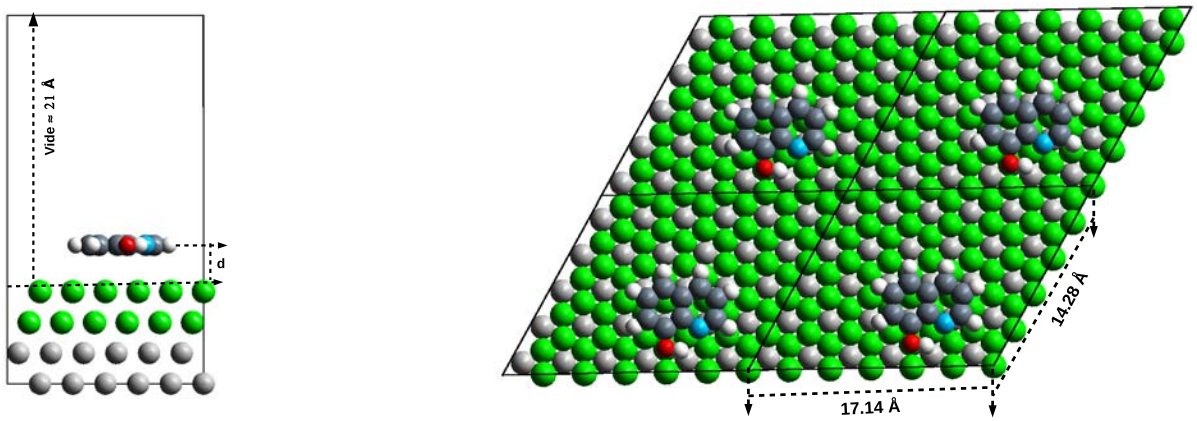


Figure 3.2 – Boîte de simulation unitaire pour l'étude de l'adsorption de la molécule 8HQ et ses dérivés à faible taux de recouvrement.

un nombre d'électrons total identique dans les molécules chimisorbées dans le cas neutre ou chargé. Ce qui justifie le fait que le substrat joue le rôle d'un réservoir d'électrons et valide l'utilisation des espèces radicalaires pour simuler l'adsorption des espèces chargées sur des substrats métalliques.

3.2.2 Construction des systèmes molécules/substrat

Nous avons construit des configurations initiales où les molécules sont positionnées parallèlement à la surface du substrat sans aucune contrainte imposée à la molécule. La molécule est ainsi libre de se déplacer dans la cellule de simulation dans les trois directions de l'espace. Pour identifier les sites d'adsorption les plus favorables sur la surface Al(111), nous avons sélectionné pour chaque molécule des positions initiales sur la surface où les atomes d'oxygène et d'azote de la molécule, qui sont localement les atomes les plus réactifs, occupent des sites top, bridge et hollow sur la surface du substrat. Ce sont des sites potentiels d'ancrage de la molécule ou de substitution dans la structure cristalline cfc. Afin de détecter la possible présence de barrières d'activation entre les états physisorbés et les états chimisorbés, nous avons choisi différentes distances initiales d selon la direction

perpendiculaire à la surface entre la molécule et la surface du substrat. La molécule a ainsi été positionnée à une distance $d = 2.31$ Å, qui correspond à la distance entre deux plans atomiques calculée au paramètre de maille du massif ($a = 4.04$ Å), puis à des distances $d = 1.51$ Å et $d = 4.00$ Å.

3.2.3 Grandeurs issues des calculs

Nous avons calculé :

- L'énergie d'adsorption :

$$E_{ads} = E_{slab+mol} - E_{slab/vac} - E_{mol/vac} \tag{3.1}$$

Où $E_{slab+mol}$ est l'énergie totale du système molécule/substrat. $E_{slab/vac}$ et $E_{mol/vac}$ sont respectivement les énergies sans les corrections vdW du slab Al(111) nu et de la molécule optimisée à l'état isolé.

- L'énergie de déformation de la molécule :

$$E_{mol}^{deform} = E_{mol/ads} - E_{mol/vac} \tag{3.2}$$

Où $E_{mol/ads}$ et $E_{mol/vac}$ sont respectivement les énergies totales de la molécule à l'état isolée à sa géométrie après et avant adsorption.

- L'énergie de déformation du slab :

$$E_{slab}^{deform} = E_{slab/ads} - E_{slab/vac} \tag{3.3}$$

Où $E_{slab/ads}$ et $E_{slab/vac}$ sont les énergies du slab nu après et avant adsorption.

- L'énergie d'interaction molécule/substrat :

$$E_{int} = E_{ads} - E_{slab}^{deform} - E_{mol}^{deform} \tag{3.4}$$

Où E_{ads} est l'énergie d'adsorption, E_{slab}^{deform} et E_{mol}^{deform} sont respectivement les énergies associées à la déformation du slab et de la molécule causée par le processus d'adsorption. Cette énergie d'interaction caractérise directement la force des liaisons adsorbat/substrat.

- La variation de la charge sur chaque atome de la molécule ou du substrat lors de l'adsorption :

$$\Delta Q_x = Q_x^{ads} - Q_x^{vac} \tag{3.5}$$

Où Q_x^{ads} et Q_x^{vac} sont respectivement la charge nette sur l'atome x après et avant adsorption, évaluée à l'aide d'une analyse de population de Bader. [152]

3.3 Énergies d'adsorption, topologies et transferts électroniques

3.3.1 Molécule α-8HQ sur Al(111)

Le tableau 3.1 présente l'ensemble des résultats associés à l'adsorption de la molécule α-8HQ sur Al(111).

Etats physisorbés

L'analyse des configurations à la fin du processus d'optimisation a montré des états physisorbés uniquement dans le cas de l'adsorption de la molécule α-8HQ sur la surface Al(111) et pour des distances initiales supérieures à 2.31 Å. Les énergies d'adsorption calculées avec la DFT-D modifiée sont de -0.76 eV à -0.90 eV pour les différentes configurations physisorbées obtenues. Les énergies de déformations, qui sont de l'ordre de 0.01 eV montrent, une faible déformation du slab et de la molécule pour l'ensemble des états physisorbés. Ceci est en accord avec les très faibles variations de la longueur des liaisons dans la molécule après physisorption (Tableau 3.2). Les molécules demeurent planes et quasiment parallèles

Tableau 3.1 – Adsorption de la molécule 8HQ et ses dérivés sur Al(111). Énergie d'adsorption (E_{ads} en eV) ; énergie de déformation de la molécule (E_{mol}^{deform} en eV) et du slab (E_{slab}^{deform} en eV) ; énergie d'interaction (E_{int} en eV) ; énergie van der Waals (E_{vdW} en eV) et variation de la charge totale sur la molécule (ΔQ_{tot} en e). Calculs : DFT (φ^{DFT} et χ_2^{DFT}), DFT-D (φ^{DFT-D} et χ_2^{DFT-D}) et DFT-D modifiée (φ, χ_1, χ_2, χ_β, τ_1, τ_2, τ_2^*, δ_1, δ_2, δ_3, δ_3^*, η_1 et η_2).

Configuration	E_{ads}(eV)	E_{mol}^{deform}(eV)	E_{slab}^{deform}(eV)	E_{int}(eV)	E_{vdW}(eV)	ΔQ_{tot}(e)
		α-8HQ				
φ	-0.90	0.01	0.01	-0.92	-1.05	-0.20
φ^{DFT-D}	-0.91	0.01	0.00	-0.92	-24.27	-0.21
φ^{DFT}	-0.06	0.00	0.00	-0.06		-0.06
χ_1	-0.87	1.41	0.13	-2.38	-1.22	-1.33
χ_2	-1.11	1.60	0.14	-2.85	-1.27	-1.33
χ_2^{DFT-D}	-1.14	1.59	0.16	-2.90	-24.52	-1.35
χ_2^{DFT}	+0.07	1.75	0.21	-1.89		-1.28
		β-8HQ				
χ_β	-1.31	1.62	0.15	-3.08	-1.25	-1.32
		tautomère				
τ_1	-2.16	2.14	0.23	-4.53	-1.21	-1.54
τ_2	-2.39	1.95	0.24	-4.59	-1.27	-1.46
τ_2^*	-2.31	1.10	0.30	-3.72	-1.31	-1.33
		8HQ déshydrogénée				
δ_1	-3.27	1.90	0.66	-5.84	-1.11	-2.17
δ_2	-3.41	1.72	0.23	-5.36	-1.26	-1.99
δ_3	-3.45	0.55	0.43	-4.44	-0.77	-1.17
δ_3^*	-3.42	0.30	0.22	-3.94	-0.93	-1.05
		8HQ hydrogénée				
η_1	-1.41	0.86	0.09	-2.36	-1.20	-0.78
η_2	-1.71	0.69	0.10	-2.50	-1.24	-0.72

Tableau 3.2 – Longueurs des liaisons (en Å) dans la molécule 8HQ et ses dérivés avant (molécule isolée) et après adsorption. α-8HQ : φ et χ_i ; tautomère : τ_i ; 8HQ déshydrogénée : δ_i et 8HQ hydrogénée η_i.

	$d_{C_2C_3}$	$d_{C_3C_4}$	$d_{C_4C_{10}}$	$d_{C_{10}C_5}$	$d_{C_5C_6}$	$d_{C_6C_7}$	$d_{C_7C_8}$	$d_{C_8C_9}$	$d_{C_9C_{10}}$	d_{C_9N}	d_{C_2N}	d_{C_8O}
Exp [137].	1.428	1.443	1.423	1.443	1.357	1.431	1.412	1.411	1.449	1.383	1.350	1.390
α-8HQ												
isolée	1.415	1.381	1.418	1.419	1.383	1.414	1.384	1.431	1.429	1.361	1.325	1.355
φ	1.414	1.387	1.420	1.421	1.389	1.414	1.389	1.432	1.429	1.360	1.331	1.354
χ_1	1.435	1.378	1.449	1.405	1.400	1.397	1.398	1.408	1.424	1.397	1.455	1.402
χ_2	1.365	1.471	1.475	1.406	1.401	1.401	1.395	1.404	1.413	1.413	1.416	1.390
tautomère												
isolée	1.404	1.388	1.421	1.406	1.400	1.401	1.425	1.464	1.432	1.349	1.337	1.272
τ_1	1.453	1.362	1.453	1.406	1.397	1.395	1.413	1.412	1.409	1.449	1.511	1.351
τ_2	1.353	1.470	1.478	1.406	1.399	1.399	1.409	1.409	1.404	1.442	1.438	1.350
8HQ déshydrogénée												
isolée	1.408	1.383	1.414	1.426	1.399	1.386	1.455	1.496	1.429	1.344	1.334	1.249
δ_1	1.465	1.362	1.452	1.403	1.401	1.402	1.401	1.416	1.419	1.371	1.449	1.388
δ_2	1.368	1.465	1.475	1.403	1.401	1.397	1.413	1.425	1.421	1.408	1.406	1.346
δ_3	1.402	1.386	1.419	1.418	1.385	1.413	1.387	1.417	1.425	1.372	1.344	1.367
8HQ hydrogénée												
isolée	1.377	1.408	1.431	1.414	1.393	1.399	1.398	1.401	1.425	1.389	1.383	1.386
η_1	1.440	1.371	1.452	1.407	1.396	1.396	1.402	1.400	1.410	1.446	1.506	1.377
η_2	1.350	1.472	1.476	1.407	1.397	1.399	1.399	1.401	1.407	1.439	1.439	1.376

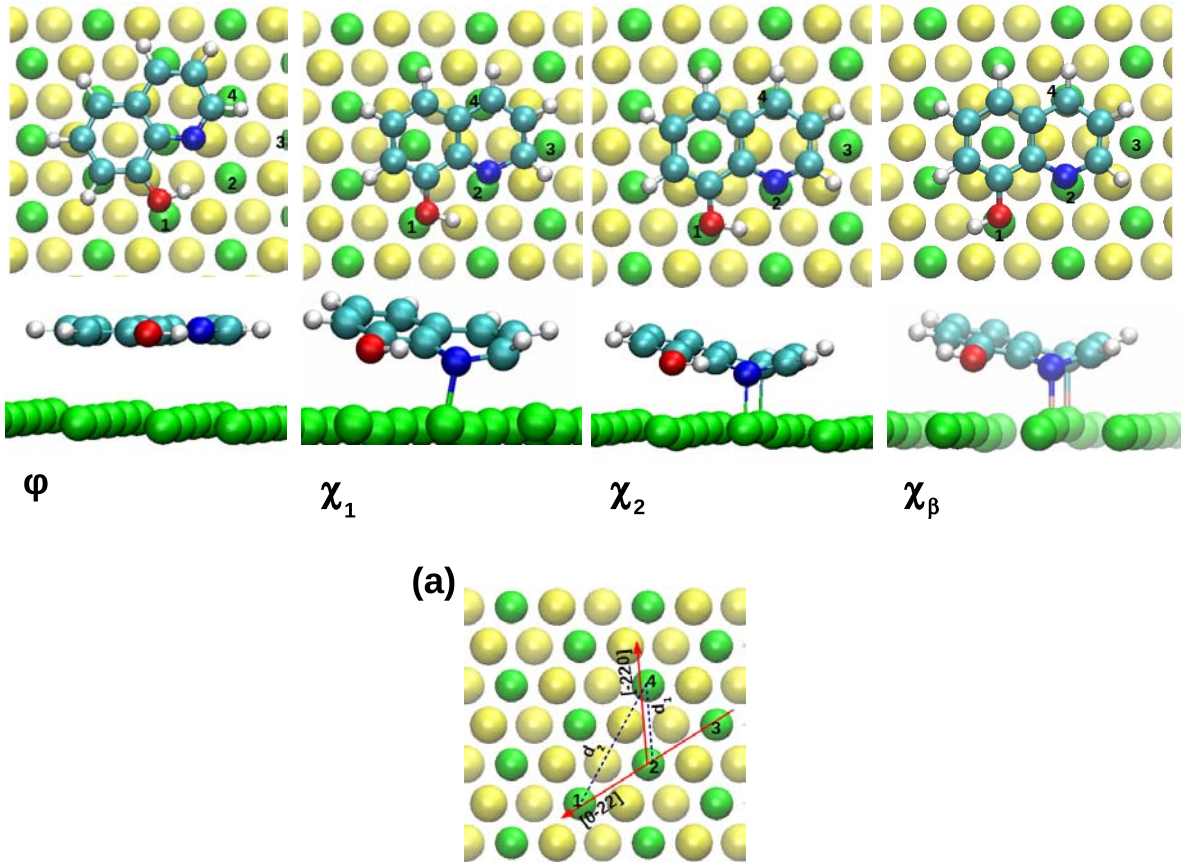


Figure 3.3 – Topologie et sites d'adsorption de la 8HQ sur la surface Al(111). Configuration φ : physisorption de la molécule α-8HQ ; χ_1, χ_2 : chimisorption de la molécule α-8HQ ; χ_β : chimisorption de la molécule β-8HQ. (a) orientation de la molécule sur la surface Al(111). Atomes verts : Al de surface ; atomes jaunes : Al sous la surface.

Tableau 3.3 – Variation des charges nettes des atomes de la molécule 8HQ et ses dérivés après adsorption. α-8HQ : φ et χ_i ; tautomère : τ_i ; 8HQ déshydrogénée : δ_i et 8HQ hydrogénée η_i.

	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	C_7	C_8	C_9	C_{10}	N	O	H
		α-8HQ										
φ	-0.04	-0.25	+0.12	-0.05	+0.13	-0.18	+0.23	-0.23	-0.22	-0.05	+0.02	-0.01
χ_1	-0.69	-0.12	+0.06	-0.07	-0.11	+0.12	-0.39	+0.03	-0.06	-0.21	-0.04	+0.01
χ_2	-0.37	-0.13	-0.30	-0.03	-0.09	+0.11	-0.44	+0.04	-0.09	-0.26	+0.03	-0.06
		β-8HQ										
χ_β												
		tautomère										
τ_1	-0.56	-0.33	+0.11	+0.08	+0.22	-0.19	-0.32	-0.14	-0.00	+0.02	-0.17	-0.05
τ_2	-0.19	-0.13	-0.25	+0.09	+0.14	-0.14	-0.30	-0.10	-0.13	-0.03	-0.16	-0.05
		8HQ déshydrogénée										
δ_1	-0.72	+0.02	-0.12	+0.08	+0.23	-0.18	-0.48	-0.27	-0.03	-0.17	-0.47	-
δ_2	-0.34	+0.04	-0.53	+0.09	+0.23	-0.27	-0.24	-0.44	+0.06	-0.16	-0.35	-
δ_3	-0.13	+0.12	-0.19	+0.14	+0.22	-0.20	-0.26	-0.29	+0.09	-0.18	-0.48	-
		8HQ hydrogénée										
η_1	-0.28	-0.46	+0.01	-0.20	+0.16	-0.15	+0.02	-0.04	+0.00	-0.01	-0.10	+0.07
η_2	-0.07	-0.26	-0.33	-0.20	+0.24	-0.12	+0.01	-0.04	-0.04	-0.06	-0.05	+0.01

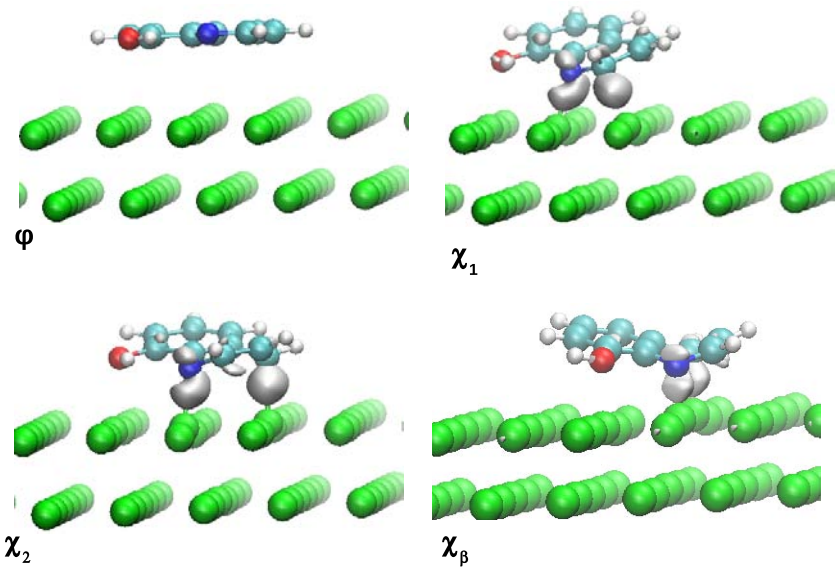


Figure 3.4 – Variation de la densité de charge ($\Delta\rho$) (-0.002 e×Å^3). φ : physisorption de la molécule α-8HQ ; χ_1, χ_2 : chimisorption de la molécule α-8HQ ; χ_β chimisorption de la molécule β-8HQ.

à la surface du substrat à une distance d_z de 2.95 Å à 3.35 Å, selon la localisation des atomes d'oxygène et d'azote de la molécule au-dessus des atomes de la surface Al(111). La configuration physisorbée la plus stable nommée φ dans le tableau 3.1 et sur la figure 3.3 a une énergie d'adsorption de -0.90 eV. Elle correspond à une orientation de l'axe L de la molécule selon la direction $[21\bar{2}]$ sur la surface Al(111) (axe L : axe qui passe par les atomes O, N et C_2, figure 3.1). L'atome O est localisé sur un site top et l'atome N sur un site hollow de l'aluminium (threefold hollow site).

Le calcul du transfert de charge par l'analyse de Bader montre un faible transfert électronique de l'ordre de 0.12 e du substrat vers la molécule et la variation de la charge nette des atomes du substrat est inférieure à 0.07 e. Nous avons constaté une redistribution de la charge dans la molécule en présence du substrat par rapport à la molécule isolée, notamment sur les atomes de carbone des deux cycles pyridine et phénolique (voir dans le tableau 3.3, la variation des charges nettes sur la molécule physisorbée par rapport à la molécule libre). Les atomes d'oxygène et d'azote présentent une variation de la charge négligeable ($<$ -0.05 e). Malgré la nouvelle redistribution électronique au sein de la molécule, due à la présence du substrat et aux faibles couplages entre la molécule et la surface Al(111), le processus de physisorption n'affecte pas les propriétés géométriques de la molécule, à savoir les longueurs de liaisons données dans le tableau 3.2 pour la configuration physisorbée la plus stable (φ).

La figure 3.4 présente la variation de la densité électronique lors de l'adsorption $\Delta\rho$. Celle-ci est donnée par l'équation 3.6.

$$\Delta\rho = \rho_{slab+mol} - \rho_{slab/ads} - \rho_{mol/ads} \tag{3.6}$$

Où $\rho_{slab+mol}$ est la densité de charge du système molécule/substrat après adsorption, $\rho_{slab/ads}$ et $\rho_{mol/ads}$ sont respectivement la densité de charge du slab et de la molécule après adsorption pris séparément.

Dans le cas physisorbé le plus stable (φ) qui affiche aussi le plus fort gain en élec-

trons (0.20 e), la variation de la densité électronique est très faible (< -0.002 e/Å^3), ce qui conduit à conclure à l'absence de liaison chimique entre la molécule et la surface. Les états physisorbés sont stabilisés par les interactions de type van der Waals (vdW), ce qui est typique des systèmes physisorbés organo-métalliques. Les valeurs des énergies dues aux interactions vdW à l'interface molécule/substrat sont comprises entre -0.99 eV et -1.05 eV pour l'ensemble des configurations physisorbées.

Par ailleurs, le tableau 3.1 montre les grandeurs calculées dans le cas de la configura-

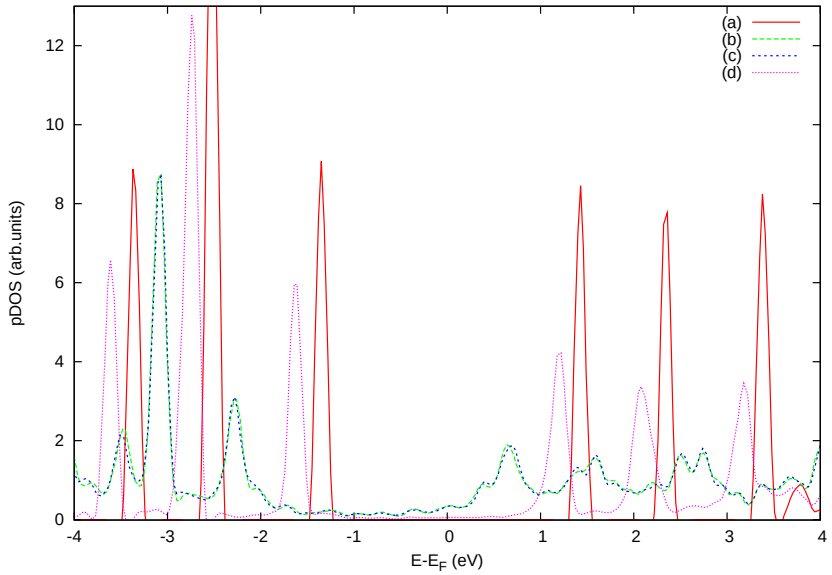


Figure 3.5 – Densité d'états projetée (pDOS) sur la molécule α-8HQ. (a) molécule isolée ; (b) configuration φ (calcul avec vdW modifiée) ; (c) configuration φ^{DFT-D} (calcul avec vdW) ; (d) configuration φ^{DFT} (calcul sans vdW).

tion physisorbée la plus stable φ^{DFT-D} avec des corrections vdW appliquées sur tout le système (molécule, substrat et à l'interface molécule/substrat) et φ^{DFT} sans tenir compte des interactions vdW dans le système molécule/substrat. Les deux calculs avec corrections vdW (φ et φ^{DFT-D}) montrent des énergies d'adsorption et de déformation des systèmes identiques. Il en est de même pour les longueurs des liaisons dans la molécule. Cela valide notre démarche de localisation des interactions vdW à l'interface métal/adsorbat. Cependant les calculs avec la méthode DFT-D non modifiée ne nous permettent pas d'évaluer directement la valeur de l'énergie vdW à l'interface molécule/substrat.

Pour un calcul DFT classique (φ^{DFT}), la géométrie optimisée est légèrement différente de celle issue d'un calcul incluant les interactions vdW. La configuration φ^{DFT} présente ainsi une énergie d'adsorption de -0.06 eV et non pas de +0.15 eV ($E^{DFT} = E_{ads} - E_{vdW}$). La molécule φ^{DFT} est localisée à une distance $d_z = 3.90$ Å de la surface du substrat et ce qui est 0.71 Å plus éloigné que pour les calculs avec des corrections vdW. Les corrections vdW contribuent à une diminution de la distance molécule/surface ce qui permet un début de couplage entre la molécule et la surface du substrat. La densité d'états projetée sur la molécule (pDOS) dans le cas des trois méthodes de calculs est présentée sur la figure 3.5. Dans le cas des deux configurations φ et φ^{DFT-D}, nous constatons un début d'élargissement et un décalage vers les basses énergies des pics, notamment les pics HOMO et LUMO, ce qui est un signe de couplage entre la molécule et la surface du substrat. A contrario, la configuration φ^{DFT} garde globalement les mêmes positions des pics que dans le cas de la molécule isolée. La variation de la structure électronique est un signe de couplage entre l'adsorbat et le substrat qui dépend de la distance entre la molécule et la surface du substrat [173, 174]. Nous reviendrons sur ce point plus loin dans ce chapitre.
Nous avons également trouvé un état physisorbé où la molécule est perpendiculaire à la surface. L'état final affiche une énergie d'adsorption de la molécule de -0.37 eV et une énergie vdW qui n'est que de -0.42 eV. Cet état est moins stable que les états physisorbés où la molécule est parallèle à la surface du substrat.

Etats chimisorbés

Comme pour les états physisorbés de la molécule 8HQ, dans le cas de la chimisorption, de nombreuses configurations initiales ont été testées. Quelles que soient les positions initiales des sites locaux les plus réactifs de la molécules (atomes O et N) relativement aux sites d'adsorption sur la surface Al(111) (sites top, bridge et hollow), les premiers calculs ont montré une réorientation de la molécule sur la surface lors de l'adsorption par rapport à sa position initiale sur la surface de sorte que les atomes O et N de la molécule occupent toujours des sites top sur la surface Al(111). Un exemple est présenté sur la Figure 3.6.

Tableau 3.4 – Distances entre les atomes Al de surface et les atomes de la molécule 8HQ et ses dérivés après adsorption. α-8HQ : φ, χ_i ; tautomère : τ_i ; 8HQ déshydrogénée : δ_i ; 8HQ hydrogénée η_i.

Configurations	d_{AlO}(Å)	d_{AlN}(Å)	d_{AlC_2}(Å)	d_{AlC_4}(Å)	Δd_1(%)	Δd_2(%)	Δh(Å)
		α-8HQ					
φ	3.09	3.41	3.28	3.16	0.00	0.00	0.09
χ_1	2.33	1.95	2.27	3.02	4.54	1.06	0.22
χ_2	2.43	1.97	2.94	2.19	6.63	2.86	0.31
		β-8HQ					
χ_β	2.36	1.93	2.97	2.19	7.05	2.21	0.34
		tautomère					
τ_1	1.83	2.13	2.20	3.20	3.37	1.74	0.52
τ_2	1.81	2.23	3.15	2.18	4.82	3.84	0.52
		8HQ déshydrogénée					
δ_1	1.91	1.90	2.14	3.44	4.11	22.77	0.64
δ_2	1.80	1.92	2.84	2.20	9.08	4.52	0.34
δ_3	1.92	2.05	3.37	4.71	7.08	1.48	0.81
		8HQ hydrogénée					
η_1	3.03	2.19	2.23	2.93	2.27	0.64	0.32
η_2	3.02	2.31	3.28	2.17	2.38	1.36	0.35

Tableau 3.5 – Variation de la charge nette des atomes de surface de l'aluminium impliqués dans la formation de la liaison chimique avec la molécule 8HQ et ses dérivés après adsorption dans chaque configurations. α-8HQ : φ, χ_i ; tautomère : τ_i ; 8HQ déshydrogénée : δ_i ; 8HQ hydrogénée η_i.

	Al_1	Al_2	Al_3	Al_4
		α-8HQ		
χ_1	+0.47	+0.63 (N, top)	+0.28 (C_2,top)	+0.03
χ_2	+0.21	+0.63 (N, top)	+0.03	+0.55 (C_4, top)
		β-8HQ		
χ_β	+0.22	+0.67(N, top)	-0.03	+0.55(C_4, top)
		tautomère		
τ_1	+0.75 (O, top)	+0.38 (N, top)	+0.57 (C_2, almost top)	-0.02
τ_2	+0.73 (O, top)	+0.32 (N, top)	0.00	+0.58 (C_4, top)
		8HQ déshydrogénée		
δ_1	+0.53 (O, bridge)	+1.06 (O and N, bridge)	+0.56 (C_2, top)	+0.01
δ_2	+0.76 (O, top)	+0.62 (N, top)	+0.06	+0.55 (C_4, top)
δ_3	+0.49 (O, bridge)	+0.89 (O and N, bridge)	-0.09	0.00
		8HQ hydrogénée		
η_2	+0.01	+0.42 (N, top)	+0.52 (C_2, top)	-0.01
η_2	+0.00	+0.34 (N, top)	-0.00	+0.59 (C_4, top)

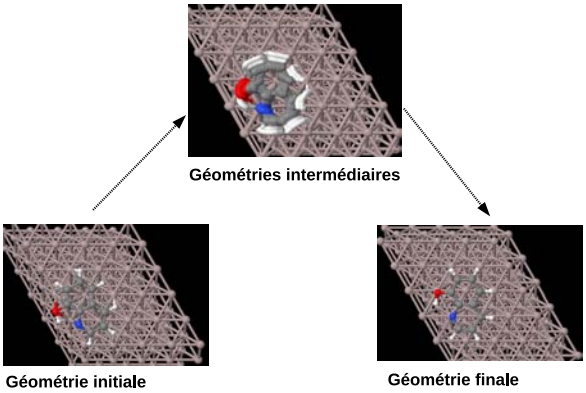


Figure 3.6 – Exemple de réorientation de la molécule α-8HQ sur la surface Al(111) lors du processus de chimisorption. Géométrie initiale : N top, O hollow ; géométrie finale : N top, O top.

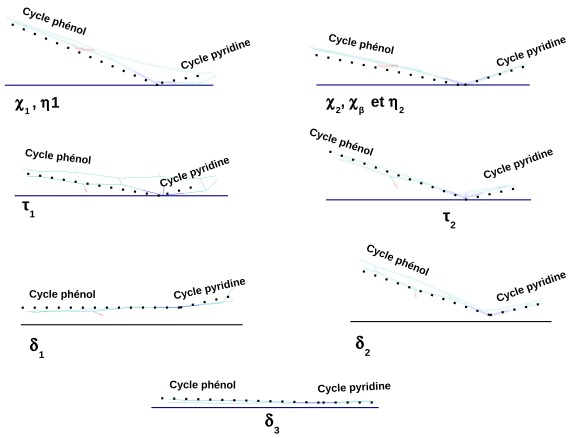


Figure 3.7 – Représentation schématique de la déformation hors plan des deux cycles phénolique et pyridine de la molécule 8HQ et ses dérivés après adsorption. Les symboles correspondent aux différentes topologies d'adsorption.

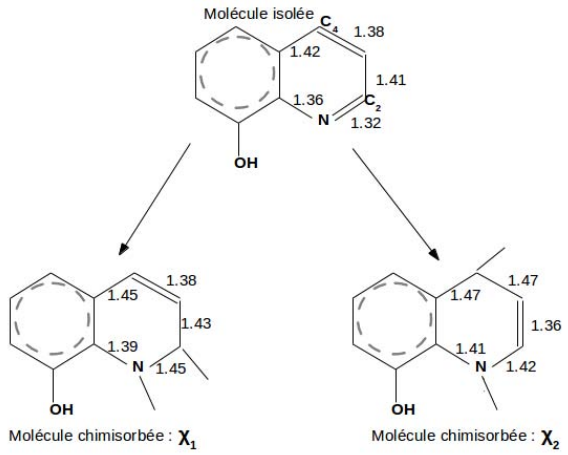


Figure 3.8 – Schéma représentatif du changement d'hybridation des atomes de la molécule 8HQ adsorbée sur Al(111).

L'information concernant une adsorption favorisée des atomes d'oxygène et d'azote sur les sites top de surface a été par la suite utilisée pour la construction des autres configurations initiales pour l'adsorption de la molécule 8HQ et ses dérivés sur la surface Al(111).

Nous avons trouvé deux configurations stables pour la chimisorption de la molécule α-8HQ sur Al(111) (notées χ_1 et χ_2) pour des distances initiales entre la molécule et la surface inférieures à celle de la physisorption ($d_\chi = 1.50$ Å $< d_\varphi = 2.31$ Å) afin de dépasser la barrière d'activation pour la chimisorption.
Dans le cas de la configuration χ_1, l'axe L de la molécule est orienté le long de la direction $[0\bar{2}2]$ sur la surface Al(111). Les atomes d'oxygène et d'azote sont localisés sur deux positions top voisines sur des atomes d'aluminium de la surface. L'atome C_2 du cycle pyridine est très proche d'un site top (voir Figure 3.3). La configuration χ_2 présente une topologie d'adsorption sur la surface différente de celle de χ_1. L'axe S de la molécule est orienté le long de la direction $[\bar{2}20]$ (axe S : axe qui passe par les atomes N et C_4 du cycle pyridine, voir Figure 3.1) et l'axe L est orienté le long de la direction $[0\bar{2}2]$ sur la surface Al(111). Les atomes O, N et C_4 occupent des sites top voisins sur la surface. Les énergies d'adsorption (E_{ads}), d'interaction (E_{int}), de van der Waals (E_{vdW}), de déformation de la molécule (E_{mol}^{deform}) et de déformation du slab (E_{slab}^{deform}) ainsi que la variation de la charge globale

sur la molécule (ΔQ_{tot}) après adsorption sont rapportées dans le tableau 3.1. Les deux configurations χ_1 et χ_2 ont respectivement des énergies d'adsorption de -0.87 eV et -1.11 eV. Ces valeurs sont du même ordre que celle calculée dans le cas de la physisorption (E_{ads} = -0.90 eV pour le cas physisorbé le plus stable). L'une des raisons de l'obtention d'énergies d'adsorption similaires est la forte énergie de déformation des molécules chimisorbées, qui réduit considérablement la valeur de l'énergie d'adsorption. L'énergie de déformation est de 1.50±0.10 eV pour les deux configurations chimisorbées. Cette forte valeur de l'énergie de déformation de la molécule est notamment due au fait que les deux cycles dans la molécule ne restent pas coplanaires après adsorption (avec diminution de la délocalisation des électrons). Ceci peut être observé sur la figure 3.7. Si nous soustrayons les valeurs de l'énergie de déformation du slab et de la molécule de l'énergie d'adsorption, nous obtenons l'énergie d'interaction (E_{int}) de la molécule avec la surface du substrat. Elle donne une évaluation directe de la force des liaisons à l'interface. Les deux configurations χ_1 et χ_2 ont respectivement des énergies d'interaction de -2.38 eV et -2.85 eV, alors que dans le cas physisorbé le plus stable cette énergie est de -0.92 eV. Ceci montre la forte interaction de la molécule α-8HQ avec le substrat Al(111) dans les deux configurations χ_1 et χ_2 et on peut déjà supposer que les liaisons adsorbat/substrat sont des liaisons chimiques de type covalent. Nous le démontrerons par la suite. L'énergie de van der Waals (E_{vdW}) à l'interface molécule/substrat associée aux configurations χ_1 et χ_2 de la molécule α-8HQ est de -1.24±0.03 eV. Elle montre de nouveau une forte contribution des forces vdW aux interactions molécule/surface métallique et dans la stabilisation de ce type de système.

Dans le cas de la configuration χ_2, le calcul avec la méthode DFT-D globale (configuration χ_2^{DFT-D} dans le tableau 3.1), où les corrections dues aux interactions vdW sont appliquées à tout le système (molécule, substrat et à l'interface molécule/substrat) conduit à une énergie d'adsorption légèrement supérieure (ΔE = -0.03 eV) à celle de la configuration χ_2 où les corrections vdW sont explicitement appliquées à l'interface molécule/substrat. Le calcul DFT sans tenir compte des interactions vdW pour la configuration χ_2 noté χ_2^{DFT} dans le tableau 3.1 conduit aux mêmes sites d'adsorption de la molécule sur la surface que χ_2 mais avec une énergie d'adsorption positive (+0.07 eV). Ceci malgré la formation de

liaisons chimiques entre les atomes N et C_4 de la molécule et les atomes d'aluminium de surface, associée à un fort transfert électronique entre la molécule et la surface du substrat (1.28 e). Cette énergie d'adsorption positive est due à la forte déformation de la molécule (E_{mol}^{deform} = 1.75 eV). Cette méthode donne des distances d_z minimale et maximale entre la molécule et la surface du substrat respectivement de 2.21 Å et 4.18 Å, contrairement aux calculs incluant les interactions vdW où la molécule est localisée à une distance d_z de 2.10 Å et 3.51 Å. Les interactions vdW n'affectent donc pas les sites préférentiels d'adsorption de la molécule, mais elles contribuent à réduire la distance entre les cycles aromatiques de la molécule et la surface.
Globalement, nous avons noté la présence d'une barrière d'activation pour le passage de l'état physisorbé à l'état chimisorbé. Cependant vu que les valeurs des énergies d'adsorption de la molécule α-8HQ sont similaires dans les deux cas (φ, E_{ads} = -0.90 eV) et (χ_2, E_{ads} = -1.11 eV), la forme α-8HQ présentera une faible barrière d'activation pour le passage de l'état physisorbé à l'état chimisorbé.

Intéressons-nous maintenant aux données géométriques. Le cycle phénolique dans les deux configurations χ_1 et χ_2 n'est pas très déformé. Les variations des distances C-C sont inférieures à ±0.03 Å (Tableau 3.2). Le changement de géométrie concerne principalement le cycle pyridine, essentiellement les longueurs des liaisons impliquant les atomes N, C_2 et C_4. Pour la configuration χ_1 les longueurs des liaisons subissent une dilatation, exceptée la distance C_3-C_4 qui ne présente aucune variation ($<$ -0.01 Å). La plus forte dilatation est sur la longueur de liaison N-C_2 qui présente une variation de distance de 0.13 Å. Dans la configuration χ_2, le cycle pyridine présente une contraction de la distance C_2-C_3 de -0.05 Å et une dilatation des distances C_3-C_4 et N-C_2 de 0.09 Å. Les deux cycles phénolique et pyridine ne demeurent pas coplanaires après adsorption, comme l'illustre la figure 3.7. La chimisorption conduit à une forte déformation hors du plan de la molécule due à un changement d'hybridation des atomes de la molécule qui forment des liaisons chimiques avec les atomes de surface du substrat et au fort transfert d'électrons (1.33 e) du substrat vers la molécule qui modifie la distribution de la densité électronique dans les cycles de la

molécule. L'analyse de la variation de la charge nette sur les atomes montre principalement une variation localisée sur les atomes N, C_2 et C_4 impliqués directement dans la formation des liaisons chimiques avec les atomes d'aluminium. Dans le cas χ_1 ce sont les atomes N et C_2 qui gagnent respectivement 0.21 et 0.69 électrons. Dans la configuration χ_2, l'ensemble des atomes N, C_2, C_3 et C_4 gagnent respectivement 0.26, 0.37, 0.13 et 0.30 électrons et cela conduit à une modification des liaisons interprétable comme une brisûre de la double liaison entre les atomes C_3=C_4 et N=C_2 et la formation d'une double liaison entre les atomes C_2=C_3, contrairement à la configuration χ_1 où il y a uniquement la brisûre de la double liaison entre les atomes N=C_2. Le schéma de la Figure 3.8 illustre qualitativement la variation des longueurs de liaison dans la molécule, ainsi que le changement d'hybridation des atomes C_2 et N (pour χ_1), C_4 et N (pour χ_2) impliqués directement dans les liaisons avec les atomes d'aluminium.

Les distances Al_2-N et Al_3-C_2 (pour χ_1) ou Al_3-C_4 (pour χ_2) sont respectivement de 1.96±0.01 Å et 2.23±0.04 Å (Tableau 3.4). La longueur de la liaison Al-N est en bon accord avec celle calculée par Arrouvel *et al.* [165], qui est de 2.02 Å dans l'étude de la chimisorption de la glycine sur une surface d'alumine α. Borck *et al.* [164] ont quant à eux étudié l'adsorption de la molécule de méthylamine sur une surface d'alumine α et ont mesuré des distances Al-N de 1.98 Å à 2.05 Å qui sont similaires avec nos résultats. La distance Al-O est de 2.31 Å et 2.43 Å respectivement pour χ_1 et χ_2. Elles sont supérieures à celles calculées dans le cas de l'adsorption de la molécule de méthanol sur un oxyde d'aluminium [163, 164] ($d_{Al-O} < 2.00$ Å). Cela peut laisser supposer qu'il n'y a pas de formation de liaison covalente entre l'oxygène et la surface lors de l'adsorption de la molécule α-8HQ. Ceci devient évident à l'analyse de la variation de la densité de charge $\Delta\rho$ dans la figure 3.4 pour les deux configurations χ_1 et χ_2. L'accumulation de la densité électronique à l'interface molécule/surface montre la formation de liaisons covalentes entre les atomes Al_2 et N, Al_3 et C_2 dans la configuration χ_1 et entre Al_2 et N, Al_4 et C_4 dans la configuration χ_2.

Le transfert d'électrons du substrat vers la molécule vient principalement des atomes d'aluminium de surface qui forment directement les liaisons chimiques avec les atomes N,

C_2 (χ_1) et C_4 (χ_2) de la molécule. Le tableau 3.5 montre la variation de la charge au sein des atomes d'aluminium de surface qui sont numérotés de 1 à 4 comme l'illustre la figure 3.3 (a). Dans le cas de la configuration χ_1, l'atome Al_2 lié à N présente une variation de la charge ΔQ_{Al_2} de +0.63 e, Al_3 lié à C_2 une variation ΔQ_{Al_3} de +0.28 e. Dans la configuration χ_2 les atomes Al impliqués dans les liaisons affichent une variation de la charge de +0.63 e et +0.55 e respectivement pour les atomes Al_2 lié à N et Al_4 lié à C_4. Nous avons déjà démontré que l'atome Al_1 au dessous de l'atome O de la molécule ne forme pas de liaison chimique avec la molécule (voir $\Delta\rho$ dans la Figure 3.4 et la distance Al-O dans le tableau 3.4). Cependant, le calcul de la variation de la charge nette montre aussi un transfert d'électrons de l'atome Al_1 vers la molécule pour les deux configurations χ_1 et χ_2 (+0.47 e et +0.21 e) et il est associé à une variation de la charge nette négligeable sur O (-0.09 e et -0.02 e). On peut conclure de l'ensemble des résultats présentés dans les tableaux 3.3 et 3.5 que les transferts d'électrons à partir des atomes $Al_{1,2,3,4}$ sont suivis d'une redistribution de la densité électronique dans la molécule 8HQ. La variation de la charge nette sur les autres atomes d'aluminium du substrat (volume ou surface) est inférieure à $\pm$ 0.10 e et leur participation au mécanisme de chimisorption de la molécule peut être considérée comme négligeable.

La chimisorption de la molécule α-8HQ sur la surface d'aluminium et la formation des liaisons covalentes via N, C_2 ou C_4 avec les atomes d'aluminium de surface pourraient être expliquées par la position de ces atomes dans le cycle pyridine. En effet, les atomes C_2 et C_4 occupent respectivement les sites ortho et para relativement à l'atome d'azote. Ces positions sont connues comme des sites plus électrophiles dans la molécule pyridine que la position en méta (atome de carbone C_3) de l'atome N [175].

