



HAL
open science

Inhibition de la corrosion d'alliages d'aluminium par des molécules organiques : approches théorique et expérimentale

Eléa Vernack

► **To cite this version:**

Eléa Vernack. Inhibition de la corrosion d'alliages d'aluminium par des molécules organiques : approches théorique et expérimentale. Autre. Université Paris sciences et lettres, 2019. Français. ⟨NNT : 2019PSLECO22⟩. ⟨tel-02879932⟩

HAL Id: tel-02879932

<https://pastel.hal.science/tel-02879932v1>

Submitted on 24 Jun 2020

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.



HAL Authorization

THÈSE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITÉ PSL

Préparée à Chimie ParisTech

***Inhibition de la corrosion d'alliages d'aluminium par des
molécules organiques : approches théorique et
expérimentale***

Soutenue par

Eléa VERNACK

Le 10 Juillet 2019

Ecole doctorale n° 388

**Chimie Physique et Chimie
Analytique de Paris Centre**

Spécialité

Chimie Physique

Composition du jury :

Claire-Marie, PRADIER Directrice de Recherche, UPMC	<i>Présidente</i>
Corinne, DUFAURE Professeur, CIRIMAT	<i>Rapporteur</i>
Bernard, NORMAND Professeur, INSA Lyon	<i>Rapporteur</i>
Alain, ADJORLOLO Ingénieur Développement Produit, BOEING	<i>Examineur</i>
Dominique, COSTA Directrice de Recherche, ENSCP	<i>Examineur</i>
Philippe, MARCUS Directeur de Recherche, ENSCP	<i>Directeur de thèse</i>



ParisTech

*« Si les faits ne
correspondent pas à la théorie, changez les faits »*

ALBERT EINSTEIN

Remerciements

Cette thèse a été réalisée au sein de l'équipe PCS (Physico Chimie des Surfaces) du laboratoire IRCP (Institut de Recherche de Chimie Paris) à Chimie ParisTech et en partenariat avec l'entreprise Socomore.

Mes remerciements vont tout d'abord à mon directeur de thèse, M. Philippe Marcus, pour son accueil au sein de l'équipe PCS et les nombreux conseils qu'il a pu me prodiguer tout au long de cette thèse. Les différentes réunions et discussions de travail que nous avons eues ensemble m'ont grandement aidée et permis d'avancer durant toutes ces années.

Je remercie les membres du jury d'avoir accepté d'évaluer ce travail. Je souhaite ainsi remercier Mme Corinne Dufaure et M. Bernard Normand pour le temps et l'attention qu'ils ont portés pour la lecture de ce manuscrit, Mme Claire-Marie PRADIER pour avoir accepté d'évaluer cette thèse et enfin M. Adjorlolo pour avoir accepté de faire un si long déplacement afin d'examiner ce travail.

Je tiens également à remercier Mme Dominique Costa pour son encadrement tout au long de ces années. Ses conseils et son soutien ont eu un rôle essentiel pour arriver « au bout ». Et cela toujours dans la bonne humeur. Je remercie également M. Philippe Tingaut, mon responsable chez Socomore, pour avoir suivi et encadré ces travaux. Je remercie également M. Bernard Le Turdu pour la confiance qu'il m'a accordée.

Je souhaite remercier tout particulièrement Dimitri Mercier, de m'avoir accueillie dans son bureau, cela m'a permis de profiter de ses nombreux conseils, idées... ce travail n'aurait pas été le même sans nos discussions. Je remercie très chaleureusement Sandrine Zanna et Antoine Seyeux pour la relecture de ce manuscrit et le temps que nous avons passé ensemble pour la réalisation des mesures expérimentales et l'interprétation des différents résultats obtenus. Merci à vous trois pour votre gentillesse, votre écoute et votre bonne humeur au quotidien. Je remercie également bien sûr l'ensemble du personnel de l'équipe PCS pour son accueil.

Je pense également à mes collègues de Socomore qui m'ont soutenue durant ces dernières années, certains ont dû subir mes moments de doute, de « mauvaise » humeur (notamment mes collègues de l'open space, désolée pour ça mais ça y est la fin arrive). Promis, j'amène les croissants bientôt.

Je souhaite également remercier mes amis parisiens et bretons pour tous ces bons moments passés ensemble qui m'ont permis de « déconnecter » de temps en temps. Je pense particulièrement à Clémentine, Nadia, Seb, M. Coulais, Clémence, Anaïs, Tom & Marine... pour la « team bretonne » et Anne-Ilham, Elise, Pauline, Rémi, Camille ... pour la « team parisienne ». Merci à Marion, qui porte la double casquette parisienne/bretonne, pour ses très nombreux conseils. Je n'oublie pas mes anciens camarades de Chimie Lille, toujours partant pour aller boire un verre (ou deux) !

Je finirai par remercier l'ensemble de ma famille et particulièrement mes parents d'avoir cru en moi (certainement plus que moi) et d'avoir toujours été présents.

Et comme dirait l'adage, le meilleur pour la fin, je remercie Sébastien, *lapinou*, qui a dû subir au quotidien les « conséquences » de la thèse mais qui m'a toujours encouragée et supportée. Sans toi je n'y serai pas arrivée. Merci d'avoir cru en moi jusqu'au bout même si les derniers mois n'ont pas été simples.

Merci à tous !

Table des matières

Introduction générale.....	1
Chapitre I. Synthèse bibliographique	5
I.I. Corrosion de l'aluminium et de ses alliages	5
I.I.1. Aluminium et alliages : généralités.....	5
I.I.1.1. L'aluminium	5
I.I.1.2. Les alliages d'aluminium.....	6
I.I.2. Corrosion de l'aluminium.....	7
I.I.2.1. Résistance naturelle à la corrosion de l'aluminium pur.....	7
I.I.2.2. Les différents mécanismes de la corrosion de l'aluminium.....	9
I.I.3. L'aluminium dans l'aéronautique.....	12
I.I.3.1. Les différents usages de l'aluminium dans le domaine aéronautique.....	12
I.I.3.2. Les problématiques actuelles	13
I.II. Corrosion du cuivre	14
I.II.1. Généralités.....	14
I.II.2. Mécanismes de corrosion	15
I.III. Protection de l'aluminium et du cuivre contre la corrosion : les inhibiteurs de corrosion	16
I.III.1. Généralités	16
I.III.2. Le 2-mercaptobenzothiazole	20
I.III.2.1. Généralités	20
I.III.2.2. Le MBT comme molécule inhibitrice de la corrosion	21
I.III.3. Le 2-mercaptobenzimidazole	23
I.III.3.1. Généralités	23
I.III.3.2. Le MBI comme agent inhibiteur de corrosion	24
I.IV. DFT et inhibiteurs de corrosion	25
I.IV.1. Etudes des propriétés des molécules isolées	25
I.IV.2. Etudes des films auto-assemblés ou SAM (self-assembled monolayer).....	29
I.IV.2.1. Définition d'un SAM	29
I.IV.2.2. Etude des SAM par DFT.....	30
I.IV.3. Etudes des interactions surface/molécules pour l'inhibition de la corrosion.....	31
I.IV.4. Etudes du MBT et du MBI par calculs quantiques	32

I.V. Conclusions	34
Chapitre II. Modélisation moléculaire par DFT et techniques expérimentales	35
II.I. Méthode de modélisation.....	35
II.I.1. Approche de la Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT).....	35
II.I.1.1. Notions de base de calcul quantique.....	35
II.I.1.2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn et équation de Kohn-Sham	37
II.I.1.3. Approximation de l'énergie d'échange et de corrélation	38
II.I.1.4. Interactions de type van der Waals.....	38
II.I.1.5. Application aux systèmes périodiques	39
II.I.2. Utilisation du code VASP	43
II.II. Méthodes expérimentales.....	44
II.II.1. Préparation des échantillons.....	44
II.II.2. Spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (ICP-OES).....	46
II.II.2.1. Principe	46
II.II.2.2 Instrumentation	46
II.II.3. Electrochimie	48
II.II.4. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)	49
II.II.4.1. Principe de l'XPS.....	50
II.II.4.2. Instrumentation	51
II.II.4.3. Mesures qualitatives.....	52
II.II.4.4. Mesures quantitatives.....	54
II.II.5. Spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS)	57
II.II.5.1. Principe du ToF-SIMS	58
II.II.5.2. Instrumentation	59
Chapitre III. Adsorption du 2-mercaptobenzothiazole et du 2- mercaptobenzimidazole sur cuivre et aluminium	61
III.I. Sélection des molécules et des modèles de surface.....	61
III.I.1. Sélection des molécules	61
III.I.1.1. Structures et propriétés physico-chimiques du MBT et du MBI.....	62
III.I.1.2. Stabilité et réactivité.....	64
III.I.1.3. Tests de corrosion : pré-étude	65
III.I.2. Description des modèles de surface	68
III.I.2.1. Aluminium métallique	69

III.I.2.2. Aluminium oxydé.....	70
III.I.2.3. Cuivre métallique	71
III.II. Etude de l'adsorption du MBT et du MBI sur cuivre : résultats expérimentaux	72
.....	
III.II.1. Détermination des conditions expérimentales	73
III.II.2. Caractérisation des molécules seules	73
III.II.2.1. Analyses XPS	73
III.II.2.2. Analyses ToF-SIMS	79
III.II.3. Caractérisation des surfaces de cuivre	83
III.II.3.1. Adsorption du MBT	83
III.II.3.2. Adsorption du MBI.....	104
III.III. Etude de l'adsorption du MBT et du MBI sur cuivre : étude théorique	120
III.III.1. Modélisation des molécules seules.....	120
III.III.1.1. Optimisation des géométries	120
III.III.1.2. Propriétés électroniques.....	121
III.III.2. Modélisation d'une molécule isolée adsorbée sur la surface.....	123
III.III.3. Modélisation du film auto-assemblé.....	132
III.III.4. Simulation des déplacements chimiques des niveaux de cœur des électrons.....	139
III.III.5. Discussions et conclusions	142
III.IV. Etude de l'adsorption du MBT et du MBI sur aluminium : résultats expérimentaux.....	146
III.IV.1. Adsorption du MBT	146
III.IV.1.1. Résultats XPS	146
III.IV.1.2. Résultats ToF-SIMS	155
III.IV.1.3. Discussion et conclusions.....	157
III.IV.2. Adsorption du MBI	158
III.IV.2.1. Résultats XPS	158
III.IV.2.2. Résultats ToF-SIMS	159
III.IV.2.3. Discussion des résultats obtenus	161
III.V. Etude de l'adsorption du MBT et du MBI sur aluminium : étude théorique ..	162
III.V.1. Modélisation d'une molécule isolée adsorbée sur la surface.....	162
III.V.1.1. Sur aluminium métallique	162
III.V.1.2. Sur aluminium oxydé.....	168
III.V.2. Modélisation du film auto-assemblé.....	173
III.V.2.1. Sur aluminium métallique	173

III.V.2.2. Sur aluminium oxydé.....	175
III.V.3. Discussions et conclusions	177
III.VI. Conclusions	178
Chapitre IV. Effet inhibiteur du 2-mercaptobenzothiazole et du 2-mercaptobenzimidazole sur la corrosion du cuivre et de l'aluminium.....	183
IV.I. Tests de corrosion	183
IV.I.1. Tests de corrosion par immersion et mesures ICP-OES	183
IV.I.1.1. Conditions expérimentales.....	183
IV.I.1.2. Etalonnage ICP-OES	184
IV.I.1.3. Résultats sur cuivre.....	184
IV.I.1.4. Résultats sur aluminium	186
IV.I.2. Mesures électrochimiques.....	187
IV.I.2.1. Mesures de potentiel de circuit ouvert (OCP).....	188
IV.I.2.2. Courbes de polarisation.....	190
IV.I.3. Conclusions	192
IV.II. Analyses de surface	193
IV.II.1. Caractérisation des surfaces de cuivre.....	193
IV.II.1.1. Etude du MBT	193
IV.II.1.2. Etude du MBI	206
IV.II.2. Caractérisation des surfaces d'aluminium	217
IV.II.2.1. Etude du MBT	217
IV.II.2.2. Etude du MBI	237
IV.III. Résultats théoriques	241
IV.III.1. Analyses des propriétés électroniques des molécules	241
IV.III.2. Analyses des propriétés électroniques des films auto-assemblés sur les surfaces de cuivre et d'aluminium	243
IV.III.2.1. Densités d'états projetées	243
IV.III.2.2. Impact de l'adsorption du MBT et du MBI sur le travail de sortie des électrons de surface	245
IV.IV. Conclusions.....	246
Chapitre V. Perspectives.....	253
V.I. Essais complémentaires	253
V.I.1. Optimisation des modèles	253
V.I.1.1. Modélisation du milieu environnant.....	253

V.I.1.2. Insertion d'atomes de chlore	255
V.I.1.2. Optimisation des modèles de surfaces.....	255
V.I.2. Mesures expérimentales	257
V.I.3. Evaluation de nouvelles molécules	257
V.II. Vers des modèles toujours plus réalistes	258
V.II.1. Complexification des modèles.....	258
V.II.2. Méthodes de calculs.....	259
V.III. Les avantages de la modélisation moléculaire pour l'industrie.....	260
V.IV. Conclusions	261
Conclusion générale	263
Références bibliographiques	267
Annexes.....	281

Introduction générale

L'aluminium et ses alliages sont couramment utilisés dans l'industrie aéronautique pour certaines de leurs propriétés remarquables (faible densité, malléabilité, ...). Cependant, l'addition d'éléments d'alliage, améliorant les propriétés mécaniques de l'aluminium, peut entraîner la formation de particules intermétalliques rendant l'aluminium hautement sensible à la corrosion localisée. De plus, dans certains cas, les alliages peuvent être utilisés dans des solutions contenant des agents corrosifs tels que les ions chlorures entraînant la dégradation accélérée du métal. La corrosion par piqûres, favorisée dans les milieux chlorurés, est particulièrement dévastatrice car peu visible à l'œil nu. Alors que le matériau paraît intact en surface, une cavité importante peut s'être formée en profondeur entraînant la dégradation voire la rupture d'une pièce. La corrosion a donc d'importants impacts économiques (les coûts associés à la corrosion représentent environ 3 à 4% du produit brut mondial) et représente un risque important à la fois pour l'Homme et l'environnement.

Une solution pour éviter ce phénomène est l'usage d'inhibiteurs de corrosion. Plusieurs composés ont été reportés dans la littérature comme agents inhibiteurs mais ils sont souvent chers, instables ou peuvent présenter un risque pour l'environnement et l'Homme. Le chrome hexavalent est un exemple d'inhibiteur très efficace et couramment utilisé dans l'industrie aéronautique mais dont la dangerosité pour l'Homme est aujourd'hui reconnue. Son usage sera soumis à autorisation dès 2024. La recherche d'inhibiteurs alternatifs dits « verts » est donc en plein essor.

Les calculs quantiques peuvent être une solution pour mener à bien cette recherche, permettant de comprendre et prédire les propriétés inhibitrices des molécules et même de concevoir de nouveaux inhibiteurs. La méthode DFT est particulièrement adaptée puisque, contrairement à d'autres méthodes de calculs quantiques, elle permet l'étude de plusieurs centaines d'atomes permettant ainsi de modéliser la surface et les molécules auto-assemblées adsorbées.

Des travaux associant calculs quantiques et inhibiteurs de corrosion ont déjà permis de démontrer que l'étude des propriétés individuelles des molécules n'est pas suffisante pour

prédire leur comportement inhibiteur. Les propriétés du film auto-assemblé et des interactions molécule-métal doivent être prises en compte pour définir des descripteurs réalistes et comprendre le mécanisme d'action des molécules étudiées.

Ce travail de thèse a été réalisé en collaboration avec l'entreprise SOCOMORE spécialisée notamment dans le développement, l'industrialisation et la vente de produits de préparation, traitement et protection de surface dans le domaine aéronautique. Il joint une étude théorique et une étude expérimentale portant sur l'adsorption de deux molécules organiques aux propriétés inhibitrices différentes : le 2-mercaptobenzothiazole (MBT) et le 2-mercaptobenzimidazole (MBI). Le MBT est reconnu pour son efficacité sur cuivre mais également sur aluminium et sur alliage 2024 (dont l'élément d'alliage majoritaire est le cuivre). Il est donc très couramment utilisé dans les produits destinés à l'industrie aéronautique. Le MBI, à la structure moléculaire très proche de celle du MBT, présente également de très bonnes propriétés sur cuivre mais son action sur aluminium est plus limitée. L'objectif de ces travaux de thèse est donc de définir le mécanisme d'action de chacune de ces molécules et de comprendre leur différence de réactivité de l'échelle atomique à l'échelle macroscopique. A ce jour, encore peu d'études associent recherches expérimentales et calculs quantiques, mais les premiers résultats obtenus nous ont encouragé dans notre démarche.

Ce manuscrit se compose de cinq chapitres. Le premier est consacré à une synthèse bibliographique centrée sur la corrosion de l'aluminium et de ses alliages et du cuivre. Il présente également succinctement les différentes familles d'inhibiteurs de corrosion couramment employés et une analyse plus précise sur l'utilisation et les propriétés protectrices du MBT et du MBI. Enfin, une dernière partie est consacrée à la DFT et son utilisation pour étudier les inhibiteurs corrosion.

Une description des techniques expérimentales et de la méthode de modélisation utilisées pour ces travaux est réalisée en chapitre deux. Dans ce chapitre est également décrit le protocole utilisé pour la préparation des échantillons ensuite analysés.

Le chapitre trois porte sur l'étude du mode d'adsorption du MBT et du MBI sur aluminium et cuivre purs dans l'eau ultrapure. Pour cela, une étude expérimentale a été réalisée à l'aide de techniques de surface (XPS et ToF-SIMS) complétée par une partie théorique dans laquelle le mode d'adsorption des deux molécules a été étudié en fonction de différents paramètres :

- la surface (aluminium et cuivre métalliques, aluminium oxydé)

- le taux de recouvrement de la surface par les molécules (molécule isolée sur la surface ou film auto-assemblé)
- la conformation de la molécule (forme thiol, thiolate et thione)

Le quatrième chapitre présente les résultats obtenus pour l'étude du pouvoir inhibiteur des deux molécules sur cuivre et aluminium purs en milieu chloruré. De nouveau, des techniques expérimentales (ICP-OES, électrochimie, XPS et ToF-SIMS) associées à des calculs quantiques ont permis de définir l'efficacité du MBT et du MBI sur les deux métaux.

Enfin, le dernier chapitre est consacré à une discussion générale sur la méthodologie employée durant ces travaux et notamment l'utilisation des calculs quantiques comme outils pour comprendre et prédire les propriétés protectrices des molécules. Une présentation des perspectives envisagées pour compléter cette étude est également réalisée.

Chapitre I. Synthèse bibliographique

Ce chapitre dédié à l'étude bibliographique présentera une revue non exhaustive des différents travaux déjà réalisés concernant la protection de l'aluminium et ses alliages à l'aide d'inhibiteurs de corrosion. Il présentera également comment les calculs quantiques sont aujourd'hui devenus de véritables outils pour comprendre le mécanisme d'action de ces inhibiteurs de corrosion.

I.I. Corrosion de l'aluminium et de ses alliages

I.I.1. Aluminium et alliages : généralités

I.I.1.1. L'aluminium

L'aluminium est le métal le plus abondant de la planète et de façon plus générale le troisième élément le plus abondant après l'oxygène et le silicium. Il représente environ 8% de la masse totale des matériaux de la surface solide de la Terre. Très réactif, on trouve de l'aluminium dans plus de 270 minéraux différents dont la bauxite où l'aluminium est présent sous forme d'oxyde hydraté (l'alumine Al_2O_3) à hauteur de 40 à 60%.

L'aluminium métallique est connu pour être très sensible à l'oxydation. Le métal mis à nu s'auto-passive instantanément par oxydation. Ce film composé d'alumine se forme spontanément dès que l'aluminium est mis en contact avec un milieu oxydant tel que l'oxygène de l'air. Cette couche d'oxyde protège l'aluminium de la corrosion.