3.3.2 Molécule β-8HQ sur Al(111)

L'objectif de ce paragraphe sur l'adsorption de la forme β-8HQ est d'étudier l'influence de la liaison hydrogène intramoléculaire présente dans la forme α-8HQ sur le processus

d'adsorption, sachant que la molécule β-8HQ est énergétiquement moins stable que la forme α-8HQ ($\Delta E = 0.37$ eV) et que les deux formes α et β ont une réactivité équivalente (HOMO et LUMO). Initialement la molécule β-8HQ a été positionnée parallèlement à la surface du substrat à des distances d = 2.31 Å, et d = 1.50 Å. À la fin du processus d'optimisation, nous avons obtenu la même configuration finale pour les deux distances initiales d. La chimisorption de la forme β sur la surface Al(111) ne présente pas de barrière d'activation, contrairement à la forme α qui donne un état physisorbé pour une distance initiale d = 2.31 Å entre la molécule et la surface et un état chimisorbé pour d = 1.50 Å. Nous noterons χ_β l'état chimisorbé de β-8HQ. Il est associé à une énergie d'adsorption de -1.31 eV, ce qui est plus stable que celles calculées pour l'adsorption de la forme α. Il présente une topologie d'adsorption similaire à l'état χ_2. Cependant, il a été montré dans la bibliographie [151] et nous l'avons montré dans le chapitre 2 que c'est la forme α-8HQ qui sera préférentiellement présente en solution. C'est donc avec la molécule α-8HQ que nous poursuivrons notre étude à fort taux de recouvrement dans le chapitre 4.

3.3.3 Tautomère sur Al(111)

Dans cette partie, nous nous intéressons aux différentes topologies d'adsorption du tautomère de la molécule 8HQ sur la surface Al(111). L'étude de la réactivité globale des molécules à l'état isolé par l'analyse des énergies des orbitales moléculaires HOMO et LUMO a montré que le tautomère est à priori plus réactif que la molécule α-8HQ que cela soit pour accepter ou céder des électrons vis-à-vis d'un autre réactif (ici la surface du substrat). Le tautomère présente les mêmes sites réactifs que la molécule α-8HQ, notamment les atomes O et N. Nous avons déterminé trois configurations notées τ_1 , τ_2 et τ_2^*. Le tableau 3.1 montre les propriétés calculées pour ces trois configurations. La Figure 3.9 montre les différentes topologies d'adsorption du tautomère ainsi que leur orientation cristallographique sur la surface Al(111). Nous allons montrer que ces trois configurations correspondent à une chimisorption du tautomère sur la surface d'aluminium. Nous n'avons pas déterminé d'état physisorbé.

Initialement le tautomère est positionné parallèlement à la surface à des distances d de 1.50 Å et 2.31 Å, et les atomes d'oxygène et d'azote occupent des sites top, bridge ou hollow. Toutes ces configurations initiales conduisent à la configuration finale τ_1. Ce qui signifie que la chimisorption du tautomère ne présente pas de barrière d'activation. Comme dans le cas de la chimisorption de la molécule α-8HQ, les sites top de la surface Al(111) sont les sites favorables d'ancrage de la molécule. Cette configuration τ_1 a l'axe L de la molécule orienté selon la direction $[0\bar{2}2]$ de la surface d'aluminium comme dans le cas de la configuration χ_1 de la molécule α-8HQ. Mais, en plus de la formation des liaisons Al-N et Al-C_2, la configuration τ_1 présente une liaison Al-O, et les longueurs des liaisons sont respectivement de 2.13 Å, 2.20 Å et 1.83 Å (Tableau 3.4 et Figure 3.10).

Les deux configurations τ_2 et τ_2^* sont obtenues quand initialement le tautomère est incliné par rapport à la surface du substrat. Les atomes d'oxygène et d'azote occupent des sites top dans la configuration τ_2, un site top et un site hollow respectivement dans la configuration τ_2^* sur la surface Al(111). L'axe S de la molécule est orienté selon la direction $[\bar{2}20]$ et l'axe L selon la direction $[0\bar{2}2]$ dans la configuration τ_2. Elle présente une topologie de chimisorption proche de celle de la molécule α-8HQ dans la configuration χ_2 mais s'ajoute aux liaisons Al-N et Al-C_4 une liaison covalente O-Al (Tableau 3.4 et Figure 3.10). En comparant l'orientation de la configuration τ_2^* à la configuration τ_2, on note que les axes S et L présentent une rotation de 30 °C par rapport à l'axe z perpendiculaire à la surface qui passe par l'atome d'oxygène. Les atomes O et C_4 occupent des sites top alors que l'atome N est sur un site hollow dans τ_2^* et est plus éloigné de la surface d'aluminium que dans τ_2. Les distances entre les atomes $Al_{1,2,3,4}$ de surface et les atomes O, N, C_2 et C_4 ont été rapportées dans le tableau 3.4. Contrairement à la configuration τ_1 qui montre une liaison Al-C_2 où l'atome C_2 est en position ortho du N dans le cycle pyridine, les deux configurations τ_2 et τ_2^* présentent une liaison chimique Al-C_4 où l'atome C_4 occupe la position para relative à N dans le cycle pyridine. On peut donc penser, que comme dans le cas de la chimisorption de la molécule α-8HQ, les positions des atomes C en ortho (C_2) et para (C_4) de N sont plus électrophiles que la position méta (C_3) dans le cycle pyridine [175] et donc plus favorables à un transfert d'électrons à partir de l'aluminium pour former des liaisons covalentes.

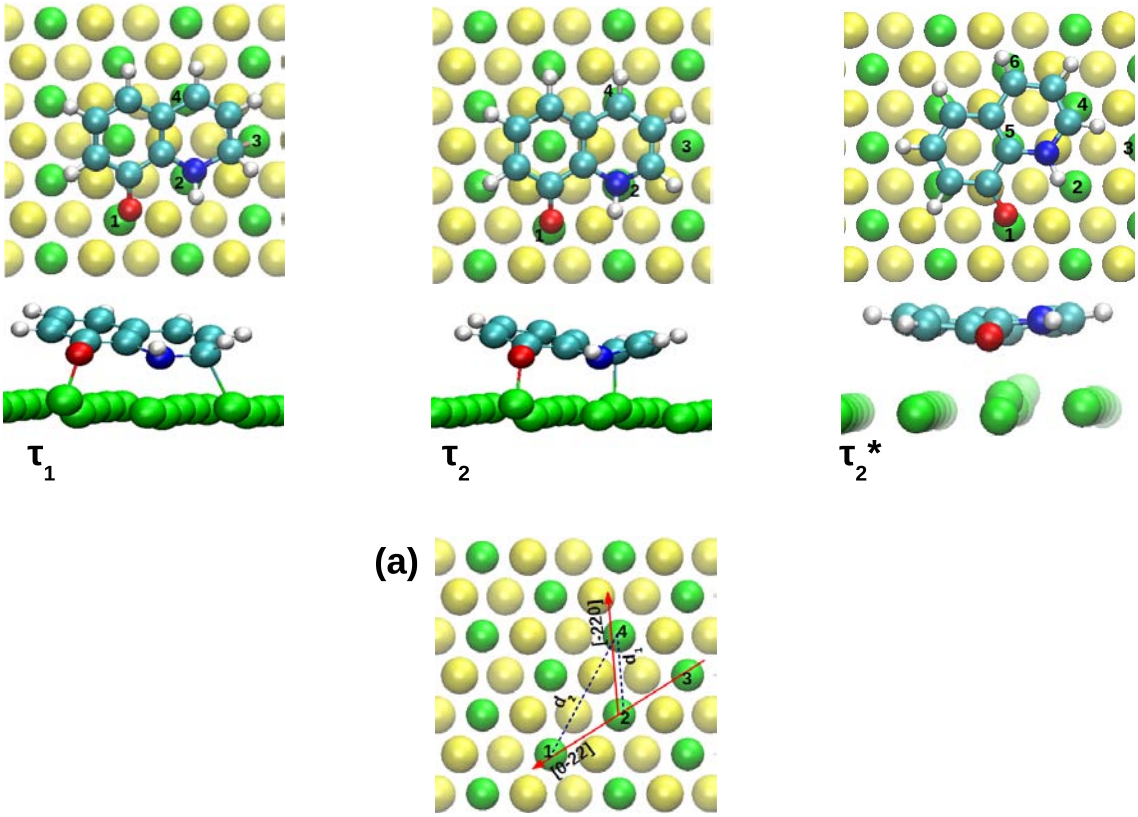


Figure 3.9 – Topologie et sites d'adsorption du tautomère sur la surface Al(111). Configurations : τ_1, τ_2 et τ_2^*. (a) orientation de la molécule sur la surface Al(111).

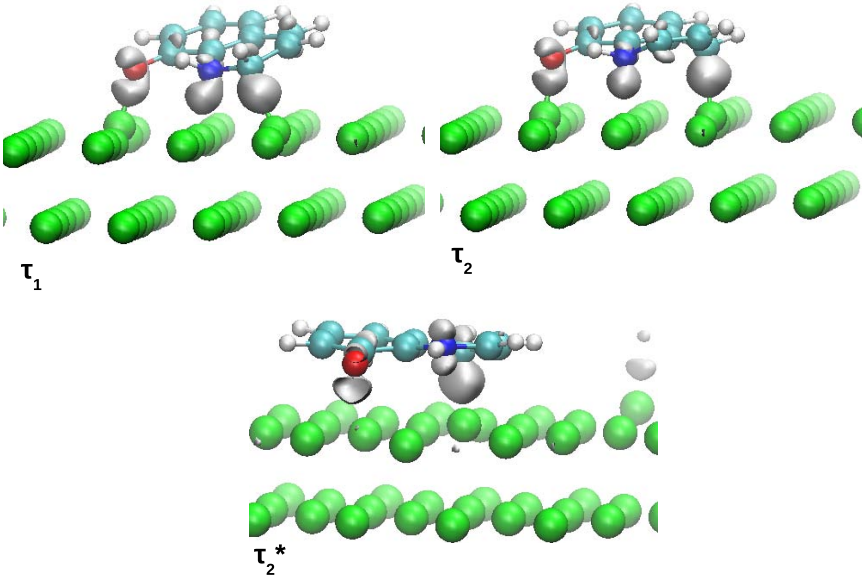


Figure 3.10 – Variation de la densité de charge ($\Delta\rho$) (-0.002 e×Å^3) lors de la chimisorption du tautomère sur la surface Al(111). Configurations : τ_1, τ_2 et τ_2^*.

La forme tautomère est plus fortement chimisorbée sur la surface Al(111) que la molécule α-8HQ. Les trois configurations τ_1, τ_2^* et τ_2 ont respectivement des énergies d'adsorption de -2.16 eV, -2.31 eV et -2.39 eV, et le tautomère chimisorbé via le carbone C_4 est plus stable de 0.20±0.03 eV que celui chimisorbé via le carbone C_2. Par ailleurs, les énergies d'interaction pour les trois configurations τ_1, τ_2^* et τ_2 sont respectivement de -4.53 eV, -3.72 eV et -4.59 eV. Cette énergie d'interaction entre la molécule et le substrat ne prend en considération que les interactions entre le tautomère et le substrat Al(111). Elle met particulièrement en avant la force des liaisons entre le tautomère et la surface d'aluminium. On note une contribution importante des interactions de type vdW à l'interface molécule/substrat, les forces vdW contribuant en moyenne pour 25 % à l'énergie d'interaction totale (E_{vdW} = -1.24±0.03). Le tautomère est fortement déformé lors de la chimisorption, les deux cycles n'étant plus coplanaires comme illustré sur la figure 3.7.
Cela conduit à des énergies de déformation des molécules particulièrement élévées (1.10 à

2.14 eV). Les longueurs des liaisons entre les atomes dans la molécule subissent des modifications différentes selon les configurations, dues aux différentes topologies de chimisorption du tautomère et aux atomes du cycle impliqués directement dans la formation des liaisons chimiques avec la surface du substrat. La variation des distances C_i-C_j (i,j = 5-10) dans le cycle phénolique est inférieure à -0.05 Å. La plus grande variation dans les longueurs de liaison concerne le cycle pyridine de la molécule et la distance C_8-O. Ceci est lié à leur implication directe dans la formation des liaisons chimiques avec l'aluminium. En effet les plus fortes modifications des distances dans la configuration τ_1 sont associées aux distances C_8-O, C_2-N et C_9-N (+0.08 Å, +0.17 Å, et +0.10 Å). Dans les deux configurations τ_2 et τ_2^* les longueurs des liaisons subissent aussi une augmentation à l'exception de la distance C_2-C_3 qui se contracte de -0.05 Å, ce qui peut laisser supposer la formation d'une double liaison entre les deux atomes de carbones C_2 et C_3. La variation des distances impliquant l'atome d'azote (C_2-N et C_9-N) est de +0.10 Å dans la configuration τ_2 et uniquement de +0.04 Å dans la configuration τ_2^* où l'azote est sur un site hollow et contribue plus faiblement à la formation d'une liaison covalente avec la surface d'aluminium.

L'analyse de Bader montre un transfert d'électrons du substrat vers la molécule de 1.54 e, 1.46 e et de 1.33 e pour τ_1, τ_2 et τ_2^* respectivement. Le tableau 3.3 montre la variation de la charge nette sur les atomes du tautomère après adsorption. Nous constatons une redistribution des électrons au sein de la molécule avec un gain d'électrons au niveau des atomes impliqués directement dans la formation de la liaison covalente avec les atomes d'aluminium de la surface, excepté pour l'atome d'azote dont la variation de la charge est négligeable ($\Delta Q_N = +0.04 \pm 0.03$ e). Ceci peut être lié à la présence de l'atome d'hydrogène sur l'atome d'azote et donc à un atome N moins réactif. La variation de la charge nette sur les atomes d'aluminium est présentée dans le tableau 3.5. Elle montre que les électrons transférés du substrat vers la molécule viennent essentiellement des atomes Al de surface (Al_{1-5}) qui sont directement liés aux atomes O, N et C_2 (ou C_4) du tautomère. Ces atomes d'aluminium présentent une variation forte de la charge nette de +0.32 e à 0.75 e, alors que les autres atomes d'aluminium de surface ou en volume ne subissent qu'une variation

inférieure à ±0.03 e. Ce qui confirme un transfert d'électrons très localisé comme dans le cas de la chimisorption de la molécule α-8HQ sur Al(111).

3.3.4 Molécule 8HQ déshydrogénée sur Al(111)

La molécule 8HQ déshydrogénée pourrait exister expérimentalement dans une solution basique pour un pH > 9.88 [138, 141, 142]. Elle pourrait alors s'adsorber directement sous la forme déshydrogénée. Cependant nous avons simulé la déshydrogénation de la 8HQ ou du tautomère préalablement adsorbés sur la surface Al(111). Nous avons ainsi calculé une énergie de déshydrogénation sur la surface de -0.29 eV et +0.48 eV pour la 8HQ et le tautomère respectivement. Les états de transition restent à ce jour à déterminer, mais on peut d'ores et déjà conclure que la déshydrogénation de la molécule 8HQ et du tautomère est plus favorable sur la surface Al(111) qu'en phase gaz (E_{deshy} = +4.11 eV et +3.60 eV pour la 8HQ et le tautomère respectivement).

L'analyse des énergies des orbitales moléculaires HOMO et LUMO de l'espèce 8HQ déshdrogénée a montré une énergie de l'orbitale LUMO plus basse par rapport à la molécule 8HQ native et ses autres dérivés. Par conséquent, la molécule 8HQ déshydrogénée pourrait être plus réactive vis-à-vis d'un donneur d'électrons. Les configurations les plus stables obtenues lors de l'adsorption de la molécule 8HQ déshydrogénée sur la surface Al(111) sont dénotées δ_1, δ_2, δ_3 et δ_3^* dans le tableau 3.1 et la figure 3.11. Ces configurations présentent des caractéristiques de chimisorption et des orientations de la molécule sur la surface du substrat différentes. Les deux configurations δ_1 et δ_2 ont une topologie d'adsorption similaire et une orientation de la molécule sur la surface semblable aux configurations chimisorbées de la molécule α-8HQ (χ_1 et χ_2) et du tautomère (τ_1 et τ_2). Elles ont été obtenues en plaçant initialement la molécule parallèlement à la surface à une distance de 1.50 Å. Dans la configuration δ_1, la molécule 8HQ déshydrogénée est chimisorbée via l'atome O (top), l'atome N (top) et l'atome C_2 (bridge). Dans la configuration δ_2, les atomes O, N et C_4 sont sur des sites top de la surface Al(111). Cela montre encore une fois, la forte réactivité des atomes de carbone C_2 et C_4 du cycle pyridine en plus de la forte affinité des atomes O

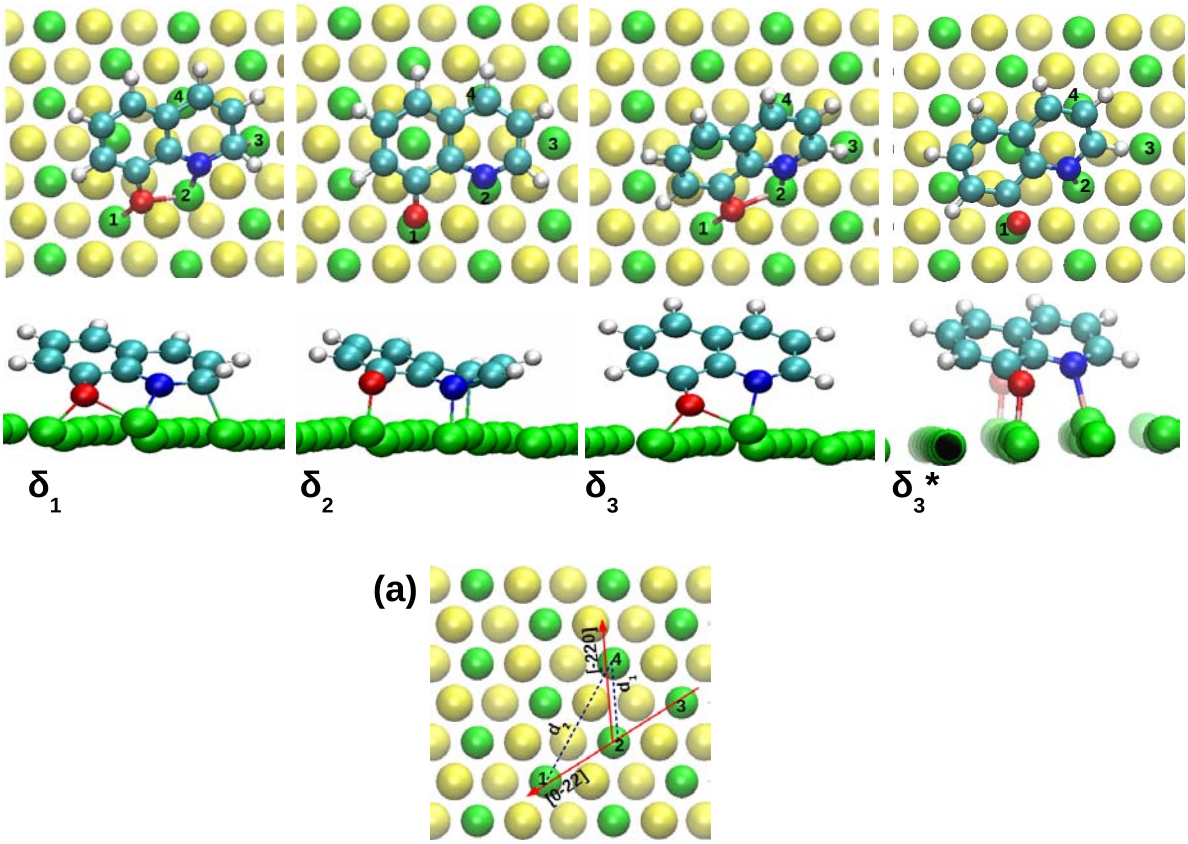


Figure 3.11 – Topologie et sites d'adsorption de la molécule 8HQ déshydrogénée sur la surface Al(111). Configurations : δ_1, δ_2, δ_3 et δ_3^*. (a) orientation de la molécule sur la surface Al(111).

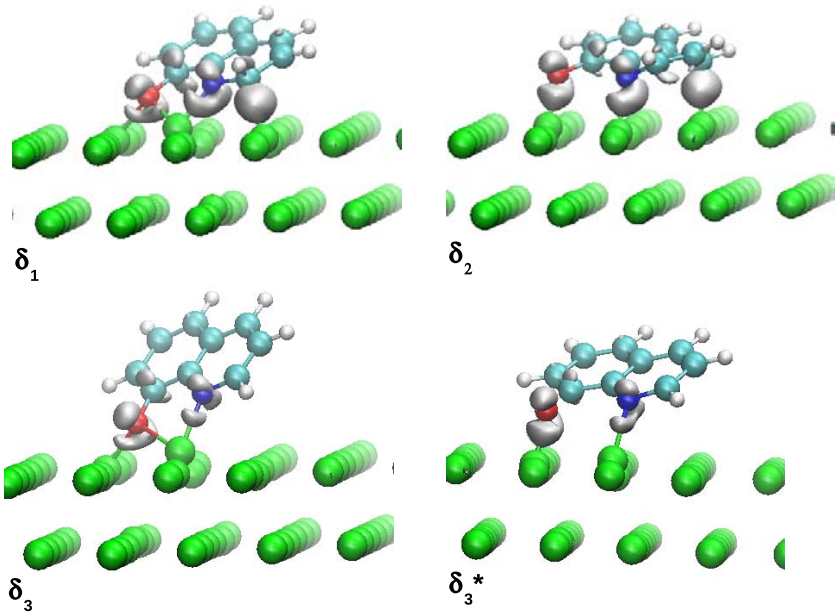


Figure 3.12 – Variation de la densité de charge ($\Delta\rho$) (-0.002 e×Å^3) lors de la chimisorption de la molécule 8HQ déshydrogénée sur la surface Al(111). Configurations : δ_1, δ_2, δ_3 et δ_3^*.

et N avec l'aluminium. Les configurations δ_3 et δ_3^* ont la même orientation sur la surface du substrat et ne présentent pas de liaison C-Al. L'orientation de l'axe L de la molécule 8HQ déshydrogénée est selon la direction $[0\bar{2}2]$ de la surface Al(111). Dans la configuration la plus stable δ_3, la molécule est chimisorbée sur la surface du substrat via l'atome N (top) et via l'atome O (bridge) entre deux atomes d'aluminium voisins dont l'un est partagé avec l'atome d'azote (Figure 3.12). Dans la configuration δ_3^*, les deux atomes O et N occupent des sites top sur la surface Al(111). Ces configurations ont été obtenues à partir d'une distance initiale d de 2.31 Å et avec un positionnement initial de la molécule parallèle à la surface du substrat. Les longueurs des liaisons Al-O, Al-N, Al-C_2 (ou Al-C_4) dans le tableau 3.4 pour la chimisorption de la molécule 8HQ déshydrogénée sont du même ordre de grandeur que celles calculées dans le cas de la chimisorption de la molécule 8HQ et du tautomère. Elles sont caractéristiques de liaisons covalentes entre la molécule et le substrat métallique pour chaque configuration.

Les configurations δ_1, δ_2 et δ_3 ont respectivement des énergies d'adsorption de -3.27 eV, -3.40 eV et -3.45 eV. La configuration δ_3 a la plus basse énergie d'adsorption car la déformation de la molécule dans cette topologie d'adsorption est faible. En effet, les énergies de déformation de la molécule 8HQ déshydrogénée lors de l'adsorption sont de 1.90 eV, 1.72 eV et 0.55 eV respectivement dans les trois configurations δ_1, δ_2 et δ_3. La présence de la liaison C-Al dans les configurations δ_1 et δ_2 augmente l'énergie de déformation de la molécule chimisorbée à cause du changement d'hybridation des atomes de carbone. L'énergie d'interaction entre la molécule et le substrat est de -5.84 eV, -5.36 eV et -4.44 eV respectivement pour δ_1, δ_2 et δ_3. Cela montre l'importance de la liaison C-Al dans le mécanisme d'interaction. Ces valeurs de l'énergie d'interaction montrent également une très forte chimisorption de la molécule 8HQ déshydrogénée sur le substrat, malgré la forte déformation de la molécule chimisorbée. La contribution des forces de type vdW à l'interface molécule/substrat (Tableau 3.1) est variable selon les configurations. La configuration δ_3 a la plus faible énergie vdW (-0.77 eV) car les deux cycles de la molécule sont très inclinés par rapport à la surface et non parallèles à celle-ci, ce qui réduit les forces vdW à l'interface. A contrario, les configurations δ_1 et δ_2 donnent des énergies vdW du même ordre que celles calculées pour la chimisorption de la molécule 8HQ et du tautomère, car la surface d'interaction est plus grande entre la molécule et la surface du substrat que dans le cas de la configuration δ_3.

Les déformations de la molécule déshydrogénée durant le processus de chimisorption sont de deux types : il y a une variation des longueurs et angles de liaison mais également une déformation du plan global de la molécule (les deux cycles phénolique et pyridine ne sont plus coplanaires). Pour chaque configuration, les longueurs des liaisons ont été rapportées dans le tableau 3.2. Dans toutes les configurations nous constatons une forte variation de la distance C_8-O de +0.12±0.02 Å, ainsi que des distances C_7-C_8 et C_8-C_9 de -0.06±0.02 Å. Ceci à cause de l'implication directe de l'atome O dans la formation d'une liaison covalente avec la surface, comme dans le cas de l'adsorption du tautomère. La formation des liaisons Al-N et Al-C_2 (ou Al-C_4) induit une variation des distances C_2-N et C_2-C_3 dans la configuration δ_1 et de pratiquement toutes les distances du cycle pyridine

dans la configuration δ_2.

Comme dans le cas de la chimisorption de la molécule 8HQ et du tautomère, les variations de la charge sur la molécule montrent un transfert global d'électrons du substrat vers la molécule de 2.17 e et 1.99 e respectivement pour δ_1 et δ_2. La configuration δ_3 montre un plus faible transfert d'électrons (1.17 e) du à l'absence de la liaison C-Al entre la molécule et la surface du substrat et donc un plus faible couplage molécule/métal. Le détail de la variation de la charge nette (Tableau 3.3) montre une redistribution de la densité électronique au sein de la molécule après adsorption avec un gain d'électrons important des atomes O et N de 0.42±0.07 e et 0.17±0.01 e dans les trois configurations. Les électrons transférés vers la molécule chimisorbée proviennent des atomes d'aluminium de surface formant les liaisons covalentes avec les atomes de la molécule (Tableau 3.5 et Figure 3.12).

3.3.5 Molécule 8HQ hydrogénée sur Al(111)

Nous nous sommes enfin intéressés à l'adsorption de la molécule 8HQ hydrogénée (Figure 3.1) sur la surface Al(111). Les calculs sur la molécule à l'état isolé ont montré un faible gap HOMO-LUMO (0.68 eV) avec une énergie de l'orbitale HOMO plus haute que celle des autres dérivés de la molécule 8HQ. Une interaction de la molécule hydrogénée avec un accepteur d'électrons serait donc favorable. Notons également que l'énergie de l'orbitale LUMO est légèrement plus haute pour la forme hydrogénée que celles de la forme 8HQ native.

Comme dans le cas des autres formes chimiques de la molécules 8HQ et ses dérivés, la molécule hydrogénée présente plusieurs configurations chimisorbées stables notées η_1 et η_2 sur la figure 3.13 et dans les tableaux 3.1 à 3.5. Ces configurations sont similaires à celles obtenues lors de la chimisorption de la molécule α-8HQ sur la surface Al(111) (configurations χ_1 et χ_2). La configuration η_1 a une énergie d'adsorption de -1.41 eV. La molécule est chimisorbée via les atomes N et C_2 sur des sites top sur la surface du substrat. Pour la configuration η_2, la molécule est chimisorbée via les atomes d'azote N (top) et C_4 (top) sur la surface Al(111). Son énergie d'adsorption est de -1.71 eV. Les deux configurations

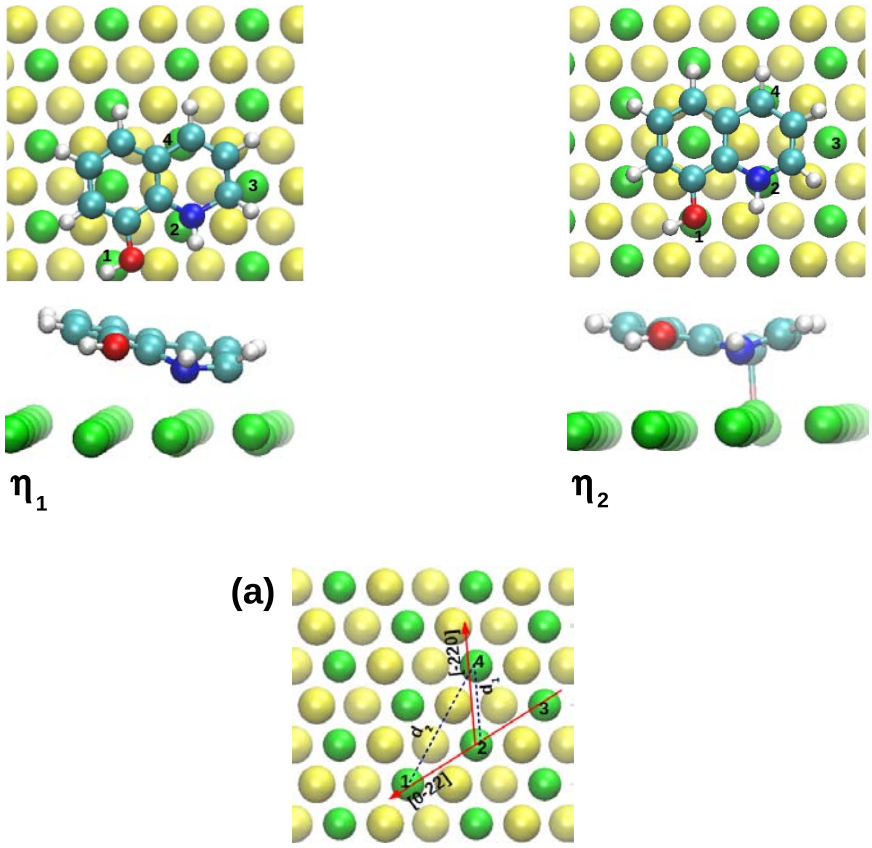


Figure 3.13 – Topologie et sites d'adsorption de la molécule 8HQ hydrogénée sur la surface Al(111). Configurations : η_1 et η_2. (a) orientation de la molécule sur la surface Al(111).

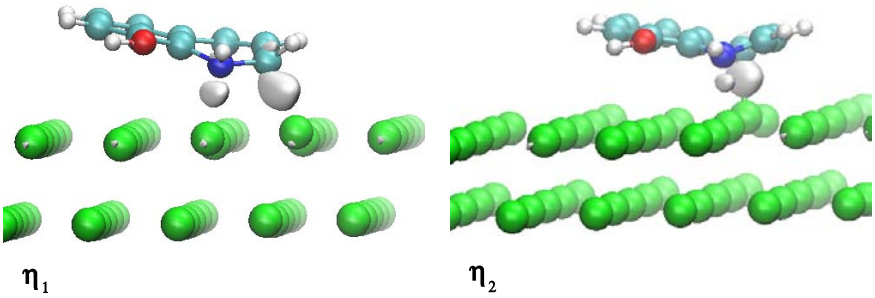


Figure 3.14 – Variation de la densité de charge ($\Delta\rho$) (-0.002 e×Å^3) lors de la chimisorption de la molécule 8HQ hydrogénée sur la surface Al(111). Configurations : η_1 et η_2.

η_1 et η_2 sont plus stables que celles obtenues pour la chimisorption de la molécule α-8HQ, avec de faibles énergies de déformation des molécules qui sont de 0.86 eV et 0.69 eV respectivement pour η_1 et η_2. Elles ont une énergie d'interaction de -2.43±0.07 eV avec une forte contribution des interactions vdW à l'interface molécule/substrat (environ 50% de l'énergie d'interaction). La variation des longueurs de liaison dans la molécule concerne essentiellement le cycle pyridine (Tableau 3.2), et les liaisons modifiées au sein des molécules déformées sont celles impliquant des atomes dans la formation de liaisons avec la surface du substrat.

Le transfert électronique global de la surface d'aluminium vers la molécule 8HQ hydrogénée est de 0.75±0.03 e. Il est le plus faible de toutes les configurations chimisorbées de la molécule 8HQ et ses dérivés. On peut penser que cela est du à un « excédent » initial en électrons dans la molécule 8HQ hydrogénée par rapport à la forme α-8HQ native. En effet, nous avons calculé un nombre total d'électrons dans la molécule hydrogénée après chimisorption de 55.74±0.02 e. Cette valeur est similaire au nombre d'électrons total dans

les configurations chimisorbées de la molécule 8HQ et ses dérivés qui présentent la même topologie d'adsorption (55.22±0.23 e, configurations χ_1, χ_2, τ_1, τ_2, δ_1 et δ_3).

3.4 Déformation de la surface Al(111)

Nous avons montré que durant le processus de chimisorption de la molécule 8HQ et ses dérivés la déformation des molécules est importante. Dans le cas du slab, elle est modérée. La plus faible énergie de déformation de la surface est associée à la chimisorption de la molécule 8HQ sous ses deux formes α et β ainsi que de la molécule 8HQ hydrogénée (0.13±0.03 eV). Ceci est dû à l'absence de liaison Al-O entre la molécule et la surface dans ces deux cas. La chimisorption du tautomère induit une déformation du slab de 0.24 eV dans les deux configurations τ_1 et τ_2. Enfin, les trois configurations δ_1, δ_2 et δ_3 conduisent respectivement à des énergies de déformation du slab de 0.66 eV, 0.23 eV et 0.43 eV.
La déformation du slab est liée à la déformation latérale des sites d'adsorption (x, y) et à la corrugation de la surface (z). Nous avons quantifié la corrugation de la surface (Δh dans le Tableau 3.4) : Δh a été mesuré comme la différence de hauteur entre deux atomes d'aluminium de surface, le plus bas et le plus haut, après adsorption des molécules. La plus forte valeur de Δh est celle associée aux configurations δ_1 et δ_3 ce qui correspond comme attendu aux plus fortes valeurs des énergies de déformation du slab. Nous avons quantifié la déformation latérale de la zone de surface recouverte par la molécule (Tableau 3.4), qui présente la plus forte déformation après la chimisorption, comme la variation des distances d_1 (short bridge) et d_2 (long bridge) (Figure 3.3 (a)). Ces variations sont données par l'équation 3.7 où $d_1 = 2.86$ Å et $d_2 = 4.95$ Å pour une surface Al(111) nue.

$$\Delta d_i = 100 \times \frac{d_i^{'} - d_i}{d_i} \qquad \text{où i = 1,2} \tag{3.7}$$

La chimisorption provoque une variation des distances d_1 et d_2 entre les atomes d'aluminium voisins et les valeurs positives de Δd_1 et Δd_2 indiquent que les atomes d'aluminium des sites d'adsorption s'écartent pour permettre la chimisorption des molécules.

3.5 Variation du travail de sortie

Le travail de sortie est une donnée importante dans l'étude des phénomènes de surface. L'adsorption d'atomes ou de molécules et la substitution d'atomes dans une surface induisent une polarisation de l'adsorbat et de la surface qui font varier le travail de sortie du substrat [133, 134].

3.5.1 Procédure de détermination du travail de sortie

Le travail de sortie calculé par l'équation 3.8 est défini comme la différence entre l'énergie électrostatique d'un électron sans interaction au voisinage de la surface du substrat ($V_\infty = V_s$) et l'énergie de Fermi (E_F).

$$\phi = V_\infty - E_F \tag{3.8}$$

Le calcul de la structure électronique, en utilisant une base d'ondes planes, conduit au calcul du potentiel électrostatique $V(x, y, z)$ sur une grille dans l'espace réel. Nous pouvons définir par exemple la valeur moyenne du potentiel le long de la direction z normale à la surface par l'équation 3.9, où S est la surface de la cellule de simulation dans le plan (x, y).

$$V(z) = \frac{1}{S} \iint_S V(x, y, z) \mathrm{d}x\mathrm{d}y \tag{3.9}$$

Dans la pratique, il nous faut extraire la valeur V_∞. Nous prenons la valeur de $V(z)$ au milieu du vide dans la cellule de simulation. La variation de $V(z)$ en fonction de z atteint souvent une valeur asymptotique à partir d'une distance d de la surface (Figure 3.15), d'où l'importance de choisir soigneusement la hauteur de vide pour une meilleur convergence du potentiel électrostatique au milieu du vide. De plus, le terme du potentiel d'échange corrélation (V_{xc}) semble induire des fluctuations du potentiel électrostatique au milieu du vide. Le code VASP nous permet d'éliminer ces perturbations (mot clé LVHAR), afin d'extraire une valeur optimale exploitable du potentiel électrostatique au milieu du vide de la cellule de simulation (Figure 3.15).

Les corrections dipolaires (LDIPOL) par l'addition d'un potentiel quadratique électrostatique au potentiel local permettent de corriger les erreurs induites par les conditions périodiques c'est à dire de contrebalancer dans les systèmes asymétriques les effets sur le potentiel et des forces, affectés par la taille finie de la cellule de simulation selon la direction z. L'inconvénient de l'application des corrections dipolaires est la difficulté à converger le premier cycle SCF. Dans la pratique, nous calculons le premier cycle SCF avec la géométrie initiale sans correction dipolaire, puis nous relançons le calcul avec corrections dipolaires vers la recherche de la géométrie d'équilibre. Dans le cas de l'adsorption de la molécule 8HQ et ses dérivés sur le substrat Al(111), la contribution à l'énergie totale due aux corrections dipolaires et quadripolaires est $<$ -1 meV pour l'ensemble des configurations. Nous aboutissons à des topologies d'adsorption identiques pour des calculs avec ou sans corrections dipolaires. Elles sont cependant nécessaires pour le calcul du travail de sortie, car un faible dipôle est créé à l'interface molécule/substrat.

3.5.2 Variation du travail de sortie

Pour une meilleure compréhension de l'influence de l'adsorption des molécules sur les propriétés de surface du substrat, nous nous sommes intéressés à la variation du travail de sortie ($\Delta\phi$) calculée par l'équation 3.10, où ϕ et $\phi^{`}$ sont respectivement le travail de sortie du substrat nu et du système molécule/substrat.

$$\Delta\phi = \phi^{`} - \phi \tag{3.10}$$

L'adsorption à faible recouvrement de la molécule 8HQ et ses dérivés sur la surface Al(111) affecte considérablement le travail de sortie du substrat. L'adsorption de ces molécules conduit à une diminution du travail de sortie, avec une variation comprise entre -0.01 eV et -0.60 eV (axe des ordonnées sur la figure 3.16). Ceci est dû aux modifications de la densité électronique à l'interface métal/molécule : déformations de la surface du substrat et de la molécule dues à la formation des liaisons chimiques, transfert électronique entre le

substrat et la molécule. Ce comportement de la variation du travail de sortie est similaire à celui observé expérimentalement et calculé théoriquement dans le cas de l'adsorption des complexes Alq_3 sur les surfaces de cobalt (Co/Alq_3) [176], d'aluminium (Al/Alq_3) [170] et de magnésium (Mg/Alq_3) [177]. Nous avons cherché à comprendre cette variation du travail de sortie. D'après la bibliographie, la modification du travail de sortie à la surface est proportionnelle au dipôle de surface créé par l'adsorption des molécules organiques. Expérimentalement, l'existence d'une forte relation entre le moment dipolaire des molécules et la variation du travail de sortie induit par une mono-couche de molécules organiques a été démontrée sur des surfaces métalliques d'or [178] et de cuivre [179]. Cet effet est souvent modélisé empiriquement par l'utilisation d'une constante diélectrique effective de la couche moléculaire. Dans notre cas, pour comprendre la relation entre la variation du travail de sortie et l'adsorption de la molécule 8HQ et ses dérivés sur la surface Al(111), nous avons déterminé le moment dipolaire suivant la direction z.

Le transfert d'électrons de la surface du substrat vers la molécule mène à la création d'un dipôle (μ) à l'interface qui induit un champ électrique ($\boldsymbol{E}$) selon la direction z [180]. L'équation de Maxwell en fonction de la densité de charge (équation 3.11) donne.

$$\frac{d\boldsymbol{E}(z)}{dz} = -\frac{1}{\epsilon_0}\rho(z) \tag{3.11}$$

avec ϵ_0 est la permittivité du vide.

Le potentiel électrostatique en fonction de $\boldsymbol{E}$ selon z est alors donné par l'équation 3.12 :

$$\boldsymbol{E}(z) = -\frac{dV(z)}{dz} \tag{3.12}$$

Les deux équations 3.11 et 3.12 mènent à l'équation de Poisson (selon z) suivante :

$$\frac{d^2V(z)}{dz^2} = -\frac{1}{\epsilon_0}\rho(z) \tag{3.13}$$

Donc la variation du potentiel électrostatique entre la surface et la couche moléculaire est exprimée par l'équation 3.14 :

$$\Delta V(z) = \int_0^d \frac{d\boldsymbol{E}(z)}{dz} = -\int_0^d \frac{1}{\epsilon_0}\rho(z)dz \tag{3.14}$$

Sachant que le moment dipolaire μ_z est exprimé en fonction de la densité de charge $\rho(z)$ par l'équation 3.15 :

$$\int_0^d \rho(z)dz = \frac{1}{A}\,\mu_z \tag{3.15}$$

avec A : unité de surface.

En combinant les équations 3.14 et 3.15 nous aboutissons à l'équation 3.16 qui montre la relation entre le moment dipolaire créé par le transfert d'électrons et le potentiel électrostatique (équation d'Helmoltz). Ce dernier est utilisé pour le calcul du travail du sortie du système.

$$\Delta V = -\frac{1}{\epsilon_0 A}\,\mu_z \tag{3.16}$$

avec $\mu_z = \mu\ cos(\theta)$ la composante de μ selon z.