L'aluminium est un matériau très couramment utilisé dans l'industrie grâce à certaines de ses remarquables propriétés : il est très léger (sa densité est trois fois plus faible que celle de l'acier et du cuivre), résistant à la corrosion, malléable et ayant une coloration argentée durable. A noter que l'aluminium est un très bon conducteur alors que son oxyde est un excellent isolant. Toutes ces propriétés en font le deuxième métal le plus utilisé au monde après l'acier avec une consommation annuelle s'élevant à plus de 50 millions de tonne [1].

En 2017, la production mondiale de bauxite s'élevait à un peu plus de 296 millions de tonnes, les trois principaux pays producteurs étant l'Australie (29,7%), la Chine (20,5%) et la Guinée (14,4%) qui pour la première fois entre dans le top 3 des producteurs mondiaux en devançant le Brésil (13,3%). Pour extraire l'alumine de la bauxite, on la concasse et on la purifie grâce au procédé Bayer. Ce procédé, découvert en 1887 par le chimiste Karl Josef Bayer, est basé sur une extraction par dissolution à haute température et haute pression à l'aide d'une solution concentrée de soude. Ce procédé est très consommateur d'énergie ce qui explique qu'il est principalement réalisé dans des régions où les coûts en énergie sont au plus bas. Une solution pour réduire les coûts en énergie et prolonger la durée de vie des réserves de bauxite est le recyclage. A noter qu'il faut environ deux tonnes de bauxite pour produire une tonne d'alumine.

L'alumine est un oxyde très stable, et sa réduction pour obtenir l'aluminium métallique est difficile. Humphrey Davy est le chercheur à qui est attribué la découverte de l'aluminium en 1809 par électrolyse de sels d'aluminium fondus. Il faudra attendre 1886 pour que Charles Martin Hall d'une part et Paul Héroult d'autre part, mettent au point un procédé simple d'extraction basé sur une dissolution électrolytique de l'alumine dans un bain fluoré à haute température. Il faut environ deux tonnes d'alumine pour produire une tonne d'aluminium [2].

I.1.1.2. Les alliages d'aluminium

Les alliages d'aluminium sont des compositions chimiques où d'autres éléments sont ajoutés à l'aluminium pur afin d'améliorer ses propriétés et notamment sa résistance mécanique. Parmi les éléments d'alliage on retrouve le fer, le silicium, le cuivre, le magnésium, le manganèse et le zinc, ajoutés à des concentrations combinées allant jusqu'à 15% en masse. L'identification des alliages est réalisée à l'aide d'un code à quatre chiffres. Le premier chiffre dépend de l'élément d'alliage majoritaire. Par exemple, la série codifiée 2XXX a pour élément d'alliage majoritaire le cuivre alors que la série dont l'élément majoritaire est le zinc est codifiée 7XXX. L'ensemble de la nomenclature est décrit dans le tableau 1.1.

Des traitements thermiques peuvent être appliqués aux alliages. Ils consistent en des opérations de chauffage et de refroidissement augmentant leur résistance et améliorant leur ductilité. Il est également possible d'effectuer des traitements de conversion chimique augmentant la résistance à la corrosion des pièces [1].

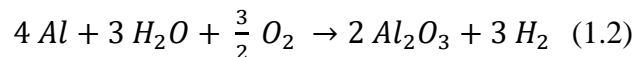
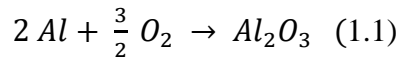
Tableau 1.1 : Classement des alliages d'aluminium selon l'élément d'alliage majoritaire

Code de la série	Élément d'alliage majoritaire
1XXX	Aucun (minimum 99% d'aluminium)
2XXX	Cuivre
3XXX	Manganèse
4XXX	Silicium
5XXX	Magnésium
6XXX	Magnésium et silicium
7XXX	Zinc
8XXX	Autres éléments

I.I.2. Corrosion de l'aluminium

I.I.2.1. Résistance naturelle à la corrosion de l'aluminium pur

Comme énoncé précédemment, l'aluminium est un métal qui se recouvre spontanément d'un film d'oxyde protecteur lorsqu'il est exposé à un milieu contenant de l'oxygène. Les réactions mises en jeu dans l'air (1.1) et dans l'eau (1.2) sont les suivantes :

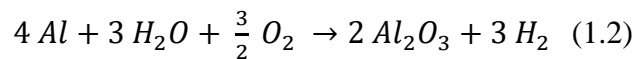


L'épaisseur de la couche d'alumine peut varier de quelques nanomètres à une dizaine de nanomètre [1] [3]–[6]. Ce film résistant et isolant assure la protection du métal contre la corrosion. En effet, en couvrant la totalité de la surface, il empêche les électrons produits par l'oxydation du métal d'atteindre la surface de l'oxyde. Cette action protectrice ne peut être assurée si le film d'oxyde est dissout ou présente un défaut.

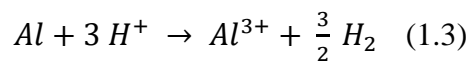
La stabilité thermodynamique de la couche d'oxyde en fonction du pH est présentée sur le diagramme d'équilibre potentiel-pH, également appelé diagramme de Pourbaix, en figure 1.1 [7]. Il s'agit du diagramme calculé pour l'aluminium pur dans de l'eau chimiquement pure à 25°C. Comme on peut le constater, l'aluminium est amphotère ce qui signifie que le film d'oxyde est stable lorsque le pH est neutre mais soluble en milieu acide et alcalin. La zone

démarquée en pointillés sur le diagramme correspond au domaine de stabilité de l'eau. On remarque alors que le domaine de stabilité de l'aluminium métallique (appelé zone d'immunité sur le diagramme) n'est pas compris dans cette zone. Cela signifie qu'au contact de l'eau l'aluminium n'est pas sous forme métallique. Trois autres zones apparaissent également sur ce diagramme :

- la zone de passivation dont le pH est compris entre 3,9 et 8,6 et pour laquelle l'oxyde d'aluminium est stable et se forme selon la réaction ci-dessous.



- la zone de corrosion à $pH < 3,9$ où l'aluminium se dissout en formant des ions Al^{3+} selon la réaction 1.3.



- la zone de corrosion à $pH > 8,6$ où l'aluminium se dissout et forme des ions AlO_2^- selon la réaction 1.4.

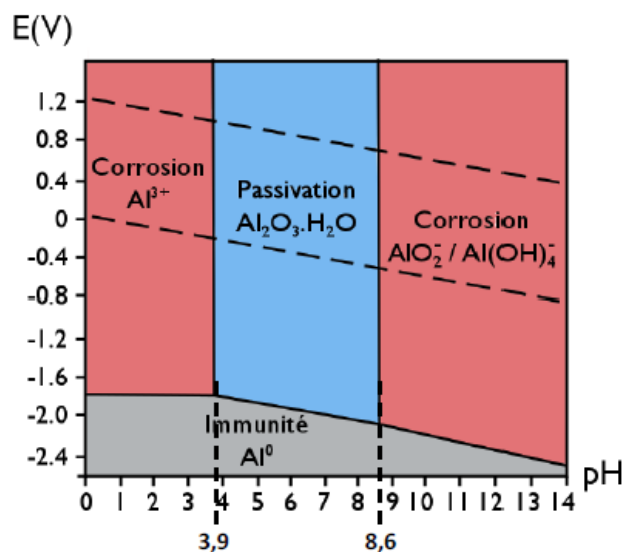
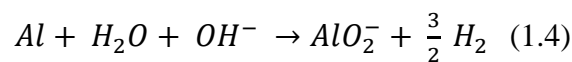


Figure 1.1 : Diagramme de Pourbaix de l'aluminium pur [7]

La zone de passivation de l'aluminium s'étend sur une plage de pH importante. Cependant, l'ajout d'éléments d'alliages ou la présence d'impuretés influencent la croissance de l'oxyde et sa stabilité impactant directement la résistance du métal contre la corrosion.

I.I.2.2. Les différents mécanismes de la corrosion de l'aluminium

Selon le milieu auquel il est exposé, son état de surface, les contraintes qu'il a subies, les éléments d'alliage qui le compose etc..., l'aluminium peut se corroder selon différents mécanismes décrits ci-après.

- **La corrosion uniforme ou généralisée**

Cette forme de corrosion consiste en une attaque uniforme du métal sur l'ensemble de la surface. Elle se produit généralement dans les milieux très acides ou très alcalins où le film d'alumine protecteur se dissout [1] [8] [9].

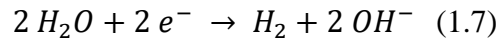
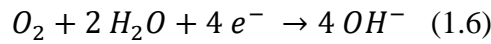
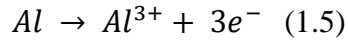
- **La corrosion par piqûres**

Contrairement à la corrosion uniforme, il s'agit d'une corrosion localisée, en milieux contenant des chlorures, entraînant la formation de cavités à la surface du métal. La présence de piqûres traduit une rupture locale du film passif. Ce type de corrosion est particulièrement dangereux car peu visible à l'œil nu. En effet, en surface le matériau ne semble quasiment pas corrodé mais il est peut être fortement attaqué en profondeur pouvant par exemple entraîner la rupture d'une pièce sous contrainte. Le mécanisme de la corrosion par piqûres est complexe et pas encore totalement connu à ce jour mais deux étapes sont clairement identifiées : l'amorçage et la propagation [1] [10]–[14].

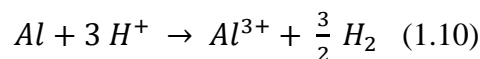
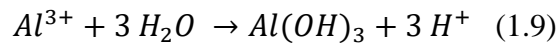
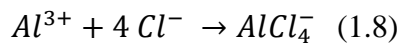
L'étape d'amorçage est liée à la présence de chlorures qui vont s'adsorber au niveau des défauts du film d'alumine. Ces ions Cl^- vont ensuite migrer jusqu'à l'interface métal/oxyde provoquant alors une rupture du film passif. De nombreuses piqûres sont initiées *via* ce mécanisme mais se repassivent instantanément empêchant la propagation et la formation de piqûres stables.

L'étape de propagation se caractérise par une série de réactions électrochimiques, l'intérieur de la cavité agissant comme une anode et l'extérieur assurant le rôle de cathode. L'aluminium au

fond de la cavité va s'oxyder pour former des cations Al^{3+} (selon la réaction 1.5). En parallèle, l'oxygène et l'eau vont se réduire à l'extérieur de la piqûre (selon les réactions 1.6 et 1.7).



Les cations Al^{3+} formés en fond de cavité vont ensuite réagir avec les ions chlorures pour former des complexes $AlCl_4^{-}$ qui se déposent au fond de la piqûre (réaction 1.8). Ces complexes et les ions Al^{3+} s'hydrolysent ensuite formant un précipité d'hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$ (réaction 1.9). Cette réaction va entraîner la libération d'ions H^{+} ce qui va acidifier localement le milieu. Ainsi, la solution en fond de cavité devient très acide et concentrée en chlorures ce qui en fait un milieu très agressif favorable à la propagation de la piqûre (réaction 1.10).



La fin de la propagation de la piqûre peut s'expliquer par deux phénomènes liés à la formation de dihydrogène (réaction 1.10). Le premier est que le dihydrogène entrainerait les précipités d'hydroxyde d'aluminium (réaction 1.9) à la surface ce qui obstruait l'entrée de la cavité et entrainerait le ralentissement puis l'arrêt de la propagation de la piqûre. Le second phénomène est que la formation de dihydrogène rendrait le milieu moins agressif en consommant les ions H^{+} .

- **La corrosion galvanique**

La corrosion galvanique résulte de la présence de deux métaux différents en contact dans un milieu corrosif conducteur. La différence de potentiel entre les deux métaux entraîne la formation d'une pile et ainsi la corrosion du métal le moins noble par polarisation anodique.

- **La corrosion caverneuse ou corrosion par effet crevasse**

La corrosion caverneuse a pour origine la différence de concentration en oxygène entre une crevasse et la solution extérieure. Cette différence de concentration engendre une différence de potentiel locale faisant de la zone pauvre en oxygène une anode locale. Il y a formation d'une pile d'aération différentielle entre les deux milieux.

- **La corrosion sous contrainte**

La corrosion sous contrainte se produit lorsqu'un métal est soumis à une contrainte mécanique dans un milieu corrosif. Cela entraîne la formation de fissures qui dans le cas de l'aluminium se propagent le long des joints de grains. Plusieurs mécanismes ont été proposés pour expliquer ce type de corrosion, notamment la propagation électrochimique ou la fragilisation par l'hydrogène [1].

- **La corrosion intergranulaire**

Comme son nom l'indique, la corrosion intergranulaire est localisée au niveau des joints de grains. En effet, une différence de potentiel existe entre le grain et la zone de joints de grains où se précipitent les composés intermétalliques. Dans la série d'alliage 2XXX par exemple, la précipitation d'intermétalliques riches en cuivre au niveau des joints de grains entraîne la formation de zones appauvries en cuivre aux alentours. La conséquence est la formation d'un couplage galvanique entre les deux zones et la dissolution de la zone appauvrie en cuivre (qui est moins noble) parallèlement aux joints de grains [1].

- **La corrosion filiforme**

Contrairement aux autres mécanismes de corrosion décrits précédemment, la corrosion filiforme est spécifique aux métaux recouverts d'un revêtement. Elle se caractérise par la formation de filaments de quelques millimètres se propageant à l'interface métal/revêtement et a généralement pour origine un défaut du revêtement. De même que pour la corrosion cavernueuse, elle résulte de la formation d'une pile d'aération différentielle entre la tête du filament appauvrie en oxygène et jouant le rôle d'anode et la queue où l'oxygène se réduit (cathode).

I.I.3. L'aluminium dans l'aéronautique

I.I.3.1. Les différents usages de l'aluminium dans le domaine aéronautique

L'aluminium est le principal métal utilisé dans l'industrie aéronautique et représente environ 80% de la masse à vide d'un appareil. Son principal avantage est sa faible densité permettant de produire des avions légers et donc de réduire les consommations en carburant. Les concepteurs d'avions sont toujours à la recherche de matériaux plus légers et les matériaux composites (plastiques renforcés de fibres de carbone) semblent être une bonne alternative. Cependant, leur coût comparativement à l'aluminium reste très élevé.

Les alliages utilisés dans l'industrie aéronautique sont issus des séries 2XXX, 3XXX, 5XXX, 6XXX et 7XXX. La série 2XXX est notamment utilisée pour des pièces soumises à haute température et nécessitant un haut coefficient de rendement. Les alliages 3XXX, 5XXX et 6XXX ne présentent pas une grande résistance mécanique et sont couramment utilisés dans les systèmes hydrauliques, de lubrification, et de carburant. Enfin, les alliages de la série 7XXX, sont utilisés pour des pièces soumises à basse température, nécessitant une haute résistance mécanique et une haute résistance à la corrosion sous contrainte. Les deux principaux alliages utilisés dans le domaine aéronautiques sont l'alliage 7075 dont l'élément d'alliage principal est le zinc et l'alliage 2024 dont l'élément d'alliage principal est le cuivre. Cependant, comme énoncé précédemment, bien que permettant d'accroître les propriétés mécaniques de l'aluminium, l'ajout d'éléments d'alliage réduit de façon significative sa résistance à la corrosion et notamment à la corrosion localisée.

I.I.3.2. Les problématiques actuelles

Les types de corrosion retrouvés sur l'aluminium dans le secteur aéronautique sont identiques à ceux rencontrés dans les autres transports. Cependant, l'impact d'éventuelles défaillances dues à la corrosion est nettement plus risqué dans ce secteur et c'est pourquoi l'aéronautique porte une attention plus accentuée pour en détecter la présence mais surtout y remédier. L'une des principales solutions pour éviter (ou ralentir) les phénomènes de corrosion, est l'application de revêtements sur les pièces. Le système peinture le plus couramment utilisé en aéronautique est composé de trois couches. La première couche en contact direct avec le substrat permet d'augmenter l'adhérence de la peinture et d'assurer une première protection contre la corrosion. Elle est généralement obtenue par anodisation ou conversion chimique [15]. L'anodisation permet d'augmenter, par électrochimie, l'épaisseur de la couche d'oxyde déjà naturellement présente sur le métal. La conversion chimique désigne l'ensemble des traitements permettant de « convertir » l'oxyde naturel par un oxyde plus protecteur et améliorant l'adhérence de la peinture [12]. La deuxième couche est le primaire qui joue un rôle essentiel pour la protection de la pièce contre la corrosion. Son épaisseur est d'environ 15-25 μm . La dernière couche, la plus épaisse (entre 40 et 70 μm environ), est appelée top coat. Elle joue le rôle de couche barrière protégeant le substrat contre les UV, les sollicitations mécaniques et chimiques. Elle permet également de décorer l'avion aux couleurs de la compagnie aérienne.

Le chrome hexavalent Cr (VI) est depuis très longtemps utilisé dans le secteur aéronautique pour ses propriétés anticorrosion exceptionnelles. On peut le retrouver dans chacune des couches citées précédemment (conversions chimiques, primaires, ...) et y compris dans les produits de préparation de surface (décapants peinture, dégraissants, ...). Ces produits peu onéreux ont fait leurs preuves depuis de nombreuses années en termes d'efficacité, de robustesse et de qualité d'application. Cependant, la toxicité du chrome hexavalent a amené à la recherche de solutions alternatives. En effet, ce dernier est classé cancérigène pour l'Homme depuis 1990 [16] [17]. La réglementation européenne REACH (Registration Evaluation and Authorisation of Chemicals) soumettra son utilisation à autorisation à partir de septembre 2024. Ainsi, de nouveaux systèmes de peintures, de couches de conversion et de nouveaux promoteurs d'adhérence sans Cr (VI) et contenant d'autres inhibiteurs de corrosion voient le jour. Cependant, leurs performances restent inférieures aux systèmes chromatisés ou sont encore en cours d'évaluation.

Une autre problématique rencontrée dans le secteur est la réduction de la consommation en carburant et donc de l'empreinte carbone. En effet, l'application de multicouches protectrices augmente significativement la masse de l'avion et a fortiori sa consommation en carburant. Ainsi, l'un des axes de recherches dans le domaine aéronautique est le développement de revêtements anticorrosion efficaces à plus faible épaisseur.

I.II. Corrosion du cuivre

I.II.1. Généralités

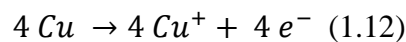
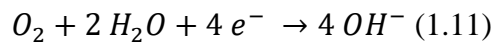
Naturellement présent dans la croûte terrestre, le cuivre est le métal le plus anciennement connu et utilisé par l'Homme. Des traces de fusion du cuivre ont été datées de la première moitié du V^{ème} millénaire avant J-C. En alliage avec l'étain, le cuivre est à l'origine de l'une des révolutions technologiques de notre civilisation, l'âge de bronze (2300 ans avant notre ère). Sa malléabilité ainsi que ses bonnes conductivités électriques et thermiques en font l'un des métaux les plus couramment utilisés dans les industries chimique, électrique et électronique. Sa densité élevée (proche de 9) peut toutefois être un frein pour son utilisation.

En 2016, la production mondiale de cuivre s'élevait à 20,6 millions de tonnes. Le premier producteur est le Chili (5,5 millions de tonnes / an), devant le Pérou (2,3 millions de tonnes / an) et la Chine (1,7 millions de tonnes / an). 60% de la consommation de cuivre est liée à l'industrie de l'électricité.