La variation du travail de sortie est donc liée au moment dipolaire :

$$\begin{aligned} \Delta\phi &= \phi^{'} - \phi \\ \Delta\phi &= (V^{'} - V) + (E_F - E_F^{'}) = \Delta V - \Delta E_F \end{aligned} \tag{3.17}$$

$$\Delta\phi = -\frac{1}{\epsilon_0 A}\,\mu_z - \Delta E_F \tag{3.18}$$

La figure 3.18 présente la variation du travail de sortie ($\Delta\phi$) en fonction du moment dipolaire (μ_z), moment dipolaire calculé dans la direction perpendiculaire à la surface (IDIPOL = 3 dans le fichier d'entrée INCAR) pour l'ensemble des topologies d'adsorption de la molécule 8HQ et ses dérivés sur la surface Al(111). Ce graphe montre une relation de proportionnalité entre la variation du travail de sortie et le moment dipolaire créé par le changement de la densité électronique à l'interface et la polarisation de l'adsorbat. On peut noter que, malgré le faible transfert d'électrons (0.20 e) entre la molécule 8HQ et le

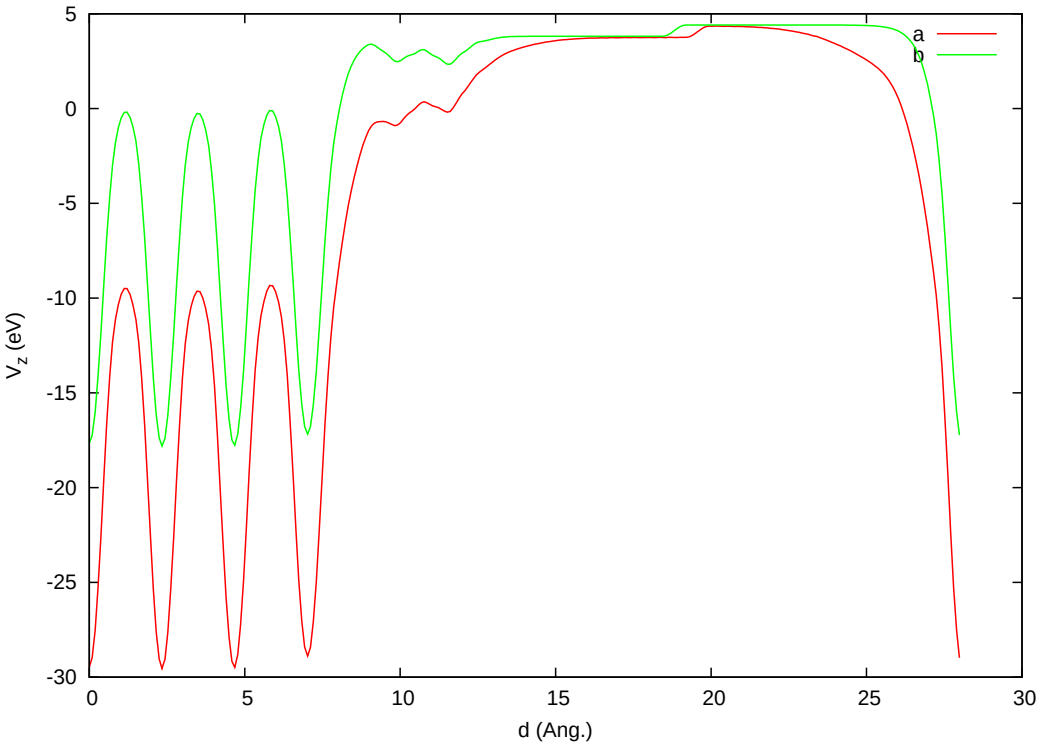


Figure 3.15 – Potentiel électrostatique (V_z en eV) en fonction de la distance d (Å) selon la direction z pour un slab d'aluminium à 4 couches. La distance d est mesurée à partir de la base du slab. (a) avec le terme d'échange-corrélation (V_{xc}) et (b) sans le terme d'échange-corrélation (V_{xc}).

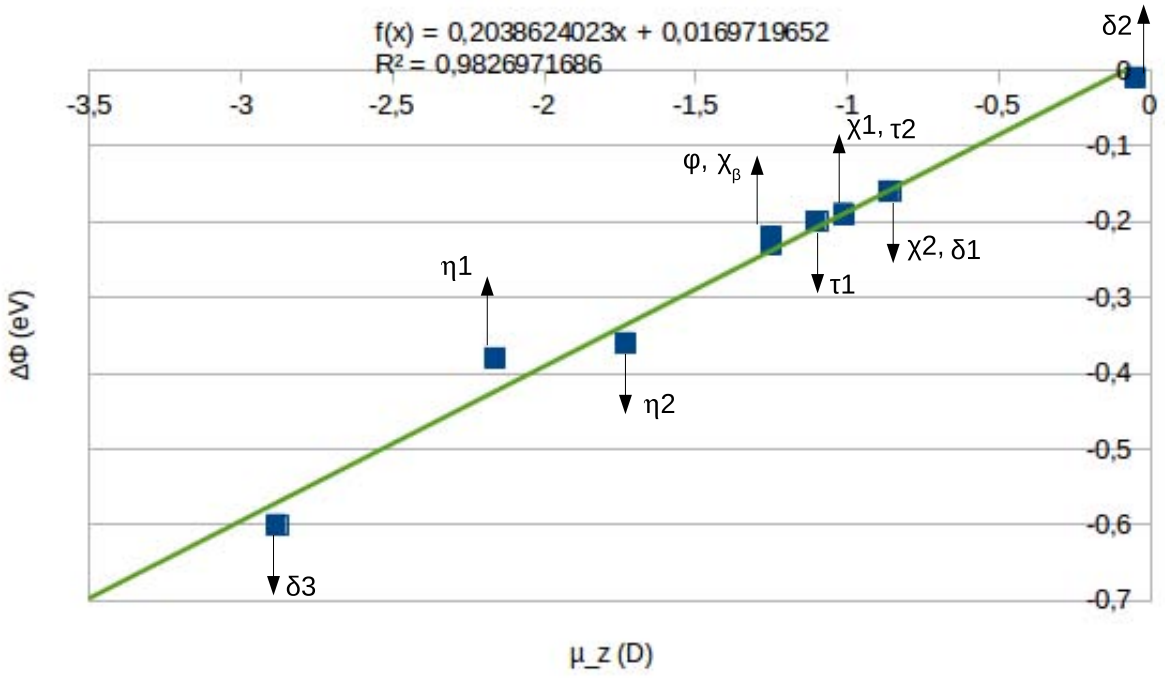


Figure 3.16 – Variation du travail de sortie ($\Delta\phi$ en eV) en fonction du moment dipolaire (μ_z en D) pour l'ensemble des configurations obtenues lors de l'adsorption de la molécule 8HQ et ses dérivés sur la surface Al(111).

substrat ainsi que les faibles énergies de déformation (0.01 eV), la configuration physisorbée de la molécule 8HQ (φ) présente un moment dipolaire important. La « compression » de la densité électronique à l'interface (push-back effect) induit par la suite une variation du travail de sortie dans les systèmes molécules/substrat [173, 174, 181].

3.6 Analyse de la structure électronique des systèmes aluminium/8HQ et dérivés

L'étude de la structure électronique par l'analyse de la densité d'états projetée (pDOS), nous fournit plus d'information sur la compréhension du mécanisme d'interaction de la molécule 8HQ et ses dérivés sur la surface Al(111). La pDOS est donnée par les équations 3.19 et 3.20

$$\begin{aligned} \rho(\varepsilon) &= \sum_i \delta(\varepsilon - \varepsilon_i) \\ &= \sum_A \sum_l \rho_{A,l}(\varepsilon) \end{aligned} \tag{3.19}$$

Où

$$\rho_{A,l}(\varepsilon) = \sum_i |< \psi_i \mid \phi_{A,l} >| \, \delta(\varepsilon - \varepsilon_i) \tag{3.20}$$

ρ : densité électronique ; ε : énergie totale ; δ : fonction de Dirac ; ψ_i et ε_i : fonction d'onde et énergie de l'électron i ; $\phi_{A,l}$: fonction d'onde atomique ; avec A, l respectivement le numéro de l'atome et l'indice de l'orbitale atomique.

Les figures 3.17 et 3.19 montrent respectivement la DOS projetée sur la molécule α-8HQ et le tautomère, avant et après adsorption sur la surface Al(111). Pour les molécules déshydrogénée et hydrogénée, qui ont un nombre d'électrons impair à l'état isolé, les pDOS sont représentées sur les figures 3.20 et 3.21. L'alignement de la pDOS des molécules à l'état isolé par rapport au niveau de Fermi du substrat dans les figures 3.17 (a), 3.19 (a), 3.20 (a) et 3.21 (a) nous renseigne sur la réactivité des molécules par rapport au substrat avant

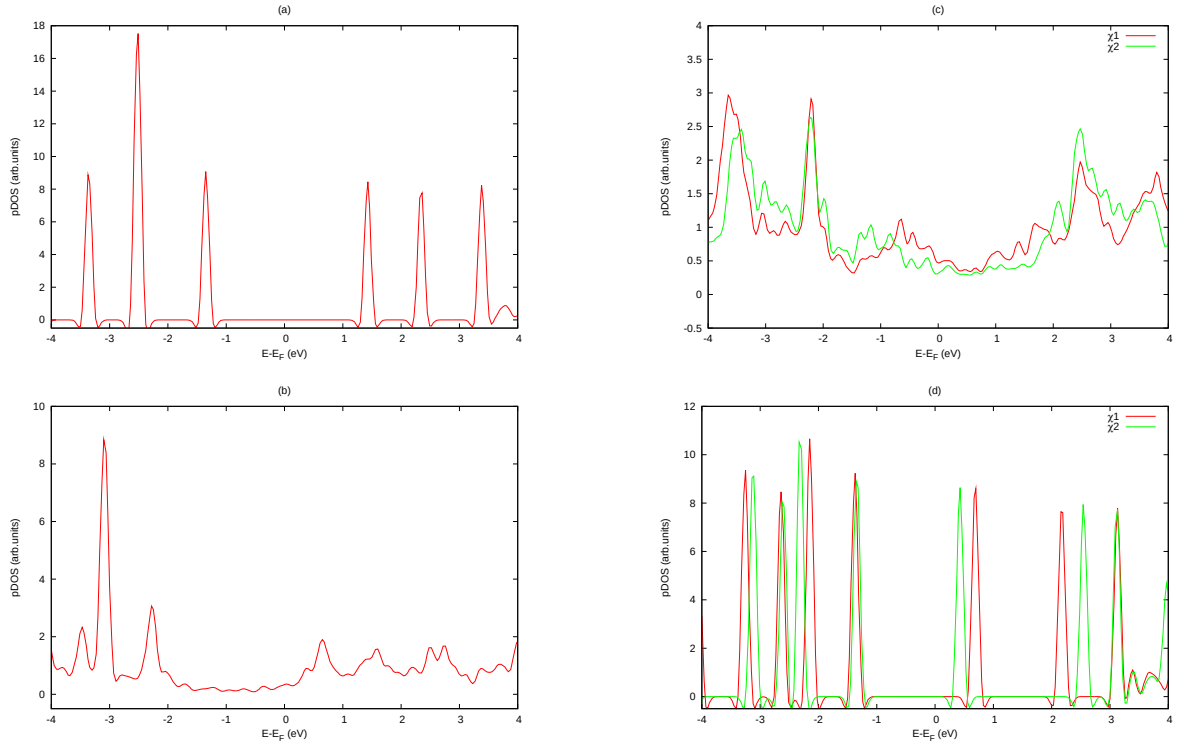


Figure 3.17 – Densité d'états projetée (pDOS) sur la molécule α-8HQ en présence du substrat d'aluminium. (a) avant interaction ; (b) physisorption (configuration φ), (c) chimisorption (configurations χ_1 et χ_2) ; (d) après chimisorption : molécule déformée loin du substrat (configurations χ_1 et χ_2).

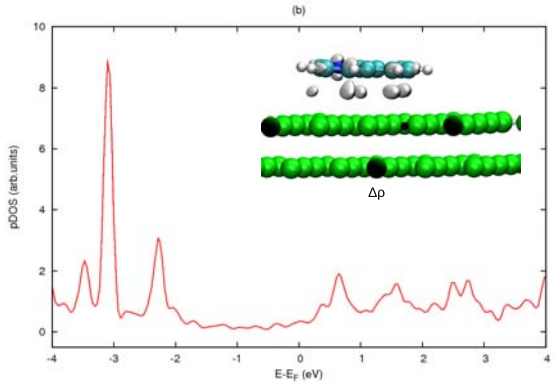


Figure 3.18 – Densité d'états projetée (pDOS) sur la molécule α-8HQ en présence du substrat d'aluminium pour la configuration physisorbée φ de la 8HQ et variation de la densité de charge $\Delta\rho$ (-0.0002 e$\times$Å^3).

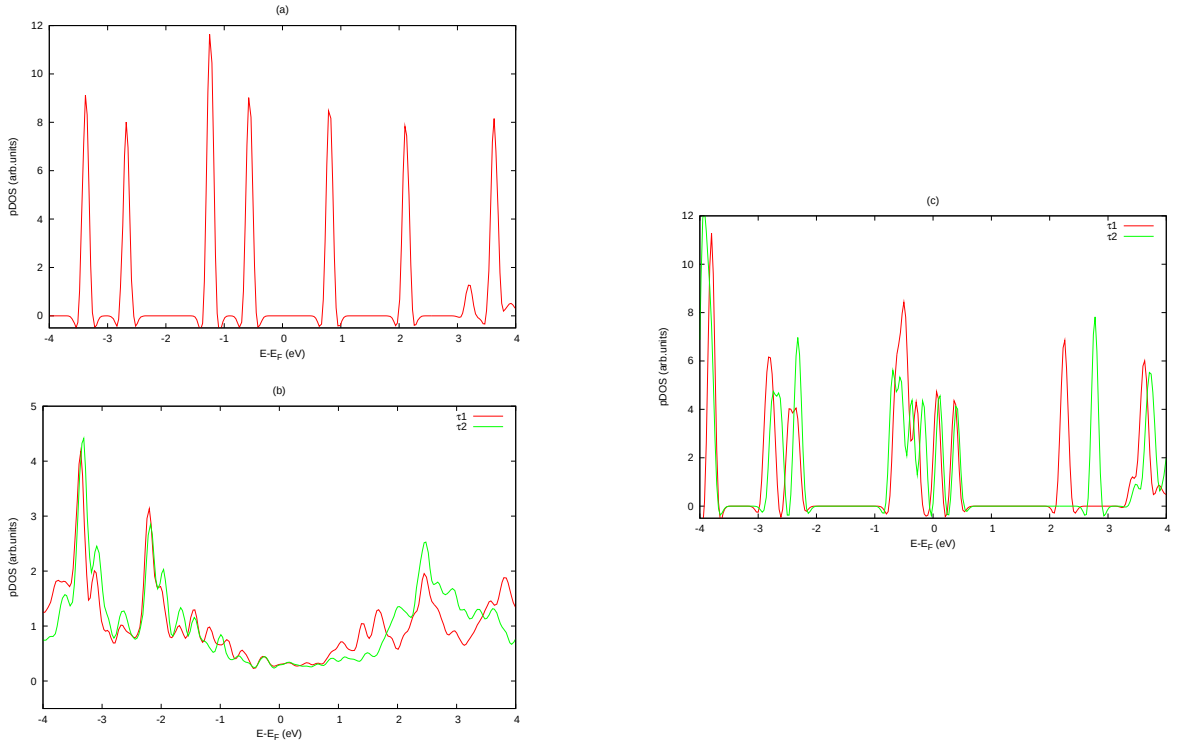


Figure 3.19 – Densité d'états projetée (pDOS) sur le tautomère en présence du substrat d'aluminium. (a) avant interaction ; (b) chimisorption (configurations τ_1 et τ_2) ; (c) après chimisorption : molécule déformée loin du substrat (configurations τ_1 et τ_2).

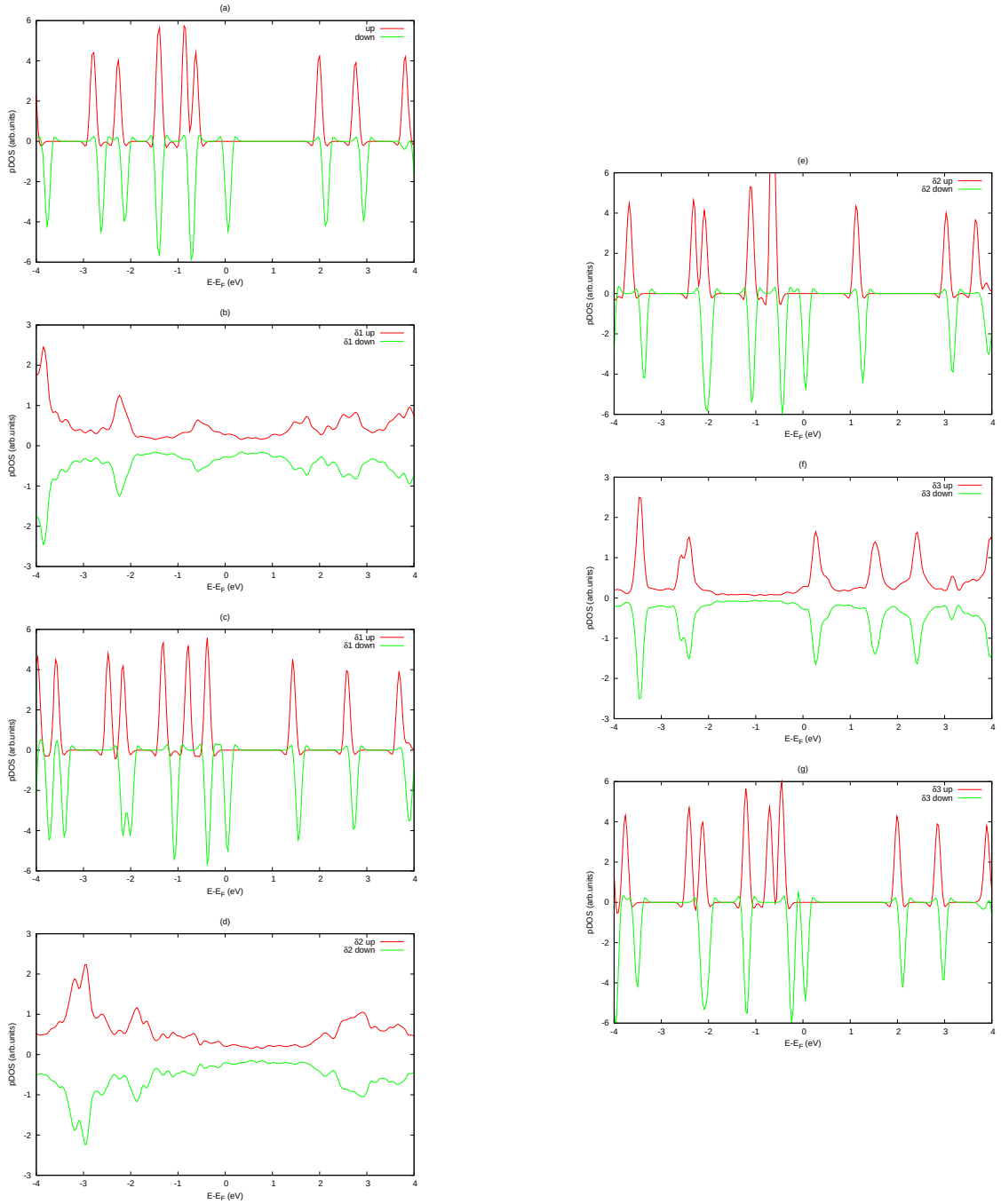


Figure 3.20 – Densité d'états projetée (pDOS-up et pDOS-down) sur la molécule 8HQ déshydrogénée en présence du substrat d'aluminium. (a) avant interaction ; (b) chimisorption (configuration δ_1) ; (d) chimisorption (configuration δ_2) ; (f) chimisorption (configuration δ_3) ; (c), (e) et (g) après chimisorption : molécule déformée loin du substrat respectivement pour les configurations δ_1 , δ_2 et δ_3.

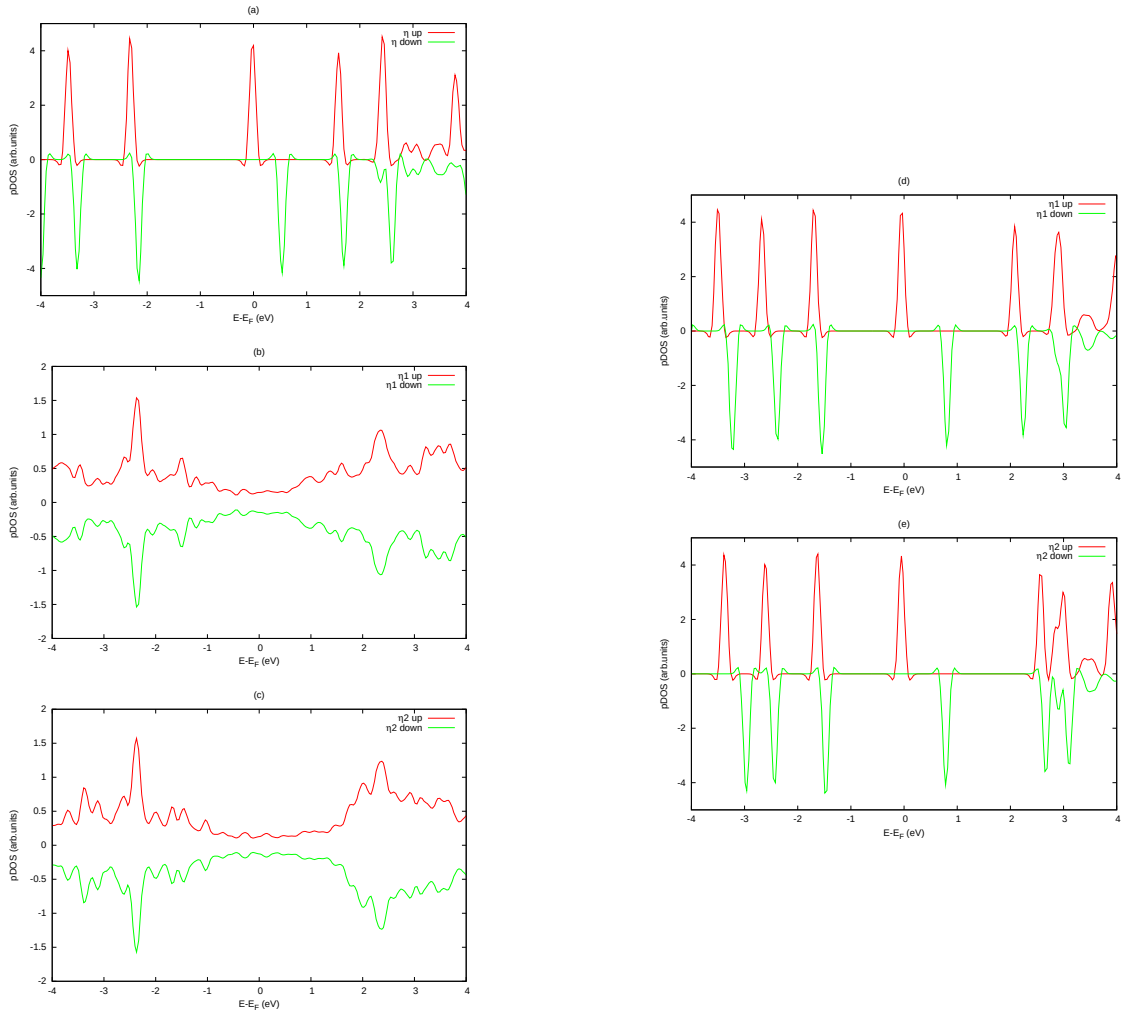


Figure 3.21 – Densité d'états projetée (pDOS-up et pDOS-down) sur la molécule 8HQ hydrogénée en présence du substrat d'aluminium. (a) avant interaction ; (b) chimisorption (configuration η_1) ; (c) chimisorption (configuration η_2) ; (d) et (e) après chimisorption : molécule déformée loin du substrat respectivement pour les configurations η_1 et η_2.

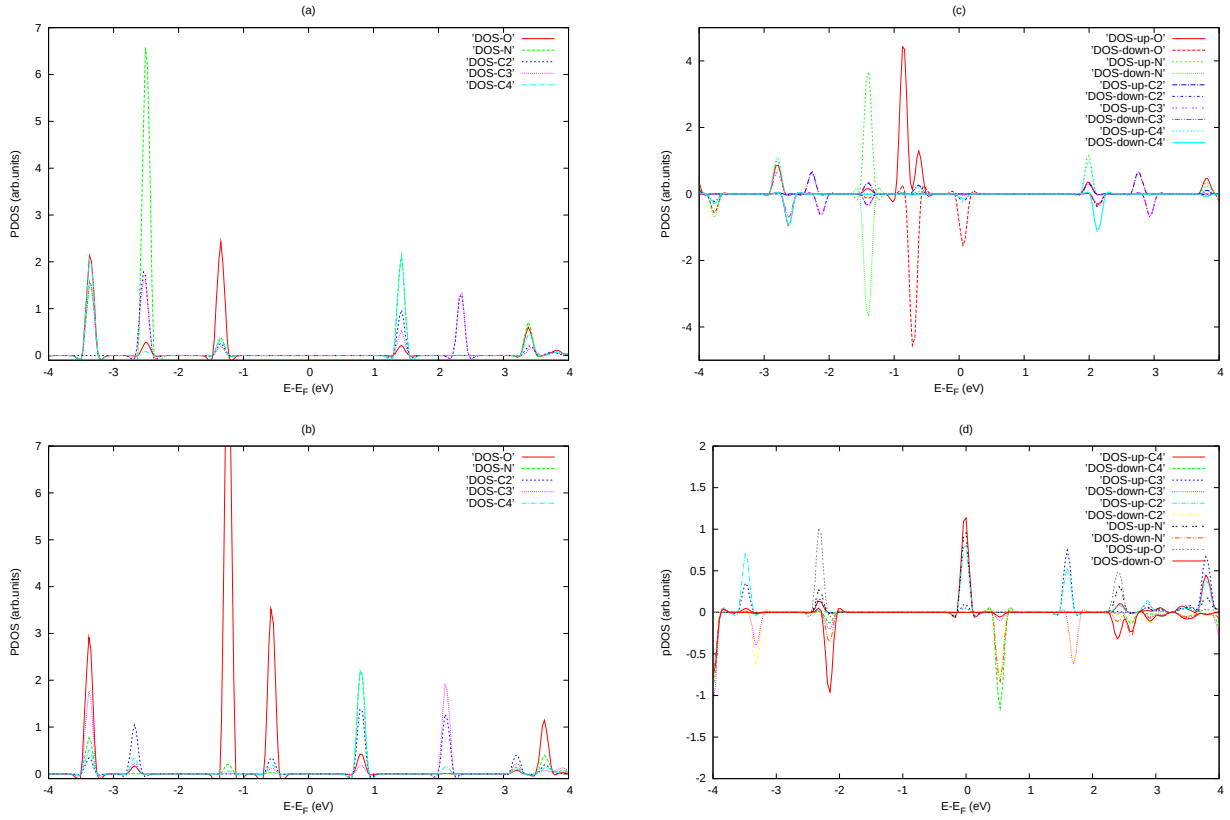


Figure 3.22 – Densité d'états partielle (PDOS) projetée sur le cycle pyridine et l'atome d'oxygène des molécules avant interaction. (a) molécule α-8HQ, (b) tautomère, (c) molécule 8HQ déshydrogénée, (d) molécule 8HQ hydrogénée. Les niveaux d'énergie ont été alignés par rapport au niveau de Fermi de l'aluminium.

interaction. Les calculs ont été réalisés en positionnant la molécule 8-HQ et ses dérivés optimisés à l'état isolé parallèlement à la surface et à une distance suffisamment large ($\sim$ 10 Å) pour éliminer l'interaction entre la molécule et la surface du substrat. Cette condition est nécessaire pour reproduire les propriétés de la structure électronique de la molécule à l'état isolé et identifier les orbitales HOMO et LUMO de la molécule dans la pDOS. Le niveau de Fermi de l'aluminium est au milieu du gap HOMO-LUMO pour la molécule α-8HQ (Figure 3.17 (a)), contrairement au tautomère (Figure 3.19 (a)) qui montre un plus faible gap (différence de 1 eV) et la HOMO et la LUMO du tautomère sont plus proches en énergie du niveau de Fermi du substrat. Cela confirme la plus forte réactivité du tautomère par rapport à la molécule 8HQ vis-à-vis du substrat Al(111). Les pDOS dans les figures 3.20 (a) et 3.21 (a), respectivement pour les deux radicaux déshydrogéné et hydrogéné, peuvent présager d'une réactivité spontanée des molécules avec le substrat car les orbitales HOMO et LUMO des deux espèces à l'état isolé sont très proches en énergie du niveau de Fermi du substrat Al(111). Ces informations sont en accord avec l'analyse des orbitales moléculaires des molécules à l'état isolé présentée dans le chapitre 2. Cependant, l'analyse de la pDOS des molécules alignées par rapport au niveau de Fermi du substrat, nous apporte des informations supplémentaires sur leur réactivité vis-à-vis du substrat en question. Nous avons de plus déterminé les contributions des atomes constituant la molécule en traçant la densité d'états partielle (PDOS Figure 3.22) des états occupés et non occupés au voisinage du niveau de Fermi du métal. Nous pouvons identifier les atomes potentiellement les plus favorables à former des liaisons covalentes avec les atomes de surface du substrat. La figure 3.22 montre une forte contribution des orbitales des atomes N, C_2 et C_4 du cycle pyridine aux états non occupés au voisinage du niveau de Fermi, tandis que les états occupés sont principalement dominés par les orbitales de l'atome d'oxygène du cycle phénolique. Cela confirme que ces atomes seront directement impliqués dans le mécanisme de formation de liaisons chimiques avec le substrat.

La pDOS de la configuration φ où la molécule α-8HQ est physisorbée sur Al(111) est présentée sur la figure 3.17 (b). Elle montre globalement une conservation des écarts des

énergies entre les orbitales moléculaires de la molécule avant et après physisorption et notamment du gap HOMO-LUMO. La modification la plus importante est le décalage des états vers les basses énergies d'environ 1 eV, ainsi que l'élargissement des états non occupés. Cela indique un couplage entre la molécule physisorbée et le substrat. Pour expliquer ces modifications de la pDOS de la molécule après physisorption qui est gouvernée par les interactions du type vdW, nous avons représenté la variation de la densité de charge ($\Delta\rho$) pour des isosurfaces de -0.0002 e/Å^3 dans la figure 3.18, ce qui est 10 fois inférieur au tracé sur la figure 3.4. La figure 3.18 montre une très faible localisation des électrons entre la molécule et la surface du substrat ce qui est en accord avec le faible transfert d'électrons du substrat vers la molécule (0.20 e) constaté dans le cas de la molécule physisorbée.

La figure 3.17 (c) représente la pDOS lors de la chimisorption de la molécule α-8HQ sur la surface Al(111) pour les deux configurations χ_1 et χ_2. Les DOS projetées sur les orbitales moléculaires sont significativement modifiées durant le processus de chimisorption. Ces modifications sont la conséquence du fort couplage entre la molécule et le substrat. Les pDOS présentent des éclatements et élargissements des pics des états occupés et non occupés. Ces caractéristiques sont typiques des états chimisorbés des molécules sur des surfaces métalliques. Nous observons l'apparition de nouveaux états occupés entre -2 eV et le niveau de Fermi. Ces états proviennent des liaisons formées entre les atomes de la molécule et de la surface. Pour évaluer les effets de la déformation de la molécule sur la structure électronique, nous avons également représenté sur la figure 3.17 (d) la DOS projetée sur la molécule des deux configurations χ_1 et χ_2 en éloignant la molécule 8HQ à une distance de 10 Å de la surface. La déformation de la molécule est donc prise en compte. En comparant avec la pDOS de la molécule isolée (Figure 3.17 (a)), on note un décalage important des états non occupés vers les basses énergies d'environ 0.75 eV et une diminution du gap des molécules déformées. La LUMO est ainsi localisée au voisinage du niveau de Fermi du métal ce qui peut favoriser l'interaction et le transfert d'électrons du substrat vers la molécule.

Les pDOS des deux configurations τ_1 et τ_2 dans la figure 3.19 (b) associées à la chimisorption du tautomère sont différentes des pDOS des deux configurations χ_1 et χ_2 de la molécule α-8HQ chimisorbée. Ceci est à relier aux caractéristiques de la chimisorption des

deux espèces sur la surface Al(111). En effet, nous avons conclu à partir de la variation de la densité de charge $\Delta\rho$ dans les figures 3.4 et 3.10 respectivement pour la molécule α-8HQ (χ_1 et χ_2) et le tautomère (τ_1 et τ_2) qu'une liaison covalente Al-O se forme pour le système tautomère/métal, en plus des liaisons Al-N et Al-C déjà présentes dans le système 8HQ/métal. Nous identifions dans la pDOS de nouveaux états électroniques entre -2 eV et 0 eV (niveau de Fermi), liés à l'interaction du tautomère avec les atomes d'aluminium de surface et la formation de liaisons chimiques. Ces liaisons modifient considérablement la structure des orbitales moléculaires du tautomère notamment celles associées aux atomes de la molécule impliqués dans la formation des liaisons covalentes (O, N, C_2 et C_4). Le transfert électronique engendre des modifications sur les états proches du niveau de Fermi, mais aussi sur l'ensemble des états non occupés. Nous avons tenu compte des effets de la déformation de la molécule sur la pDOS (Figure 3.19 (c)), où le tautomère déformé est placé à une distance de 10 Å de la surface du substrat. La pDOS du tautomère non déformé (Figure 3.19 (a)) et déformé (Figure 3.19 (c)) mais sans interaction avec le substrat, sont complètement différentes. Nous observons une forte densité des états occupés et non occupés au niveau de Fermi dans la pDOS du tautomère déformé et l'absence de gap. Les effets de la déformation des molécules chimisorbées sur la structure électronique sont donc plus importants pour le tautomère que pour la molécule α-8HQ et cela peut être relié à une plus forte déformation du tautomère ($E_{\tau}^{deform} > E_{\chi}^{deform}$).

Les densités d'états projetées (pDOS) pour les deux radicaux déshydrogéné et hydrogéné (Figures 3.20 (b), (c), (d) et 3.21 (b), (c)) sont complètement différentes des pDOS avant adsorption des deux molécules (Figures 3.20 (a) et 3.21 (a)). Les pDOS spin up et spin down deviennent similaires après adsorption. L'explication est dans le partage et le transfert d'électrons des atomes de la surface du substrat vers la molécule. La structure électronique est différente pour chaque configuration (δ_1, δ_2, δ_3, η_1 et η_2). Pour la configuration δ_1, le premier pic au dessous du niveau de Fermi est localisé à -0.6 eV et le premier pic au dessus est localisé à 1.8 eV. Les configurations δ_2 et η_2 ont une topologie d'adsorption similaire et présentent des pDOS avec des états électroniques occupés et non occupés entre -2 eV et 2 eV. La différence dans la forme de la pDOS des deux configurations est due à la présence

ou l'absence de la liaison O-Al et à la force de la liaison N-Al qui est plus importante dans les configurations δ (Figures 3.12 et 3.4 de la variation de la densité de charge $\Delta\rho$). Dans la configurations δ_3, la contribution des orbitales moléculaires est clairement prononcée que cela soit pour les états occupés ou non occupés. Le premier pic des états occupés est localisé à -2 eV, tandis que le premier pic des états non occupés est très proche du niveau de Fermi. Ce qui suggère que la molécule dans cette configuration δ_3 pourrait encore facilement accepter des électrons. La densité d'états projetée sur les molécules des systèmes molécule/substrat sans interaction de l'ensemble des configurations δ et η (Figures 3.20 (c),(e), (g) et 3.21 (d), (e)), présentent des formes différentes selon la déformation de la molécule chimisorbée, comme dans le cas de la molécule 8HQ et du tautomère.

3.7 Conclusion

L'ensemble de ce chapitre est consacré à la compréhension du mécanisme d'interaction de la molécule 8HQ et ses dérivés avec une surface d'aluminium à faible taux de recouvrement. Nous avons choisi d'effectuer des calculs basés sur la DFT-D grâce à une version modifiée de l'implémentation dans le code VASP. Nous avons déterminé les modes et les topologies d'adsorption et qualifié le type d'interaction entre les molécules et la surface du substrat.

La molécule α-8HQ présente des états stables physisorbés et chimisorbés avec une barrière d'activation pour le passage d'un mode d'adsorption à l'autre que nous estimons faible. Il est à noter que la forme β-8HQ ne présente pas d'état physisorbé sur la surface d'aluminium. La présence ou l'absence du mode physisorbé est donc en lien avec la liaison hydrogène OH...N intramoléculaire présente dans la 8HQ. Les deux formes de la 8HQ présentent plusieurs états chimisorbés. À cause de la forte déformation de la molécule 8HQ lors de la chimisorption, les énergies d'adsorption calculées pour les états physisorbés et chimisorbés sont similaires, malgré la formation de liaisons covalentes entre la molécule

8HQ et la surface du substrat lors de la chimisorption. Les dérivés de la molécule 8HQ (tautomère, espèces déshydrogénée et hydrogénée) ne s'adsorbent sur la surface d'aluminium qu'en mode chimisorbé.

Toutes les molécules sont fortement déformées ce qui réduit considérablement les énergies d'adsorption calculées pour l'ensemble des configurations chimisorbées. Les molécules présentent des modifications des longueurs de liaison et des déformations hors plan des deux cycles phénolique et pyridine de la molécule. En effet, la molécule 8HQ et ses dérivés forment des liaisons avec la surface via les atomes d'oxygène et d'azote sur des sites top de surface. Une liaison covalente Al-C est également présente dans la plupart des cas et les atomes de carbone C_2 ou C_4 occupent des sites top sur la surface Al(111). Ces atomes de carbone C_2 et C_4 sont respectivement en position ortho et para relativement à l'atome d'azote dans le cycle pyridine des molécules ; ces positions sont connues comme des sites plus électrophiles que le site en méta (carbone C_3) sur le cycle pyridine. Ceci peut être corrélé au fort transfert d'électrons que l'on observe du substrat vers ces deux positions.

Les longueurs des liaisons entre les atomes des molécules et les atomes d'aluminium de la surface Al-X (X = atomes de la molécule ; c'est à dire O, N, C_2 et C_4) sont typiques de liaisons covalentes. Cette nature covalente des liaisons est confirmée par le tracé de la variation de la densité de charge qui montre une accumulation de la densité électronique entre ces atomes, et la surface métallique ainsi que par l'analyse de la densité d'états projetée (pDOS) sur les molécules.
Toutes les configurations montrent une forte contribution des interactions de type van der Waals (vdW) à l'interface molécule/substrat. Ces interactions gouvernent l'état physisorbé et participent de 20 à 50 % à l'énergie d'interaction molécule/aluminium pour les états chimisorbés.

Le phénomène d'adsorption de la molécules 8HQ et ses dérivés sur la surface Al(111) conduit à la création d'un moment dipolaire à l'interface molécule/substrat. En comparant

au travail de sortie de l'aluminium nu, on observe que ce dipôle réduit considérablement le travail de sortie du système. Nous avons montré et justifié une évolution linéaire de la variation du travail de sortie en fonction du moment dipolaire à l'interface des systèmes pour l'ensemble des topologies et modes d'adsorption de la molécule 8HQ et ses dérivés.

Expérimentalement, l'efficacité anti-corrosion des molécules organiques vis-à-vis des surfaces métalliques est reliée à l'adsorption de ces molécules sur les surfaces à protéger. Nos résultats montrent une forte adsorption de la molécule 8HQ et ses dérivés sur la surface d'aluminium. Expérimentalement cette surface d'aluminium non recouverte est accessible à la 8HQ au niveau des défauts de la couche d'oxyde. Ainsi les molécules 8HQ (et dérivés) pourraient cicatriser les sites potentiels de réduction de l'oxygène ou d'oxydation du métal et renforcer la couche d'oxyde d'aluminium. Ces molécules fortement liées pourraient également empêcher les éléments agressifs comme le chlore de s'adsorber sur la surface métallique par la formation d'une couche organique protectrice sur la surface du substrat. Comme le tautomère montre une plus forte chimisorption que la molécule 8HQ avec laquelle il peut coexister dans des solutions polaires et à pH neutre, nous pouvons suggérer de favoriser la présence du tautomère afin de mieux renforcer l'ancrage de la couche sur la surface et offrir une meilleure protection du métal vis-à-vis de la corrosion. Un autre point important est la forte interaction des espèces déshydrogénée et hydrogénée avec la surface. Elles peuvent se trouver respectivement dans des solutions basiques et acides.

Ces premières propositions doivent cependant être confirmées par une étude à plus fort taux de recouvrement afin d'atteindre un recouvrement total de la surface métallique. C'est l'objet du chapitre suivant.

Chapitre 4

Adsorption de la molécule 8HQ et ses dérivés sur la surface Al(111) en fonction du taux de recouvrement

Suite aux études à faible taux de recouvrement, nous nous sommes intéressés à la formation de couches d'inhibiteurs sur la surface du substrat d'aluminium. Nous avons étudié l'adsorption de la molécule 8HQ et ses dérivés sur la surface Al(111) à différents recouvrements θ, allant jusqu'à la formation d'une couche organique compacte sur la surface alors complètement recouverte. Nous allons, dans ce chapitre 4, analyser l'évolution des propriétés énergétiques des systèmes molécules/substrat en fonction du taux de recouvrement θ, ainsi que les topologies d'adsorption obtenues pour la chimisorption de chaque espèce. Nous avons également quantifié les transferts électroniques entre le substrat et les molécules, ainsi que la variation du travail de sortie et du moment dipolaire en fonction de θ. Nous allons montrer qu'il existe une relation linéaire entre ces deux dernières grandeurs.

4.1 Construction des systèmes molécules/substrat

Nous avons utilisé les mêmes conditions de calcul que celles décrites dans le chapitre 3 : fonctionnelle PBE, prise en compte des interactions de van der Waals entre les molécules et le substrat. Nous avons de plus ajouté la prise en compte des interactions faibles entre molécules.

La construction des systèmes molécules/substrat à différents recouvrements θ peut se faire de deux manières. La première est de garder les mêmes dimensions latérales de la cellule de simulation (la même surface du slab) que dans le cas du plus faible θ (chapitre 3) et d'augmenter le nombre de molécule adsorbées sur la surface du substrat. Cette méthode demande cependant des temps et des moyens de calculs assez importants, à cause du nombre d'atomes dans les cellules de simulation. La deuxième méthode, que nous avons adoptée, consiste à garder une seule molécule dans la cellule de simulation quel que soit θ et à réduire progressivement les dimensions latérales de la cellule jusqu'à l'obtention d'une surface complètement recouverte de molécules. Ces cellules unitaires sont reproduites par périodicité du calcul. Nous pouvons ainsi aboutir à une couche organique compacte adsorbée sur la surface du substrat.
Le taux de recouvrement θ est défini dans nos calculs en prenant comme référence ($\theta = 1$) la surface du slab au plus fort recouvrement, c'est à dire la surface complètement recouverte et avec une compacité maximale. Les molécules sont alors inclinées par rapport à la surface (les configurations optimisées pour $\theta = 1$ sont présentées dans les figures 4.3 à 4.5 pour l'ensemble des systèmes étudiés).