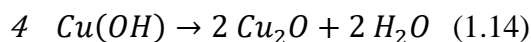
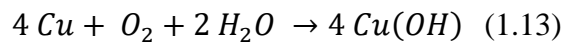
Comme l'aluminium, le cuivre est couramment utilisé sous forme d'alliage. Parmi les plus utilisés, on retrouve les laitons, les bronzes et les cupronickels. Les laitons sont des alliages cuivre-zinc couramment employés dans les domaines de la plomberie, de la bijouterie ou encore de la décoration. Selon l'utilisation finale, ils peuvent contenir d'autres éléments d'alliage tels que le plomb, l'étain, le nickel, le chrome ou le magnésium. Les bronzes sont des alliages cuivre-étain qui peuvent également contenir de l'aluminium, du plomb, du béryllium, du manganèse et du tungstène. Ils sont notamment utilisés dans l'industrie navale et les domaines de l'art et la décoration. Les alliages cupronickels comme leur nom l'indique, contiennent entre 10 et 30% massique de nickel. Ces alliages sont notamment reconnus pour leur grande résistance à la corrosion et sont utilisés pour la fabrication de nombreuses pièces de monnaie.

I.II.2. Mécanismes de corrosion

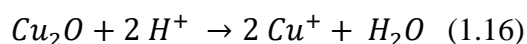
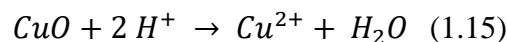
Bien que plus noble que l'aluminium, le cuivre est également sensible à la corrosion. Le cuivre est naturellement passivé dans les eaux aérées grâce à la formation d'une fine couche d'oxyde. Le diagramme potentiel-pH présenté en figure 1.2 montre des domaines d'immunité et de passivation compris dans le domaine de stabilité de l'eau (correspond à la zone définie par pointillés). La présence d'oxygène dissous dans les milieux aqueux entraîne l'oxydation du cuivre selon les réactions d'oxydo-réduction décrites ci-dessous (la réaction 1.11 étant la réaction cathodique conduisant à la réduction de l'oxygène et la réaction 1.12 étant la réaction anodique menant à l'oxydation du métal) :



A partir de ces deux demi-équations, la réaction globale peut alors s'écrire selon l'équation 1.13 et est suivie d'une étape de déshydratation (équation 1.14) menant à la formation de la cuprite :



Le diagramme potentiel-pH montre qu'en solution aqueuse, le film passif est stable et protecteur pour des valeurs de pH comprises entre 6 et 14 environ. Pour des valeurs de pH inférieurs à 5 les oxydes cuivrique et cuivreux se dissolvent mettant le métal à nu et sensible à la corrosion :



Plusieurs études consacrées à la corrosion du cuivre en milieux aqueux ont montré que celle-ci entraîne principalement la formation d'ions cuivriques Cu^{2+} . Les couches passivantes protectrices en milieux neutre et alcalin sont constituées soit d'une couche simple d'oxyde

Cu_2O soit d'une couche duplexe d'oxyde cuivreux Cu_2O et d'oxyde cuivrique CuO plus ou moins hydraté [18] [19] [20]. La formation de l'oxyde CuO n'a lieu que sur une couche de Cu_2O suffisamment épaisse.

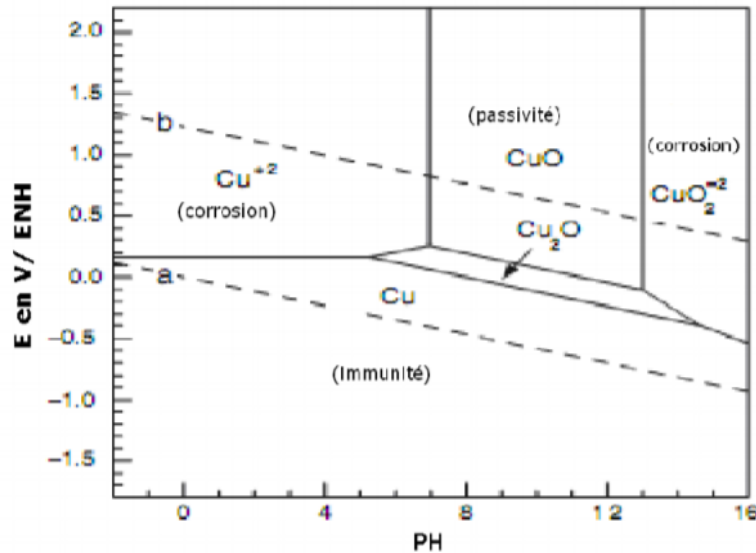


Figure 1.2 : Diagramme potentiel-pH du cuivre dans l'eau à 25°C

La présence de certaines espèces et notamment la présence de chlorures modifie la résistance du cuivre à la corrosion en favorisant la destruction du film passif.

Comme l'aluminium, le cuivre et ses alliages peuvent être corrodés selon différents mécanismes (la corrosion généralisée, la corrosion par piqûres, la corrosion galvanique, la corrosion caverneuse, la corrosion sous contrainte, ...).

I.III. Protection de l'aluminium et du cuivre contre la corrosion : les inhibiteurs de corrosion

I.III.1. Généralités

Par définition, un inhibiteur de corrosion est un composé chimique qui, ajouté à faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu. Dans le milieu industriel, l'emploi d'inhibiteurs de corrosion est très

fréquent. Ils peuvent être classés selon différents critères tels que leur nature chimique (organique ou inorganique) ou encore leur mode d'action (anodique, cathodique ou mixte).

- **Les inhibiteurs anodiques, cathodiques et mixtes**

Comme énoncé précédemment, les inhibiteurs de corrosion peuvent être classés selon leur mode d'action. Ainsi, les inhibiteurs anodiques sont des inhibiteurs augmentant la valeur du potentiel de corrosion du matériau. L'augmentation du potentiel de corrosion favorise la formation d'un film protecteur sur la surface [21]. A noter que pour ce type d'inhibiteurs, la quantité de matière introduite est particulièrement importante. En effet, si la quantité d'inhibiteurs n'est pas suffisante pour former une couche passivante qui recouvre la totalité de la surface, il y a création de zones anodiques de faibles superficies sensibles à la corrosion par piqûre.

De façon inverse, les inhibiteurs cathodiques diminuent la vitesse de la réaction cathodique et donc le potentiel de corrosion. Ce sont généralement des cations qui précipitent sur la surface pour la protéger. Leur efficacité est souvent plus faible que celle des inhibiteurs anodiques mais leur emploi est plus simple car lorsque la quantité introduite est insuffisante, ils ne favorisent pas la corrosion [21].

Les inhibiteurs appelés inhibiteurs mixte sont des molécules ayant à la fois une action anodique et une action cathodique.

- **Les inhibiteurs organiques**

L'efficacité des inhibiteurs organiques est directement reliée à leur structure. Ils sont généralement composés d'une fonction d'accroche permettant à la molécule de s'adsorber sur la surface, d'un groupement espaceur formant une barrière physique protégeant le métal du milieu agressif et éventuellement d'une fonction terminale permettant de fonctionnaliser la surface (ex : surface hydrophobe). Ils peuvent également être constitués d'hétéroatomes (soufre, azote, oxygène, ...) qui vont interagir avec le métal en formant des liaisons π ou σ . Les fonctions d'accroche les plus couramment utilisées et étudiées sont les groupements amine (-NH₂), mercapto (-SH), hydroxyle (-OH) et phosphate (-PO₃²⁻).

Parmi les inhibiteurs organiques les plus couramment utilisés, on retrouve les triazoles et les thiazoles. Il s'agit d'hétérocycles composés de cinq atomes dont trois sont des atomes d'azote

dans le cas des triazoles et un est un atome d'azote et un autre est un atome de soufre dans le cas des thiazoles. Les dérivés de thiazoles et de triazoles sont généralement des inhibiteurs mixtes à dominante cathodique [22]. Ils sont fréquemment utilisés dans les produits appliqués sur l'alliage d'aluminium 2024 notamment pour leur réactivité avec les intermétalliques de cuivre. On peut notamment citer le benzotriazole très efficace et très utilisé pour la protection du cuivre.

Sur le même principe, des hétérocycles insaturés à 6 chaînons et notamment la 8-hydroxyquinoléine sont très largement étudiés en tant qu'inhibiteur de corrosion pour l'alliage 2024 [23] [24] [25]. Cependant, des études récentes ont amené à ajouter cette matière dans l'annexe REACh et un dossier de restriction a été déposé, ce qui risque à terme de compliquer fortement son utilisation.

Les bases des acides carboxyliques tels que les benzoates, les polyacrylates sont également connues pour leurs propriétés inhibitrices et plus particulièrement sur les aciers. Des études complémentaires ont également mis en avant leur efficacité sur les alliages d'aluminium [26].

Cette liste n'est pas exhaustive et de nombreux autres inhibiteurs aux modes d'action ou à la réactivité différents sont fréquemment évalués et utilisés (les inhibiteurs hydrophobes à longue chaîne carbonée, les acides aminées, ...) [27].

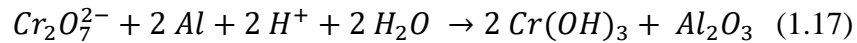
En 2016, Xhanari et Finsgar ont publié deux revues dédiées aux inhibiteurs organiques les plus étudiés au cours de ces dernières années pour l'aluminium et ses alliages en milieux acides d'une part et en milieux alcalins et chlorurés d'autre part [28] [29]. Les dérivés azotés et les molécules composées d'hétérocycles tels que les azoles, les imidazoles et les thiazoles font partie des molécules les plus étudiées et apportant les propriétés protectrices les plus intéressantes.

- **Les inhibiteurs inorganiques**

Les inhibiteurs inorganiques sont classés en deux catégories : les inhibiteurs non passivants et les inhibiteurs passivants. Les premiers agissent en formant un précipité protecteur sur la surface alors que les seconds favorisent la formation d'une couche d'oxyde homogène et isolante [21].

Malgré leur toxicité reconnue, les ions chromates CrO_4^{2-} et dichromates $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ restent à l'heure actuelle des inhibiteurs de corrosion inorganiques très couramment utilisés dans le secteur

aéronautique pour leurs propriétés exceptionnelles et leur faible coût. Les Cr^{6+} s'adsorbent sur la surface avant de réagir avec l'aluminium qui se passive selon la réaction suivante :



Les chromates permettent la formation d'une couche d'alumine protectrice contenant de l'oxyde de chrome favorisant la stabilisation de l'oxyde naturel. De plus, ils sont également connus pour inhiber la dissolution des composés intermétalliques de cuivre. Ils n'empêchent pas l'amorçage des piqûres mais peuvent éviter leur propagation [15] [30].

Afin de remplacer les ions chromates, de nombreuses études ont été consacrées aux ions molybdates et aux tungstates. En effet, le molybdène et le tungstène se situent dans la même colonne du tableau périodique que le chrome et les ions molybdates MoO_4^{2-} et tungstates WO_4^{2-} présentent la même structure électronique que les chromates. Cependant, les résultats ont montré que leur pouvoir inhibiteur est moindre par rapport à ceux des chromates à cause de leur pouvoir oxydant inférieur. En effet, contrairement aux ions Cr^{6+} les ions MoO_4^{2-} et WO_4^{2-} ne peuvent passiver spontanément la surface et nécessitent la contribution d'un oxydant pour former une couche protectrice [31] [32] [33].

D'autres inhibiteurs au comportement similaire sont également couramment étudiés comme les phosphates. Les ions PO_4^{3-} précipitent avec les ions Al^{3+} pour former un précipité insoluble se déposant sur les zones anodiques (inhibiteurs anodiques). Les précipités permettent la stabilisation du film d'oxyde. Cependant, comme les ions molybdates et tungstates, les phosphates ne peuvent passiver le métal qu'en présence d'un oxydant [33] [34].

Les sels de lanthanide (La, Ce, Pr, Nd, Pm, ...), plus couramment appelés « Terres Rares » ont également fait l'objet de nombreux travaux comme substituants aux ions chromates apportant des propriétés inhibitrices prometteuses. Parmi ces sels, on retrouve le cérium et le lanthane qui sont des inhibiteurs cathodiques qui peuvent former des précipités insolubles sur les intermétalliques de cuivre. Les ions Ce^{3+} contenus dans les précipités peuvent ensuite s'oxyder en Ce^{4+} et former un nouveau précipité CeO_2 très insoluble et protecteur. Ce dernier empêche le transport de l'oxygène vers le métal. Cette propriété fait du cérium l'un des Terres Rares les plus exploités [35] [36].

I.III.2. Le 2-mercaptobenzothiazole

I.III.2.1. Généralités

Le 2-mercaptobenzothiazole (MBT) est un inhibiteur organique très couramment utilisé notamment pour des applications sur l'alliage d'aluminium 2024 et sur le cuivre et ses alliages. Il est également connu pour ses propriétés fongicides. Il a longtemps été utilisé dans l'industrie minière pour extraire l'or des minerais grâce notamment à ses propriétés chelatantes [37]. Egalement très utilisé dans l'industrie du caoutchouc, il sert d'accélérateur de vulcanisation mais surtout d'agent permettant la fabrication d'autres accélérateurs. Ces composés catalysent la formation de ponts disulfures entre des polymères élastomères insaturés menant à la formation de matériaux flexibles et élastiques.

Le MBT présente un caractère acido-basique et son pKa s'élève à environ 6,9 à 20°C. De par sa structure chimique, le MBT est également impacté par un équilibre tautomérique et peut adopter soit une forme thiol soit une forme thione (figure 1.3). Plusieurs études ont montré qu'à l'état solide la forme thione du MBT est prédominante [38]. Comme de nombreux thiols, le MBT peut s'oxyder pour former un dithiolate : le 2-2'-dithiobis(benzothiazole) (figure 1.4).

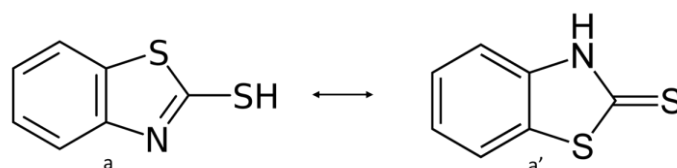


Figure 1.3 : Forme thiol (a) et forme thione (a') du MBT

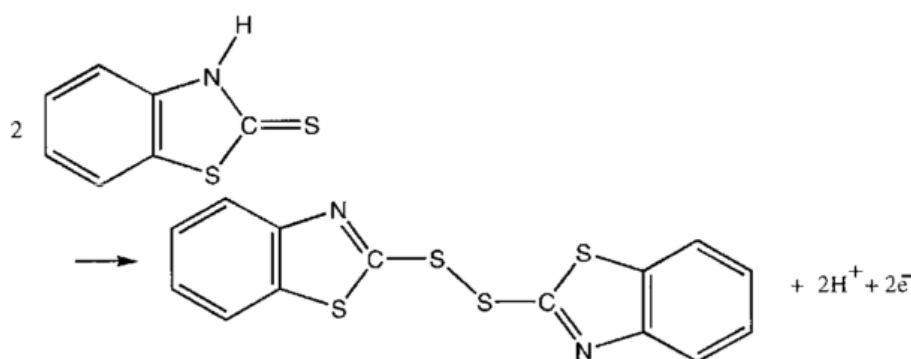


Figure 1.4 : Structure du 2-2'-dithiobis(benzothiazole)

Sur le plan sanitaire, le MBT est reconnu néfaste pour l'environnement et est étiqueté SGH09 (dangereux pour l'environnement) selon le système général harmonisé de classification et d'étiquetage des produits chimiques. Chez l'Homme, le MBT présente des effets allergènes et une étude réalisée en 2004 par Whittaker *et al* lui attribue une activité cancérigène [39]. A ce jour, la matière n'est pas classée SGH08 (sensibilisant, mutagène, cancérigène, reprotoxique) par la réglementation.

I.III.2.2. Le MBT comme molécule inhibitrice de la corrosion

Le 2-mercaptobenzothiazole est un inhibiteur organique classé comme inhibiteur mixte à majorité cathodique. D'abord utilisé comme agent inhibiteur contre la corrosion pour le cuivre et ses alliages, il est maintenant également très couramment utilisé sur les alliages d'aluminium contenant du cuivre. Différents travaux s'accordent pour dire que le MBT forme des dépôts sur les intermétalliques riches en cuivre diminuant ainsi leurs activités cathodique et anodique [24]. Cependant, le mécanisme d'action précis de la molécule (notamment son action sur la matrice aluminium) est encore sujet à discussion et dépend fortement des conditions expérimentales.

Les paragraphes ci-dessous résument différents travaux réalisés ces dernières années pour expliquer l'effet anti-corrosion du MBT sur différents métaux

- **Alliage d'aluminium 2024**

En 2015, Balaskas *et al* ont évalué à l'aide de techniques électrochimiques (courbes de polarisation et mesures d'impédance) l'efficacité du MBT sur l'alliage d'aluminium 2024 dans une solution concentrée en NaCl (3,5% V/V) [25]. Ils ont ainsi montré que le MBT était un excellent inhibiteur agissant à la fois sur la réaction cathodique et sur la réaction anodique. Ils expliquent son effet sur la densité de courant cathodique par la formation d'un film polymérique sur les intermétalliques riches en cuivre et la réduction du courant anodique par la formation d'un film protecteur sur la matrice aluminium sans toutefois en préciser le mécanisme de formation.

- **Cuivre**

Marconato *et al* ont étudié le mécanisme d'action du MBT en milieu acide sur cuivre [40]. Ils ont montré que l'ajout de MBT inhibe à la fois la réaction anodique, et donc la dissolution du métal, et la réaction cathodique de l'hydrogène. Le MBT permet également de diminuer par 4 la densité de courant par rapport à une référence sans inhibiteur. Cet effet est associé à la formation de complexes (Cu^+MBT). L'oxydation du MBT avec le temps entraîne la formation du dimère 2,2'-dithiobis(benzothiazole) qui réagit avec les ions Cu^{2+} dégradant la qualité du film protecteur. Les travaux réalisés par Shahrabi *et al* confirment que le MBT agit comme inhibiteur mixte en milieu acide sur cuivre mais attribuent son adsorption à la formation de liaisons non covalentes de type électrostatique [41]. Des observations similaires ont également été faites dans le cadre de ces travaux avec le MBI.

Kazansky *et al* ont étudié l'impact du MBT sur des échantillons de cuivre immergés en solutions neutres phosphatées [42]. Des mesures électrochimiques associées à des mesures XPS leur ont permis de montrer que le MBT inhibe la réaction anodique en interagissant avec les ions Cu^+ présents en surface *via* ses atomes d'azote et de soufre exo cyclique. Le film formé en surface empêche la formation de phosphates de cuivre (II) et s'épaissit au cours du temps. Ils ont également montré qu'il était coordonné avec deux cations Cu^+ .

En milieu alcalin, Subramanian *et al* ont montré que le soufre de la fonction thiol est ionisé favorisant l'adsorption de la molécule sur la surface. Cette dernière forme alors un film polymérique épais et protecteur [43].

En milieu chloruré, Finsgar et Merl ont montré à l'aide d'analyses de surface XPS que la présence de MBT empêchait la formation d'espèces cuivriques et de composés chlorés en surface [44]. La comparaison des spectres XPS de la molécule en poudre et de la molécule adsorbée leur ont permis de déterminer que la molécule se liait à la surface *via* son atome d'azote et son atome de soufre exo cyclique. Des mesures d'impédance leur ont également permis de conclure que la molécule agissait comme un inhibiteur mixte, agissant à la fois sur les réactions cathodique et anodique.

Une étude plus récente réalisée par Li *et al* montre également qu'en milieu chloruré, la présence d'oxygène entraîne la dégradation progressive du film protecteur formé par le MBT. En effet, en présence de O_2 , la molécule finit par s'oxyder et former le dimère 2,2'-dithiobis(benzothiazole) se désorbant de la surface [45]. Des résultats similaires avait déjà été constatés par Chadwick et Hashemi en 1979 [46].

- **Autres matériaux**

L'action du MBT a également été testée sur d'autres matériaux. Yang *et al* ont par exemple, à l'aide de mesures d'impédance, montré les effets anticorrosifs du MBT sur argent et zinc dans une solution de chlorure de potassium. La technique de diffusion Raman exaltée de surface (SERS) leur a permis de montrer que l'orientation de la molécule dépendait de la surface. Ainsi, sur argent, la molécule s'incline afin de former un « pont » entre son atome de soufre exocyclique et son atome d'azote et la surface. Sur zinc, elle s'incline également mais l'adsorption se fait *via* ses deux atomes de soufre [47].