4.2 Analyse des données énergétiques

Nous avons étudié plusieurs configurations initiales pour une même molécule et un même taux de recouvrement. Nous analysons dans cette partie uniquement la configuration la plus stable pour chaque espèce, associée à chaque taux de recouvrement de la surface

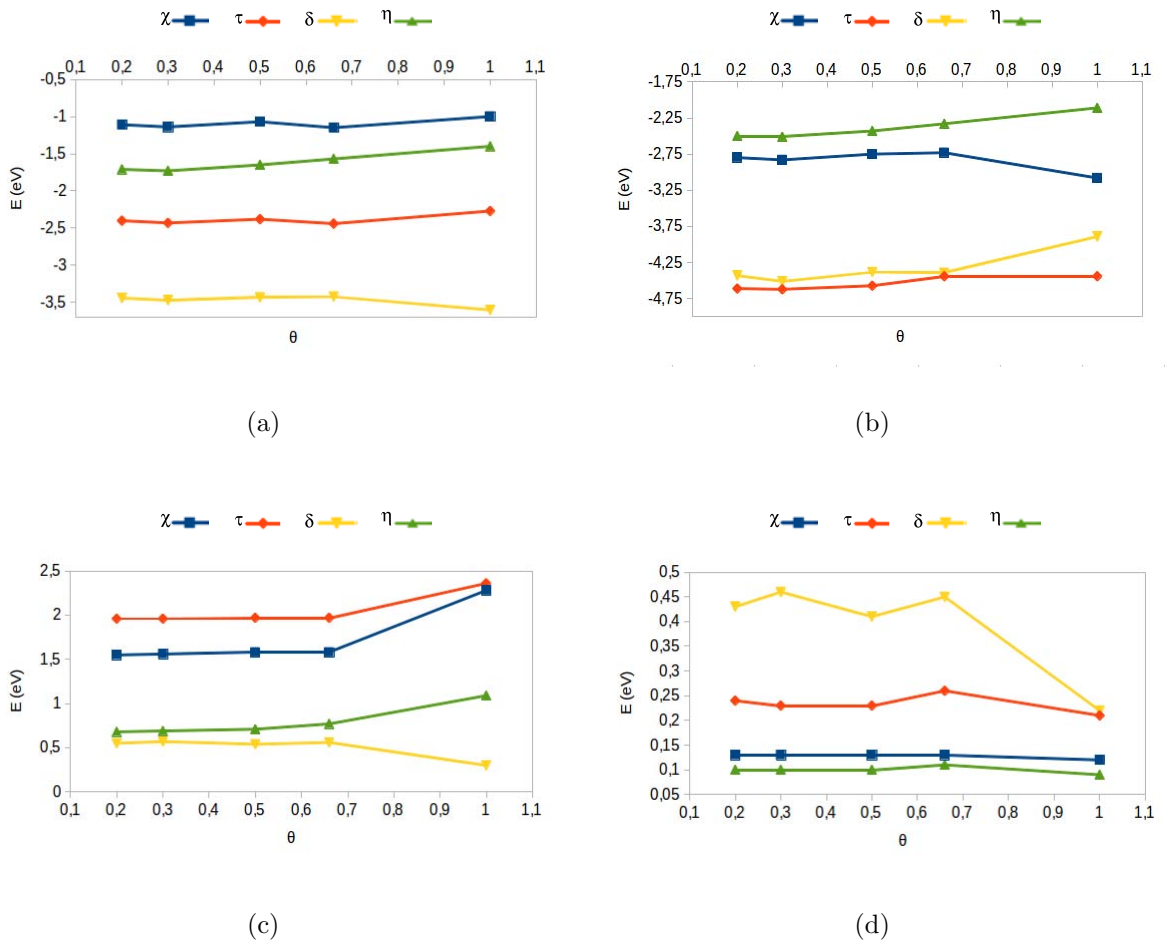


Figure 4.1 – Variation des grandeurs énergétiques en fonction du recouvrement θ. Molécule 8HQ (χ), tautomère (τ), 8HQ déshydrogénée (δ) et 8HQ hydrogénée (η). (a) énergie d'adsorption, (b) énergie d'interaction, (c) et (d) énergies de déformation de la molécule et du slab après adsorption respectivement.

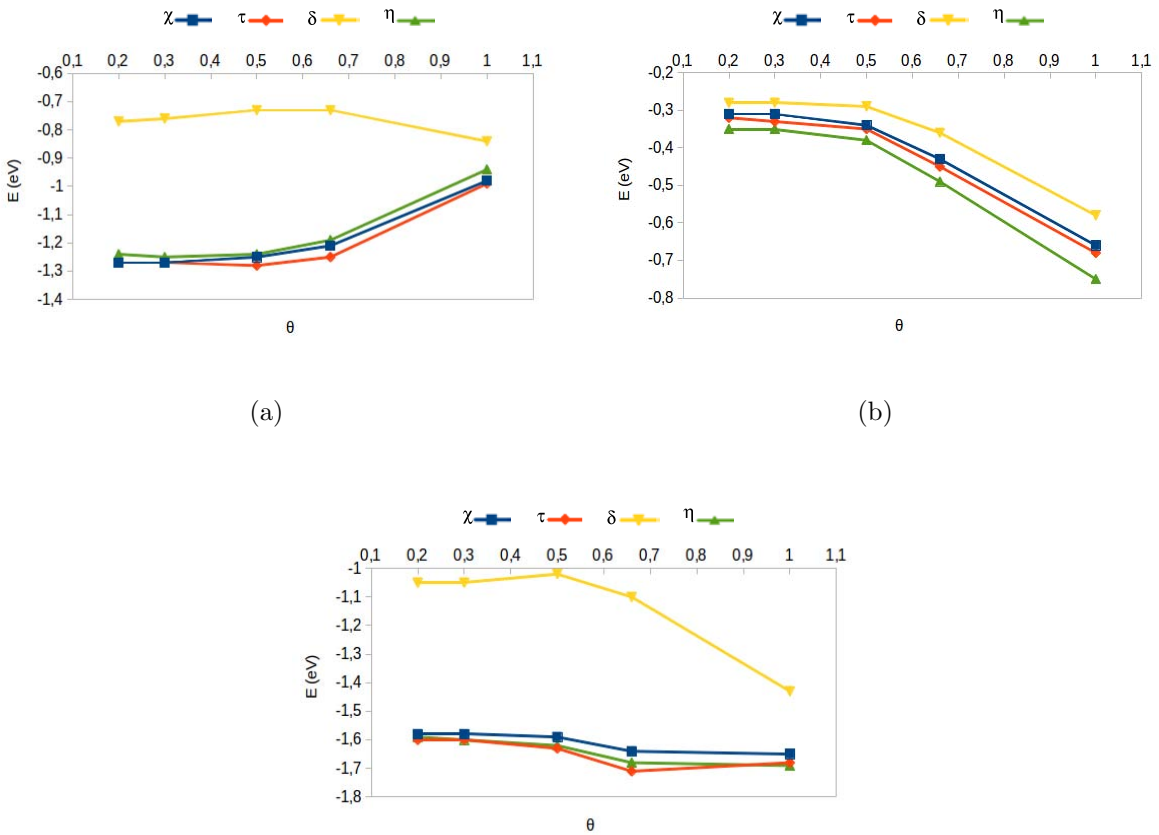


Figure 4.2 – Contribution des interactions de type van der Waals (vdW) : (a) interface molécule/Al(111), (b) entre molécules dans la couche, (c) vdW totale. χ : 8HQ/Al(111) ; τ : tautomère/Al(111) ; η : 8HQ hydrogénée/Al(111) ; δ : 8HQ déshydrogénée/Al(111).

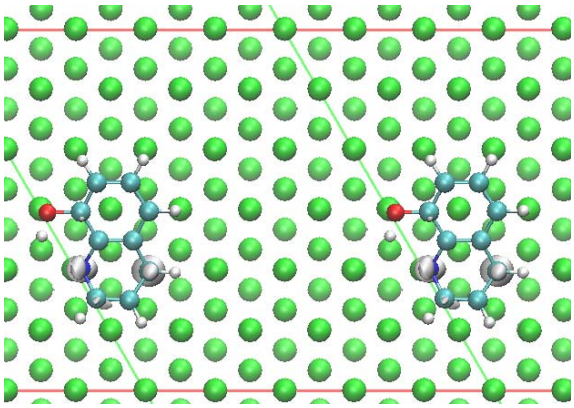
Al(111). Ces configurations nous permettent d'avoir des couches organiques stables sur la surface du substrat d'aluminium, c'est à dire une énergie d'adsorption négative.
Nous avons représenté sur la figure 4.1 la variation en fonction du taux de recouvrement θ, de l'énergie d'adsorption et l'énergie de déformation des molécules et du slab calculées par les équations 3.1, 3.2 et 3.3 définies dans le chapitre 3. De plus nous calculons l'énergie d'interaction couche organique/substrat par l'équation 4.1.

$$E_{inter/layer} = E_{slab+mol} - E_{mol-layer/sp} - E_{slab/sp} \tag{4.1}$$

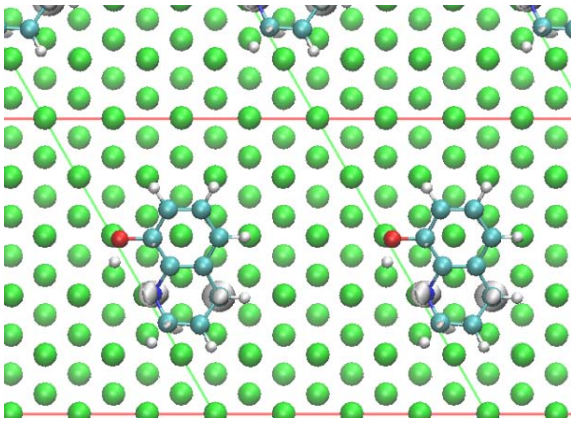
Où $E_{slab+mol}$ est l'énergie totale du système molécules/substrat, $E_{mol-layer/sp}$ et $E_{slab/sp}$ sont respectivement les énergies de la couche moléculaire et du slab isolés aux géométries après adsorption.

Les énergies d'adsorption montrent une adsorption dont la force varie en fonction des espèces quel que soit θ : 8HQ déshydrogénée > tautomère > 8HQ hydrogénée > 8HQ. On note de faibles variations de l'énergie d'adsorption pour des valeurs du recouvrement θ de 0.2 à 0.66. La molécule 8HQ, le tautomère, les espèces 8HQ hydrogénée et déshydrogénée ont respectivement des énergies d'adsorption de -1.12±0.04 eV, -2.41±0.02 eV, -1.66±0.07 et -3.44±0.02. Pour θ =1, la molécule 8HQ, le tautomère et la forme hydrogénée ont respectivement des énergies d'adsorption de -1.00 eV, -2.27 eV et -1.40 eV. Ces configurations présentent un changement de structure de la couche moléculaire formée sur la surface Al(111), avec une modification de la topologie d'adsorption et de la nature des sites réactifs sur les molécules impliquées directement dans la formation des liaisons chimiques avec les atomes d'aluminium de surface. La structure de ces couches est présentée sur les figures 4.3 (χ), 4.4 (τ) 4.5 (η). Au contraire, l'adsorption de la molécule 8HQ déshydrogénée conduit à une structure de la couche organique sur la surface du substrat pour θ = 1 similaire à celle à faible taux de recouvrement (Figure 4.6). L'énergie d'adsorption est alors de -3.60 eV, ce qui constitue le système le plus stable.

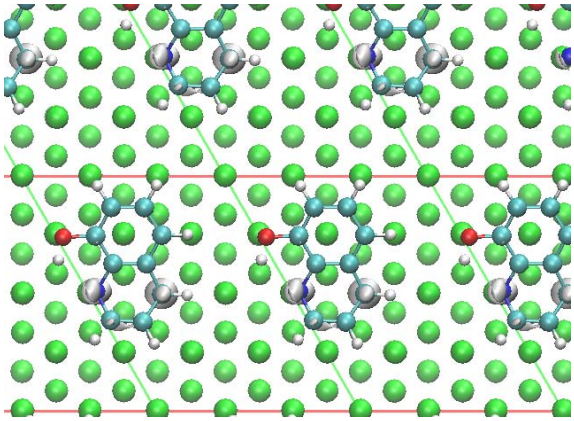
L'évolution des énergies vdW totales, à l'interface molécule/substrat et entre molé-



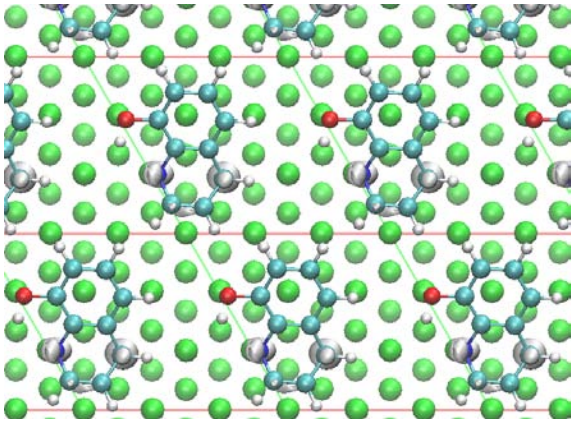
(a) $\theta = 0.2$



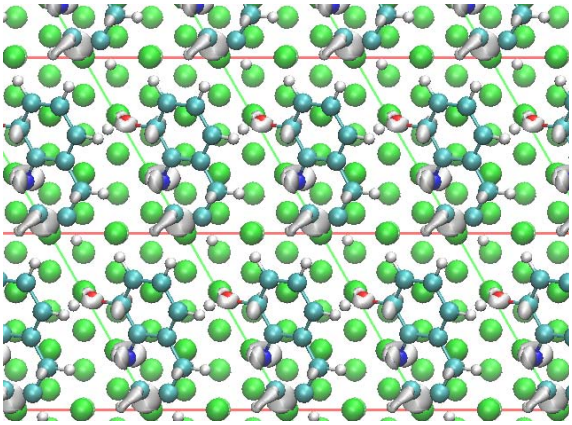
(b) $\theta = 0.3$



(c) $\theta = 0.5$

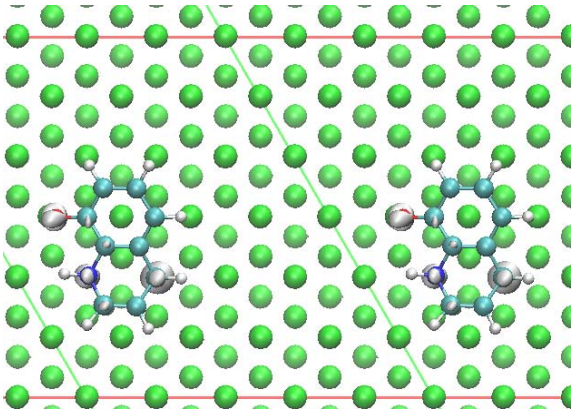


(d) $\theta = 0.66$

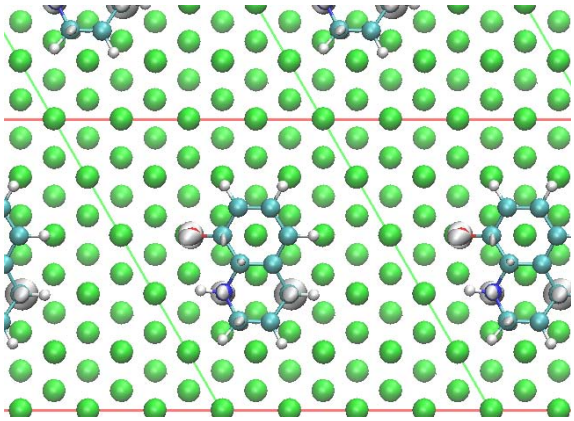


(e) $\theta = 1$

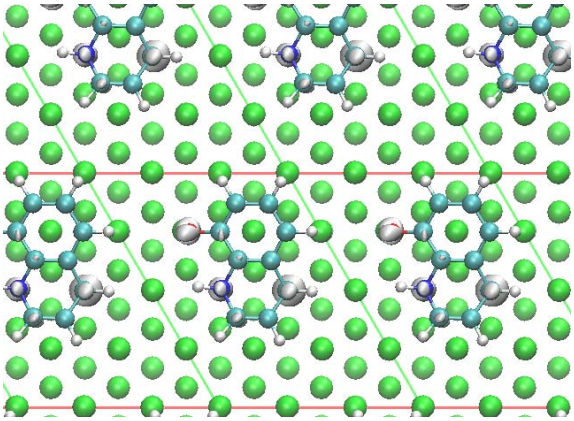
Figure 4.3 – Topologies et sites d'adsorption de la molécule 8HQ sur la surface Al(111) à différents taux de recouvrement θ. La variation de la densité de charge $\Delta\rho$ (-0.002 $e \times {}^3$) due à l'adsorption est également représentée.



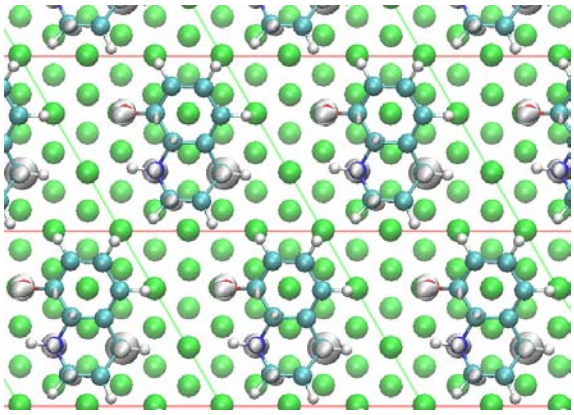
(a) $\theta = 0.2$



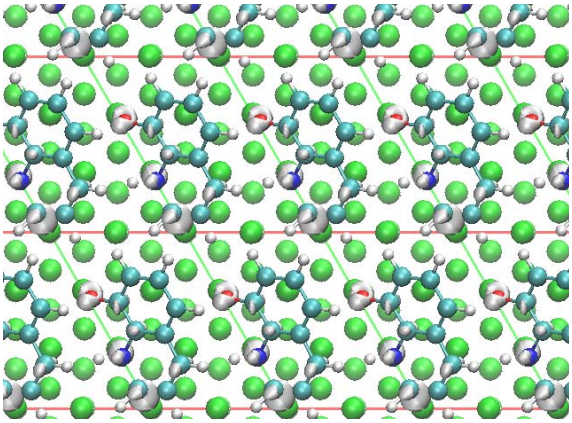
(b) $\theta = 0.3$



(c) $\theta = 0.5$

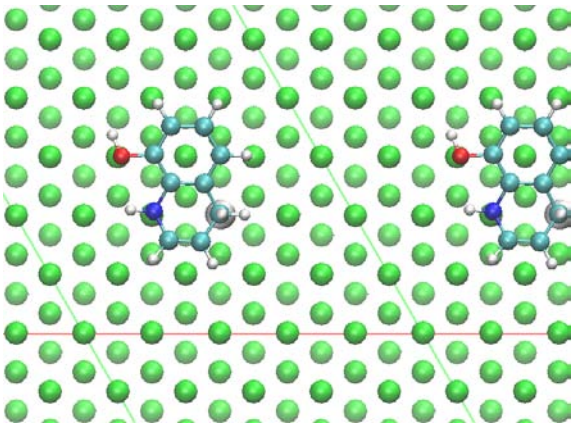


(d) $\theta = 0.66$

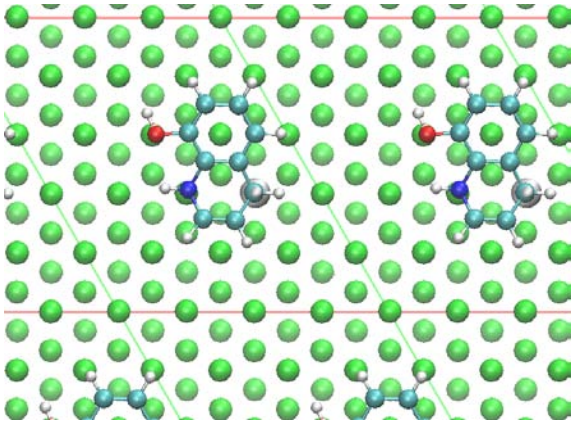


(e) $\theta = 1$

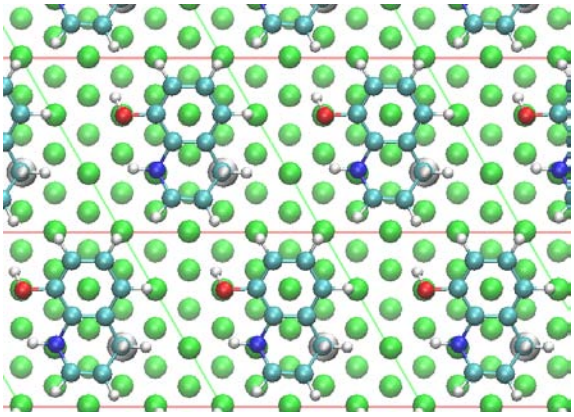
Figure 4.4 – Topologies et sites d'adsorption du tautomère sur la surface Al(111) à différents taux de recouvrement θ. La variation de la densité de charge $\Delta\rho$ (-0.002 $e \times {}^3$)due à l'adsorption est également représentée.



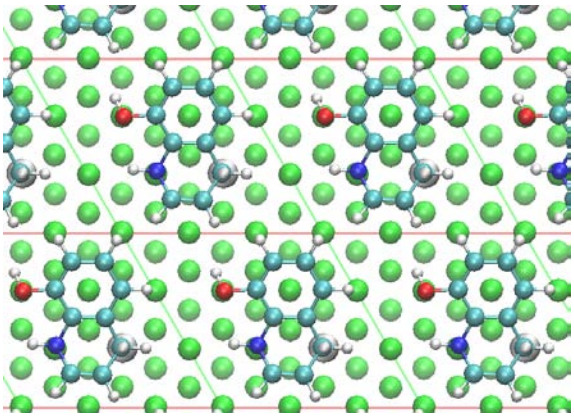
(a) $\theta = 0.2$



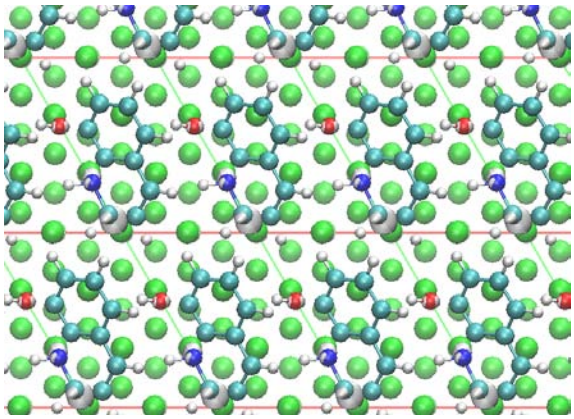
(b) $\theta = 0.3$



(c) $\theta = 0.5$

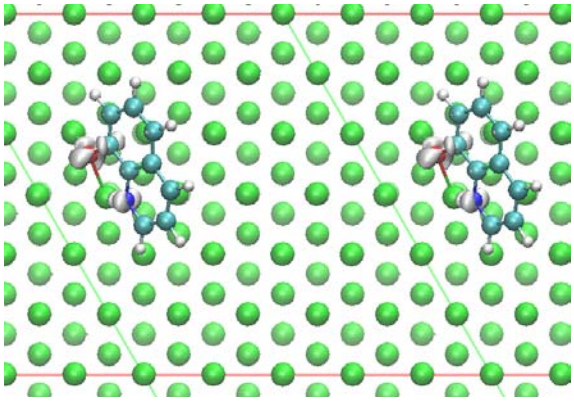


(d) $\theta = 0.66$

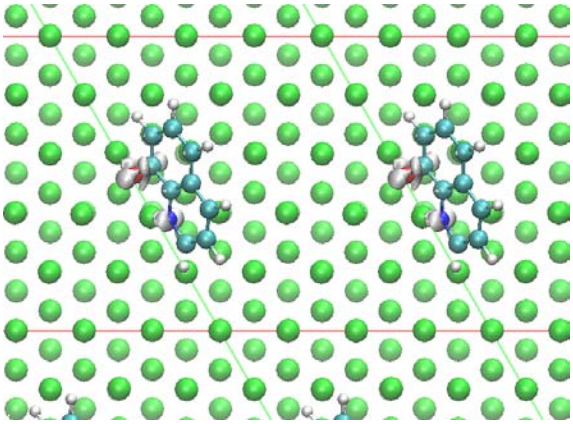


(e) $\theta = 1$

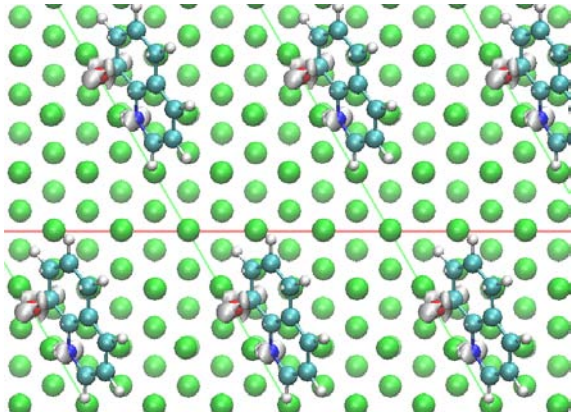
Figure 4.5 – Topologies et sites d'adsorption de la molécule 8HQ hydrogénée sur la surface Al(111) à différents taux de recouvrement θ. La variation de la densité de charge $\Delta\rho$ (-0.002 $e \times {}^3$) due à l'adsorption est également représentée.



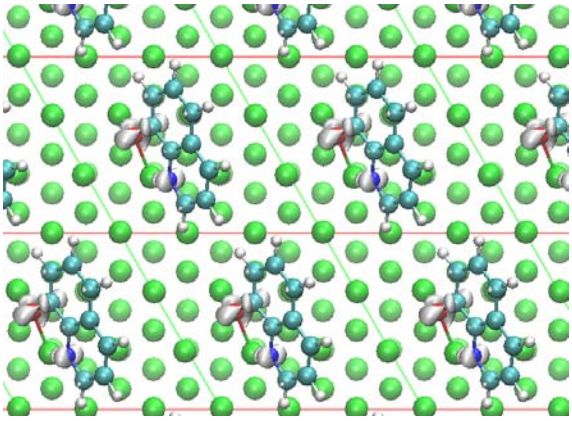
(a) $\theta = 0.2$



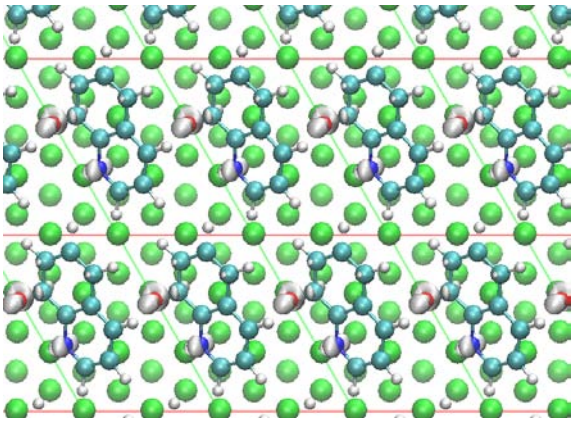
(b) $\theta = 0.3$



(c) $\theta = 0.5$



(d) $\theta = 0.66$



(e) $\theta = 1$

Figure 4.6 – Topologies et sites d'adsorption de la molécule 8HQ déshydrogénée sur la surface Al(111) à différents taux de recouvrement θ. La variation de la densité de charge $\Delta\rho$ (-0.002 $e \times {}^3$) due à l'adsorption est également représentée.

cules dans la couche est donnée sur la figure 4.2. Les configurations χ, τ et η présentent la même valeur de l'énergie vdW totale (-1.62±0.05eV) quel que soit θ. Ceci peut être expliqué par le fait que les topologies d'adsorption sont globalement les mêmes pour ces trois espèces (molécules plutôt parallèles à la surfaces même si déformées et à une distance molécule/surface similaire pour tous les cas). Cependant, la contribution des forces vdW aux mécanismes d'interaction est différente d'une molécule à l'autre. Elle représente 53 % à 60 % de l'énergie d'interaction des systèmes χ/Al(111) et 34 % à 38 % des systèmes τ/Al(111). La plus forte contribution de l'énergie vdW totale est calculée dans le cas de l'espèce hydrogénée et représente entre 63 % et 80 % de l'énergie d'interaction η/Al(111) selon les valeurs de θ. L'énergie vdW à l'interface molécules/substrat est moins forte quand θ augmente, ce qui est dû à l'inclinaison de la molécule chimisorbée qui réduit la surface d'interaction avec la surface du substrat. Dans le cas de la molécule 8HQ déshydrogénée, la fraction de surface recouverte par une molécule est similaire pour les différentes valeurs de θ (mêmes topologies d'adsorption). Ce qui explique une valeur similaire de l'énergie vdW à l'interface molécule/substrat (-0.77±0.06 eV). Mais on note que les interactions vdW entre molécules augmentent avec θ (Figure 4.2 (b)), ce qui est reflété dans la variation de l'énergie vdW totale sur la figure 4.2 (c) de la molécule 8HQ déshydrogénée sur la surface d'aluminium. Ceci représente une contribution à l'énergie d'interaction de 23 % à 37 %.

Une autre grandeur importante et qui nous renseigne sur la force des interactions adsorbat/substrat est l'énergie d'interaction. Elle permet de faire un lien entre les calculs théoriques et l'expérimental. Cette grandeur « corrige » l'énergie d'adsorption en éliminant les énergies de déformation de l'adsorbat et du substrat et permet ainsi de quantifier la force des interactions entre les molécules organiques et les surfaces métalliques. C'est une première information qui peut nous conduire à identifier la nature de ces interactions (purement vdW, chimiques...).

La figure 4.1 (b) montre un ordre de préférence pour l'interaction des molécules avec l'aluminium : tautomère > 8HQ déshydrogénée > 8HQ > 8HQ hydrogénée, pour l'ensemble des valeurs du recouvrement θ. Les systèmes molécules/substrat sont stables et les molécules

sont fortement adsorbées sur la surface Al(111). Mais la forte déformation des molécules (Figure 4.1 (c)) et du substrat (Figure 4.1 (d)) réduisent considérablement les valeurs des énergies d'adsorption, en particulier dans le cas de la molécule 8HQ et du tautomère. Ce dernier présente la plus forte valeur de l'énergie d'interaction avec le substrat qui est de -4.54±0.09 eV, avec de faibles variations en fonction de recouvrement θ. Ceci malgré le changement de structure de la couche moléculaire pour $\theta = 1$ (Figure 4.4 (e)) et la forte déformation de la molécule (2.36 eV) associée. La molécule 8HQ présente elle aussi de faibles variations de l'énergie d'interaction pour $\theta = 0.2$ à 0.66 avec une valeur de -2.78±0.05 eV. Pour ces valeurs de θ, la molécule 8HQ est chimisorbée sur la surface Al(111) par les atomes N et C_4. Elle présente une chimisorption plus forte pour $\theta = 1$ (E_{inter} = -3.08 eV). Cela peut s'expliquer par un changement de topologie d'adsorption sur la surface et la formation d'une liaison chimique entre Al et O dans la configuration à fort taux de recouvrement. Ceci est nettement visible sur la figure 4.3 (e) où l'on voit qu'à $\theta = 1$, la molécule de 8HQ est chimisorbée sur la surface via les atomes O, N et C_2. En effet la variation de la densité de charge sur cette figure indique la formation de liaisons covalentes entre ces atomes et les atomes d'aluminium de surface.

L'espèce hydrogénée présente des topologies et des sites d'adsorption similaires à la molécule 8HQ sur la surface Al(111) et ceci pour les différentes valeurs du recouvrement θ. Mais nous constatons une interaction plus faible (E_{inter} = -2.44±0.10 eV pour η) avec la surface métallique pour $\theta = 0.20$ à $\theta = 0.66$ et un comportement différent par rapport à la 8HQ pour $\theta = 1$, où l'énergie d'interaction est de -2.11 eV. Ceci pourrait paraître étonnant car on assiste à la formation d'une liaison supplémentaire Al-O (Figure 4.5 (e)) à l'interface molécules/substrat. Mais si l'on regarde en détail la variation de la densité de charge $\Delta\rho$ dans la figure 4.5, on note une forte accumulation de la densité électronique entre Al et C_4 dans la topologie d'adsorption pour $\theta < 1$ et entre Al et C_2 pour $\theta = 1$, avec une faible contribution des liaisons Al-O et Al-N (faible densité électronique entre ces atomes). Ainsi pour $\theta = 1$, la formation de la liaison O-Al et Al-C_2 à la place de Al-C_4 augmente la déformation de la molécule (et ainsi l'énergie de déformation associée) sans renforcer l'interaction molécules/substrat.

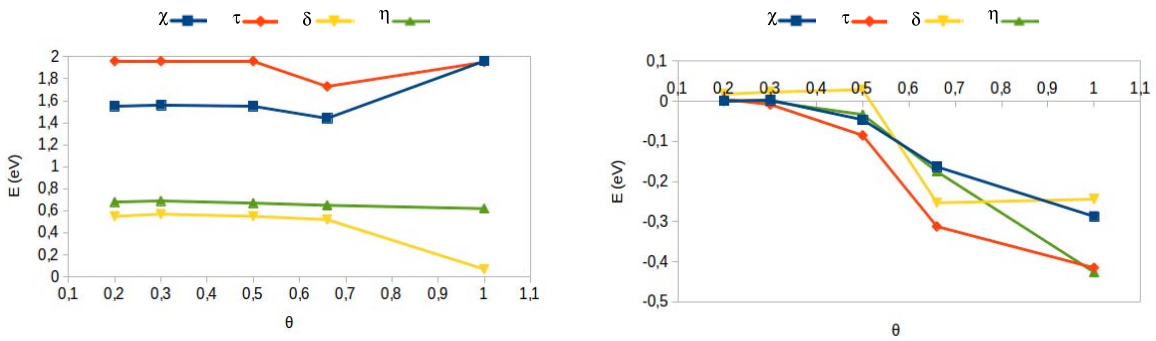
L'espèce déshydrogénée présente les énergies de déformation de la molécule (0.55±0.02 eV) et du slab (0.44±0.01 eV) les plus élevées pour les taux de recouvrement de 0.2 à 0.66. L'énergie d'interaction est alors de -4.43±0.06 eV. Dans le cas de la couche compacte (θ =1) l'énergie d'interaction n'est plus que de -3.89 eV même si l'on n'observe pas de variation de géométrie de la molécule par rapport aux plus faibles valeurs de θ. Par contre, pour $\theta = 1$, l'atome O est localisé sur un site top. L'atome d'aluminium de surface n'est plus partagé entre les atomes O et N de la molécule comme c'était le cas pour $\theta < 1$. À $\theta = 1$, les énergies de déformation de la molécule et du slab s'en trouvent ainsi diminuées. Notons que l'énergie de déformation de la molécule 8HQ déshydrogénée est la plus faible par rapport aux autres espèces de la molécule 8HQ quel que soit θ, dû à l'absence de la liaison C-Al.

L'évolution en fonction du recouvrement θ de l'énergie de cohésion des couches d'inhibiteurs formées sur la surface Al(111) est présentée sur la figure 4.7. Cette énergie de cohésion a été calculée selon l'équation 4.2 :

$$E_{coh} = E_{mol-layer/sp} - E_{mol/opt} \tag{4.2}$$

avec $E_{mol-layer/sp}$ et $E_{mol/opt}$ qui sont respectivement l'énergie de la couche moléculaire isolée non relaxée et l'énergie de la molécule isolée.

La forte déformation des molécules après adsorption conduit à des énergies de cohésion des couches qui sont positives. Ce qui signifie que les couches ne sont pas stabilisées par interaction entre les molécules. Ces énergies sont élevées notamment dans le cas du tautomère et de la molécule 8HQ. Même dans le cas de la formation de couches compactes sur la surface du substrat c'est à dire pour θ =0.66 et 1, l'augmentation des interactions vdW entre molécules ne suffit pas à contrebalancer les effets de la déformation des molécules dans les couches. L'évolution en fonction du recouvrement θ de cette grandeur (énergie de cohésion) (Figure 4.7 (a)) est similaire à l'évolution des énergies de déformation des molécules (Figure 4.1 (c)). Cette influence majeure de la déformation sur l'énergie de cohésion de la couche est nettement visible sur la figure 4.7 (b). Les valeurs de l'énergie de cohésion qui y



(a) (b)

Figure 4.7 – Variation de l'énergie de cohésion des couches moléculaires à différents recouvrements θ, (a) couche déformée après adsorption et (b) couche relaxée. χ : 8HQ/Al(111) ; τ : tautomère/Al(111) ; η : 8HQ hydrogénée/Al(111) ; δ : 8HQ déshydrogénée/Al(111).

sont présentées ont été calculées après relaxation de la couche dans le vide. La contribution de la déformation de la couche sous l'effet du substrat a ainsi été éliminée et on aboutit à des couches stables ($E_{coh} < 0$) et dont la stabilité augmente avec le nombre de molécules en interaction. Nous pouvons donc conclure que ce sont les interactions molécules/substrat qui assurent la stabilité des systèmes (énergies d'adsorption négatives pour l'ensemble des molécules).

4.3 Analyse des données structurales

La molécule 8HQ, le tautomère et la molécule 8HQ hydrogénée présentent les mêmes topologies d'adsorption pour des taux de recouvrement allant de $\theta = 0.2$ à 0.66. Les axes L (L-axis) et S (S-axis) des molécules chimisorbées sont alors respectivement orientés le long des directions $[0\bar{2}2]$ et $[\bar{2}20]$ sur la surface du substrat Al(111), et les atomes O, N et C_4 occupent des sites top voisins sur la surface. La molécule 8HQ et son espèce hydrogénée forment des liaisons covalentes avec les atomes de la surface via les atomes N et C_4. Les longueurs des liaisons entre Al et N et Al et C_4, sont respectivement de 1.97 Å et 2.19

Å pour la molécule 8HQ et de 2.31 Å et 2.18 Å pour la molécule 8HQ hydrogénée (Tableau 4.1). Dans le cas de la chimisorption du tautomère, une liaison via l'atome O avec l'aluminium de surface s'ajoute aux liaisons Al-N et Al-C_4. Pour les liaisons formées, les longueurs sont de 1.84 Å 2.22 Å et 2.18 Å respectivement pour Al-O, Al-N et Al-C_4. Ces longueurs de liaisons sont typiques de liaisons covalentes.

Pour $\theta = 1$, ces trois espèces (la molécule 8HQ, le tautomère et la molécule 8HQ hydrogénée) forment une couche plus compacte sur la surface du substrat. Les couches moléculaires présentent alors des topologies d'adsorption différentes de celles à plus faibles taux de recouvrement. Les molécules chimisorbées sont fortement inclinées et leur axe L orienté le

Tableau 4.1 – Distances entre les atomes Al de surface et les atomes de la molécule 8HQ et ses dérivés après adsorption à différents recouvrements θ.

configurations	AlO(Å)	AlN(Å)	AlC_2(Å)	AlC_4(Å)
		α-8HQ		
$\theta = 0.2$	2.659	1.968	2.948	2.189
$\theta = 0.3$	2.701	1.967	2.957	2.191
$\theta = 0.5$	2.762	1.969	2.802	2.188
$\theta = 0.66$	2.849	1.966	2.905	2.184
$\theta = 1$	2.073	1.916	2.178	3.684
		tautomère		
$\theta = 0.2$	1.838	2.223	3.025	2.182
$\theta = 0.3$	1.841	2.224	3.019	2.187
$\theta = 0.5$	1.844	2.223	3.022	2.184
$\theta = 0.66$	1.852	2.217	2.996	2.189
$\theta = 1$	1.814	2.095	2.168	3.707
		8HQ déshydrogénée		
$\theta = 0.2$	1.914	2.048	3.373	4.710
$\theta = 0.3$	1.914	2.044	3.402	4.402
$\theta = 0.5$	1.907	2.050	3.421	4.929
$\theta = 0.66$	1.917	2.032	3.453	4.902
$\theta = 1$	1.822	2.119	3.510	4.492
		8HQ hydrogénée		
$\theta = 0.2$	3.021	2.314	3.281	2.176
$\theta = 0.3$	3.019	2.311	3.271	2.179
$\theta = 0.5$	3.026	2.311	3.279	2.176
$\theta = 0.66$	3.091	2.324	3.284	2.187
$\theta = 1$	2.263	2.198	2.219	3.808

long de la direction $[0\bar{2}2]$. L'ensemble de ces trois molécules forment des liaisons covalentes avec les atomes de l'aluminium de surface via O, N et l'atome de carbone C_2. L'atome C_4 n'intervient plus dans l'ancrage de ces molécules alors que l'atome O participe cette fois à la chimisorption malgré la présence du H sur cet atome. Les atomes réactifs des molécules sont localisés sur des sites top de la surface Al(111).

La molécule 8HQ déshydrogénée conserve la même topologie d'adsorption quel que soit le taux de recouvrement de la surface du substrat. La molécule est inclinée et son axe L est orienté le long de la direction $[0\bar{2}2]$ sur la surface Al(111). Contrairement aux autres formes de la molécule 8HQ, la molécule 8HQ déshydrogénée ne présente pas de liaison C-Al pour les différents taux de recouvrements. Ainsi, la couche moléculaire compacte de 8HQ déshydrogénée pour $\theta = 1$ ne présente pas de changement de structure contrairement au cas de la molécule 8HQ, du tautomère et la molécule 8HQ hydrogénée. La molécule 8HQ déshydrogénée est chimisorbée sur la surface du substrat via l'atome N, localisé sur un site top et l'atome O, localisé sur un site bridge pour θ allant de 0.2 à 0.66 et sur un site top pour $\theta = 1$. On note sur la figure 4.6 une accumulation de la densité électronique entre les atomes de la molécule et les atomes Al de surface, ce qui indique la formation de liaisons covalentes. Cette nature covalente des liaisons molécules/substrat est également déduite des longueurs de liaisons O-Al et N-Al qui sont respectivement de 1. 91 Å et 2.04 Å pour des valeurs de θ de 0.2 à 0.66 et de 1.82 Å et 2.12 Å pour $\theta = 1$.

Si l'on s'intéresse plus précisement à la déformation des molécules dans les couches chimisorbées sur la surface Al(111), on note des modifications des angles et des longueurs de liaison au sein des molécules et une déformation hors plan des deux cycles pyridine et phénolique. Les longueurs de liaison dans la molécule 8HQ et ses dérivés après adsorption sont données dans le tableau 4.2 pour les différents recouvrements. Elles montrent pour l'ensemble des molécules que les modifications concernent essentiellement les longueurs des liaisons dans le cycle pyridine, impliqué directement dans la formation de liaisons avec la surface du substrat.

Tableau 4.2 – Longueurs des liaisons (en Å) dans la molécule 8HQ et ses dérivés avant (molécule isolée) et après adsorption à différents recouvrements θ.

	C_2C_3	C_3C_4	C_4C_{10}	$C_{10}C_5$	C_5C_6	C_6C_7	C_7C_8	C_8C_9	C_9C_{10}	C_9N	C_2N	C_8O	OH	ON	NH
Exp [137].	1.428	1.443	1.423	1.443	1.357	1.431	1.412	1.411	1.449	1.383	1.350	1.390	-	-	
α-8HQ															
isolée	1.415	1.381	1.418	1.419	1.383	1.414	1.384	1.431	1.429	1.361	1.325	1.355	0.991	2.672	2.044
$\theta = 0.2$	1.366	1.470	1.473	1.406	1.402	1.401	1.399	1.407	1.414	1.415	1.415	1.379	0.991	2.739	2.151
$\theta = 0.3$	1.367	1.469	1.473	1.406	1.402	1.401	1.399	1.408	1.413	1.416	1.416	1.377	0.991	2.735	2.138
$\theta = 0.5$	1.365	1.472	1.474	1.406	1.402	1.401	1.399	1.408	1.413	1.418	1.417	1.376	0.992	2.731	2.116
$\theta = 0.66$	1.368	1.472	1.477	1.404	1.402	1.399	1.399	1.408	1.412	1.419	1.415	1.376	0.990	2.748	2.143
$\theta = 1$	1.451	1.361	1.448	1.406	1.406	1.391	1.401	1.418	1.440	1.375	1.466	1.424	1.000	2.867	3.274
tautomère															
isolée	1.404	1.388	1.421	1.406	1.400	1.401	1.425	1.464	1.432	1.349	1.337	1.272	2.047	2.621	1.043
$\theta = 0.2$	1.353	1.472	1.478	1.407	1.401	1.399	1.409	1.409	1.405	1.443	1.439	1.350	2.339	2.735	1.027
$\theta = 0.3$	1.353	1.471	1.479	1.406	1.401	1.398	1.409	1.409	1.405	1.442	1.439	1.350	2.342	2.736	1.026
$\theta = 0.5$	1.353	1.471	1.479	1.407	1.400	1.400	1.409	1.409	1.405	1.443	1.439	1.352	2.340	2.739	1.027
$\theta = 0.66$	1.352	1.472	1.479	1.406	1.399	1.398	1.409	1.410	1.406	1.442	1.439	1.352	2.355	2.750	1.026
$\theta = 1$	1.454	1.358	1.455	1.403	1.393	1.395	1.410	1.414	1.409	1.457	1.513	1.348	2.559	2.776	1.033
8HQ déshydrogénée															
isolée	1.408	1.383	1.414	1.426	1.399	1.386	1.455	1.496	1.429	1.344	1.334	1.249	-	2.801	-
$\theta = 0.2$	1.403	1.387	1.419	1.418	1.385	1.413	1.388	1.417	1.426	1.372	1.344	1.367	-	2.586	-
$\theta = 0.3$	1.403	1.387	1.419	1.418	1.385	1.413	1.387	1.415	1.425	1.374	1.345	1.368	-	2.582	-
$\theta = 0.5$	1.403	1.387	1.419	1.418	1.386	1.412	1.388	1.417	1.426	1.373	1.345	1.362	-	2.582	-
$\theta = 0.66$	1.401	1.390	1.419	1.419	1.388	1.412	1.389	1.416	1.426	1.375	1.349	1.366	-	2.580	-
$\theta = 1$	1.405	1.381	1.417	1.416	1.384	1.408	1.399	1.431	1.436	1.384	1.346	1.334	-	2.758	-
8HQ hydrogénée															
isolée	1.377	1.408	1.431	1.414	1.393	1.399	1.398	1.401	1.425	1.389	1.383	1.386	0.972	2.707	1.013
$\theta = 0.2$	1.351	1.473	1.476	1.408	1.398	1.399	1.400	1.401	1.408	1.440	1.439	1.376	0.979	2.750	1.023
$\theta = 0.3$	1.351	1.472	1.476	1.407	1.397	1.399	1.400	1.402	1.408	1.440	1.440	1.377	0.981	2.753	1.023
$\theta = 0.5$	1.351	1.472	1.476	1.407	1.397	1.399	1.400	1.401	1.409	1.440	1.441	1.379	0.985	2.767	1.023
$\theta = 0.66$	1.350	1.472	1.478	1.405	1.397	1.397	1.398	1.400	1.410	1.437	1.437	1.383	0.985	2.772	1.023
$\theta = 1$	1.436	1.369	1.443	1.414	1.401	1.393	1.403	1.400	1.421	1.438	1.506	1.400	0.998	2.773	1.032

4.4 Analyse des transferts électroniques

La chimisorption de la molécule 8HQ et ses dérivés sur la surface Al(111) s'accompagne d'un transfert d'électrons du substrat vers les molécules. La figure 4.8 montre la variation de la charge totale (ΔQ en e) sur les molécules chimisorbées en fonction du taux de recouvrement θ du substrat. Les électrons transférés sont redistribués sur l'ensemble des atomes des molécules selon l'espèce et les topologies d'adsorption, notamment sur les atomes du cycle pyridine comme le montre le tableau 4.3. Ce tableau montre une réorganisation électronique au sein des molécules et une concentration des électrons sur les atomes impliqués directement dans la formation des liaisons (atomes O, N, C_2 et C_4) avec les atomes d'aluminium de surface ainsi que les atomes concernés par des modifications de liaison dans les molécules déformées (C_8, C_9 et C_7). Cependant, la charge sur les atomes O et N, lorsqu'ils sont sous la forme -OH ou -NH c'est à dire dans la molécule 8HQ, le tautomère et la molécule 8HQ hydrogénée, ne présente pas de variation significative même quand ils sont impliqués directement dans la formation de la liaison avec la surface.

Le tautomère a le plus fort gain en électrons. Comme nous l'avons montré dans le chapitre 2, il présente la LUMO la plus basse à l'état isolé et $\varepsilon^{\tau}_{LUMO} < \varepsilon^{\chi}_{LUMO} < \varepsilon^{\eta}_{LUMO}$. Le tautomère gagne 1.50±0.04 e. La molécule 8HQ et son espèce hydrogénée gagnent respectivement 1.36±0.05 e et 0.78±0.11 e. L'étude sur les systèmes isolés avait montré également que la molécule 8HQ déshydrogénée à l'état isolé pouvait être la plus réactive vis à vis d'un gain d'électrons (LUMO la plus basse en énergie de tous les dérivés étudiés de la molécule 8HQ). Or on voit sur le graphe 4.8 que la molécule ne gagne que 1.20±0.06 pour θ allant de 0.2 à 0.66 et 1.10 e pour $\theta = 1$. Le gain d'électrons est plus faible que pour la molécule 8HQ et le tautomère. Ceci peut s'expliquer par l'absence de la liaison C-Al dans la configuration choisie. En effet, dans le chapitre 3, nous avions trouvé que la molécule 8HQ déshydrogénée affichait un gain supérieur en électrons, 2.17 et 1.99 électrons respectivement dans les configurations δ_1 et δ_2. Dans ces deux configurations (δ_1 et δ_2), les atomes

Tableau 4.3 – Variation des charges nettes des atomes de la molécule 8HQ et ses dérivés après adsorption sur la surface Al(111) à différents recouvrements θ.

	ΔQ_{C_5}	ΔQ_{C_6}	ΔQ_{C_7}	ΔQ_{C_8}	ΔQ_{C_9}	$\Delta Q_{C_{10}}$	ΔQ_{C_4}	ΔQ_{C_3}	ΔQ_{C_2}	ΔQ_N	ΔQ_O	ΔQ_{total}
		α-8HQ										
$\theta = 0.2$	-0.07	-0.07	+0.07	-0.31	-0.03	-0.09	-0.24	-0.12	-0.38	-0.25	-0.01	-1.34
$\theta = 0.3$	-0.09	-0.03	+0.12	-0.32	-0.09	-0.08	-0.33	-0.20	-0.29	-0.23	+0.03	-1.33
$\theta = 0.5$	-0.06	-0.13	+0.20	-0.34	+0.00	-0.15	-0.32	-0.06	-0.39	-0.26	-0.01	-1.33
$\theta = 0.66$	-0.06	-0.08	+0.20	-0.33	-0.04	-0.07	-0.32	-0.11	-0.33	-0.26	+0.00	-1.35
$\theta = 1$	-0.09	-0.09	+0.21	-0.45	+0.10	-0.16	+0.08	-0.08	-0.78	-0.20	-0.09	-1.47
		tautomère										
$\theta = 0.2$	+0.09	+0.14	-0.12	-0.30	-0.11	-0.14	-0.23	-0.19	-0.19	-0.03	-0.16	-1.46
$\theta = 0.3$	+0.04	+0.25	-0.23	-0.24	-0.12	-0.17	-0.25	-0.22	-0.14	-0.05	-0.16	-1.46
$\theta = 0.5$	+0.02	+0.12	-0.09	-0.34	-0.11	-0.07	-0.30	-0.14	-0.23	-0.08	-0.17	-1.50
$\theta = 0.66$	+0.01	+0.28	-0.12	-0.34	-0.14	-0.07	-0.29	-0.16	-0.20	-0.07	-0.15	-1.49
$\theta = 1$	+0.11	+0.12	-0.10	-0.31	-0.08	-0.08	+0.04	-0.18	-0.58	-0.03	-0.19	-1.54
		8HQ déshydrogénée										
$\theta = 0.2$	+0.13	+0.15	-0.19	-0.29	-0.29	+0.09	-0.19	+0.11	-0.13	-0.17	-0.47	-1.16
$\theta = 0.3$	+0.10	+0.16	-0.08	-0.31	-0.25	-0.03	-0.09	+0.11	-0.17	-0.16	-0.47	-1.19
$\theta = 0.5$	+0.11	+0.16	-0.21	-0.24	-0.25	+0.03	-0.24	+0.14	-0.15	-0.15	-0.47	-1.20
$\theta = 0.66$	+0.04	+0.16	-0.19	-0.26	-0.31	+0.12	-0.06	+0.04	-0.17	-0.16	-0.47	-1.27
$\theta = 1$	+0.05	+0.24	-0.18	-0.25	-0.25	+0.15	-0.17	+0.10	-0.21	-0.13	-0.35	-1.10
		8HQ hydrogénée										
$\theta = 0.2$	-0.00	+0.22	-0.09	+0.00	-0.03	-0.26	-0.33	-0.27	-0.07	-0.08	-0.04	-0.72
$\theta = 0.3$	-0.07	+0.17	-0.19	+0.08	-0.07	-0.24	-0.31	-0.31	-0.03	-0.06	-0.08	-0.72
$\theta = 0.5$	-0.05	+0.15	-0.12	+0.05	-0.08	-0.22	-0.34	-0.32	+0.08	-0.07	-0.04	-0.76
$\theta = 0.66$	+0.05	+0.09	-0.12	+0.11	-0.13	-0.18	-0.32	-0.32	+0.05	-0.06	-0.08	-0.77
$\theta = 1$	-0.03	+0.16	-0.23	+0.09	-0.06	-0.19	+0.01	-0.32	-0.40	-0.06	-0.18	-0.95

Tableau 4.4 – Variation des charges nettes des atomes de surface après adsorption de la molécule 8HQ et ses dérivés à différents recouvrements θ.

	Al_1 (O)	Al_2 (N)	Al_3 (C_2)	Al_4 (C_4)
		α-8HQ		
$\theta = 0.2$	+0.66	+0.66	+0.04	+0.56
$\theta = 0.3$	+0.08	+0.66	+0.03	+0.54
$\theta = 0.5$	+0.07	+0.66	+0.03	+0.55
$\theta = 0.66$	+0.04	+0.66	+0.07	+0.57
$\theta = 1$	+0.41	+0.66	+0.55	-0.09
		tautomère		
$\theta = 0.2$	+0.73	+0.32	-0.01	+0.58
$\theta = 0.3$	+0.72	+0.30	+0.00	+0.58
$\theta = 0.5$	+0.71	+0.33	+0.00	+0.57
$\theta = 0.66$	+0.69	+0.31	-0.02	+0.58
$\theta = 1$	+0.75	+0.42	+0.58	-0.14
		8HQ déshydrogénée		
$\theta = 0.2$	+0.49	+0.89	-0.08	+0.00
$\theta = 0.3$	+0.48	+0.89	-0.08	-0.01
$\theta = 0.5$	+0.50	+0.88	-0.07	+0.00
$\theta = 0.66$	+0.50	+0.91	-0.04	-0.09
$\theta = 1$	+0.70	+0.55	-0.08	-0.06
		8HQ hydrogénée		
$\theta = 0.2$	+0.00	+0.34	-0.00	+0.59
$\theta = 0.3$	-0.01	+0.33	-0.01	+0.58
$\theta = 0.5$	-0.02	+0.31	-0.00	+0.58
$\theta = 0.66$	-0.05	+0.31	-0.02	+0.58
$\theta = 1$	+0.30	+0.35	+0.52	-0.12

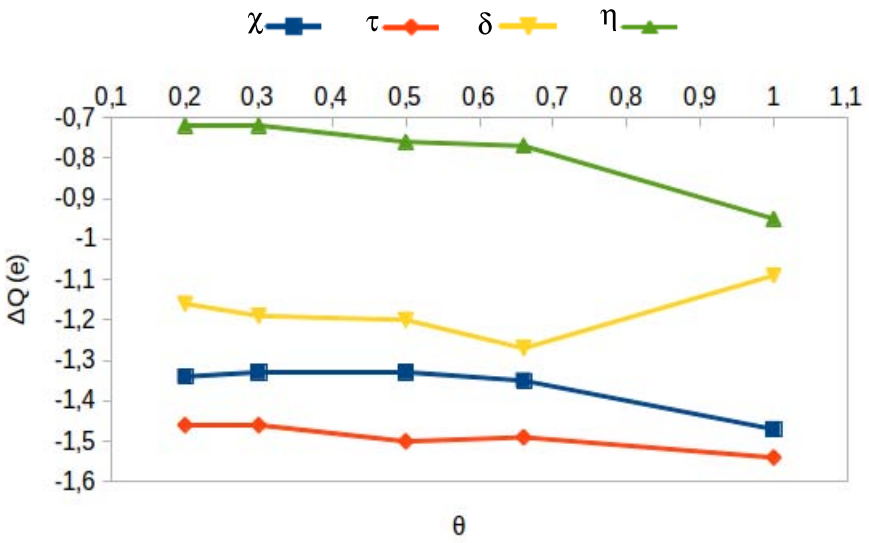


Figure 4.8 – Variation de la charge totale (ΔQ en e) en fonction du taux de recouvrement θ. Molécule 8HQ (χ), tautomère (τ), 8HQ déshydrogénée (δ) et 8HQ hydrogénée (η).

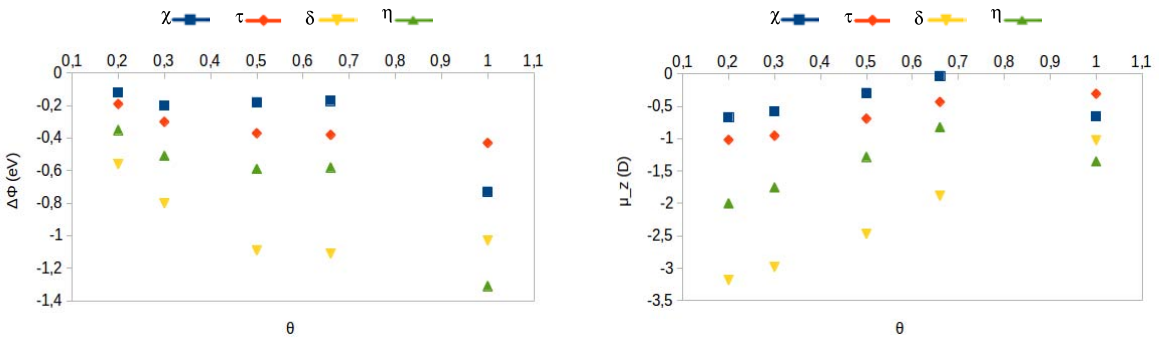
O, N et le carbone C_2 ou C_4 formaient des liaisons avec la surface. Il faut donc nuancer les conclusions de notre étude sur la réactivité globale de ces molécule en fonction de l'énergie de leur LUMO qui ne conduisent à une « prédiction » valable qui si les molécules adsorbées ont des configurations similaires (χ_1, χ_2, δ_1, δ_2, δ_3, η_1, η_2). De plus, la prise en compte du substrat est fondamentale dans l'évaluation de la réactivité d'une molécule par rapport à une surface.

Les électrons transférés du substrat vers les molécules proviennent principalement des atomes d'aluminium de surface et les variations de charge calculées montrent que les seuls atomes d'aluminium qui cèdent des électrons sont ceux impliqués directement dans les liaisons avec les molécules. Les autres atomes d'aluminium en surface ou dans le volume du substrat ont une variation de la charge inférieure à ± 0.10 e. Le tableau 4.4 montre la variation de la charge au sein de ces atomes d'aluminium selon le recouvrement θ et l'espèce adsorbée. Les atomes d'aluminium Al_1, Al_2, Al_3 et Al_4 sont respectivement au dessous des

atomes O, N, C_2 et C_4 des molécules. Ce qui confirme un transfert localisé des électrons et ceci quelle que soient la topologie d'adsorption de la molécule et le taux de recouvrement de la surface Al(111).

4.5 Effet du taux de recouvrement sur la variation du travail de sortie

Dans le chapitre 3, nous nous sommes intéressés à la variation du travail de sortie du substrat induite par l'adsorption de la molécule 8HQ et ses dérivés sur la surface à faible taux de recouvrement. Nous avons montré qu'il existe une relation de proportionnalité entre la variation du travail de sortie ($\Delta\phi$) et le moment dipolaire (μ_z), la valeur du moment dipolaire dans les systèmes molécules/substrat dépendant du type de molécules et de leurs topologies d'adsorption sur la surface Al(111).



(a) (b)

Figure 4.9 – Evolution en fonction du recouvrement θ de : (a) la variation du travail de sortie ($\Delta\phi$ en eV) ; (b) du moment dipolaire (μ_z en D). χ : 8HQ/Al(111) ; τ : tautomère/Al(111) ; η : 8HQ hydrogénée/Al(111) ; δ : 8HQ déshydrogénée/Al(111).

L'objectif ici est d'étudier les effets du recouvrement θ de la surface du substrat sur la variation du travail de sortie et du moment dipolaire, ainsi que la relation entre les deux

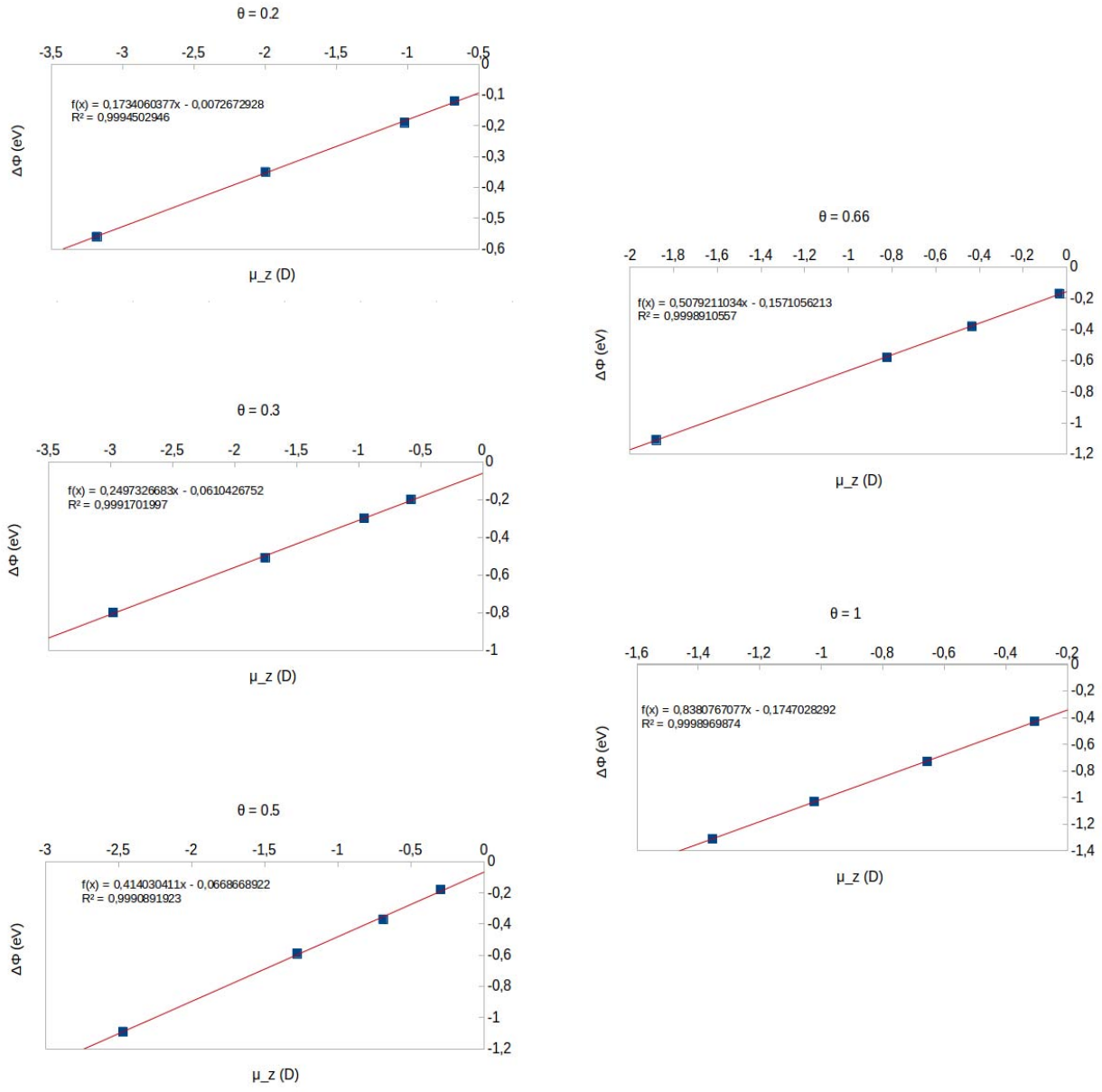


Figure 4.10 – Variation du travail de sortie ($\Delta\phi$ en eV) en fonction du moment dipolaire (μ_z en D) pour chaque taux de recouvrement θ. χ : 8HQ/Al(111) ; τ : tautomère/Al(111) ; η : 8HQ hydrogénée/Al(111) ; δ : 8HQ déshydrogénée/Al(111).

grandeurs. Nous considérons toujours les modes de chimisorption les plus stables pour la molécule 8HQ et ses dérivés sur la surface Al(111). La figure 4.9 présente l'évolution de $\Delta\phi$ et μ_z en fonction du recouvrement θ. Le taux de recouvrement de la surface par les molécules affecte significativement la variation du travail de sortie et le moment dipolaire notamment dans le cas de l'adsorption de la molécule 8HQ déshydrogénée et pour l'ensemble des molécules à θ =1. Lorsque les molécules sont adsorbées sur la surface métallique, le travail de sortie diminue. En effet les valeurs de $\Delta\phi$ sont négatives. Globalement, le travail de sortie de l'aluminium décroit avec l'augmentation du taux de recouvrement de la surface. Cet effet est particulièrement fort quand on passe de $\theta = 0.66$ à $\theta = 1$ pour la molécule 8HQ et sa forme hydrogénée. Ceci est dû au changement dans les topologies d'adsorption des molécules sur la surface du substrat afin de former une couche moléculaire plus compacte. Notons que nos résultats montrent que cette variation du travail de sortie n'est pas simplement liée au transfert électronique substrat/adsorbat même si celui-ci agit directement sur la valeur du moment dipolaire. L'évolution de μ_z en fonction de θ, montre une diminution quasi linéaire de μ_z en fonction du recouvrement de $\theta = 0.2$ à 0.66. Ce n'est plus le cas pour $\theta = 1$ lors de l'adsorption de la molécule 8HQ, du tautomère et de l'espèce hydrogénée. Ces molécules présentant un changement de topologie d'adsorption pour $\theta = 1$, la densité électronique s'en trouve particulièrement modifiée et ainsi le moment dipolaire μ_z du système également. Au contraire, l'évolution du moment dipolaire pour le système 8HQ déshydrogénée/Al(111) en fonction de θ est linéaire car il n'y a pas de changement de topologie d'adsorption avec θ.

Le tracé de la variation du travail de sortie en fonction du moment dipolaire créé par l'adsorption de la molécule 8HQ et ses dérivés sur la surface Al(111) est présenté dans la figure 4.10. La relation de linéarité entre $\Delta\phi$ et μ_z est vérifiée pour l'ensemble des valeurs de θ.

4.6 Conclusion

Ce chapitre s'inscrit dans la continuité du chapitre précédent sur la compréhension du mécanisme d'interaction de la molécule 8HQ et ses dérivés avec une surface d'aluminium. C'est une nouvelle étape dans l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'aluminium par ces molécules organiques. L'objectif était d'étudier la stabilité des couches organiques formées par ces molécules sur la surface d'aluminium. La formation de couches organiques stables permettrait en effet de limiter le contact entre le substrat et l'environnement extérieur potentiellement agressif. Nous nous sommes intéressés à l'adsorption de la molécule 8HQ et ses dérivés sur la surface Al(111) à différents taux de recouvrement θ, de $\theta = 0.2$ jusqu'à la formation d'une couche compacte ($\theta = 1$) sur la surface du substrat.

Nous avons démontré qu'il est possible de former des couches organiques stables, fortement chimisorbées sur la surface d'aluminium. Les énergies d'adsorption montrent en effet que les systèmes molécules/substrat sont très stables avec de fortes énergies d'interaction pour toutes les valeurs du taux de recouvrement θ de la surface Al(111). Le tautomère et la molécule 8HQ déshydrogénée sont plus fortement adsorbés que la 8HQ native et l'espèce hydrogénée et donnent les couches organiques les plus stables sur la surface d'aluminium.

Les molécules chimisorbées sont cependant fortement déformées et cela conduit à une stabilité intrinsèque des couches moléculaires faible (énergies de cohésion des couches isolées positives). Les modifications géométriques concernent les longueurs des liaisons dans les molécules et la déformation hors plan des deux cycles phénolique et pyridine, qui deviennent non coplanaires. Ainsi les énergies de déformation des molécules adsorbées sont fortes. Ces couches organiques déformées sont stabilisées par la formation des liaisons covalentes avec le substrat et l'apport des interactions de type van der Waals à l'interface molécules/substrat. En effet, les interactions vdW contribuent fortement à la stabilisation des systèmes couche/substrat (23 % à 80 % selon l'espèce adsorbée).

Les couches moléculaires formées par l'adsorption de la molécule 8HQ, du tautomère et de la molécule 8HQ hydrogénée sur la surface Al(111) gardent les mêmes topologies d'adsorption de $\theta = 0.2$ jusqu'à $\theta = 0.66$. Une valeur du taux de recouvrement $\theta = 0.66$ permet un recouvrement maximal de la surface avec des molécules quasi-parallèles à la surface, mais les couches organiques sont moins compactes qu'à $\theta = 1$. Les molécules parallèles à la surface sont chimisorbées via les atomes N, C_4 et parfois O (tautomère). Ces atomes sont localisés sur des sites top de la surface d'aluminium. Nous constatons un changement structural des couches moléculaires formées par l'adsorption de ces trois espèces sur la surface Al(111) pour $\theta = 1$. Les molécules chimisorbées sont alors inclinées par rapport à la surface du substrat, ce qui permet d'avoir des couches plus compactes. Dans cette configuration la molécule 8HQ, le tautomère et la molécule 8HQ hydrogénée sont chimisorbés via N, C_2 et O sur des sites top de surface.
La molécule 8HQ déshydrogénée sur la surface Al(111) garde la même topologie et les mêmes sites réactifs (O et N) quel que soit le recouvrement θ de la surface. Les atomes O et N sont respectivement localisés sur des sites bridge et top voisins sur la surface d'aluminium, à l'exception de $\theta = 1$ où O occupe un site top.

L'adsorption de la molécule 8HQ et ses dérivés sur la surface d'aluminium est accompagnée d'un fort transfert électronique du substrat vers les molécules, ceci pour toutes les valeurs du recouvrement θ de la surface. Ces électrons proviennent essentiellement des atomes d'aluminium de surface et nous avons pu démontrer leur implication dans des liaisons covalentes avec les atomes des molécules chimisorbées. Ceci confirme un transfert d'électrons localisé quel que soit le recouvrement θ. Le nombre d'électrons transféré dépend de l'espèce moléculaire adsorbée et des atomes dans les molécules impliqués dans la formation des liaisons covalentes avec la surface du substrat.
L'adsorption à faible recouvrement de la molécule 8HQ et ses dérivés sur la surface Al(111) réduit considérablement le travail de sortie du système. Mais l'augmentation du recouvrement de la surface par ces molécules diminue encore significativement la valeur du travail

de sortie, en particulier pour un recouvrement complet ($\theta = 1$) de la surface par les couches organiques. Les deux espèces radicalaires déshydrogénée et hydrogénée sont les deux molécules qui influent le plus sur la variation du travail de sortie. La relation linéaire entre la variation du travail de sortie et le moment dipolaire créé par l'adsorption de ces molécules sur la surface du substrat est à nouveau vérifiée pour chaque valeur du taux de recouvrement θ.

La formation de couches organiques stables sur une surface d'aluminium permet de protéger le matériau de l'environnement extérieur. La couche organique pourrait d'une part limiter l'adsorption des agents agressifs comme le chlore, et d'autre part inhiber les transferts électroniques éventuels du métal vers les espèces présentes en solution. Ainsi, la présence de cette couche barrière pourrait limiter voire empêcher les réactions cathodiques et anodiques associées aux phénomène de corrosion. Dans notre cas, la réaction de réduction de l'oxygène O_2 sur la surface d'aluminium recouverte des molécules 8HQ et ses dérivés est à ce jour encore en cours d'étude.

Conclusions et perspectives

Le phénomène de la corrosion des métaux, notamment la corrosion localisée, est un problème majeur des industriels qui doivent répondre au cahier des charges sur la durée de vie des structures et depuis les années 90 au défi environnemental sur l'utilisation des inhibiteurs de corrosion chromatés. En effet, ces espèces doivent être à court terme éliminées des revêtements et formulations appliqués sur la surface des structures à protéger. Les molécules organiques peuvent être une alternative de substitution. Elles doivent apporter une protection contre la corrosion similaire aux composés à base de chromates tout en respectant les normes environnementales.

Des études expérimentales ont montré l'efficacité de la molécule de 8-hydroxyquinoléine (8HQ) à renforcer en particulier la résistance à la corrosion par piqûre de l'aluminium et des alliages d'aluminium, notamment l'alliage 2024 largement utilisé dans l'industrie aéronautique. Le mode d'action de cette molécule est mal connu : les études expérimentales ont montré la présence d'un film cristallisé sur la surface d'aluminium. La molécule semble donc interagir fortement avec la matrice d'aluminium et la première étape du mécanisme d'inhibition est l'adsorption de la molécule sur la surface du métal. Mais les informations accessibles avec les techniques expérimentales ne sont pas suffisantes. Si l'on cherche à comprendre ce mécanisme, il faut se placer à l'échelle des atomes et les méthodes de physico-chimie quantique sont bien adaptées à l'étude des systèmes moléculaires et molécules/substrat. Nous voulons notamment décrire la structure géométrique, les échanges électroniques et la nature des interactions à l'interface molécule/métal. Nos calculs sont basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code

VASP. Nous utilisons la méthode de Grimme (DFT-D2), modifiée de sorte à ne prendre en considération les interactions de van der Waals (vdW) qu'à l'interface molécules/substrat et entre les molécules.

Ce choix de ne pas prendre en compte les interactions de type vdW dans le massif est issu de résultats présentés dans le deuxième chapitre de ce manuscrit : les calculs effectués sur l'aluminium massif avec différentes fonctionnelles (LDA, PBE, PBE-D et OPTB86-vdW) montrent que la fonctionnelle PBE standard (sans vdW) mène aux résultats les plus proches des données expérimentales en ce qui concerne le paramètre de maille et l'énergie de cohésion. Même si la prise en compte des interactions vdW par la méthode de Grimme (DFT-D2) mène à une valeur de l'énergie de surface en meilleur accord avec la valeur expérimentale, elle n'influence pas significativement la valeur du travail de sortie du système, souvent sous-estimé par l'ensemble des fonctionnelles utilisées.
À l'état isolé, la molécules 8HQ et ses dérivés sont plans et présentent un fort moment dipolaire. Leur réactivité globale est reliée à l'énergie de leurs orbitales moléculaires frontières (HOMO et LUMO). Nous avons pu en déduire une plus forte tendance de la molécule déshydrogénée et du tautomère à accepter des électrons du substrat. La molécule hydrogénée a une orbitale HOMO qui est la plus haute en énergie et serait plutôt susceptible de céder des électrons au substrat. Mais cette première analyse de la réactivité des molécules est loin d'être complète et la présence du substrat qui peut modifier la distribution électronique dans les molécules dès le début de leur interaction, est à prendre en compte.

L'adsorption de la molécule 8HQ et ses dérivés sur la surface Al(111) à faible taux de recouvrement a été la seconde étape de notre démarche. L'objectif était d'identifier les différentes modes et topologies d'adsorption et de quantifier les interactions à l'interface molécules/substrat. La molécule 8HQ présente des états stables physisorbés et chimisorbés sur la surface Al(111), avec des énergies d'adsorption similaires ce qui est dû à la déformation des molécules chimisorbées qui déstabilise ces systèmes. La forte déformation des molécules (8HQ, tautomère, 8HQ déshydrogénée et hydrogénée) chimisorbées réduit en ef-

fet considérablement les énergies d'adsorption. La molécule 8HQ hydrogénée s'adsorbe avec des topologies similaires à la chimisorption de la molécule 8HQ mais des énergies d'adsorption légèrement plus favorables. Le tautomère s'adsorbe en surface uniquement en mode chimisorbé avec une énergie d'interaction qui est le double de celle calculée pour l'adsorption de la molécule 8HQ. On cherchera donc expérimentalement à favoriser sa présence par rapport à la molécule 8HQ native. L'adsorption de la molécule 8HQ déshydrogénée sur la surface Al(111) est la plus favorable. Plusieurs états chimisorbés sur la surface d'aluminium existent. L'espèce déshydrogénée peut exister dans une solution basique, mais également dans une solution à pH neutre en présence de l'électrode d'aluminium où localement, le pH peut être basique : la réduction de l'oxygène sur la surface du substrat, même si nous cherchons à l'inhiber, produit des ions OH^-.
Les systèmes molécules/Al(111) montrent une contribution importante des interactions de type vdW à l'interface. De plus, l'analyse de population de Bader montre des transferts électroniques du substrat vers les molécules. Dans tous les cas, le transfert d'électrons provient des atomes d'aluminium de surface impliqués directement dans la formation des liaisons chimiques avec les molécules. Les électrons transférés modifient le dipôle d'interface et ceci a pu être corrélé aux énergies des orbitales moléculaires frontières des molécules isolées. L'analyse de la structure électronique à l'interface ($\Delta\rho$, pDOS) nous a permis d'affirmer que des liaisons covalentes sont créées. L'ensemble des molécules chimisorbées forment de fortes liaisons chimiques avec l'aluminium de surface par les atomes O, N, C_2 ou C_4 , sites considérés comme les plus réactifs dans la molécule 8HQ et ses dérivés.

La troisième étape de notre étude a été l'étude de la stabilité de couches organiques formées sur la surface d'aluminium. L'adsorption de la molécule 8HQ et ses dérivés sur la surface Al(111) à différents taux de recouvrement θ et jusqu'à la formation d'une couche organique compacte sur la surface conduit à des couches moléculaires fortement chimisorbées notamment dans le cas du tautomère et de la molécule déshydrogénée. Les molécules conservent les mêmes sites réactifs qu'à faible recouvrement avec un changement de structure dans le cas de la formation des couches compactes sur la surface ($\theta = 1$). Les interac-

tions à l'interface molécules/substrat sont à nouveau de type vdW et de type covalent. La molécule 8HQ et ses dérivés sont donc très réactifs vis à vis de l'aluminium, et leurs interactions avec le substrat au niveau des sites localisés de la corrosion par piqûre, pourraient bloquer l'adsorption des chlorures. Les molécules pourraient colmater les défauts dans la couche d'oxyde et renforcer ses propriétés barrière contre la corrosion. D'autres études sont nécessaires pour confirmer ces hypothèses et constituent les premières perspectives de ce travail de thèse.

En effet un premier point qui mérite notre attention est l'étude de l'adsorption de chlorures sur la surface d'aluminium en présence et en l'absence des molécules organiques, afin de vérifier que les couches moléculaires peuvent empêcher les agents agressifs de s'adsorber sur la surface d'aluminium. En effet, l'adsorption des chlorures initie la corrosion par piqûre. Il est également nécessaire maintenant d'étudier la réduction de l'oxygène sur la surface du substrat en présence de la mono-couche formée par les différentes espèces. Cette couche permettra-t-elle de limiter voire d'inhiber les transferts électroniques et ainsi de stopper les réactions cathodiques ? Enfin, à plus long terme et afin d'être le plus en accord possible avec les conditions expérimentales, il est nécessaire de travailler sur un substrat présentant une couche d'oxyde en surface et de prendre en compte les effets du solvant dans nos calculs. L'ensemble de la démarche pourra être appliquée à l'étude d'autres inhibiteurs de corrosion afin de proposer grâce à des études de simulation numérique, d'autres molécules qui pourraient assurer une protection des métaux avec une efficacité optimale.

Bibliographie

Bibliographie

[1] OECD GLOBAL FORUM ON ENVIRONMENT Focusing on SUSTAINABLE MATERIALS MANAGEMENT. www.oecd.org/env/waste/46194971.pdf. Accessed : 2015-09-28.

[2] Organisation Mondiale de la Corrosion (OMC). http://veillechimie.imist.ma/index.php/produits-technologies/technologies-procedes/303-la-corrosion-un-ennemi-industriel-redoutable. Accessed : 2015-09-28.

[3] C. Vargel. *Corrosion of Aluminium*. Elsevier, elsevier edition, 2004.

[4] M . S. Hunter and P. Vowle. Natural and Thermally Formed Oxide Films on Aluminum. *Journal of the Electrochemical Society*, 103 :482, 1956.

[5] J. Davis. *Corrosion of Aluminum and Aluminum Alloys*. ASM international, davis, j. edition, 1999.

[6] T. Ribeiro. *Etude Théorique et Expérimentale de l'Adsorption d'Inhibiteurs de Corrosion Respectueux de l'Environnement sur Surfaces d'Aluminium*. PhD thesis, Chimie Physique et Chimie Analytique de Paris Centre, (ED388), décembre 2013. Spécialité : Chimie Physique et Chimie Analytique.

[7] E. McCafferty and J. P. Wightman. Determination of the Concentration of Surface Hydroxyl Groups on Metal Oxide Films by a Quantitative XPS Method. *Surface and Interface Analysis*, 26 :549–564, 1998.

[8] H. Uchi, T. Kanno, and R. S. Alwitt. Structural Features of Crystalline Anodic Alumina Films. *Journal of The Electrochemical Society*, 148(1) :B17–B23, 2001.

[9] J. Ahn and J. W. Rabalais. Composition and Structure of the $Al_2O_3$0001-(1×1) Surface. *Surface Science*, 388 :121–131, 1997.

[10] C. F. Walters, K. F. McCarty, E. A. Soares, and M. A. Van Hove. The Surface Structure of Al_2O_3 Determined by Low-Energy Electron Diffraction : Aluminum Termination and Evidence for Anomolously Large Thermal Vibrations. *Surface Science*, 464 :L732–L738, 2000.

[11] I. Levin and D. Brandon. Metastable Alumina Polymorphs : Crystal Structures and Transition Sequences. *Journal of the American Ceramic Society*, 81(8) :1195–2012, 1998.

[12] Ph. Gimenez, J. J. Rameau, and M. C. Reboul. Experimental pH Potential Diagram of Aluminum for Sea Water. *Corrosion*, 37(12) :673–682, 1981.

[13] E. Deltombe and M. Pourbaix. Comportement Electrochimique de l'Aluminium, Diagramme d'Equilibre Tension pH du Systeme Al-H_2O à 25°c. *Tech. Rep. 42; Cebelcor1*, 1956.

[14] R. L. Twite and G. P. Bierwagen. Review of Alternatives to Chromate for Corrosion Protection of Aluminum Aerospace Alloys. *Progress in Organic Coatings*, 33 :91–100, 1998.

[15] H. H. Strehblow. Nucleation and Repassivation of Corrosion Pits for Pitting on Iron and Nickel. *Werkstoffe und Korrosion*, 27 :792–799, 1976.

[16] E. McCafferty. A competitive adsorption model for the inhibition of crevice corrosion and pitting. *Journal of The Electrochemical Society*, 1990 :3731–3737, 137(12).

[17] S. Y. Yu, W. E. O'Grady, D. E. Ramaker, and P. M. Natishan. Chloride Ingress into Aluminum Prior to Pitting Corrosion an Investigation by XANES and XPS. *Journal of The Electrochemical Society*, 147(8) :2952–2958, 2000.

[18] A. Bouzoubaa, D. Costa, B. Diawara, N. Audiffren, and P. Marcus. Insight of DFT and Atomistic Thermodynamics on the Adsorption and Insertion of Halides onto the Hydroxylated NiO(111) Surface. *Corrosion Science*, 52 :2643–2652, 2010.

[19] C. Breslin, G. Treacy, and W. Carroll. Studies on the passivation of aluminium in chromate and molybdate solutions. *Corrosion Science*, 36(7) :1143–1154, 1994.

[20] W. Badawy and F. Al-Kharafi. The inhibition of the corrosion of Al, Al-6061 and Al-Cu in chloride free aqueous media : I. Passivation in acid solutions. *Corrosion Science*, 39(4) :681–700, 1997.

[21] W. Badawy, F. Al-Kharafi, and A. El-Azab. Electrochemical behaviour and corrosion inhibition of Al, Al-6061 and Al-Cu in neutral aqueous solutions. *Corrosion Science*, 41(4) :709–727, 1999.

[22] H. Guan and R. G. Buchheit. Corrosion protection of aluminum alloy 2024-T3 by vanadate conversion coatings. *Corrosion*, 60 :284–296, 2004.

[23] A. K. Mishra and R. Balasubramaniam. Corrosion inhibition of aluminium by rare earth chlorides. *Materials Chemistry and Physics*, 103 :385–393, 2007.

[24] A. E. Hughes, T. G. Harvey, N. Birbilis, A. Kumar, and R. G. Buchheit. Coatings for corrosion prevention based on rare earths. *Rare Earth-Based Corrosion Inhibitors*, pages 186–232, 2014.

[25] D. R. Arnott, B. R. W. Hinton, and N. E. Ryan. Cationic-Film-Forming Inhibitors for the Protection of the AA 7075 Aluminum Alloy Against Corrosion in Aqueous Chloride Solution. *Corrosion Science*, 45(1) :12–18, 1989.

[26] S. S. Golru, M. M. Attar, and B. Ramezanzadeh. Effects of surface treatment of aluminium alloy 1050 on the adhesion and anticorrosion properties of the epoxy coating. *Applied Surface Science*, 345 :360–368, 2015.

[27] R. Catubig, A. E. Hughes, I. S. Cole, F. F. Chen, C. M. Macrae, N. C. Wilson, A. M. Glenn, B. R. W. Hinton, and M. Forsyth. The influence of rare earth mercaptoacetate on the initiation of corrosion on AA2024-T3 Part I : Average statistics of each intermetallic composition. *Corrosion Science*, 95 :22–39, 2015.

[28] R. Catubig, A. E. Hughes, I. S. Cole, F. F. Chen, C. M. Macrae, N. C. Wilson, A. M. Glenn, B. R. W. Hinton, and M. Forsyth. The influence of rare earth mercaptoacetate on the initiation of corrosion on AA2024-T3 Part II : The influence of intermetallic compositions within heavily attacked sites. *Corrosion Science*, 95 :40–50, 2015.

[29] A. Aballe, M. Bethencourt, F. Botana, and M. Marcos. $CeCl_3$ and $LaCl_3$ binary solutions as environment-friendly corrosion inhibitors of AA5083 Al-Mg alloy in NaCl solutions. *Journal of Alloys and Compounds*, 323-324 :855–858, 2001.

[30] H. Allachi, F. Chaouket, and K. Draoui. Protection against corrosion in marine environments of AA6060 aluminium alloy by cerium chlorides. *Journal of Alloys and Compounds*, 491 :223–229, 2010.

[31] F. Mansfeld and Y. Wang. Development of stainless aluminum alloys by surface modification. *Materials Science and Engineering : A*, 198 :51–61, 1995.

[32] A. J. Aldykiewicz, A. J. Davenport, and H. S. Isaacs. Studies of the formation of cerium-rich protective films using X-ray absorption near-edge spectroscopy and rotating disk electrode methods. *Journal of The Electrochemical Society*, 1996 :147–154, 143(1).

[33] A. Mercer. The properties of carboxylates as corrosion inhibitors for steel and other metals in neutral aqueous solutions. *5th European Symposium on Corrosion Inhibitors*, 2 :563–583, 1980.

[34] D. Daloz, C. Rapin, P. Steinmetz, and G. Michot. Corrosion inhibition of rapidly solidified Mg-3% Zn-1.5% Al magnesium alloy with sodium carboxylates. *Corrosion*, 54 :444–450, 1998.

[35] E. Rocca and J. Steinmetz. Inhibition of lead corrosion with saturated linear aliphatic chain monocarboxylates of sodium. *Corrosion Science*, 43(5) :891–902, 2001.