Cette liste non exhaustive des différents travaux réalisés sur le MBT montre que sa réactivité et son mécanisme d'action sont dépendants de la surface et du milieu étudiés [48]. Elle montre également qu'à ce jour, très peu d'études sont dédiées à l'étude du mécanisme d'action du MBT sur aluminium pur.

I.III.3. Le 2-mercaptobenzimidazole

I.III.3.1. Généralités

Le 2-mercaptobenzimidazole (MBI) a une structure moléculaire très proche de celle du MBT. Il est également très couramment utilisé comme agent inhibiteur sur cuivre et comme agent anti-oxydant dans l'industrie du caoutchouc. Comme le MBT, le MBI est impacté par un équilibre tautomérique (figure 1.5) et un équilibre acido-basique. Son pKa s'élève à environ 10,4.

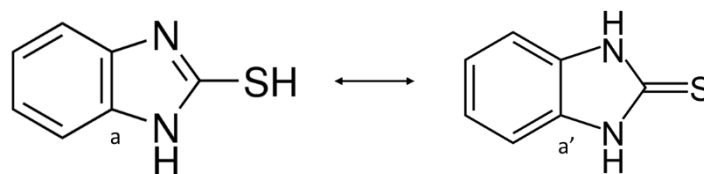


Figure 1.5 : Forme thiol (a) et forme thione (a') du MBI

Contrairement au MBT, le MBI n'est pas classé dangereux pour l'environnement mais des études menées notamment par Gaworski *et al* ont montré sa toxicité pour l'Homme et

notamment sur la thyroïde et il est aujourd'hui classé SGH06 (toxique) selon la réglementation [49].

I.III.3.2. Le MBI comme agent inhibiteur de corrosion

Comme le MBT, le MBI est considéré comme un inhibiteur de corrosion mixte. Il est couramment utilisé pour des applications sur le cuivre et ses alliages. D'autres études, comme celle menée par Zheng *et al*, ont également mis en avant son efficacité sur acier [50].

- **Mécanisme sur cuivre**

En 1991, Xue *et al* ont étudié à l'aide d'analyses de surface X-AES et d'analyses IR, l'adsorption du MBI sur cuivre [51]. Ils ont montré que le film formé par le MBI implique les atomes S et N de la molécule et que celui-ci était protecteur en milieu acide et alcalin.

En 2013, Finsgar a étudié les propriétés du MBI sur cuivre dans une solution concentrée de NaCl (3% m/m) [52]. Il montre à l'aide de mesures XPS, que la molécule se lie probablement à la surface oxydée *via* son atome de soufre et d'azote formant une connexion en pont rejoignant ainsi l'hypothèse faite par Xue. L'ajout de MBI empêche la formation d'espèces contenant du cuivre (II) et l'adsorption de chlore en surface.

A noter que comme pour le MBT, Chadewick et Hashemi ont montré en 1979 que la présence d'oxygène favorise la formation de dimères de MBI (oxydation de la fonction thiol) au cours du temps entraînant la dégradation du film protecteur formé initialement [46].

Zhang *et al* ont montré l'effet de synergie entre le MBI et l'iodure de potassium pour protéger le cuivre en milieu acide [53]. Cet effet est attribué à la formation de complexe CuI_2 relativement stable et la formation d'un film (Cu^+MBI) protégeant la surface. Les ions iodures ne sont pas directement incorporés dans le film protecteur mais favorise la formation de ce dernier.

- **Autres métaux**

Plusieurs travaux sont également consacrés à l'effet du MBI sur la protection des aciers. Refaey *et al* ont par exemple étudié l'impact du MBI sur la protection de l'acier inoxydable 316L en

solution NaCl [54]. Ils montrent que son efficacité augmente avec sa concentration mais diminue avec la température. Des mesures électrochimiques leur ont permis de mettre en avant son efficacité contre la corrosion par piqûre.

I.IV. DFT et inhibiteurs de corrosion

Les méthodes de chimie quantique, et plus particulièrement la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), sont de plus en plus utilisées pour décrire les propriétés moléculaires, comprendre le mécanisme d'action et prédire l'efficacité des inhibiteurs de corrosion. Le nombre d'articles et de revues [55]–[57] liant les deux sujets ne cesse d'augmenter (figure 1.6). Le recours à ces méthodes permet d'étudier à l'échelle atomique de nombreuses molécules sans engendrer de déchets ou être en contact directement avec elles dans le cas des matières reconnues dangereuses pour l'Homme et l'environnement.

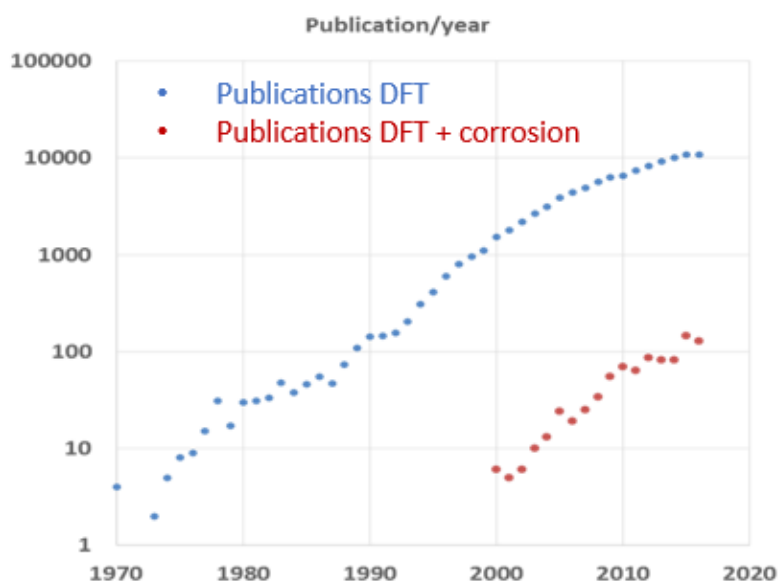


Figure 1.6 : Evolution du nombre de publications liées à la DFT et à la DFT + corrosion au cours des 50 dernières années

I.IV.1. Etudes des propriétés des molécules isolées

Les premiers travaux réalisés se sont principalement centrés sur l'étude des propriétés des molécules isolées telles que le niveau de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (niveau

HOMO), le niveau de l'orbitale moléculaire la plus basse inoccupée (niveau LUMO), l'écart énergétique entre ces deux orbitales et le moment dipolaire. Ces différentes données sont déterminées grâce aux calculs quantiques et une corrélation avec les propriétés inhibitrices des molécules est réalisée. Une tendance a ainsi pu être obtenue et montre par exemple qu'un bon inhibiteur a un niveau HOMO élevé, un faible gap énergétique entre les deux orbitales favorise l'interaction molécule/métal et un faible niveau LUMO traduit la capacité de la molécule à accepter des électrons. Les conclusions concernant le lien entre la valeur du moment dipolaire et les propriétés inhibitrices des molécules sont encore discutées. En effet, certains travaux rapportent qu'un faible moment dipolaire traduit une meilleure interaction molécule/surface alors que d'autres affirment l'inverse [57]. Différentes propriétés électroniques ont ainsi été reliées aux propriétés inhibitrices des molécules.

- **Energie des orbitales frontières [58]**

L'énergie HOMO, notée E_{HOMO} , est l'énergie de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée par des électrons. Elle s'exprime en eV et est directement liée au potentiel d'ionisation I :

$$I = -E_{HOMO} \quad (1.18)$$

Lorsqu'une molécule agit comme une base de Lewis dans la formation d'une liaison (c'est-à-dire qu'elle possède à minima un doublet d'électrons libres ou non liants), la source d'électrons vient de cette orbitale.

L'énergie LUMO, notée E_{LUMO} et également exprimée en eV, est l'énergie de l'orbitale moléculaire la plus basse inoccupée et est directement reliée à l'affinité électronique de la molécule :

$$A = -E_{LUMO} \quad (1.19)$$

Lorsqu'une molécule agit comme un acide de Lewis pour former une liaison (c'est-à-dire qu'elle possède une lacune électronique) les électrons reçus occupent cette orbitale.

- **Gap électronique [59]**

Le gap électronique ΔE est l'écart entre E_{LUMO} et E_{HOMO} et s'exprime en eV. Ce gap traduit la réactivité d'une molécule : plus l'écart entre E_{LUMO} et E_{HOMO} sera faible plus la molécule aura

tendance à réagir avec l'environnement. A l'inverse, plus ce gap sera élevé, plus la molécule sera stable et peu réactive.

- **Electronégativité [60]**

L'électronégativité, χ exprimée en eV, est une grandeur qui traduit la capacité d'une molécule à attirer les électrons et est l'opposé du potentiel chimique. Elle peut également s'exprimer en fonction de E_{HOMO} et E_{LUMO} .

$$\chi = -\mu_i = -\left(\frac{E_{HOMO} + E_{LUMO}}{2}\right) \quad (1.20)$$

- **Dureté et mollesse [61] [62]**

La dureté est notée η et est l'inverse de la mollesse notée σ . Ces notions sont généralement utilisées pour expliquer qualitativement la sélectivité des réactions chimiques. Généralement, une molécule « dure » aura tendance à avoir une polarisabilité plus faible et une électronégativité plus forte et inversement pour une molécule dite « molle ».

$$\eta = \frac{E_{LUMO} - E_{HOMO}}{2} \quad (1.21)$$

$$\sigma = \frac{1}{\eta} = \frac{2}{E_{LUMO} - E_{HOMO}} \quad (1.22)$$

- **Indice d'électrophilicité [63]**

Cet indice noté ω traduit la capacité d'une molécule à engendrer un transfert d'électrons. Il est relié à l'électronégativité et la dureté par la relation suivante :

$$\omega = \frac{\chi^2}{2\eta} \quad (1.23)$$

- **Charge négative totale**

La charge négative totale TNC est comme son nom l'indique la somme de toutes les charges négatives des atomes de la molécule et se note :

$$TNC = \sum_i q_i^- \quad (1.24)$$

où q_i^- est la charge atomique négative nette

- **Energie totale**

L'énergie totale d'une molécule isolée dans son état fondamental est calculée pour la conformation dont la géométrie est la plus stable et dont l'énergie est minimale. Elle s'exprime en eV dans le logiciel que nous utilisons.