[36] P. B. Raja and M. G. Sethuraman. Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media - A review. *Materials Letters*, 62 :113–116, 2008.

[37] D. A. Winkler, M. Breedon, A. E. Hughes, F. R. Burden, A. S. Barnard, T. G. Harveyc, and I. Cole. Towards chromate-free corrosion inhibitors : structure-property models for organic alternatives. *Green Chemistry*, 16 :3349, 2014.

[38] S. A. Umoren and M. M. Solomon. Effect of halide ions on the corrosion inhibition efficiency of different organic species - A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21 :81–100, 2015.

[39] Y. Yin, T. Liu, and S. Chen. Structure stability and corrosion inhibition of super-hydrophobic film on aluminum in seawater. *Applied Surface Science*, 255 :2978–2984, 2008.

[40] X. Fu and X. He. Fabrication of super-hydrophobic surfaces on aluminum alloy substrates. *Applied Surface Science*, 255 :1776–1781, 2008.

[41] G. Boisier, A. Lamure, N. Pébere, N. Portail, and M. Villatte. Corrosion protection of AA2024 sealed anodic layers using the hydrophobic properties of carboxylic acids. *Surface and Coatings Technology*, 203 :3420–3426, 2009.

[42] G. Boisier, N. Portail, and N. Pébere. Corrosion inhibition of 2024 aluminium alloy by sodium decanoate. *Electrochimica Acta*, 55 :6182–6189, 2010.

[43] X. Li, S. Deng, and X. Xie. Experimental and theoretical study on corrosion inhibition of oxime compounds for aluminium in HCl solution. *Corrosion Science*, 81 :162–175, 2014.

[44] I. Raspini. Influence of sodium salts of organic acids as additives on localized corrosion of aluminum and its alloys. *Corrosion*, 49 :821–828, 1993.

[45] G. Hefter, N. North, and S. Tan. Organic corrosion inhibitors in neutral solutions ; Part I - Inhibition of steel, copper, and aluminum by straight chain carboxylates. *Corrosion*, 53 :657–667, 1997.

[46] N. Celati, M. S. Catherine, M. Keddam, and H. Takenouti. Electrochemical impedance spectroscopy characterization of the protection by anodized layers on aluminium alloys. *Materials Science Forum*, 192-194 :335–344, 1995.

[47] L. Tommesani, G. Brunoro, A. Frignani, C. Monticelli, and M. Dal Colle. On the protective action of 1,2,3-benzotriazole derivative films against copper corrosion. *Corrosion Science*, 39(7) :1221–1237, 1997.

[48] F. Zucchi, G. Trabanelli, and C. Monticelli. The inhibition of copper corrosion in 0.1 M NaCl under heat exchange conditions. *Corrosion Science*, 38(1) :147–154, 1996.

[49] D. Zhang, L. Gao, and G. Zhou. Inhibition of copper corrosion in aerated hydrochloric acid solution by heterocyclic compounds containing a mercapto group. *Corrosion Science*, 46(12) :3031–3040, 2004.

[50] M. L. Zheludkevich, K. A. Yasakau, S. K. Poznyak, and M. G. S. Ferreira. Triazole and thiazole derivatives as corrosion inhibitors for AA2024 aluminium alloy. *Corrosion Science*, 47 :3368–3383, 2005.

[51] A. S. Fouda, A. A. Al-Sarawy, F. Sh. Ahmed, and H. M. El-Abbasy. Corrosion inhibition of aluminum 6063 using some pharmaceutical compounds. *Corrosion Science*, 51 :485–492, 2009.

[52] G. P. Cicileo, B. M. Rosales, F. E. Varela, and J. R. Vilche. Comparative study of organic inhibitors of copper corrosion. *Corrosion Science*, 41 :1359–1375, 1999.

[53] A. K. Maayta and N. A. F. Al-Rawashdeh. Inhibition of acidic corrosion of pure aluminum by some organic compounds. *Corrosion Science*, 46 :1129–1140, 2004.

[54] A. C. Balaskas, I. A. Kartsonakis, L-A. Tziveleka, and G. C. Kordas. Improvement of anti-corrosive properties of epoxy-coated AA 2024-T3 with TiO_2 nanocontainers loaded with 8-hydroxyquinoline. *Progress in Organic Coatings*, 74 :418–426, 2012.

[55] S. Marcelin and N. Pébere. Synergistic effect between 8-hydroxyquinoline and benzotriazole for the corrosion protection of 2024 aluminium alloy : A local electrochemical impedance approach. *Corrosion Science*, 20115.

[56] C. Casenave, N. Pebere, and F. Dabosi. An electrochemical impedance study of the corrosion inhibition of a 2024 aluminum alloy in neutral chloride solutions. *Materials Science Forum*, pages 599–610, 1995.

[57] L. Garrigues, N. Pébere, and F. Dabosi. An investigation of the corrosion inhibition of pure aluminium in neutral and acidic solutions. *Electrochimica Acta*, 41 :1209–1215, 1996.

[58] S. V. Lamaka, M. L. Zheludkevich, K. A. Yasakau, M. F. Montemor, and M. G. S. Ferreira. High effective organic corrosion inhibitors for 2024 aluminium alloy. *Electrochimica Acta*, 52 :7231–7247, 2007.

[59] L. Song-mei, Z. Hong-rui, and L. Jian-hua. Corrosion behavior of aluminum alloy 2024-T3 by 8-hydroxy-quinoline and its derivative in 3.5% chloride solution. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 17 :318–325, 2007.

[60] K. A. Yasakau, M. L. Zheludkevich, O. V. Karavai, and M. G. S. Ferreira. Influence of inhibitor addition on the corrosion protection performance of sol-gel coatings on AA2024. *Progress in Organic Coatings*, 63 :352–361, 2008.

[61] A. S. Yaro and H. A. Dahyool. Corrosion inhibition of aluminum alloy 5083. *Iraqi Journal of Chemical and Petroleum Engineering*, 10 :19–25, 2009.

[62] H. N. Soliman. Influence of 8-hydroxyquinoline addition on the corrosion behavior of commercial Al and Al-Ho411 alloys in NaOH aqueous media. *Corrosion Science*, 53 :2994–3006, 2011.

[63] Z. Tian, H. Shi, F. Liu, S. Xu, and E-H Han. Inhibiting effect of 8-hydroxyquinoline on the corrosion of silane-based sol-gel coatings on AA 2024-T3. *Progress in Organic Coatings*, 82 :81–90, 2015.

[64] G. P. Cicileo, B. M. Rosales, F. E. Varela, and J. R. Vilche. Inhibitory action of 8-hydroxyquinoline on the copper corrosion process. *Corrosion Science*, 40(11) :1915–1926, 1998.

[65] K. Zhang, L. Wang, and G. Liu. Copper(II) 8-hydroxyquinolinate 3D network film with corrosion inhibitor embedded for self-healing corrosion protection. *Corrosion Science*, 75 :38–46, 2013.

[66] H. Gao, Q. Li, Y. Dai, F. Luo, and H. X. Zhang. High efficiency corrosion inhibitor 8-hydroxyquinoline and its synergistic effect with sodium dodecylbenzenesulphonate on AZ91D magnesium alloy. *Corrosion Science*, 52 :1603–1609, 2010.

[67] A. F. Galio, S. V. Lamaka, M. L. Zheludkevich, L. F. P. Dick, I. L. Müller, and M. G. S. Ferreira. Inhibitor-doped sol-gel coatings for corrosion protection of magnesium alloy AZ31. *Surface & Coatings Technology*, 204 :1479–1486, 2010.

[68] R. F. Zhang, S. F. Zhang, N. Yang, L. J. Yao, F. X. He, Y. P. Zhou, X. Xu, L. Chang, and S. J. Bai. Influence of 8-hydroxyquinoline on properties of anodic coatings obtained by micro arc oxidation on AZ91 magnesium alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 539 :249–255, 2012.

[69] D. Seifzadeh, S. H. Hasankiadeh, and A. N. Shamkhali. Electrochemical and DFT Studies of 8-hydroxyquinoline as Corrosion Inhibitor for AZ61 Magnesium Alloy in Acidic Media. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 49(2) :229–239, 2013.

[70] S. Shen, Y. Zuo, and X. Zhao. The effects of 8-hydroxyquinoline on corrosion performance of a Mg-rich coating on AZ91D magnesium alloy. *Corrosion Science*, 76 :275–283, 2013.

[71] Q. Zong, L. Wang, W. Sun, and G. Liu. Active deposition of bis (8-hydroxyquinoline) magnesium coating for enhanced corrosion resistance of AZ91D alloy. *Corrosion Science*, 89 :127–136, 2014.

[72] L. Tang, X. Li, Y. Si, G. Mu, and G. Liu. The synergistic inhibition between 8-hydroxyquinoline and chloride ion for the corrosion of cold rolled steel in 0.5 M sulfuric acid. *Materials Chemistry and Physics*, 95 :29–38, 2006.

[73] G. Achary, H. P. Sachin, Y. A. Naik, and T. V. Venkatesha. The corrosion inhibition of mild steel by 3-formyl-8-hydroxy quinoline in hydrochloric acid medium. *Materials Chemistry and Physics*, 107 :44–50, 2008.

[74] D-S Lu, W-S Li, F-M Xiao, and R-H Tang. Drastically enhanced cycle life of Co-B alloy electrode by 8-hydroxyquinoline at elevated temperature. *Electrochemistry Communications*, 12 :362–366, 2010.

[75] C. Casenave. *Etude de la protection contre la corrosion d'un alliage d'aluminium au moyen de systèmes de peinture contenant des inhibiteurs non chromatés*. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse), CIRIMAT UMR 5085, 1994. Spécialité : Sciences et Génie des Matériaux.

[76] G. Gece. The use of quantum chemical methods in corrosion inhibitor studies. *Corrosion Science*, 50 :2981–2992, 2008.

[77] G. Gece. Drugs : A review of promising novel corrosion inhibitors. *Corrosion Science*, 53 :3873–3898, 2011.

[78] M. Finsgar, A. Lesar, A. Kokalj, and I. Milosev. A Comparative Electrochemical and Quantum Chemical Calculation Study of BTAH and BTAOH as Copper Corrosion Inhibitors in Near Neutral Chloride Solution. *Electrochimica Acta*, 53 :8287, 2008.

[79] D. Costa and P. Marcus. Adsorption of organic inhibitor molecules on metal and oxidized surfaces studied by atomistic theoretical methods. *Molecular Modeling of Corrosion Processes : Scientific Development and Engineering Applications*, 2015.

[80] M. Born and J. R. Oppenheimer. *Annals of Physics*, 84 :457, 1927.

[81] D. R. Hartree. *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 24 :89–110, 1928.

[82] V. A. Fock. *Zeitschrift für Physik*, 61 :126–148, 1930.

[83] V. A. Fock. *Zeitschrift für Physik*, 62 :795–805, 1930.

[84] W. Kohn and L. J. Sham. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*, 140(4A) :A1133–A1138, 1965.

[85] J. P. Perdew and A. Zunger. Self-Interaction Correction to Density-Functional Approximations for Many-Electron Systems. *Physical Review B*, 23(10) :5048–5079, 1981.

[86] A. D. Becke. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic-behavior. *Physical Review A*, 38 :3098, 1988.

[87] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B*, 37 :785, 1988.

[88] J. P. Perdew and Y. Wang. Accurate and Simple Analytic Representation of Electron-Gas Correlation Energy. *Physical Review B*, 45 :13244, 1992.

[89] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais. Atoms, Molecules, Solids, and Surfaces : Applications of the Generalized Gradient approximation for Exchange and Correlation. *Physical Review B*, 46 :6671–6687, 1992.

[90] J. P. Perdew and K. Burke. Comparison Shopping for a Gradient-Corrected Density Functional. *International Journal of Quantum Chemistry*, 57 :309–319, 1996.

[91] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*, 77 :3865, 1996.

[92] S. Grimme. Semiempirical GGA-type Density Functional Constructed with a Long-Range Dispersion Correction. *Journal of Computational Chemistry*, 27 :1787, 2006.

[93] S. Ehrlich, J. Moellmann, W. Reckien, T. Bredow, and S. Grimme. System-Dependent Dispersion Coefficients for the DFT-D3 Treatment of Adsorption Processes on Ionic Surfaces. *ChemPhysChem*, 12 :3414–4320, 2011.

[94] A. Tkatchenko and M. Scheffler. Accurate Molecular Van Der Waals Interactions from Ground-State Electron Density and Free-Atom Reference Data. *Physical Review Letters*, 102 :073005, 2009.

[95] V. G. Ruiz, W. Liu, E. Zojer, M. Scheffler, and A. Tkatchenko. Density-Functional Theory with Screened van der Waals Interactions for the Modeling of Hybrid Inorganic-Organic Systems. *Physical Review Letters*, 108 :146103, 2012.

[96] M. Dion, H. Rydberg, E. Schröder, D. C. Langreth, and B. I. Lundqvist. Van der Waals Density Functional for Layered Structures. *Physical Review Letters*, 91 :126402, 2003.

[97] M. Dion, H. Rydberg, E. Schr*ö*der, D. C. Langreth, and B. I. Lundqvist. Van der Waals Density Functional for General Geometries. *Physical Review Letters*, 92 :246401, 2004.

[98] N. Troullier and J. L. Martins. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Physical Review B*, 43 :1993–2006, 1991.

[99] P. E. Bl*ö*chl. Projector augmented-wave method. *Physical Review B*, 50 :17953, 1994.

[100] G. Kresse and D. Joubert. *Physical Review B*, 59 :1758–1775, 1999.

[101] G. Kresse and J. Furthm*ü*ller. Efficiency of Ab-initio Total Energy Calculations for Metals and Semiconductors Using a Plane-Wave Basis Set. *Physical Review B*, 54 :11169, 1996.

[102] G. Kresse and J. Furthm*ü*ller. Efficient Iterative Schemes for Ab-initio Total-Energy Calculations Using a Plane-Wave Basis Set. *Computational Materials Science*, 6 :15–50, 1996.

[103] P. Hohenberg and W. Kohn. *Physical Review*, B864-B871 :136(3B), 1964.

[104] D. M. Ceperley and B. J. Alder. Ground State of the Electron Gas by Stochastic Method. *Physical Review. Letters*, 45(7) :566–569, 1980.

[105] S. Peljhan, J. Koller, and A. Kokalj. The Effect of Surface Geometry of Copper on Adsorption of Benzotriazole and Cl. Part I. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118 :933–943, 2014.

[106] W. Liu, V. G. Ruiz, G-X Zhang, B. Santra, X. Ren, M. Scheffler, and A. Tkatchenko. Structure and energetics of benzene adsorbed on transition-metal surfaces : density-functional theory with van der Waals interactions including collective substrate response. *New Journal of Physics.*, 15 :053049, 2013.

[107] J. H. Monkhorst and J. D. Pack. Special points for brillonin-zone integrations. *Physical Review B*, 13 :5188, 1976.

[108] F. D. Murnaghan. *Proceedings of the National Academy of Sciences. U.S.A*, 50 :697, 1944.

[109] C. Kittel. *in : Introduction to Solid State Physics*. John Wiley & Sons, Inc., seventh ed edition, 1996.

[110] J. L. F. Da Silva, C. Stampfl, and M. Scheffler. Converged properties of clean metal surfaces by all-electron first-principles calculations. *Surface Science*, 600 :703–715, 2006.

[111] J. L. F. Da Silva. All-electron first-principles calculations of clean surface properties of low-miller-index Al surfaces. *Physical Review B*, 71 :195416, 2005.

[112] M. Fuchs, M. Bockstedte, E. Pehlke, and M. Scheffler. Pseudopotential study of binding properties of solids within generalized gradient approximations : The role of core-valence exchange correlation. *Physical Review B*, 57 :2134, 1998.

[113] S. Kurth, John P. Perdew, and Peter Blaha. Molecular and Solid-State Tests of Density Functional Approximations : LSD, GGAs, and Meta-GGAs. *International Journal of Quantum Chemistry*, 75 :889–909, 1999.

[114] Fatah Chiter, Van Bac Nguyen, Nathalie Tarrat, Benoit Magali, Corinne Dufaure, and Hao Tang. Van der waals corrected density functional theory calculated properties of metallic surfaces. *to be submitted*, 2015.

[115] M. Fuchs, J. L. F. Da Silva, C. Stampfl, J. Neugbauer, and M. Scheffler. Cohesive properties of group-III nitrides : A comparative study of all-electron and pseudopotential calculations using the generalized gradient approximation. *Physical Review B*, 65 :245212, 2002.

[116] A. Khein, D.J. Singh, and C.J. Umrigar. All-electron study of gradient corrections to the local-density in metallic systems functional. *Physical Review B*, 51 :4105, 1995.

[117] T. Rebeiro, A. Motta, P. Marcus, M-P. Gaigeot, X. Lopez, and D. Costa. Formation of the OOH radical at steps of the boehmite surface and its inhibition by gallic acid : A theoretical study including DFT-based dynamics. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 128 :164–173, 2013.

[118] A. Benali, C. Lacaze-Dufaure, and J. Morillo. Density functional study of copper segregation in aluminum. *Surface Science*, 605 :341–350, 2011.

[119] W. R. Tyson and W. A. Miller. Surface Free Energies of Solid Metals Estimation From Liquid Surface Tension Measurements. *Surface Science*, 62 :267, 1977.

[120] J. C. Boettger. Nonconvergence of surface energies obtained from thin-film calculations. *Physical Review B*, 49 :16798, 1994.

[121] J. C. Boettger, J. R. Smith, U. Bierkenheuer, N. Rösch, S. B. Trickey, J. R. Sabin, and S. P. Apell. Extracting convergent surface formation energies from slab calculations. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 10 :893–894, 1998.

[122] V. Fiorentini and M. Methfessel. Extracting convergent surface energies from slab calculations. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 8 :6525, 1996.

[123] X. Wu, M. C. Vargas, S. Nayak, V. Lotrich, and G. Scoles. Towards extending the applicability of density functional theory to weakly bound systems. *The Journal of Chemical Physics*, 115 :8748, 2001.

[124] M. Methfessel and A. T. Paxton. High-Precision Sampling for Brillouin-Zone Integration in Metals. *Physical Review B*, 40 :3616, 1989.

[125] I. P. Batra, S. Ciraci, G. P. Srivastava, J. S. Nelson, and C. Y. Fong. Dimensionality and Size Effects in Simple Metals. *Physical Review B*, 34(12) :8246–8257, 1986.

[126] H. M. Polatoglou, M. Methfessel, and M. Scheffler. Vacancy-formation energies at the (111) surface and in bulk Al, Cu, Ag, and Rh. *Physical Review B*, 48 :1877, 1993.

[127] F. R. De Boer, R. Boom, W. C. M. Mattens, A. R. Miedema, and A. K. Niessen. *Cohesion in Metals, North-Holland, Amsterdam*, page 1988.

[128] P. Zeppenfeld. *in : Physics of Covered Solid Surfaces, Landolt-Bornstein, New Series : Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, Subvol. A : Adsorbed Layers on Surfaces.* Springer-Verlag, Berlin, group iii, vol. 42 edition, 2001.

[129] F. Jona, D. Sondericker, and P. M. Marcus. *Journal of Physics C : Solid State Physics*, 13 :L155, 1980.

[130] H. B. Nielsen and D. L Adams. *Journal of Physics C : Solid State Physics*, 15 :615, 1982.

[131] J. R. Noonan and D. L. Davis. *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, 8 :2671–2676, 1990.

[132] C. Stampfl, M. Scheffler, H. Over, J. Burchhardt, M. Nielsen, D. L. Adams, and W. Moritz. LEED structural analysis of Al(111)-K-(sqrt 3 x sqrt 3)R30 degrees : Identification of stable and metastable adsorption sites. *Physical Review B*, 49 :4959–4972, 1994.

[133] C. Stampfl M. Scheffler. *Theory of adsorption on metal substrates, in : Electronic Structure, in : K. Horn, M. Scheffler*. Handbook of Surface Science, Elsevier, Amsterdam, p. 286, vol. 2 edition, 1999.

[134] J. L. F. Da Silva, C. Stampfl, and M. Scheffler. Xe adsorption on metal surfaces : First-principles investigations. *Physical Review B*, 72 :075424, 2005.

[135] H. L. Skriver and N. M. Rosengaard. Surface energy and work function of elemental metals. *Physical Review B*, 46 :7157, 1992.

[136] H. Wagner J. Holzl, F. K. Schulte. *Work function of metals, in : Solid Surface Physics, Springer Tracts Modern Physics*. Springer, Berlin, Heidelberg, vol. 85 edition, 1979.

[137] P. Roychowdhury. Crystal and molecular structure of 8-hydroxyquinoline. *Acta Crystallographica*, B34 :1047–1048, 1978.

[138] E. Bardez, I. Devol, B. Larrey, and B. Valeur. Excited-State Processes in 8-hydroxyquinoline : Photoinduced Tautomerization and Solvation Effects. *The Journal of Physical Chemistry B*, 101 :7786–7793, 1997.

[139] Q-S Li and W-H Fang. Theoretical studies on structures and reactivity of 8-hydroxyquinoline and its one-water complex in the ground and excited states. *Chemical Physics Letters*, 367 :637–644, 2003.

[140] E. M. Filip, I. V. Humelnicu, and C. I. Ghirvu. Some Aspects of 8-hydroxyquinoline in Solvents. *Acta. Chemica. IASI*, 17 :85–96, 2009.

[141] R. G. W. Hollingshead. *Oxine and its derivatives.* Butterworths : London, vol. i-iv edition, 1954.

[142] A. Albert and J. N. Phillips. Ionization constants of heterocyclic substances. Part II. Hydroxy-derivatives of nitrogenous six-membered ring-compounds. *Journal of the Chemical Society*, page 1294, 1965.

[143] A. V. Vinogradov and S. V. Elinson. *8-Hydroxyquinoline ; Os-troumov, E. A.* in Russian, khimiya : moscow edition, 1979.

[144] Korenman I. M. *Organic Reagents in Inorganic Analysis.* in Russian, khimiya : moscow edition, 1980.

[145] S. D. Dowling and W. R. Seitz. Effect of metal-ligand ratio on polarization of fluorescence from metal-8-quinolinol complexes. *Spectrochimica Acta*, 40A :991, 1984.

[146] E. R. de Sousa, E. P. Marques, E. N. Fernandes, J. Zhang, and A. L. B. Marques. Graphite electrodes modified by 8-hydroxyquinolines and its application for the determination of copper in trace levels. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 17 :177–183, 2006.

[147] N. Johansson, T. Osada, S. Stafström, W. R. Salaneck, V. Parente, D. A. dos Santos, X. Crispin, and J. L. Bredas. Electronic structure of tris(8-hydroxyquinoline) aluminum thin films in the pristine and reduced states. *The Journal of Chemical Physics.*, 111 :2157, 1999.

[148] M. D. Halls and H. B. Schlegel. Molecular orbital study of the first excited state of the OLED material tris(8-hydroxyquinoline)aluminum(III). *Chemistry of Materials*, 13 :2632–2640, 2001.

[149] M. E. Mahmoud, S. S. Haggag, and T. M. Abdel-Fattah. Surface layer-by-layer chemical deposition reaction for thin film formation of nano-sized metal 8-hydroxyquinolate complexes. *Polyhedron*, 28 :181–187, 2009.

[150] T. Banerjee and N. N. Saha. Hydrogen-Bonding Patterns in 8-Hydroxyquinollne Derivatives : (I) Structure of 5-Chloro-8-hydroxyquinoline and (II) Refinement of the Structure of 8-Hydroxyquinoline. *Acta Crystallographica*, C42 :1408–1411, 1986.

[151] A. E. Shchavlev, A. N. Pankratov, and A. V. Shalabay. DFT Computational Studies on Rotation Barriers, Tautomerism, Intramolecular Hydrogen Bond, and Solvent Effects in 8-hydroxyquinoline. *International Journal of Quantum Chemistry*, 106 :876–886, 2006.

[152] W. Tang, E. Sanville, and G. Henkelman. A grid-based bader analysis algorithm without lattice bias. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 21 :084204, 2009.

[153] R. S. Mulliken. *The Journal of Chemical Physics*, 2 :782–793, 1934.

[154] I. B. Obot, D. D. Macdonald, and Z. M. Gasem. Density functional theory (DFT) as a powerful tool for designing new organic corrosion inhibitors. Part I : An overview. *Corrosion Science*, Article in Press, 2015.

[155] M. Finsgar and I. Milosev. Inhibition of Copper Corrosion by 1,2,3-Benzotriazole : A review. *Corrosion Science*, 52 :2737–2749, 2010.

[156] A. Kokalj, S. Peljhan, M. Finsgar, and I. Milosev. What Determines the Inhibition Effectiveness of ATA, BTAH, and BTAOH Corrosion Inhibitors on Copper ? *Journal of the American Chemical Society*, 132 :16657–16668, 2010.

[157] N. Kovačević and A. Kokalj. DFT Study of Interaction of Azoles with Cu(111) and Al(111) Surfaces : Role of Azole Nitrogen Atoms and Dipole-Dipole Interactions. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115 :24189–24197, 2011.

[158] N. Kovačević and A. Kokalj. Chemistry of the Interaction Between Azole Type Corrosion Inhibitor Molecules and Metal Surfaces. *Materials Chemistry and Physics*, 137 :331–339, 2012.

[159] N. Kovačević and A. Kokalj. The Relation Between Adsorption bonding and Corrosion Inhibition of Azole Molecules on Copper. *Corrosion Science*, 73 :7–17, 2013.

[160] A. Kokalj, S. Peljhan, and J. Koller. The Effect of Surface Geometry of Copper on Dehydrogenation of Benzotriazole. Part II. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118 :944–954, 2014.

[161] Y. Xiao-Ci, Z. Hong, L. Ming-Dao, R. Hong-Xuan, and Y. Lu-An. Quantum chemical study of the inhibition properties of pyridine and its derivatives at an aluminum surface. *Corrosion Science*, 42 :645–653, 2000.

[162] S. D. Chakarova-Kack, Ø. Borck, E. Schröder, and B. I. Lundqvist. Adsorption of phenol on graphite(0001) and α-Al_2O_3(0001) : Nature of van der waals bonds from first-principles calculations. *Physical Review B*, 74 :155402, 2006.

[163] Ø. Borck and E. Schröder. First-principles study of the adsorption of methanol at the α-Al_2O_3 (0001) surface. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 18 :1–12, 2006.

[164] Ø. Borck, P. Hyldgaard, and E. Schröder. Adsorption of methylamine on α-Al_2O_3(0001) and α-Cr_2O_3(0001) : Density functional theory. *Physical Review B*, 75 :035403, 2007.

[165] C. Arrouvel, B. Diawara, D. Costa, and P. Marcus. DFT periodic study of the adsorption of glycine on the anhydrous and hydroxylated (0001) surfaces of α-Alumina. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111 :18164–18173, 2007.

[166] S-Q. Zhou, X-H. Ju, F-Q. Zhao, and S-Y. Xu. Periodic DFT study of adsorption of nitroamine molecule on α-Al_2O_3(001) surface. *Applied Surface Science*, 258 :7334–7342, 2012.

[167] A. Motta, M-P. Gaigeot, and D. Costa. Ab Initio Molecular Dynamics Study of the AlOOH Boehmite/Water Interface : Role of Steps in Interfacial Grotthus Proton Transfers. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116 :12514–12524, 2012.

[168] A. Motta, M-P Gaigeot, and D. Costa. AIMD Evidence of Inner Sphere Adsorption of Glycine on a Stepped (101) Boehmite AlOOH Surface. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116 :23418–23427, 2012.

[169] Y-P. Wang, X-F. Han, Y-N. Wu, and H-P. Cheng. Adsorption of tris(8-hydroxyquinoline)aluminum molecules on cobalt surfaces. *Physical Review B*, 85 :144430, 2012.

[170] S. Yanagisawa and Y. Morikawa. Important role of molecular permanent dipoles of the Alq_3/Al interface studied from first-principles. *Chemical Physics Letters*, 420 :523–528, 2006.

[171] S. Yanagisawa, K. Lee, and Y. Morikawa. First-principles theoretical study of Alq_3/Al interfaces : Origin of the interfacial dipole. *The Journal of Chemical Physics*, 128 :244704, 2008.

[172] S. Yanagisawa and Y. Morikawa. Theoretical investigation of the electronic structure of the Alq_3/Mg interface. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 21 :064247, 2009.

[173] L. Romaner, D. Nabok, P. Puschnig, E. Zojer, and C. Ambrosch-Draxl. Theoretical study of PTCDA adsorbed on the coinage metal surfaces, Ag(111), Au(111) and Cu(111). *New Journal of Physics*, 11 :053010, 2009.

[174] L. Romaner, G. Heimel, and E. Zojer. Electronic structure of thiolbonded self-assembled monolayers : Impact of coverage. *Physical Review B*, 77(4) :045113, 2008.

[175] A. R. Katritzky and A. F. Pozharzki. *Handbook of Heterocyclic Chemistry*. Elsevier Science Ltd, 2ed edition edition, 2000.

[176] Y. Q. Zhan, M. P. de Jong, F. H. Li, V. Dediu, M. Fahlman, and W. R. Salaneck. Energy level alignment and chemical interaction at Alq3/Co interfaces for organic spintronic devices. *Physical Review B.*, 78 :045208, 2008.

[177] A. Rajagopal and A. Kahn. Photoemission spectroscopy investigation of magnesium-Alq_3 interfaces. *Journal of Applied Physics*, 84 :3236, 1998.

[178] G. Heimel, L. Romaner, J-L. Bredas, and E. Zojer. Interface energetics and level alignment at covalent metal-molecule junctions : π-conjugated thiols on gold. *Physical Review Letters*, 96(19) :196806.1–196806.4, 2006.

[179] M. G. Betti, A. Kanjilal, C. Mariani, H. VÃ¡zquez, Y. J. Dappe, J. Ortega, and F. Flores. Barrier formation at organic interfaces in a Cu(100)-benzenethiolate-pentacene heterostructure. *Physical Review Letters*, 100(2) :027601, 2008.

[180] G. Heimel, L. Romaner, E. Zojer, and J.-L. Bredas. The Interface Energetics of Self-Assembled Monolayers on Metals. *Accounts of Chemical Research*, 41(6) :721–729, 2008.

[181] S. Braun, W. R. Salaneck, and M. Fahlman. Energy-Level Alignment at Organic/Metal and Organic/Organic Interfaces. *Advanced Materials*, 21 :1450–1472, 2009.

Annexes

PCCP

PAPER

View Article Online
View Journal | View Issue

Cite this: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 22243

DFT studies of the bonding mechanism of 8-hydroxyquinoline and derivatives on the (111) aluminum surface

Fatah Chiter,[ab] Corinne Lacaze-Dufaure,*[a] Hao Tang[b] and Nadine Pébère[a]

Received 28th May 2015,
Accepted 28th July 2015

DOI: 10.1039/c5cp03095a

www.rsc.org/pccp

The 8-hydroxyquinoline (8-HQ) molecule is an efficient corrosion inhibitor for aluminum and is also used in organic electronic devices. In this paper, the adsorption modes of 8-HQ and its derivatives (tautomer, dehydrogenated and hydrogenated species) on the Al(111) surface are characterized using dispersion corrected density functional theory calculations. The 8-HQ molecule is physisorbed and is chemisorbed on the aluminum surface with similar adsorption energy (−0.86 eV to −1.11 eV) and these adsorption modes are stabilized by vdW interactions. The binding of the dehydrogenated species is the strongest one (adsorption energy of −3.27 eV to −3.45 eV), followed by the tautomer molecule (−2.16 eV to −2.39 eV) and the hydrogenated molecule (−1.71 eV) that bind weaker. In all the chemisorbed configurations there is a strong electronic transfer from the Al substrate to the adsorbate (0.72 e to 2.16 e). The adsorbate is strongly distorted and its deformation energy is high (0.55 eV to 2.77 eV). The analysis of the projected density of states onto the orbitals of the molecule and the electronic density variation upon adsorption ($\Delta\rho$) between the molecule and the surface account for covalent bonding.

Published on 29 July 2015. Downloaded by INP Toulouse on 02/10/2015 16:01:51.

1 Introduction

The 8-hydroxyquinoline (8-HQ) molecule is an organic species well-known for its affinity to interact with metals. The 8-HQ chelates metallic atoms[1–4] and it was thus used in analytical chemistry to detect, separate and extract metallic ions by the formation of complexes. 8-HQ complexes were also good candidates for electronic, photoelectronic applications and emergency technologies[5–7] based on organic light emitting diodes (OLEDs) because of nonlinear optical properties and strong fluorescence in solid state and aqueous solutions.

The 8-HQ molecule also interacts with metallic surfaces and was studied for the protection against corrosion of aluminum and its alloys. These materials are widely used in aerospace industries due to their high strength-to-weight ratio, outstanding mechanical properties and good resistance to corrosion. However, the protective aluminum oxide thin film can be destroyed in contact with aggressive elements such as chlorides ions or in acidic medium.[8] Traditionally, chromate salts are used as efficient corrosion inhibitors. However due to the high toxicity and carcinogenic risks of these compounds, their use in industrial applications is strongly restricted. As a consequence, intense research efforts are being undertaken to find more environment friendly substitutes and many experimental works explore alternative ways to protect aluminum and its alloys against corrosion.[9–21] The 8-HQ molecule showed corrosion inhibition efficiency in several experimental works.[10,22–24] For instance, Pébère *et al.*[22] investigated the corrosion of pure aluminum in neutral and acidic chloride solutions. They concluded that in neutral solution, the presence of the 8-HQ slowed down the destruction of the aluminum oxide layer by pitting, and suggested that 8-HQ prevented the adsorption of chloride ions. The same conclusion was reached in the work of Lamaka *et al.*[10] In another study on 5083 aluminum alloy in acidic and alkaline solutions, Yaro *et al.*[23] showed that 8-HQ decreased the cathodic reduction and inhibited thus the corrosion. Finally, Song-mei *et al.*[24] observed that the corrosion active sites on the surface of 2024 aluminum alloy were blocked by the presence of 8-HQ and its derivatives in chloride solution.

From a computational point of view, most studies on the corrosion inhibiting molecules considered the properties of the molecule in the gas phase, without taking into account the substrate. The experimental inhibition efficiency was discussed through electronic properties (molecular frontier orbitals, HOMO–LUMO gap) and molecular reactivity indicators (hardness, softness, Fukui indices) of the free organic species. Complete reviews were published by Gece[17,18] and Obot *et al.*[25] on this subject. A full

[a] *Universite de Toulouse, Centre Inter-universitaire de Recherche et dlngenierie des Materiaux (CIRIMAT)-UMR CNRS 5085, CIRIMAT-ENSIACET 4 allee ErnOe Monso-BP44362, 31030 Toulouse Cedex 4, France. E-mail: corinne.dufaure@ensiacet.fr*

[b] *Centre d'Elaboration de Materiaux et d'Etudes Structurales (CEMES)-UPR CNRS 8011, 29 Rue Jeanne Marvig, 31055 Toulouse Cedex 4, France*

Published on 29 July 2015. Downloaded by INP Toulouse on 02/10/2015 16:01:51.

description of the corrosion inhibition mechanism, which takes into account both the corrosion inhibition molecule and the metallic surface, is very complex and few studies attempted to address this challenge.[26–36] The studies of Kokalj *et al.*[28–33] on the adsorption of benzotriazole and derivatives on the Cu(111) surface were for instance particularly meaningful for the understanding of the corrosion inhibition process of organic molecules. In connection with the subject of our work, some calculations performed to understand the mechanism of the adsorption of molecules on the aluminum,[20,29,30,37] α-alumina[38–42] and boehmite[34–36] surfaces were also particularly relevant. But none of them were related to the adsorption of the 8-HQ molecule on metallic surfaces with the goal to understand the binding mechanism. For this purpose, the understanding of the molecule/substrate interface is of great importance because this is a complex system with properties that depends on the bonding.[26,27,43] To our knowledge, only few investigations in relation with 8-HQ were carried out on the adsorption of the tris(8-hydroxyquinoline)aluminum (Alq_3) complex on cobalt,[44] magnesium[45] and aluminum[46,47] surfaces. The unique DFT study of the interaction of the 8-HQ single molecule with a metallic surface was done on Cu(111) surface. The calculations were used to interpret intermolecular hydrogen bonding in small 8-HQ molecular assemblies on the Cu(111) surface observed experimentally by non-contact atomic force microscopy (NC-AFM) images.[48]

In this work, we focused on the adsorption of the 8-HQ molecule and its derivatives on the surface of aluminum. This adsorption on Al(111) was realistic, because it corresponds to experimental conditions in acidic and alkaline medium where the oxide layer is dissolved and in a neutral medium where the oxide layer could be defective with a direct interaction of the inhibitor and the bare metallic surface. In addition to the study of the 8-HQ molecule, we investigated the interaction of derivatives (tautomer, dehydrogenated and hydrogenated 8-HQ, which could be present in the experimental medium) with the Al(111) substrate. All calculations were performed by using dispersion corrected DFT. We first present here calculations on the free molecules. We conclude that the dehydrogenated 8-HQ is supposed to be the more reactive species and we expected an electronic transfer from the substrate to the molecule. This could be deduced from the comparison of the energy of the frontier orbitals for the four free species. In a second part, we present the results concerning the adsorption of the 8-HQ and derivatives on the Al(111) surface at low coverage. The 8-HQ was the only molecule that showed a physisorbed configuration (φ configuration) dominated by van der Waals interactions between the molecule and the surface. Chemisorbed configurations were found for the 8-HQ molecule ($\chi1$ and $\chi2$ configurations), its tautomer ($\tau1$ and $\tau2$ configurations), its dehydrogenated species ($\delta1$, $\delta2$ and $\delta3$ configurations) and the hydrogenated species (η configuration). The strongest bonding to the aluminum surface was found for the dehydrogenated species, followed by the tautomer, the hydrogenated molecule and finally the native 8-HQ. For the four compounds, the chemisorption process was in relation with a strong electronic transfer from the substrate to the organic species and a strong geometrical deformation of the adsorbed molecule. On the contrary, only a small deformation of the metallic surface could be observed upon adsorption. A detailed analysis of the charge density change (before and after adsorption) and of the projected density of states onto the molecular orbitals demonstrated a strong covalent bonding. Nevertheless van der Waals interactions at the molecule/substrate interface were not negligible at all and accounted for stable adsorption configurations on the metallic surfaces.

2 Computational details

All calculations were performed in the framework of the density functional theory (DFT) using the Vienna Ab initio Simulation Package[49–51] (VASP) and the Projector Augmented Wave (PAW) method.[52,53] We used the Generalized Gradient Approximation (GGA) of the exchange–correlation term and the Perdew–Burke–Ernzehof[54] (PBE) functional. Convergence with respect to cutoff energy (E_{cut}), Methfessel–Paxton[55] smearing σ and size of Monkhorst–Pack[56] mesh of k-points was carefully checked in order to have the same energy precision in all calculations (less than 1 meV per atom). If not otherwise stated, we used E_{cut} = 450 eV, and σ = 0.1 eV. The grid of k-points was set to $(3 \times 3 \times 1)$ for slab calculations. Spin polarization was taken into account. Atomic positions were relaxed with conjugate gradient algorithm until forces on each moving atom were less than 0.02 eV Å^{-1}.

For molecule/surface calculations, we used an asymmetric slab and the molecule was adsorbed on one side of the slab (top layer). The Al substrate was described by a 4 atomic layers monoclinic (5×6) slab of 120 atoms. Atoms of the two bottom metallic layers were kept fixed at their position in bulk during all calculations. Only the atoms of the two top layers of the slab and of the molecule were allowed to relaxed. The large supercell (14.28 Å × 17.14 Å) was necessary to minimize the interaction between the molecule and its periodic images in the $(x \times y)$ directions. Moreover the vacuum region was set to about 18 Å, which corresponded to 8 atomic layers thick to minimize the interactions in the z direction.

As it is well known that classical DFT does not include the dispersive van der Waals (vdW) interactions, different corrective methods were proposed in the literature.[57–60] Even if these corrections improved significantly the description of molecules, molecular crystals and molecule/surface systems, the benefit of these contributions on metallic materials and surfaces could be questionable. The van der Waals interactions based on DFT-D2[58] as implemented in VASP was modified to consider the vdW interactions only at the aluminum/molecule interface $E^{vdW}_{slab/mol}$. The total energy was therefore calculated by:

$$E^{DFT\text{-}D} = E^{DFT} + E^{vdW}_{slab/mol} \quad (1)$$

The adsorption energy was calculated as:

$$E_{ads} = E_{slab+mol} - E_{slab/vac} - E_{mol/vac} \quad (2)$$

where $E_{slab+mol}$ was the total energy of the system with the molecule adsorbed on the Al(111) surface. $E_{slab/vac}$ and $E_{mol/vac}$ were the energy of the clean relaxed Al(111) slab and of the free

 This journal is © the Owner Societies 2015

Published on 29 July 2015. Downloaded by INP Toulouse on 02/10/2015 16:01:51.

molecule optimized in vacuum that were calculated without dispersive corrections.

The molecule deformation energy was determined as:

$$E_{\mathrm{mol}}^{\mathrm{deform}} = E_{\mathrm{mol/ads}} - E_{\mathrm{mol/vac}} \quad (3)$$

where $E_{\mathrm{mol/ads}}$ and $E_{\mathrm{mol/vac}}$ were the total energy of the isolated molecule at the geometry after adsorption and of the free molecule optimized in vacuum, respectively.

The substrate deformation energy was also calculated as:

$$E_{\mathrm{slab}}^{\mathrm{deform}} = E_{\mathrm{slab/ads}} - E_{\mathrm{slab/vac}} \quad (4)$$

where $E_{\mathrm{slab/ads}}$ and $E_{\mathrm{slab/vac}}$ were the total energy of the isolated slab at the geometry after adsorption and the total energy of the slab relaxed, respectively.

Finally, we calculated the interaction energy as:

$$E_{\mathrm{int}} = E_{\mathrm{ads}} - E_{\mathrm{slab}}^{\mathrm{deform}} - E_{\mathrm{mol}}^{\mathrm{deform}} \quad (5)$$

where E_{ads} was the adsorption energy, $E_{\mathrm{slab}}^{\mathrm{deform}}$ and $E_{\mathrm{mol}}^{\mathrm{deform}}$ were the slab and molecule deformation energies, respectively.

The net charge variation was determined on each atom by:

$$\Delta Q_x = Q_x^{\mathrm{ads}} - Q_x^{\mathrm{vac}} \quad (6)$$

where the Q_x^{ads} and Q_x^{vac} were the net charge on each atom x (Bader population analysis[61]) of the molecule and the slab before and after adsorption, respectively.

We plotted the electronic density variation as:

$$\Delta\rho = \rho_{\mathrm{slab+mol}} - \rho_{\mathrm{slab/ads}} - \rho_{\mathrm{mol/ads}} \quad (7)$$

where $\rho_{\mathrm{slab+mol}}$ was the electron distribution on the system, $\rho_{\mathrm{slab/ads}}$ and $\rho_{\mathrm{mol/ads}}$ were the electron distribution on the isolated substrate and molecule at the geometry after adsorption, respectively.

3 Results and discussion

3.1 Free 8-HQ molecule and derivatives

The 8-hydroxyquinoline (8-HQ) molecule is an organic compound (18 atoms) that crystallizes in the orthorhombic space group *Fdd*2.[62] Depending on the nature of the solvent, the 8-HQ molecule can be present under the α form (with intramolecular hydrogen bonding), β form (without intramolecular hydrogen bonding) and tautomeric form (see Fig. 1). This latter form is supposed to be present in polar solvents.[63,64] The pK_a values of 8-HQ in aqueous solutions at 20 °C are 5.13 (NH^+/N) and 9.89 (−OH/O^-). For pH around 7, the predominant form is the 8-HQ which coexists with the tautomeric form and we investigated the adsorption of these two species on the Al(111) surface. In highly basic solutions the 8-HQ molecule can be present in the dehydrogenated form and we also studied the adsorption on Al(111) of the dehydrogenated 8-HQ molecule that is a radical species. This was also motivated by the fact that the dehydrogenation of the 8-HQ on metals was reported in the literature, *i.e.* on Cu(111).[48] We were also interested by the adsorption of the hydrogenated 8-HQ molecule, which could be present in acidic solution for pH < 3.8.[65]

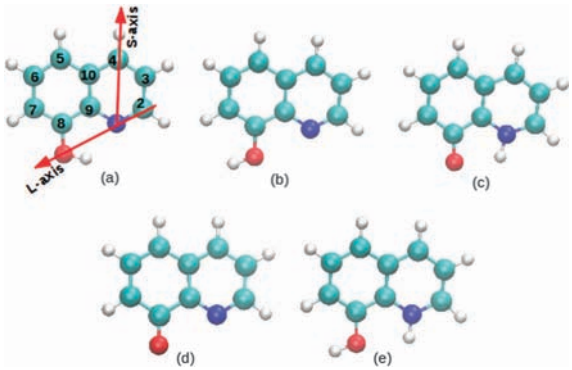


Fig. 1 (a) α 8-HQ molecule with carbon numeration, long axis (*L*-axis) and short (*S*-axis); (b) β 8-HQ, (c) tautomer; (d) dehydrogenated 8-HQ; (e) hydrogenated 8-HQ; red, blue, cyan and white spheres correspond to the oxygen, nitrogen, carbon and hydrogen atoms respectively.

We first performed computations on the isolated 8-HQ molecule (α and β forms) and its tautomer. In these 0 K gas phase calculations, the α form was the most stable (with a total energy of 0.37 eV lower than β, and 0.50 eV lower than tautomer) due to the intramolecular H-bond. It was also previously shown in the literature by using the polarized continuum model that for the native 8-HQ, the α form was the more stable form in polar solvent[64] and the rotational barrier for the OH group was calculated to be 0.11 eV and 0.40 eV for the β → α and α → β conformational changes respectively (B3LYP calculations). We thus assumed that the α isomer is promptly formed. We therefore only studied the interaction of the most stable form of the 8-HQ molecule (α form), with the aluminum surface. The results of these latter computations are presented in the following section. The obtained geometrical information for the α 8-HQ free molecule (calculated in vacuum, bond lengths presented in Table 1, bending angles and torsional angles not detailed here) were in good agreement with experimental results,[62] and other calculations[63–65] presented in the literature. For the tautomer molecule, the calculated geometrical parameters showed a change in the bond lengths involving the O and N atoms in comparison to the bond lengths in the α 8-HQ.

We also considered the free dehydrogenated and hydrogenated 8-HQ species. The geometrical parameters of these species were only slightly different than that of the α 8-HQ molecule (see Table 1), except for chemical bonds close to the nitrogen and oxygen atoms. For the dehydrogenated 8-HQ the C_7–C_8 and C_8–C_9 bond lengths were increased of about 0.07 Å, and the C_8–O bond length was shorten of 0.10 Å. These variations were qualitatively similar to that of the tautomer. In the hydrogenated 8-HQ molecule the C_2–N bond length was increased of about 0.06 Å, and the C_2–C_3 bond length was decreased of 0.04 Å, (compared to the 8-HQ molecule).

Atomic charges (in Table 2) calculated with the Bader population analysis method,[61] showed negative charges on oxygen and nitrogen atoms for the 8-HQ molecule and its derivatives. The charge variation on these atoms under different form was directly linked to the presence or not of the hydrogen atom on the O and N atoms.

Published on 29 July 2015. Downloaded by INP Toulouse on 02/10/2015 16:01:51.

Table 1 Bond lengths (in Å) of the α 8-HQ molecule, tautomer, dehydrogenated and hydrogenated 8-HQ, before and after adsorption on the Al(111) surface; the experimental values correspond to the crystallized 8-HQ molecule[62]

	$d_{C_2C_3}$	$d_{C_3C_4}$	$d_{C_4C_{10}}$	$d_{C_{10}C_5}$	$d_{C_5C_6}$	$d_{C_6C_7}$	$d_{C_7C_8}$	$d_{C_8C_9}$	$d_{C_9C_{10}}$	d_{C_9N}	d_{C_2N}	d_{C_8O}	d_{OH}	d_{NH}
Exp.[62]	1.428	1.443	1.423	1.443	1.357	1.431	1.412	1.411	1.449	1.383	1.350	1.390	—	—
α 8-HQ														
Isolated	1.415	1.381	1.418	1.419	1.383	1.414	1.384	1.431	1.429	1.361	1.325	1.355	0.991	2.026
φ	1.414	1.387	1.420	1.421	1.389	1.414	1.389	1.432	1.429	1.360	1.331	1.354	0.995	2.015
χ1	1.435	1.378	1.449	1.405	1.400	2.397	1.398	1.408	1.424	1.397	1.455	1.402	0.992	2.242
χ2	1.365	1.471	1.475	1.406	1.401	1.401	1.395	1.404	1.413	1.413	1.416	1.390	0.995	2.111
Tautomer														
Isolated	1.404	1.388	1.421	1.406	1.400	1.401	1.425	1.464	1.432	1.349	1.337	1.272	2.034	1.043
τ1	1.453	1.362	1.453	1.406	1.397	1.395	1.413	1.412	1.409	1.449	1.511	1.351	2.466	1.027
τ2	1.353	1.470	1.478	1.406	1.399	1.399	1.409	1.409	1.404	1.442	1.438	1.350	2.324	1.027
Dehydrogenated 8-HQ														
Isolated	1.408	1.383	1.414	1.426	1.399	1.386	1.455	1.496	1.429	1.344	1.334	1.249	—	—
δ1	1.465	1.362	1.452	1.403	1.401	1.402	1.401	1.416	1.419	1.371	1.449	1.388	—	—
δ2	1.368	1.465	1.475	1.403	1.401	1.397	1.413	1.425	1.421	1.408	1.406	1.346	—	—
δ3	1.402	1.386	1.419	1.418	1.385	1.413	1.387	1.417	1.425	1.372	1.344	1.367	—	—
Hydrogenated 8-HQ														
Isolated	1.377	1.408	1.431	1.414	1.393	1.399	1.398	1.401	1.425	1.389	1.383	1.386	0.972	1.013
η	1.350	1.472	1.476	1.407	1.397	1.399	1.399	1.401	1.407	1.439	1.439	1.376	0.979	1.023

Table 2 Net charges Q_x (in e) on each atom x of the isolated molecules (Bader analysis)

C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	C_7	C_8	C_9	C_{10}	N	O	H
α 8-HQ											
+0.63	−0.01	−0.15	+0.04	−0.05	+0.10	+0.44	+0.54	−0.11	−1.15	−1.15	+0.65
Tautomer											
+0.43	−0.07	−0.04	−0.15	−0.02	−0.10	+0.87	+0.52	+0.01	−1.30	−1.10	+0.50
Dehydrogenated 8-HQ											
+0.56	−0.06	−0.14	+0.12	+0.08	−0.19	+0.96	+0.66	−0.25	−1.13	−1.01	—
Hydrogenated 8-HQ											
+0.11	+0.30	−0.12	+0.15	−0.24	+0.11	+0.38	+0.30	+0.02	−1.22	−1.10	+0.60

The adsorption of organic molecules could be roughly understood through the analysis of molecular frontier orbitals (the highest occupied molecular orbital (HOMO) and lowest unoccupied molecular orbital (LUMO)). As shown in Fig. 2, the HOMO of the tautomer was about 0.80 eV higher than that of α 8-HQ, while the LUMO of the tautomer was about 0.60 eV lower than the LUMO of the α 8-HQ molecule. This was an indication that the tautomer was more reactive with more facility to give and to receive electrons than the α 8-HQ molecule. The dehydrogenated and hydrogenated 8-HQ were radicals in their ground state. The LUMO had the same form as the HOMO as the orbital was singly occupied due to the lost or excess of one electron for the dehydrogenated or hydrogenated molecules respectively. The LUMO of the dehydrogenated 8-HQ species had the lowest energy among the three forms of the 8-HQ molecule and its derivatives investigated here and this suggested that the dehydrogenated 8-HQ could more easily gain electrons. The hydrogenated 8-HQ had the highest HOMO energy, suggesting this time that the hydrogenated 8-HQ could more easily give electrons than the other three species. The energy of its LUMO orbital was the highest one and hydrogenated 8-HQ might not gain easily electrons.

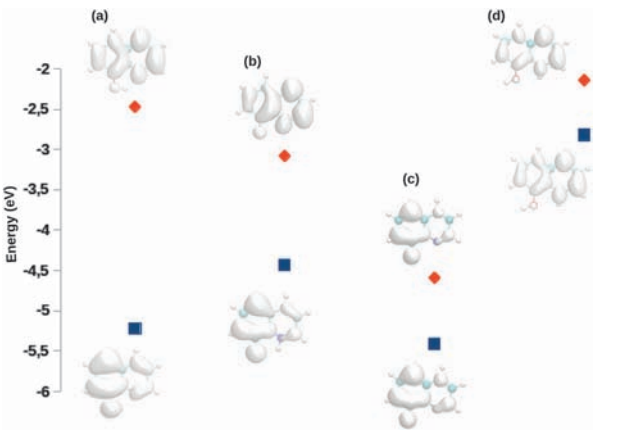


Fig. 2 Molecular orbitals of the 8-HQ molecule and derivatives. HOMO at bottom and LUMO at top. (a) α 8-HQ; (b) tautomer; (c) dehydrogenated 8-HQ; (d) hydrogenated 8-HQ.

3.2 Adsorption of 8-HQ and its derivatives on the Al(111) surface

We studied the adsorption of 8-HQ and its tautomeric, dehydrogenated and hydrogenated forms on a 4-layers Al(111) slab. As mentioned previously, we limited ourselves to a low coverage case by using a supercell with large lateral size. In order to identify the most stable adsorption sites, we selected for each molecule

 This journal is © the Owner Societies 2015

Published on 29 July 2015. Downloaded by INP Toulouse on 02/10/2015 16:01:51.

different initial positions (with O and N on top, hcp and fcc positions of the surface sites) and put initially the molecule parallel to the surface. Furthermore, in order to overcome a possible activation energy barrier between physisorption and chemisorption states, different initial molecule–surface distances were chosen.

3.2.1 Physisorption. At the end of the optimization process, a physisorption state was obtained only for the α 8-HQ molecule with an initial molecule–surface distance larger than 2.31 Å, (φ configuration in Table 3 and in Fig. 3). The calculated PBE-D adsorption energy was −0.90 eV, without noticeable deformation for both the molecule and the substrate (see in Table 3 the deformation energy of 0.01 eV). For this configuration, the molecule was flat and parallel to the surface at a normal distance of about 3.20 Å. We also investigated this state without taking into account the dispersion corrections. The optimized adsorption conformation of the molecule was then only slightly different but we calculated an adsorption energy of −0.06 eV (PBE) and an average molecule–surface distance of 3.80 Å. This confirmed that the φ configuration was essentially stabilized by the van der Waals interactions between the molecule and the surface which is typical of a physisorbed state. As expected the bond lengths and the angles in the α 8-HQ molecule were not modified by the physisorption process (see in Table 1). In this case, Bader charge analysis showed a minor transfer of 0.20 electrons from the substrate to the molecule. We plotted the charge distribution variation $\Delta\rho$ and for this physisorbed configuration, the electronic density between the molecule and the slab was very low (<-0.002 e Å^{-3}, Fig. 4). This physisorbed configuration had the long axis (*L*-axis, through O, N and C_2 atoms, see Fig. 1) of 8-HQ oriented along the $[21\bar{2}]$ direction with the oxygen atom located on top of a surface aluminum atom, while the nitrogen atom was located close to a threefold site. This geometry was close to that obtained by Zhang *et al.*[48] for 8-HQ adsorbed on the Cu(111) surface.

Table 3 Calculated adsorption energy (E_{ads}), deformation energy for the molecule (E_{mol}^{deform}) and the aluminum slab (E_{slab}^{deform}), vdW energy (E_{vdW}), interaction energy (E_{int}), charge variation on the molecule (ΔQ_{tot}^{mol}) for the 8-HQ molecule and its derivatives adsorbed on the Al(111) surface and work function variation ($\Delta\phi$) upon adsorption. (φ): physisorbed α 8-HQ molecule; ($\chi1$) and ($\chi2$): chemisorbed α 8-HQ molecule; ($\tau1$) and ($\tau2$): chemisorbed tautomer; ($\delta1$), ($\delta2$) and ($\delta3$): chemisorbed dehydrogenated 8-HQ molecule; (η): chemisorbed hydrogenated 8-HQ molecule

Configuration	E_{ads} (eV)	E_{mol}^{deform} (eV)	E_{slab}^{deform} (eV)	E_{vdW} (eV)	E_{int} (eV)	ΔQ_{tot}^{mol} (e)	$\Delta\phi$ (eV)
α 8-HQ							
φ	−0.90	0.01	0.01	−1.05	−0.92	−0.20	−0.23
$\chi1$	−0.86	1.41	0.10	−1.22	−2.37	−1.33	−0.19
$\chi2$	−1.11	1.60	0.14	−1.27	−2.85	−1.33	−0.16
Tautomer							
$\tau1$	−2.16	2.15	0.23	−1.21	−4.54	−1.54	−0.20
$\tau2$	−2.39	2.27	0.24	−1.27	−4.90	−1.46	−0.19
Dehydrogenated 8-HQ							
$\delta1$	−3.27	1.90	0.66	−1.11	−5.83	−2.16	−0.16
$\delta2$	−3.40	1.72	0.23	−1.26	−5.35	−1.99	−0.01
$\delta3$	−3.45	0.55	0.43	−0.77	−4.43	−1.17	−0.60
Hydrogenated 8-HQ							
η	−1.71	0.69	0.10	−1.24	−2.50	−0.72	−0.36

3.2.2 Chemisorption. Two chemisorbed configurations were obtained for the α 8-HQ molecule and they are denoted $\chi1$ and $\chi2$ in Table 3 and on Fig. 3. In the $\chi1$ configuration, the *L*-axis of the molecule was orientated along the $[0\bar{2}2]$ direction. The O and N atoms were located on top of Al surface atoms and C_2 atom was located close to a top site. In the $\chi2$ configuration, the short axis (*S*-axis, through N and C_4 atoms, see Fig. 1) of the molecule was oriented along the $[\bar{2}20]$ direction and the *L*-axis was oriented along $[0\bar{2}2]$ direction. The O, N and C_4 atoms were located on top of Al surface atoms. The calculated adsorption energy (E_{ads}), deformation energy for the molecule (E_{mol}^{deform}) and the substrate (E_{slab}^{deform}) upon adsorption and the global charge variation on the adsorbate ΔQ_{tot}^{mol} are summarized in Table 3. The calculated adsorption energies of the $\chi1$ and $\chi2$ were −0.86 eV and −1.11 eV respectively. These values were in the same range than for the physisorbed configuration. The main reason to get similar adsorption energy was that the deformation energy of the molecule in these two configurations was 1.50 ± 0.10 eV, which reduced significantly the chemisorption energy to a value close to that of the physisorption. If we subtracted the deformation energy to the adsorption energy, we obtained an interaction energy (E_{int}) between the molecule and the metal of −2.37 eV and −2.85 eV for the $\chi1$ and $\chi2$ configurations respectively whereas the interaction energy for the physisorbed mode was −0.92 eV. This showed a strong molecule/surface interaction for $\chi1$ and $\chi2$ configurations. The vdW energy in these chemisorbed α 8-HQ configurations was −1.24 ± 0.03 eV showing again a high contribution of the vdW forces to the molecule–surface interactions. Due to the high value of deformation energies, a calculation without vdW corrections gave a positive adsorption energy of +0.07 eV for $\chi2$ configuration, in spite of the formation of chemical bonds between 8-HQ and the substrate.

For the $\chi1$ and $\chi2$ configurations, the carbon ring was not much deformed (variation of C–C distances <0.03 Å, in Table 1 and planar phenolic ring in Fig. 3). The main geometrical changes on the molecule concerned the pyridine ring and specially the bonds involving N, C_2 or C_4 atoms (see Table 1). Moreover these two cycles (phenolic and pyridine) were not any longer coplanar. This high deformation of the molecule, due to the adsorption was directly linked to the electronic transfer from the substrate to the molecule (1.33 electrons) that modified the electronic density on the cycles. The analysis of the charge variation on the atoms (in Table 5) showed that the transferred electrons were mainly localized on these N, C_2 and C_4 atoms. The electronic transfer came from the Al atoms that bound directly with the molecule, *i.e.* Al_2 (ΔQ = +0.47 e, bound to N), Al_3 (ΔQ = +0.47 e, bound to C_2) for the $\chi1$ configuration and Al_2 (ΔQ = +0.63 e, bound to N), Al_4 (ΔQ = +0.55 e, bound to C_4) for the $\chi2$ configuration (see Table 6). The charge calculation also showed an electronic transfer from the Al_1 atom (below the O atom) to the molecule, with a value of +0.47 e and +0.21 e net charge for the $\chi1$ and $\chi2$ configurations respectively. This Al_1 atom moved slightly out of the surface.

Published on 29 July 2015. Downloaded by INP Toulouse on 02/10/2015 16:01:51.

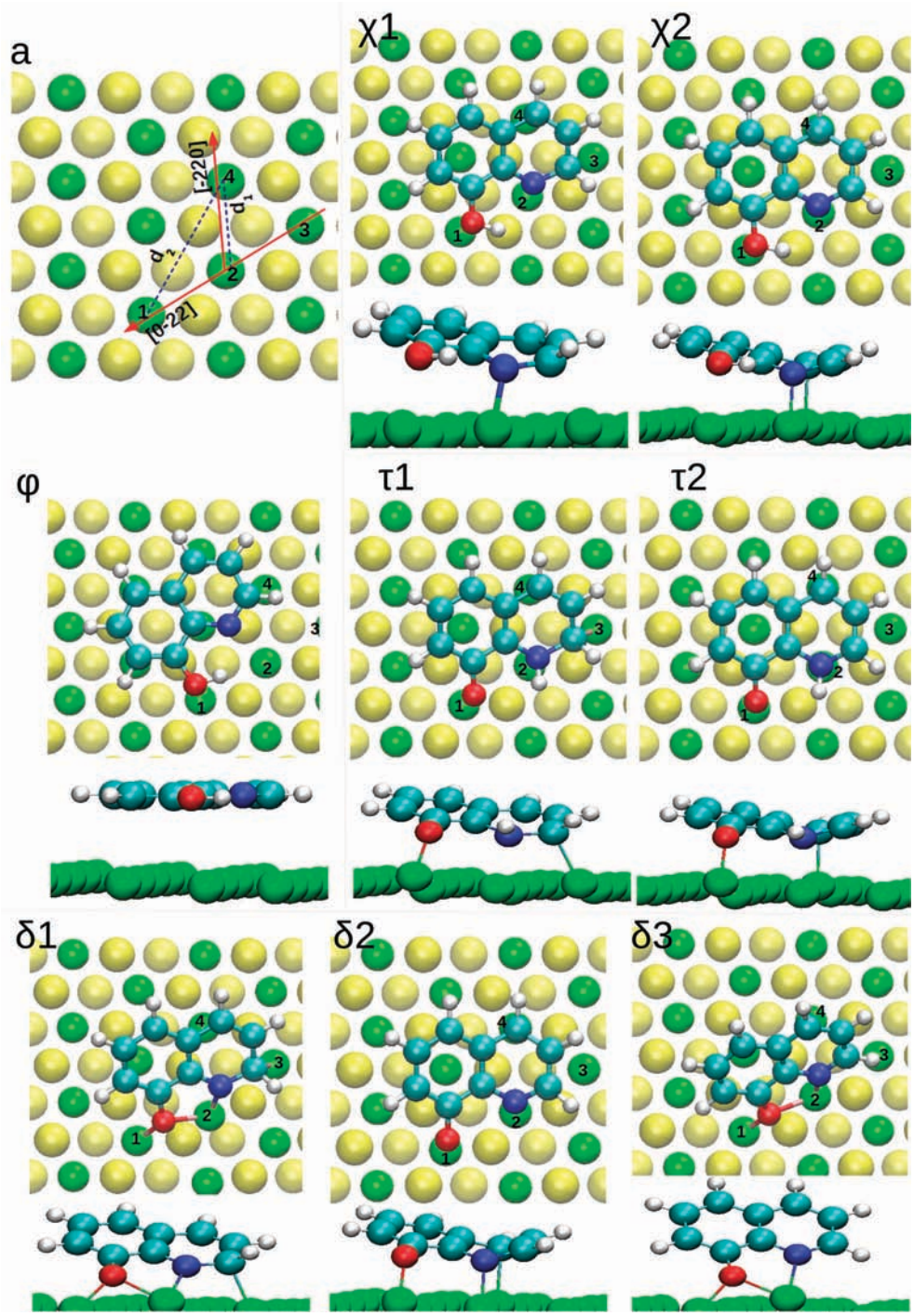


Fig. 3 α 8-HQ, tautomer and dehydrogenated 8-HQ topologies on Al(111). (a) Schematic presentation of short bridge (d_1), long bridge (d_2) on the Al(111) surface and crystallographic orientations. Green spheres: Al surface atoms; yellow spheres: Al sub-surface atoms. Top and side views of optimized structures; (φ), (χ1) and (χ2): physisorbed and chemisorbed modes for the 8-HQ molecule; (τ1) and (τ2): chemisorbed modes for the tautomer; (δ1), (δ2) and (δ3): chemisorbed modes for the dehydrogenated 8-HQ molecule.

It could be surprising as we will demonstrate below that the O atom was not chemically bound to the surface in α 8-HQ adsorption (see distance Al_1–O and plotting of $\Delta\rho$ in Fig. 4). In fact, there was a global electronic rearrangement and a charge redistribution within the atoms of the α 8-HQ molecule that followed the electronic transfer from the surface. Moreover in these two configurations, the charge variation on the Al atoms others than that directly bound to the molecule were less than ±0.10 e and the participation of these atoms to the bonding could be considered as negligible. All these results showed that the χ1 and χ2 configurations of the α 8-HQ molecule were chemisorbed modes. It was also evident on the plotting of the

 This journal is © the Owner Societies 2015

Published on 29 July 2015. Downloaded by INP Toulouse on 02/10/2015 16:01:51.

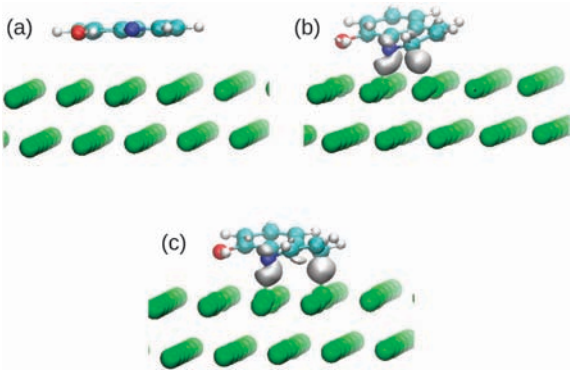


Fig. 4 Charge distribution variation $\Delta\rho$ for the α 8-HQ molecule adsorbed on the Al(111) surface (isosurface value: −0.002 e Å^{-3}); (a) φ configuration; (b) $\chi1$ configuration; (c) $\chi2$ configuration.

charge distribution variation $\Delta\rho$ (see Fig. 4), that electrons were shared between the surface Al atoms and the N and C_2 atoms for the $\chi1$ configuration and between the Al surface atoms and the N and C_4 atoms for the $\chi2$ configuration. The Al_2–N and Al_3–C_2 (Al_4–C_4) distances in Table 4 for the $\chi1(\chi2)$ configurations were 1.96 ± 0.01 Å, and 2.23 ± 0.04 Å, respectively. The Al_2–N bond length was in agreement with the Al–N bond length (2.02 Å) calculated by Arrouvel *et al.*[41] in their study of the chemisorption of glycine on α-alumina and with the Al–N bond length (1.98 to 2.05 Å) calculated by Borck *et al.*[40] in their work about the adsorption of methylamine on α-alumina. Same feature was found for the tautomer and the dehydrogenated molecules as it is described below. The aluminum/molecule chemical bonding for all these molecules and the creation of Al_2–N and Al_3–C_2 or Al_4–C_4 bonds could be explained by the position of the C_2 and C_4 atoms, that are in *ortho* or *para* positions relatively to the N atom. These positions are known as more electrophile positions on the pyridine molecule than the meta position.[66] The electronic transfer from the surface to the molecule was thus particularly directed to these C_2 and C_4 atoms.

Table 4 Bond lengths (in Å) between oxygen (d_{AlO}), nitrogen (d_{AlN}), carbon atoms (d_{AlC_2}, d_{AlC_4}) and nearest surface aluminum atoms; short Δd_1 and large Δd_2 bridge variations; buckling (Δh) along the surface normal direction; (φ): physisorbed α 8-HQ molecule; ($\chi1$) and ($\chi2$): chemisorbed α 8-HQ molecule; ($\tau1$) and ($\tau2$): chemisorbed tautomer; ($\delta1$), ($\delta2$) and ($\delta3$): chemisorbed dehydrogenated 8-HQ molecule; (η): chemisorbed hydrogenated 8-HQ molecule. Al–Al distances for the clean relaxed slab: d_1 = 2.86 Å, and d_2 = 4.95 Å

Configuration	d_{AlO} (Å)	d_{AlN} (Å)	d_{AlC_2} (Å)	d_{AlC_4} (Å)	Δd_1 (Å)	Δd_2 (Å)	Δh (Å)
α 8-HQ							
φ	3.09	3.41	3.28	3.16	0.00	0.00	0.09
$\chi1$	2.33	1.95	2.27	3.02	0.13	0.05	0.22
$\chi2$	2.43	1.97	2.94	2.19	0.19	0.14	0.31
Tautomer							
$\tau1$	1.83	2.13	2.20	3.20	0.03	0.08	0.52
$\tau2$	1.81	2.23	3.15	2.18	0.09	0.19	0.52
Dehydrogenated 8-HQ							
$\delta1$	1.91	1.90	2.14	3.44	0.62	0.11	0.64
$\delta2$	1.80	1.92	2.84	2.20	0.26	0.22	0.34
$\delta3$	1.92	2.05	3.37	4.71	0.13	0.00	0.81
Hydrogenated 8-HQ							
η	3.02	2.31	3.28	2.17	0.07	0.07	0.35

We focus now on the tautomer species. According to calculations on the free molecules, the tautomer could be more reactive than the α 8-HQ because of its smaller HOMO–LUMO gap. Two chemisorbed configurations were found ($\tau1$ and $\tau2$ configurations in Table 3 and Fig. 3). In the $\tau1$ configuration, the tautomer was chemisorbed on neighboring top sites *via* N and O atoms, and on almost bridge site *via* C_2 atom, with *L*-axis oriented along the [0$\bar{2}$2] direction. The adsorption energy of this $\tau1$ configuration was −2.16 eV, which was significantly stronger than the $\chi2$ configuration of the α 8-HQ by 1.05 eV. However, the deformation energy was also larger (2.15 eV > 1.60 eV for the most stable chemisorbed α 8-HQ). As shown in Fig. 3 ($\tau1$ configuration), the tautomer was bound to surface aluminum atoms by the O, N and C_2 atoms with Al_1–O, Al_2–N and Al_3–C_2 distances of 1.83 Å, 2.13 Å, and 2.20 Å, respectively (see Table 4). Upon adsorption the carbon cycle was only slightly deformed as in the case of chemisorbed α 8-HQ and the C_i–C_j (i, j = 5 to 10) distances changed of less than 0.02 Å, except for the C_8–C_9 bond that was close to the O and N atoms involved in the bonding. The high value of the deformation energy of the molecule seemed to be linked to larger modifications of the pyridine ring, due to bonds involving N and C_2 atoms: in the α 8-HQ, during the adsorption process, the O–C_8, C_8–C_9, C_9–N, and C_2–N bonds lengths were modified by +0.05 Å, −0.03 Å, +0.05 Å, and +0.10 Å, respectively (see $\chi2$ in Table 1) whereas for the tautomer ($\tau1$) adsorption these distances were modified by +0.07 Å, −0.05 Å, +0.10 Å, and +0.17 Å, respectively. The Bader analysis showed that 1.54 electrons were transferred from the substrate to the tautomer. This confirmed that the tautomer is a better electron acceptor than the α 8-HQ. Again the electronic transfers presented in Table 5 showed a gain of electrons for the O, C_8, C_9, and C_2 atoms for which the bond distances were modified and there was only a slight variation of the charge on the N atom. The values of the net charge variation on each Al atoms are summarized in Table 6. The electronic transfer came from the Al surface atoms bound to O, N and C_2 atoms of the molecule. We thus conclude that an electronic redistribution within the molecule followed the electrons transfer from the substrate to the adsorbate.

The stable $\tau2$ configuration had its *S*-axis along the [$\bar{2}$20] orientation, and the *L*-axis along the [0$\bar{2}$2] direction. The N, O and C_4 were on top of Al surface atoms, with an adsorption energy of −2.39 eV (0.23 eV lower than the $\tau1$ configuration). In this configuration, the molecular deformation energy was similar to the $\tau1$ configuration, but the optimized geometry showed clearly an Al_4–C_4 (2.18 Å) bond, instead of the Al_3–C_2 (2.20 Å) bond that was in $\tau1$ configuration. The pyridine ring was deformed with all the distances modified of 0.03 to 0.10 Å, and the molecule was again not planar (see Fig. 3). The global electrons transfer from the substrate to the molecule (1.46 electrons) was similar to that of $\tau1$ configuration. But in the $\tau2$ configuration the C_4 atom also gained electrons (ΔQ_{C_4} = −0.39 e) and the transfer

Published on 29 July 2015. Downloaded by INP Toulouse on 02/10/2015 16:01:51.

Table 5 Charge variation ΔQ_x (in e) on atom x of the molecules after adsorption on the Al(111) surface (Bader analysis)

	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	C_7	C_8	C_9	C_{10}	N	O	H
α 8-HQ												
χ1	−0.75	−0.08	+0.06	−0.14	−0.01	−0.17	−0.09	−0.09	+0.12	−0.20	−0.09	+0.01
χ2	−0.42	−0.09	−0.30	−0.07	+0.00	−0.17	−0.14	−0.08	+0.09	−0.24	−0.02	−0.06
Tautomer												
τ1	−0.69	−0.09	−0.02	+0.15	−0.04	−0.02	−0.31	−0.35	+0.00	+0.07	−0.21	−0.05
τ2	−0.31	+0.10	−0.39	+0.16	−0.12	+0.03	−0.29	−0.31	−0.07	+0.02	−0.20	−0.05
Dehydrogenated 8-HQ												
δ1	−0.69	−0.09	−0.02	+0.15	−0.04	−0.02	−0.31	−0.35	+0.00	+0.07	−0.21	—
δ2	−0.31	+0.10	−0.39	+0.16	−0.12	+0.03	−0.29	−0.31	−0.07	+0.02	−0.20	—
δ3	−0.14	+0.07	+0.05	−0.08	−0.11	+0.12	−0.49	−0.25	+0.25	−0.28	−0.42	—
Hydrogenated 8-HQ												
η	−0.07	−0.26	−0.33	−0.20	+0.24	−0.12	+0.01	−0.04	−0.04	−0.06	−0.05	+0.01

Table 6 Charge variation ΔQ_x (in e) on Al atoms of the surface after adsorption (Bader analysis). Al (x, mode): Al atom bound to the x atom of the molecule in a mode geometry

	Al_1	Al_2	Al_3	Al_4
α 8-HQ				
χ1	+0.47	+0.47 (N, top)	+0.47 (C_2, almost top)	+0.03
χ2	+0.21	+0.63 (N, top)	+0.03	+0.55 (C_4, top)
Tautomer				
τ1	+0.75 (O, top)	+0.38 (N, top)	+0.57 (C_2, almost top)	−0.02
τ2	+0.73 (O, top)	+0.32 (N, top)	0.00	+0.58 (C_4, top)
Dehydrogenated 8-HQ				
δ1	+0.53 (O, bridge)	+1.06 (O and N, bridge)	+0.56 (C_2, top)	+0.01
δ2	+0.76 (O, top)	+0.62 (N, top)	+0.06	+0.55 (C_4, top)
δ3	+0.49 (O, bridge)	+0.89 (O and N, bridge)	−0.09	0.00
Hydrogenated 8-HQ				
η	+0.00	+0.34 (N, top)	−0.00	+0.59 (C_4, top)

to the C_2 atom was lower (ΔQ_{C_2} = −0.31 e) than in the τ1 configuration (ΔQ_{C_2} = −0.69 e). The electronic transfer came from the aluminum surface below O, N and C_4 atoms (see Table 6) and was again followed by a redistribution within the molecule. For these two chemisorbed configurations, Δρ plots (see Fig. 5 Δρ = −0.002 e Å^{-3}) showed clearly electron accumulation regions between the molecules and the Al surface atoms involved in bonding. This strong molecule/metal coupling was confirmed by the interaction energy of −4.54 eV and −4.90 eV for the τ1 and τ2 configurations respectively. The average vdW contribution in these two configurations was −1.24 ± 0.03 eV which accounted for about one forth of the interaction energy. Finally as in the case of the α 8-HQ molecule, the coordination of the tautomer molecule to the surface was done *via* the C_2 and C_4 atoms that are the most electrophile positions on the pyridine ring.

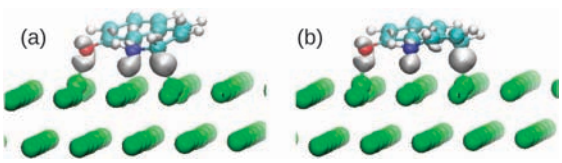


Fig. 5 Charge distribution variation Δρ for the tautomer molecule chemisorbed on the Al(111) surface (isosurface value: −0.002 e Å^{-3}); (a) τ1 configuration; (b) τ2 configuration.

Starting from several initial geometries, the dehydrogenated 8-HQ molecule chemisorbed on the Al(111) surface in three stable configurations with different chemical bonding characteristics and molecule orientations relatively to the surface. They are denoted δ1, δ2 and δ3 in Fig. 3. The adsorption energies were −3.27 eV, −3.40 eV and −3.45 eV respectively (in Table 3). The δ2 and δ3 configurations were more stable than the δ1 configuration by at least +0.13 eV. The *L*-axis of the three configurations were all oriented along the [0$\bar{2}\bar{2}$] direction (Fig. 3), while only the δ2 configuration had its *S*-axis oriented along the [$\bar{2}$20] direction. The Al–X (X = O, N, C_2 and C_4) bond lengths given in Table 4 were typical chemical bond lengths.

The deformation energy of the most stable δ3 configuration was much smaller than the deformation energy for the δ1 and δ2 configurations (0.55 eV, 1.72 eV and 1.90 eV for δ3, δ2 and δ1 respectively). The low deformation energy for δ3 could be explained by the absence of bonding between the carbon atoms of the pyridine ring and aluminum surface atoms unlike in δ1 and δ2 configurations. Thus, the pyridine ring remained planar, but not parallel to the Al surface (Fig. 3) even if put initially

 This journal is © the Owner Societies 2015

Published on 29 July 2015. Downloaded by INP Toulouse on 02/10/2015 16:01:51.

parallel and far from the surface. Only the lengths of the bonds close to the O and N atoms were modified ($\Delta d_{C_7C_8} = -0.06$ Å, $\Delta d_{C_8C_9} = -0.06$ Å, $\Delta d_{C_9N} = +0.03$ Å, and $\Delta d_{C_8O} = +0.12$ Å). The vdW contribution was also lower than in the other configurations because the molecule was not parallel at all to the Al surface. This reduced significantly the molecule–surface dispersion interactions compared to configurations where the molecule was almost parallel to the surface. In the same time, the electronic transfer from the substrate to the molecule was also the lowest one (1.17 electrons), which could also be explained by the absence of Al–C bond between the molecule and the substrate. For $\delta 3$, the atoms that had the largest change of their net charge during the adsorption process were N, O, C_8 and C_9 atoms ($\Delta Q_N = -0.28$ e, $\Delta Q_O = -0.42$ e, $\Delta Q_{C_8} = -0.49$ e, and $\Delta Q_{C_9} = -0.25$ e). Most of the electronic transfer came from the Al_1 and Al_2 atoms of the aluminum surface. Their net charge variations due to the adsorption of the molecule are given in Table 6. The Al_2 atom was shared between the N atom that was adsorbed on top and the O atom that was adsorbed in a bridge position between Al_1 and Al_2. The Al_2 atom thus gave globally more electrons than the Al_1 atom ($\Delta Q_{Al_1} = +0.49$ e and $\Delta Q_{Al_2} = +0.89$ e).

The $\delta 1$ configuration corresponds to the molecule chemisorbed on the Al surface *via* the O atom (bridge site), N atom (almost top site) and the C_2 atom (top site). The $\delta 2$ configuration showed the same topology as the chemisorbed α 8-HQ in $\chi 2$ configuration and the bonding was between O, N, C_4 and Al surface atoms (see Fig. 3) on top sites. The calculated deformation energies in Table 3 and the distances given in Table 1 showed that the molecules adsorbed with one carbon atom of the pyridine ring (C_2 for $\delta 1$, C_4 for $\delta 2$) were more deformed than in the $\delta 3$ configuration which was only bound by the O and N atoms. The high values of the deformation energies (1.90 eV and 1.72 eV for the $\delta 1$ and $\delta 2$ configurations respectively) were due to the change in the bond lengths, valence angles and the out-plane deformation. In these configurations, eight of the twelve bonds in the molecule were largely modified. The modification of the bond lengths in the pyridine ring were however different in two cases: the shorter C–C bond was C_3–C_4 (d = 1.362 Å) for $\delta 1$ and C_2–C_3 (d = 1.368 Å) for $\delta 2$ with more electronic delocalization around the N atom (C_2–N and C_9–N bond lengths were 1.407 ± 0.001 Å), less ring deformation and a slightly lower deformation energy in the $\delta 2$ configuration than in the $\delta 1$ configuration. The phenolic and pyridine cycles were closer to the surface than in the $\delta 3$ configuration and the vdW energy interactions were stronger (vdW energy: −1.11 eV for $\delta 1$ and −1.26 eV for $\delta 2$). The analysis of the charge transfer variation on the atoms of the molecule in $\delta 1$ and $\delta 2$ configurations presented in Table 5 showed again that electronic transfer and bond lengths changes were in close relation. In these configurations, most of the atoms were concerned by the electrons redistribution that followed the electron transfer from the substrate. The Al atoms involved in this chemical bonding were the atoms directly in contact with the N, O and C_2 (or C_4) atoms (ΔQ_{Al} from +0.53 e to +1.06 e, see Table 6) and the Al atom shared by two atoms of the molecule were the most highly changed. The net charge variations on the other Al atoms of the aluminum slab were less than ±0.10 e with thus a negligible electronic transfer to the molecule.

For these three configurations, the interaction energy between the dehydrogenated molecule and the surface was very high (−5.83 eV, −5.35 eV and −4.43 eV) showing that the molecule was strongly bound to the surface. The $\Delta\rho$ plots (see Fig. 6) again presented electron accumulation regions between the molecules and the Al surface atoms and made clear some covalent nature of the bonding. Finally if we compare with the α 8-HQ and tautomer molecules, the dehydrogenated 8-HQ molecule was the most reactive toward the Al(111) surface according to the adsorption energy and the highest electronic transfer from the substrate to the molecule.

The stable configuration for the adsorption of the hydrogenated 8-HQ molecule on the Al(111) surface was denoted η in Tables 1 and 3–6. This stable chemisorbed configuration had the same orientation and similar adsorption topology to that obtained for the chemisorption of the 8-HQ molecule in the $\chi 2$ configuration (Fig. 3). The nitrogen and C_4 carbon atoms of the pyridine ring were involved in the bonding of the hydrogenated molecule to the metallic substrate. This could be deduced from the value of the d_{AlN} and d_{AlC_4} bond lengths in Table 4. The strong electron accumulation ($\Delta\rho$ in Fig. 7) between the C_4 carbon atom and the Al_4 aluminum atom of the surface accounted for a covalent bonding with a stronger bonding *via* the C_4 atom than *via* the N atom. An electronic transfer was observed again from the substrate to the molecule with a total charge variation $\Delta Q_{tot}^{mol} = -0.72$ e on the hydrogenated species. This electronic transfer was the lowest one compared to all the chemisorbed cases (8-HQ, tautomer and dehydrogenated) and this behavior might be due to the high energy of its LUMO.

From the adsorption energies, it could be concluded that the hydrogenated species was more strongly bound to the substrate than the 8-HQ molecule ($E_{ads} = -1.71$ eV for the η configuration and $E_{ads} = -0.98 \pm 0.12$ eV for 8-HQ). But it could be deduced that this strong value of the chemisorption energy for the η configuration was due to a low value of the deformation energy of the molecule (0.69 eV). The interaction energy of −2.50 eV was in the same range than in the case of the 8-HQ molecule ($E_{int} = -2.37$ to −2.85 eV) and their reactivity was thus similar.

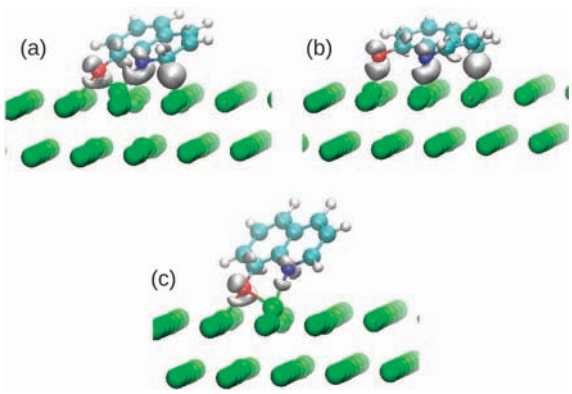


Fig. 6 Charge distribution variation $\Delta\rho$ for the dehydrogenated 8-HQ molecule chemisorbed on the Al(111) surface (isosurface value: −0.002 e Å^{-3}); (a) $\delta 1$ configuration; (b) $\delta 2$ configuration; (c) $\delta 3$ configuration.

Published on 29 July 2015. Downloaded by INP Toulouse on 02/10/2015 16:01:51.

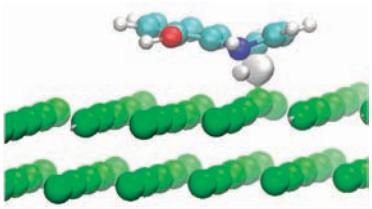


Fig. 7 Charge distribution variation $\Delta\rho$ for the hydrogenated 8-HQ molecule chemisorbed on the Al(111) surface (isosurface value: -0.002 e Å^{-3}); η configuration.

3.2.3 Surface deformation during the chemisorption process. The deformation energy of the surface was in the range of 0.10–0.66 eV. It was linked to surface corrugation and lateral buckling in the Al surface plane. The adsorption induced vertical corrugation of the surface (Δh) was measured as the difference in height between the highest and lowest Al atom in the surface layer. The extent of the lateral deformation of the short bridge site (Δd_1) and the long bridge site (Δd_2) was defined as the difference between the Al–Al distance of the short bridge (d_1) site or the large bridge (d_2) site after adsorption and the corresponding Al–Al distance on the clean relaxed surface. We chose to give the values of these d_1 and d_2 distances represented in Fig. 3(a) because they were the most modified Al–Al distance on the Al(111) surface upon adsorption.

The corrugation of the Al(111) surface along the surface normal direction was characterized by Δh distances of 0.22 Å, to 0.81 Å, (see chemisorbed modes in Table 4). When the molecules were adsorbed on top sites, the Al atoms were only bound to one atom of the molecule. The corrugation was thus lower (Δh = 0.22, 0.52, 0.34 and 0.35 Å, for the $\chi 1$ to $\tau 2$, $\delta 2$ and η configurations) and the deformation energy of the surface was smaller (0.10, 0.23, 0.24 and 0.10 eV respectively). When the O and N atoms of the adsorbate occupied close sites on the Al(111) surface, they shared one Al atom such as in the $\delta 1$ and $\delta 3$ configurations and Δh increased (Δh = 0.64 Å, for $\delta 1$ and 0.81 Å, for $\delta 2$) as well as the surface deformation energy (0.43 eV and 0.66 eV respectively). In addition to the surface corrugation, the adsorption process induced deformations in the (x, y) surface plane. The largest changes in the distance between Al first neighbors were observed for the adsorption of the dehydrogenated 8-HQ molecule with a maximal $\Delta d_1/d_1$ change of 22% and again a high deformation energy. The maximal variation of the distance between Al second neighbors $\Delta d_2/d_2$ was less than 5% for all the configurations.

3.2.4 Work function changes. The work function ϕ is one of the most fundamental properties of a metallic surface. It is the minimum energy required to extract an electron out of the surface to the vacuum. As such, it is of interest to a wide range of surface phenomena.[67–70] In particular the measurement of the work function changes $\Delta\phi$ is routinely used in the study of the adsorption processes on metal surfaces and photoemission. In this paper the work function was calculated from the difference between the Fermi energy (E_F) of the system and the average electrostatic potential energy V_∞ in the middle of the vacuum region: $\phi = V_\infty - E_F$.

The work function change induced by the adsorption of molecules on the metallic surface was thus calculated by: $\Delta\phi = \phi' - \phi$, where ϕ' and ϕ were the work function for the surface covered by molecules and the bare surface respectively, calculated with dipole correction.

In our case the adsorption of the α 8-HQ molecule and its derivatives at low coverage affected considerably the work function of the substrate and the work function change was in the range of -0.01 to -0.60 eV (see Table 3). This behavior of the work function variation is similar to that calculated experimentally and theoretically for the adsorption of the Alq_3 complex on cobalt[6,44] and aluminum[47] surfaces. The adsorption of these organic molecules tended to decrease the work function of the Al(111) substrate and thus to modify the electronic surface properties of the substrate.

3.2.5 Electronic structure analysis. A more detailed picture of the molecule–surface bonding could be provided by an electronic structure analysis. Fig. 8 and 10 show the density of states projected onto the molecule for the 8-HQ molecule and the tautomer respectively, before and after adsorption on the Al(111) surface. For the dehydrogenated and hydrogenated 8-HQ molecule with an odd number of electrons, spin polarized (majority spin and minority spin) pDOS are presented in Fig. 11 and 12 respectively.

For the free molecules, in order to compare the relative reactivity of the α 8-HQ molecule and its derivatives with the aluminum surface, we plotted the pDOS of the 8-HQ, tautomer, dehydrogenated and hydrogenated 8-HQ molecules taking as E_F the Fermi level of the Al(111) clean slab. To do so a single point calculation was performed with the molecules at their optimized geometry (free molecules) and set parallel to the Al(111) surface at a vertical distance of 10 Å. We considered that this distance was large enough to prevent an interaction between the molecule and the metallic substrate. This condition was necessary to mimic the electronic structure of these molecules in their free state and we clearly identified the HOMO and LUMO of the molecule in the pDOS. By this approach (same reference, *i.e.* E_F of the aluminum slab in Fig. 8(a), 10(a), 11(a) and 12(a)), we could directly compare the reactivity of these three molecules with the Al(111) surface. The Al Fermi level was at the middle of HOMO–LUMO gap for the α 8-HQ molecule. For the tautomer the HOMO–LUMO gap was smaller, indicating again a high reactivity of the tautomer and specially a larger electron affinity than for the α 8-HQ as its LUMO was closer to the aluminum E_F. The electronic structure for the dehydrogenated form of the 8-HQ molecule showed that the Fermi level of the metal was located just below the LUMO of the molecule. This indicated that the dehydrogenated molecule would interact spontaneously with the aluminum substrate. These features confirm the conclusion already reached by considering the energy of the HOMO and LUMO orbitals for the free molecules in section "Free 8-HQ molecule and derivatives". However by considering both the molecule and the substrate (at 10 Å, thus without interaction), this electronic structure analysis brings a new information on the reactivity, not only on the molecular point of view (HOMO–LUMO gap),

 This journal is © the Owner Societies 2015

Published on 29 July 2015. Downloaded by INP Toulouse on 02/10/2015 16:01:51.

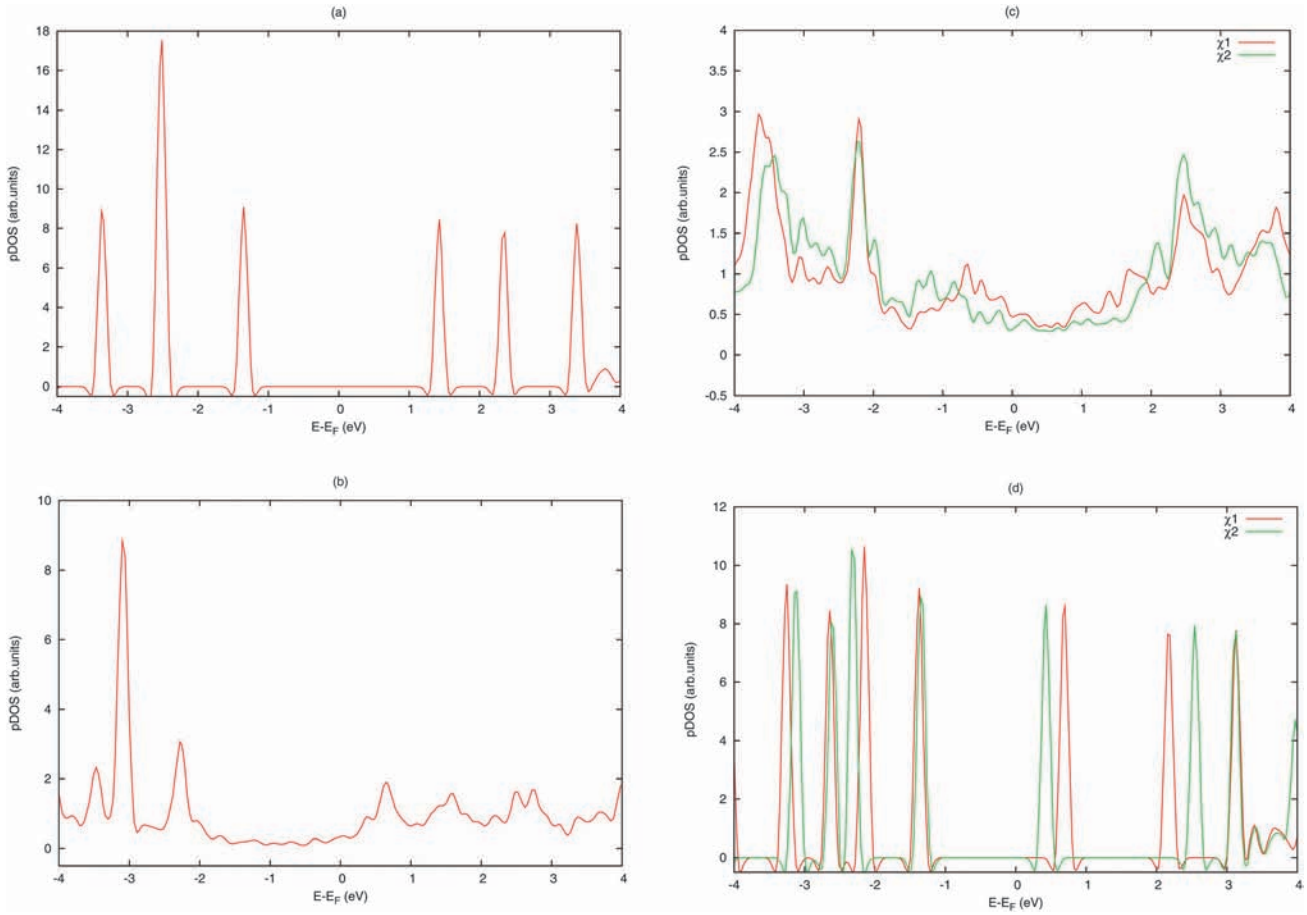


Fig. 8 Projected density of states (pDOS) onto the molecular orbitals before and after adsorption of the α 8-HQ molecule on the Al(111) surface. (a) Free 8-HQ before adsorption; (b) φ configuration; (c) χ1 and χ2 configurations; (d) separated 8-HQ and slab at the geometry after adsorption for χ1 and χ2 configurations.

but also on the reactivity of the metallic slab *versus* molecular species (the position of the E_F of the substrate to the HOMO–LUMO gap of the molecule). For the hydrogenated species, the Fermi level of the metal was located just below the HOMO of the molecule and at 0.8 eV of the LUMO. At first sight it could be concluded that the hydrogenated species would interact with the surface giving electrons to the metal. In fact, the calculation of the charge variation on the metal/molecule system showed as already said an electronic transfer from the metallic surface to the adsorbate.

The pDOS of the physisorbed α 8-HQ in Fig. 8(b) showed that the energy differences between the molecule orbitals were globally conserved (including the HOMO–LUMO gap). The position of these molecular levels were shifted significantly to lower energy by 1 eV. The other modification was a clear enlargement of molecular levels, especially for the unoccupied states. This indicated a small coupling between the adsorbate and the substrate. To further explore this low coupling we plotted the charge distribution variation with an isosurface value of -0.0002 e Å^{-3} (in Fig. 9) that was ten times smaller than the value of the isosurface in Fig. 4. It showed a tiny among of charge localized between the 8-HQ and the Al(111) surface that was not seen on the plot of $\Delta\rho$ with an isosurface of -0.002 e Å^{-3} (in Fig. 4(a)). This picture is consistent with the small amount (0.2 electron) transferred from the substrate to the physisorbed 8-HQ molecule (in Table 3).

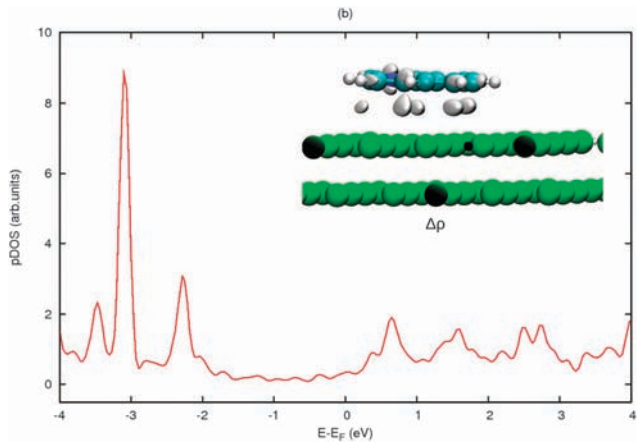


Fig. 9 Projected density of states (pDOS) onto the molecular orbitals after adsorption and charge distribution variation $\Delta\rho$ for the α 8-HQ molecule physisorbed on the Al(111) surface φ configuration (isosurface value: -0.0002 e Å^{-3}).

Published on 29 July 2015. Downloaded by INP Toulouse on 02/10/2015 16:01:51.

For the α 8-HQ molecule chemisorbed on the surface the pDOS are presented in Fig. 8(c). The pDOS onto the molecular orbitals were modified significantly during the adsorption process. These modifications were the consequence of the strong coupling between the substrate and the molecule. As expected molecular levels observed for the free α 8-HQ were no longer present in the final pDOS. New occupied molecular levels appeared between −2 eV and the Fermi level and were linked to the chemical bonding between the molecule and the aluminum surface atoms, with a change in the hybridization of the N and $C_2(\chi1)$ or $C_4(\chi2)$ atoms in the pyridine ring. From comparison of the pDOS for the $\chi1$ and $\chi2$ configurations, it could be concluded again that the $\chi2$ configuration was the most stable one because of lower occupied bonding states than in the $\chi1$ configuration, specially in the −1.5 eV to 0.5 eV range. To gain insight in this bonding, we also plotted the pDOS for the $\chi1$ and $\chi2$ systems imposing a distance of 10 Å, between the substrate and the molecule, but freezing the geometry of the slab and of the α 8-HQ molecule at their optimized geometry when in interaction (Fig. 8(d)). This allowed to see the influence on the molecular orbitals energies of the deformation of the α 8-HQ molecule upon adsorption. It showed a significant shift of the unoccupied molecular orbitals levels of the deformed α 8-HQ molecule to lower values and the gap was decreased by about 0.7 eV. The LUMO level was shifted toward the Fermi level of the metal and could favor the electron transfer from the metal to the adsorbate.

For $\tau1$ and $\tau2$ configurations of the tautomer, the pDOS in Fig. 10(b) were different than the pDOS of the $\chi1$ and of $\chi2$ configurations for the α 8-HQ molecule. It is because the tautomer and the α 8-HQ molecule had different bonding characteristics to the Al surface. The difference in the bonding was visualized through the plot of charge density variation $\Delta\rho$. Comparing $\chi1$, $\chi2$ and $\tau1$, $\tau2$ configurations on Fig. 4 and 5, one can distinguish the supplementary charge localization just below the O atom, which confirmed the formation of strong Al–O covalent bonds with short lengths of 1.82 ± 0.01 Å. The new electronic states coming from the interaction of the molecular orbitals of the tautomer with the metal could not to be clearly identified on Fig. 10(b). But peaks on the pDOS in the range between −2 eV and 0 eV were due to the molecule/surface coupling and they were clearly different in the −2 eV to −1 eV range when compared to that of the α 8-HQ chemisorbed configurations in the same range of energies. The states from −2 eV to −1 eV could thus be assigned to the bonding between the O atom and the Al surface in the tautomer/aluminum interaction.

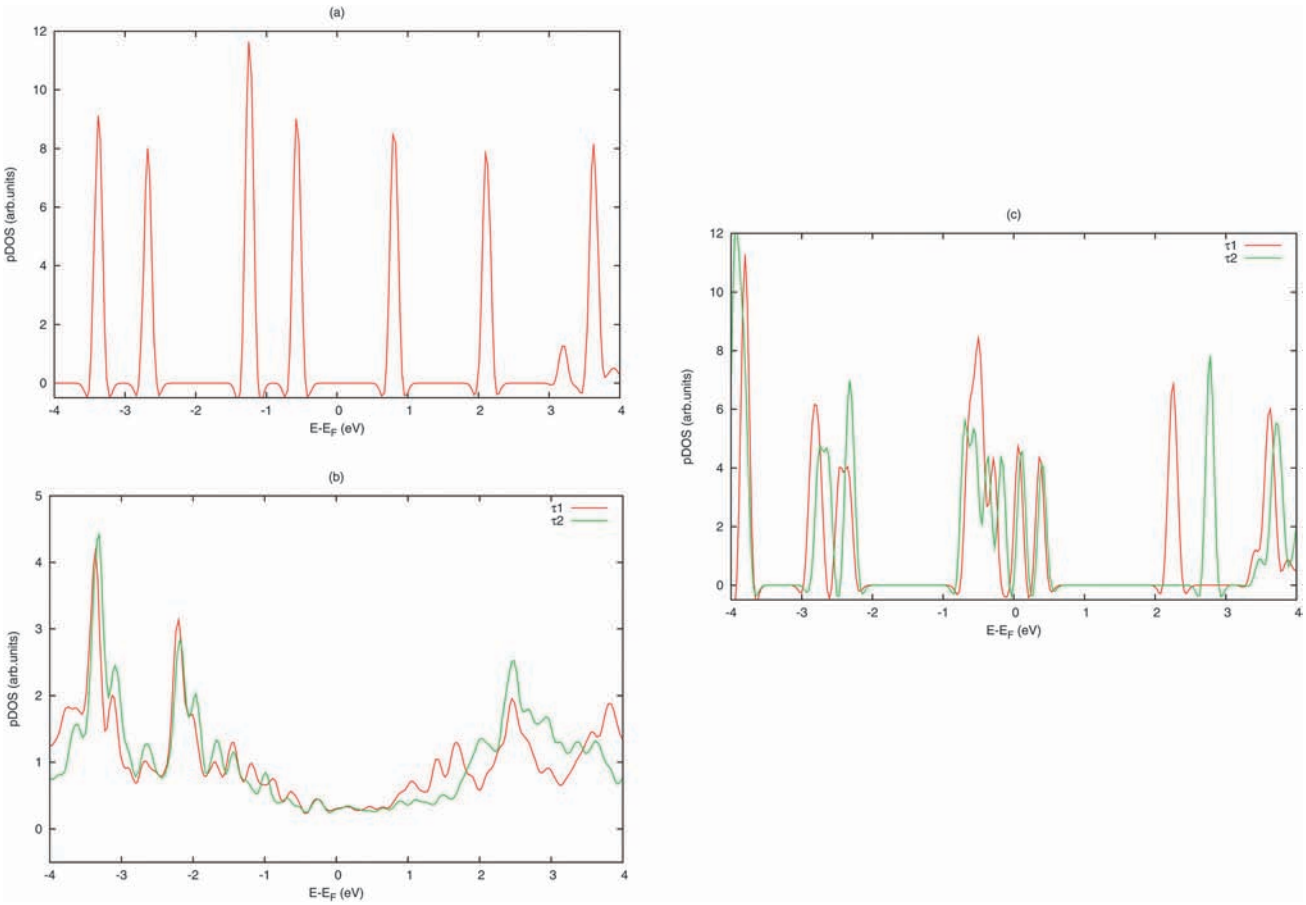


Fig. 10 Projected density of states (pDOS) onto the molecular orbitals before and after adsorption of the tautomer on the Al(111) surface. (a) Free tautomer before adsorption; (b) $\tau1$ and $\tau2$ configurations; (c) separated tautomer and slab at the geometry after adsorption for $\tau1$ and $\tau2$ configurations.

 This journal is © the Owner Societies 2015

Published on 29 July 2015. Downloaded by INP Toulouse on 02/10/2015 16:01:51.

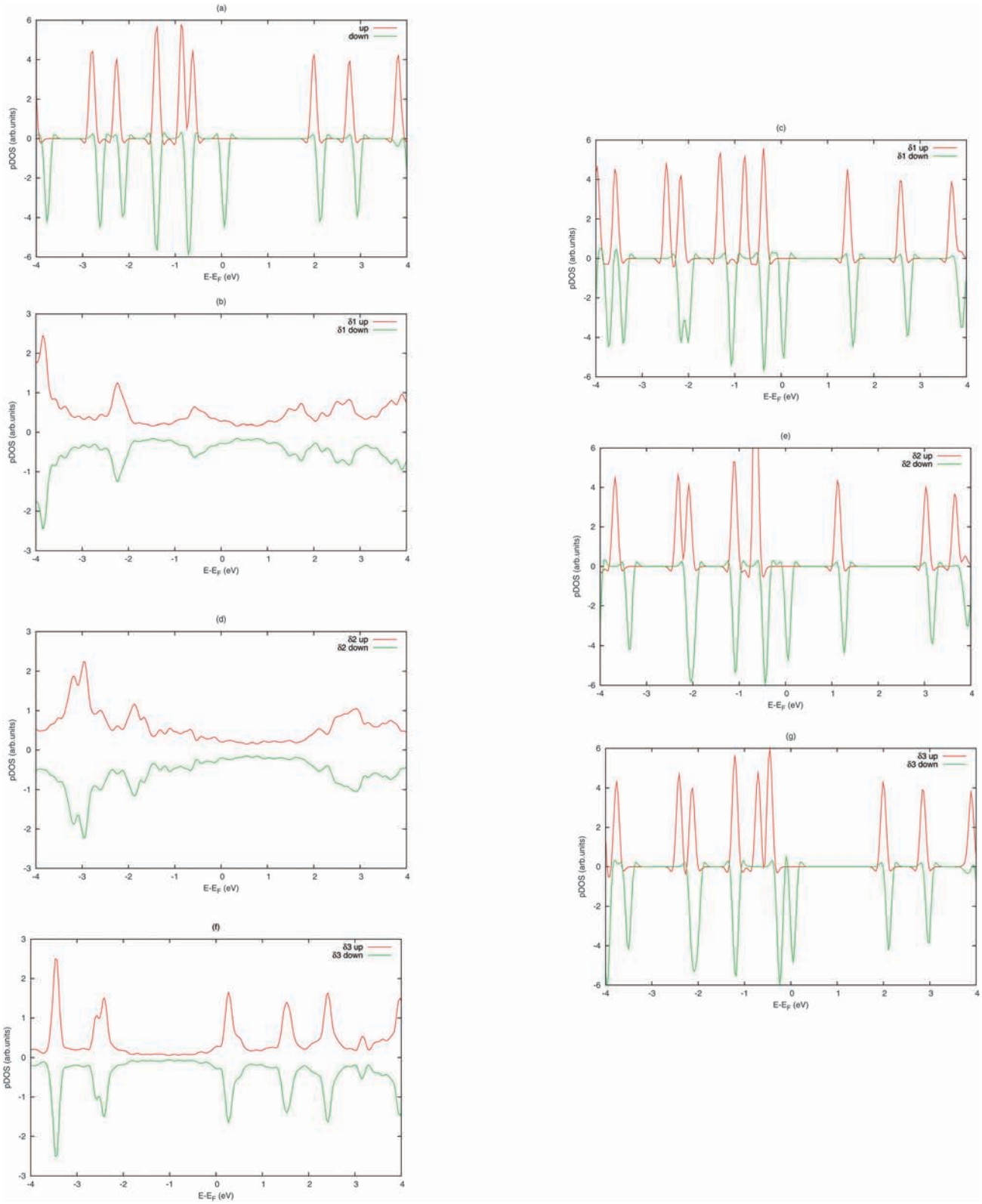


Fig. 11 Projected density of states (pDOS) up and down onto the molecular orbitals before and after adsorption of the dehydrogenated 8-HQ molecule on the Al(111) surface. (a) Free dehydrogenated before adsorption; (b), (d) and (f) $\delta 1$, $\delta 2$ and $\delta 3$ configurations respectively; (c), (e) and (g) separated molecule and slab after adsorption for $\delta 1$, $\delta 2$ and $\delta 3$ configurations respectively.

Such difference were also observed for new unoccupied states between 0 eV and +2 eV. Comparing the pDOS for the molecule and the substrate separated by the distance of 10 Å, in Fig. 10(a) (tautomer with optimized geometry in its free state) and in

Published on 29 July 2015. Downloaded by INP Toulouse on 02/10/2015 16:01:51.

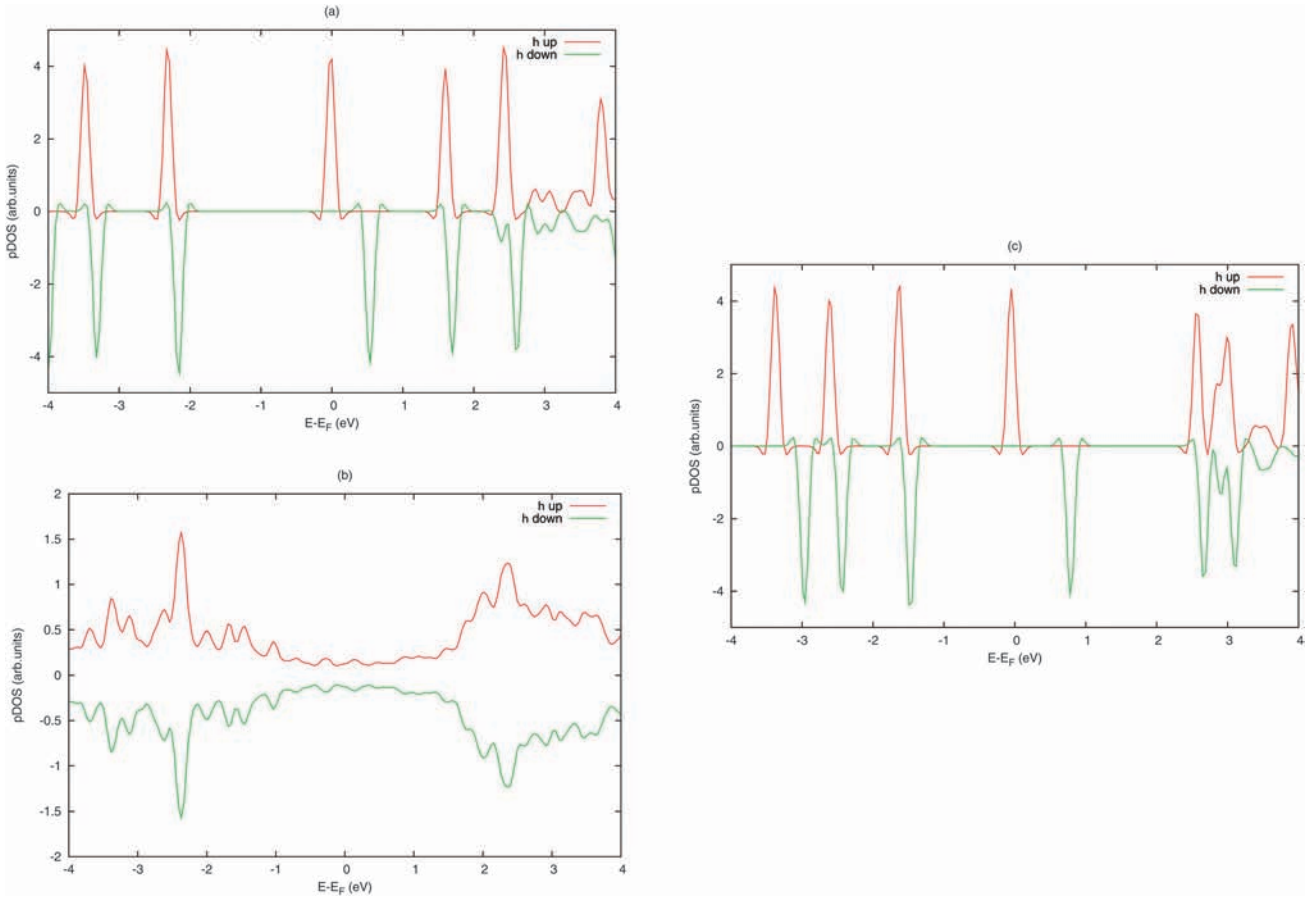


Fig. 12 Projected density of states (pDOS) up and down onto the molecular orbitals before and after adsorption of the hydrogenated 8-HQ molecule on the Al(111) surface. (a) Free hydrogenated before adsorption; (b) η configuration; (c) separated molecule and slab after adsorption for η configuration.

Fig. 10(c) (tautomer at its optimized geometry when adsorbed), we could again take into account the influence of the deformation of the molecule on the energy and the form of the projected density of the states. First, in Fig. 10(c) there were many occupied and unoccupied states near the Fermi level and no gap was observed. Thus for the tautomer, the molecular orbitals of the species after adsorption were more significantly modified than in the case of the α 8-HQ molecule, because of a stronger bonding with the Al(111) surface for the tautomer.

The pDOS onto the molecular orbitals for all configurations of the chimisorption of the dehydrogenated and hydrogenated 8-HQ molecule (Fig. 11(b), (d), (f) and 12(b)) were completely different from the pDOS for the free molecule (Fig. 11(a) and 12(a)). Upon adsorption the spin up and spin down pDOS became similar, there was no more unpaired molecular states. It could be explained by the electron transfer from the aluminum substrate to the molecule.

The shape of the pDOS for each δ and η configurations were dissimilar from the pDOS for other ones. For the $\delta 1$ configuration, the first principal peak below E_F was located at -0.6 eV, while the first principal massif of peaks above E_F was situated around 1.8 eV. The $\delta 2$ and η configurations presented the same topology for the molecule chemisorbed on the Al(111) surface and there were many bonding states (due to molecule surface coupling) between -2 eV and E_F and above +2 eV on the pDOS. The slight difference in the pDOS between these two configurations was due to the presence or the absence of the Al–O bond and the weight of the Al–N bond, as showed in Fig. 6(b) and 7. In $\delta 3$ configuration, the contribution of the molecular orbitals appeared clearly for both occupied and unoccupied states. The occupied states showing a contribution from the molecular levels of the molecules were below -2 eV and were thus much lower than in the case of the $\delta 1$ and $\delta 2$ configurations. In this $\delta 3$ configuration, the molecule was bound to the Al surface bidentately by N and O atoms and there was no carbon atoms involved in the molecule/surface bonding. This kind of molecule/surface coupling did not require change in the hybridization of C_2 or C_4 atoms and thus the pDOS for separated molecule and slab after adsorption (Fig. 11(g)) were similar to that of the free molecule (Fig. 11(a)). Finally, the $\delta 3$ configuration presented a LUMO position very close to the Fermi level, suggesting that the system could easily accept more electrons.

4 Conclusion

The present work is a first step in the understanding of the aluminum corrosion inhibition mechanism. We investigated in details the interaction of the 8-hydroxyquinoline molecule and

 This journal is © the Owner Societies 2015

Published on 29 July 2015. Downloaded by INP Toulouse on 02/10/2015 16:01:51.

its derivatives with the Al(111) surface. The 8-HQ molecule has proven experimentally to be efficient against the corrosion of aluminum and its alloys. It is potentially present in aqueous solution as α 8-HQ, its tautomer, dehydrogenated and hydrogenated species. We performed intensive dispersion corrected DFT calculations and we limited our investigations to a low surface coverage. A physisorbed state was only found for the α 8-HQ molecule and taking into account the vdW corrections to the energy was necessary to get a negative adsorption energy and thus no metastable state. Among the α 8-HQ and its derivatives, the dehydrogenated 8-HQ molecule had the strongest coupling with the Al(111) surface.

For all the molecule studied, chemisorbed configurations imposed strong deformations of the adsorbate upon adsorption. We showed that the covalent metal/molecule bonding clearly involved strongly deformed configurations of the pyridine ring. Changes from sp^2 to sp^3 hybridization of carbon atoms were the main reason of the high deformation energies (0.55 to 2.27 eV). The carbon atoms involved in the bonding were in *ortho* or *para* positions of the N atom and they are known as the more electrophile sites on the pyridine ring. During the chemisorption process, electrons were thus transfered from the substrate to the atoms in these positions in molecules. The plot of the pDOS onto the molecule orbitals agreed with covalent bonding with creation of hybrid state upon adsorption.

Acknowledgements

This work was performed using HPC resources from CALMIP (Grant p12174) and from CINES (Grant c2013097076). It was supported by the National Research Agency (ANR support number ANR-2011 JS08 015 01).

References

1 N. Johansson, T. Osada, S. Stafström, W. R. Salaneck, V. Parente, D. A. dos Santos, X. Crispin and J. L. Bredas, *J. Chem. Phys.*, 1999, **111**, 2157.
2 E. R. de Sousa, E. P. Marques, E. N. Fernandes, J. Zhang and A. L. B. Marques, *J. Braz. Chem. Soc.*, 2006, **17**, 177–183.
3 M. E. Mahmoud, S. S. Haggag and T. M. Abdel-Fattah, *Polyhedron*, 2009, **28**, 181–187.
4 M. D. Halls and H. B. Schlegel, *Chem. Mater.*, 2001, **13**, 2632–2640.
5 A. Rajagopal and A. Kahn, *J. Appl. Phys.*, 1998, **84**, 355.
6 Y. Q. Zhan, M. P. de Jong, F. H. Li, V. Dediu, M. Fahlman and W. R. Salaneck, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2008, **78**, 045208.
7 C. Barraud, P. Seneor, R. Mattana, S. Fusil, K. Bouzehouane, C. Deranlot, P. Graziosi, L. Hueso, I. Bergenti, V. Dediu, F. Petroff and A. Fert, *Nat. Phys.*, 2010, **6**, 615–620.
8 R. L. Twite and G. P. Bierwagen, *Prog. Org. Coat.*, 1998, **33**, 91–100.
9 M. L. Zheludkevich, K. A. Yasakau, S. K. Poznyak and M. G. S. Ferreira, *Corros. Sci.*, 2005, **47**, 3368–3383.
10 S. V. Lamaka, M. L. Zheludkevich, K. A. Yasakau, M. F. Montemor and M. G. S. Ferreira, *Electrochim. Acta*, 2007, **52**, 7231–7247.
11 P. B. Raja and M. G. Sethuraman, *Mater. Lett.*, 2008, **62**, 113–116.
12 Y. Yin, T. Liu, S. Chen, T. Liu and S. Cheng, *Appl. Surf. Sci.*, 2008, **255**, 2978–2984.
13 X. Fu and X. He, *Appl. Surf. Sci.*, 2008, **255**, 1776–1781.
14 G. Boisier, A. Lamure, N. Pébere, N. Portail and M. Villatte, *Surf. Coat. Technol.*, 2009, **203**, 3420–3426.
15 G. Boisier, N. Portail and N. Pébère, *Electrochim. Acta*, 2010, **55**, 6182–6189.
16 A. S. Fouda, A. A. Al-Sarawy, F. S. Ahmed and H. M. El-Abbasy, *Corros. Sci.*, 2009, **51**, 485–492.
17 G. Gece, *Corros. Sci.*, 2008, **50**, 2981–2992.
18 G. Gece, *Corros. Sci.*, 2011, **53**, 3873–3898.
19 T. G. Harvey, S. G. Hardin, A. E. Hughes, T. H. Muster, P. A. White, T. A. Markley, P. A. Corrigan, J. Mardel, S. J. Garcia, J. M. C. Mol and A. M. Glenn, *Corros. Sci.*, 2011, **53**, 2184–2190.
20 X. Li, S. Deng and X. Xie, *Corros. Sci.*, 2014, **81**, 162–175.
21 D. A. Winkler, M. Breedon, A. E. Hughes, F. R. Burden, A. S. Barnard, T. G. Harveyc and I. Cole, *Green Chem.*, 2014, **16**, 3349.
22 L. Garrigues, N. Pébère and F. Dabosi, *Electrochim. Acta*, 1996, **41**, 1209–1215.
23 A. S. Yaro and H. A. Dahyool, *Iraqi Journal of Chemical and Petroleum Engineering*, 2009, **10**, 19–25.
24 L. Song-mei, Z. Hong-rui and L. Jian-hua, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2007, **17**, 318–325.
25 I. Obot, D. Macdonald and Z. Gasem, *Corros. Sci.*, 2015, DOI: 10.1016/j.corsci.2015.01.037.
26 S. K. Saha, A. Dutta, P. Ghosh, D. Sukulc and P. Banerjee, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 5679.
27 S. K. Saha, P. Ghosh, A. Hens, N. C. Murmu and P. Banerjee, *Physica E*, 2015, **66**, 332.
28 A. Kokalj, S. Peljhan, M. Finšgar and I. Milošev, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 16657–16668.
29 N. Kovačević and A. Kokalj, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 24189–24197.
30 N. Kovačević and A. Kokalj, *Mater. Chem. Phys.*, 2012, **137**, 331–339.
31 N. Kovačević and A. Kokalj, *Corros. Sci.*, 2013, **73**, 7–17.
32 S. Peljhan, J. Koller and A. Kokalj, *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 933–943.
33 A. Kokalj, S. Peljhan and J. Koller, *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 944–954.
34 A. Motta, M.-P. Gaigeot and D. Costa, *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**, 12514–12524.
35 A. Motta, M.-P. Gaigeot and D. Costa, *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**, 23418–23427.
36 T. Rebeiro, A. Motta, P. Marcus, M.-P. Gaigeot, X. Lopez and D. Costa, *J. Inorg. Biochem.*, 2013, **128**, 164–173.
37 Y. Xiao-Ci, Z. Hong, L. Ming-Dao, R. Hong-Xuan and Y. Lu-An, *Corros. Sci.*, 2000, **42**, 645–653.
38 S. D. Chakarova-Kack, O. Borck, E. Schröder and B. I. Lundqvist, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2006, **74**, 155402.

Published on 29 July 2015. Downloaded by INP Toulouse on 02/10/2015 16:01:51.

39 O. Borck and E. Schröder, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2006, **18**, 1–12.
40 O. Borck, P. Hyldgaard and E. Schröder, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2007, **75**, 035403.
41 C. Arrouvel, B. Diawara, D. Costa and P. Marcus, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 18164–18173.
42 S.-Q. Zhou, X.-H. Ju, F.-Q. Zhao and S.-Y. Xu, *Appl. Surf. Sci.*, 2012, **258**, 7334–7342.
43 K. Müller, A. P. Seitsonen, T. Brugger, J. Westover, T. Greber, T. Jung and A. Kara, *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**, 23465–23471.
44 Y.-P. Wang, X.-F. Han, Y.-N. Wu and H.-P. Cheng, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2012, **85**, 144430.
45 S. Yanagisawa and Y. Morikawa, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2009, **21**, 064247.
46 S. Yanagisawa and Y. Morikawa, *Chem. Phys. Lett.*, 2006, **420**, 523–528.
47 S. Yanagisawa, K. Lee and Y. Morikawa, *J. Chem. Phys.*, 2008, **128**, 244704.
48 J. Zhang, P. Chen, B. Yuan, W. Ji, Z. Cheng and X. Qiu, *Science*, 2013, **342**, 1242603.
49 G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1993, **47**, 558.
50 G. Kresse and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1996, **54**, 11169.
51 G. Kresse and J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.*, 1996, **6**, 15–50.
52 P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1994, **50**, 17953.
53 G. Kresse and D. Joubert, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1999, **59**, 1758.
54 J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77**, 3865.
55 M. Methfessel and A. T. Paxton, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1989, **40**, 3616.
56 H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B: Solid State*, 1976, **13**, 5188.
57 M. Dion, H. Rydberg, E. Schröder, D. C. Langreth and B. I. Lundqvist, *Phys. Rev. Lett.*, 2004, **92**, 246401.
58 S. Grimme, *J. Comput. Chem.*, 2006, **27**, 1787.
59 V. G. Ruiz, W. Liu, E. Zojer, M. Scheffler and A. Tkatchenko, *Phys. Rev. Lett.*, 2012, **108**, 146103.
60 V. G. R. Wei Liu, G.-X. Zhang, B. Santra, X. Ren, M. Scheffler and A. Tkatchenko, *New J. Phys.*, 2013, **15**, 053049.
61 W. Tang, E. Sanville and G. Henkelman, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2009, **21**, 084204.
62 P. Roychowdhury, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, 1978, **34**, 1047–1048.
63 Q.-S. Li and W.-H. Fang, *Chem. Phys. Lett.*, 2003, **367**, 637–644.
64 A. E. Shchavlev, A. N. Pankratov and A. V. Shalabay, *Int. J. Quantum Chem.*, 2006, **106**, 876–886.
65 E. Bardez, I. Devol, B. Larrey and B. Valeur, *J. Phys. Chem. B*, 1997, **101**, 7786–7793.
66 A. R. Katritzky and A. F. Pozharzki, *Handbook of Heterocyclic Chemistry*, Elsevier Science Ltd, 2nd edn, 2000.
67 M. C. Desjonqueres and D. Spanjaard, *Concepts in surface Physics*, Springer, 2nd edn, 1996.
68 J. B. Hudson, *Surface science: An introduction*, John Wiley, 1998.
69 C. J. Fall, N. Binggeli and A. Baldreschi, *Phys. Rev. Lett.*, 2002, **88**, 156802.
70 A. Michaelides, P. Hu, M.-H. Lee, A. Alavi and D. A. King, *Phys. Rev. Lett.*, 2003, **90**, 246103.

 This journal is © the Owner Societies 2015

Résumé

Les composés à base de chrome hexavalent sont industriellement utilisés pour inhiber la corrosion des alliages d'aluminium. Ils sont reconnus comme étant des inhibiteurs de corrosion très efficaces et permettent de renforcer les propriétés inhibitrices de la couche d'oxyde formée naturellement sur la surface en présence d'oxygène dans un environnement favorable. Cependant ces composés sont toxiques et cancérigènes. Ils doivent être éliminés (directives européennes) et remplacés par de nouveaux inhibiteurs de corrosion aussi efficaces mais respectueux de l'environnement. Certaines molécules organiques, biodégradables et non toxiques, pourraient jouer ce rôle.

De nombreux travaux expérimentaux ont notamment démontré l'efficacité de la molécule de 8-hydroxyquinoléine (8HQ) pour améliorer la résistance à la corrosion de l'aluminium pur et de l'alliage 2024. Néanmoins, le mécanisme de l'inhibition de la corrosion à l'échelle atomique par cette molécule restait inconnu. Dans ces travaux de thèse, nous avons cherché, à l'aide de calculs de physico-chimie quantique, à identifier des facteurs favorables aux processus d'inhibition.

Les propriétés d'inhibition de la corrosion sont directement liées au mécanisme d'interaction et aux phénomènes d'adsorption de ces molécules sur la surface du substrat. Nous avons ainsi étudié l'interaction de la molécule 8HQ et ses dérivés sur une surface Al(111). Les taux de recouvrement choisis ont permis de simuler divers cas, de l'adsorption d'une molécule isolée sur la surface à la formation de couches compactes sur le substrat. Outre la détermination des topologies d'adsorption et des énergies associées, nous avons réussi à déterminer la nature et la force des interactions molécules/substrat, notamment par l'étude de la structure électronique à l'interface hybride inhibiteur/métal. Quelle que soit la forme chimique de la 8-HQ (forme native, tautomère, espèces hydrogénée ou déshydrogénée) nous avons démontré que la couche organique adsorbée sur le métal est stable et fortement chimisorbée. Elle peut former une barrière à la pénétration d'agents agressifs sur la surface du substrat et limiter la réaction cathodique de réduction de l'oxygène.

Les résultats obtenus contribuent à une meilleure connaissance des mécanismes d'inhibition de la corrosion de l'aluminium pur et aident à la recherche de nouvelles molécules qui pourraient assurer une protection avec une efficacité optimale.

Summary

Chromates are currently used in the aeronautic industry to inhibit corrosion of aluminum alloys. They are known as very effective. However, these compounds are toxic and carcinogenic. They must be replaced by new efficient environmentally friendly corrosion inhibitors. Organic species that are biodegradable and non-toxic molecules could play this role.

Several experimental studies demonstrated the efficiency of the 8-hydroxyquinoline molecule (8-HQ) to improve the corrosion resistance of pure aluminum and of 2024 aluminum alloy. However, the inhibition mechanism by the 8-HQ molecule is not totally understood, particularly at the atomic scale. In this PhD work, we tried, thank to DFT calculations, to identify factors that could be favorable to the inhibition processes.

From a general point of view, the corrosion inhibition is directly related to the interaction mechanism and adsorption process of the molecules on the substrate surface. We studied the interaction of the 8-HQ molecule and its derivatives on the Al (111) surface. Various adsorption concentrations on the Al surface, from a single molecule to the formation of compact monolayer were modeled. Besides the determination of adsorption topologies and energies, we have identified the nature and strength of the molecules/substrate interactions by analyzing the electronic structure modification at the inhibitor/metal interface. Whatever the chemical form of the 8-HQ (native form, tautomer, hydrogenated or dehydrogenated species), it was demonstrated that the organic layer adsorbed on the metal is stable and strongly chemisorbed. This layer forms a barrier which could prevent the aggressive species to reach the Al surface and limit the oxygen cathodic reduction.

The results contribute to a better understanding of the pure Al inhibition mechanisms and help the search for more efficient inhibitive “green” molecules.