- **Moment dipolaire**

Le moment dipolaire est une grandeur reflétant la polarité d'une molécule. Il traduit la présence d'un barycentre des charges positives distinct du barycentre des charges négatives. Comme expliqué précédemment, le lien entre moment dipolaire et réactivité des molécules n'est pas encore clairement défini et différentes interprétations sont à ce jour discutées.

- **Exemples**

En 2012, Niamien *et al* ont déterminé expérimentalement l'efficacité inhibitrice (IE) de trois molécules dérivées de l'imidazole (le 2-thiobenzylbenzimidazole, le 2-thiomethylbenzimidazole et le 2-mercaptobenzimidazole) sur cuivre à partir de tests de corrosion par immersion et ont établi des relations linéaires avec les propriétés électroniques des molécules déterminées par calculs quantiques [64]. Ils affirment ainsi que IE augmente linéairement avec ΔN (ΔN étant la fraction d'électrons transférée de l'inhibiteur vers le métal) et diminue linéairement avec I et ΔE . Dans ces travaux, le moment dipolaire n'est pas directement relié à IE mais à l'énergie libre standard d'adsorption ΔG_{ads}^0 . Ils concluent qu'un

moment dipolaire faible favorise l'accumulation des molécules sur la surface et donc l'efficacité inhibitrice.

En 2015, Awad *et al* [65] ont suivi une démarche similaire pour comparer le pouvoir inhibiteur de quatre dérivés du triazole sur aluminium: le 1,2,4-triazole, le 3-amino-1,2,4-triazole, le benzotriazole et le 2-mercaptobenzothiazole. Ils trouvent une bonne corrélation entre ces propriétés électroniques et les résultats obtenus expérimentalement.

Bien que permettant d'avoir une première tendance, l'analyse des propriétés des molécules isolées n'est pas suffisante pour décrire la réactivité d'un système complexe et davantage de travaux se consacrent à l'étude de molécules auto-assemblées. Un exemple pour illustrer ces propos est donné par les travaux réalisés par Kokalj *et al* sur les différences de propriétés inhibitrices du benzotriazole et du 1-hydroxybenzotriazole dont les propriétés électroniques sont pourtant similaires. Ils ont montré que le benzotriazole de par sa structure plane est capable de former un film dense et stable sur la surface grâce notamment à des liaisons intermoléculaires. Le 1-hydroxybenzotriazole possédant un groupement OH hors plan forme un film moins dense assurant une moins bonne protection contre la corrosion [66] [67] [68].

I.IV.2. Etudes des films auto-assemblés ou SAM (self-assembled monolayer)

I.IV.2.1. Définition d'un SAM

Les films auto-assemblés ou SAM peuvent être définis comme des couches organiques ordonnées et orientées se formant spontanément à une interface ou sur une surface (figure 1.7). Pour l'application à l'inhibition de la corrosion, les molécules constituant ces films sont généralement composées d'une fonction d'ancrage par laquelle la molécule s'adsorbe sur la surface, d'une fonction queue également appelée groupement fonctionnel terminal qui définit les propriétés de la surface et enfin d'une chaîne ou d'un groupement carboné reliant la fonction tête et le fonction queue et jouant le rôle de barrière physique protégeant la surface de l'environnement extérieur [69].

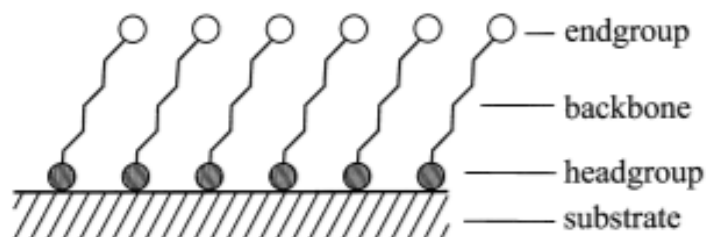


Figure 1.7 : Représentation schématique d'un film auto-assemblé [69]

Pour former un tel film, le taux de recouvrement est un paramètre important. En effet, à faible densité moléculaire sur la surface, les molécules adsorbées forment généralement une masse désordonnée. A taux de couverture plus élevé, les molécules s'arrangent pour former une structure tridimensionnelle cristalline ou semi cristalline jusqu'à former une monocouche compacte. Les interactions de van der Waals intermoléculaires permettent généralement de stabiliser et compacter ce film.

I.IV.2.2. Etude des SAM par DFT

La DFT est un outil particulièrement intéressant pour l'étude de SAM. En effet, contrairement à d'autres techniques de calculs quantiques, la DFT, notamment la DFT corrigée des forces de dispersion, permet l'étude de systèmes contenant plusieurs centaines d'atomes et tous les types de forces appliquées sont considérées. Ainsi, la DFT permet de définir l'orientation des molécules afin de former le SAM le plus dense et stable énergétiquement. De plus, en modélisant également la surface avec laquelle les molécules sont en contact, il est possible de déterminer leur orientation et leur mécanisme d'adsorption en fonction du taux de recouvrement. Ainsi, la DFT a été particulièrement utilisée ces dernières années pour par exemple étudier l'adsorption de films auto-assemblés de thiols sur des surfaces d'or en complément d'études expérimentales [70] [71]. Ces études permettent d'évaluer l'impact du taux de recouvrement sur l'orientation des molécules, les interactions intermoléculaires, ...

I.IV.3. Etudes des interactions surface/molécules pour l'inhibition de la corrosion

Davantage d'études se consacrent maintenant à la caractérisation des interactions molécules/métal [70]–[76], l'objectif étant de définir des descripteurs à l'échelle atomique permettant de distinguer un bon inhibiteur d'un mauvais et de définir son mécanisme d'action. A l'heure actuelle, il est encore difficile de définir une tendance universelle permettant de déterminer le pouvoir inhibiteur d'une molécule. En effet, l'une des premières données calculées par DFT est l'énergie d'adsorption de la molécule sur la surface. Pour avoir une bonne protection, il faut tout d'abord que la molécule s'adsorbe sur la surface et a priori plus l'énergie d'adsorption est élevée en valeur absolue (ΔE_{ads} doit être inférieur à 0 pour que la réaction soit exothermique et donc favorisée) plus l'adsorption est favorisée. Ainsi en 2009, Khaled a associé techniques expérimentales et calculs quantiques pour déterminer l'efficacité inhibitrice, le mécanisme d'action et le mode d'adsorption d'une nouvelle molécule dérivée du benzotriazole (le N-(2-thiazolyl)-1H-benzotriazole-1-carbothioamide) [77]. L'étude théorique est utilisée pour déterminer à l'échelle atomique quels atomes ou groupements d'atomes interagissent avec la surface et l'énergie d'adsorption associée. Cependant, ce paramètre n'est pas suffisant. Prenons l'exemple des ions chlorures qui s'adsorbent sur les surfaces d'aluminium et qui favorisent leur corrosion et non l'inverse. D'autres critères doivent donc être définis et font l'objet de travaux de recherches. Sein *et al* ont par exemple dans leurs travaux comparé les propriétés de trimères d'aniline. Pour cela, ils ont d'une part étudié les propriétés électroniques des molécules seules (et notamment leur capacité à donner et accepter des électrons) et l'interaction de ces dernières avec les surfaces de fer (100) et d'aluminium (100) [78]. Le transfert d'électrons de la surface vers l'inhibiteur est alors défini comme un descripteur pour discriminer les molécules. Si ce dernier est favorisé énergétiquement et cinétiquement alors meilleure sera la protection assurée par les molécules. Nous pouvons également citer les travaux de Costa *et al* [79] qui étudient l'impact de l'adsorption du film auto-assemblé sur le travail de sortie des électrons de la surface et la présence de gap dans la densité d'états électroniques comme critères possibles pour déterminer le pouvoir inhibiteur d'une molécule. Les principaux résultats de cette étude montrent que le transfert de charge de la molécule à la surface induit une stabilisation de la bande de valence de l'oxyde et donc une augmentation du travail de sortie. De plus, le moment dipolaire induit par la fonction queue de la molécule sélectionnée permet d'ajuster le potentiel et le champ électrique à travers le film. Une relation linéaire a été définie entre le moment dipolaire induit par la fonction queue, le potentiel aux bornes de l'oxyde

et l'impact sur la réaction de réduction de l'oxygène. Ainsi, ces auteurs ont montré que l'adsorption d'un film auto-assemblé protecteur sur un film d'oxyde ultramince non protecteur change radicalement les propriétés physiques de ce dernier en lui conférant un caractère isolant et donc protecteur. Les travaux réalisés par Kokalj ont également permis de montrer que l'énergie d'adsorption n'était pas un descripteur suffisant et que d'autres paramètres tels que le taux de recouvrement et l'orientation des molécules sur la surface devaient être considérés pour évaluer les inhibiteurs de corrosion.

I.IV.4. Etudes du MBT et du MBI par calculs quantiques

En 2012, Sun *et al* ont étudié par DFT l'adsorption du MBI sous sa forme neutre et déprotonée sur une surface de cuivre (111) à faible taux de recouvrement (molécule isolée) [80]. Ils ont utilisé la DFT pour déterminer l'énergie d'adsorption entre la molécule et la surface selon son orientation et son état de protonation. Il est montré que lorsque la molécule est neutre, deux orientations sont stables : soit parallèle à la surface et dans ce cas la molécule est physisorbée, soit perpendiculaire et dans ce cas le MBI est chimisorbé *via* ses atomes de soufre et d'azote. Pour la molécule déprotonée, les auteurs montrent que l'énergie d'adsorption est plus forte. De nouveau, l'orientation la plus stable est lorsque le MBI s'adsorbe *via* ses atomes de soufre et d'azote. Leurs travaux montrent que dans cet état, la molécule ne peut être physisorbée parallèlement à la surface comme c'est le cas pour la molécule neutre. La projection des états de densité électronique de la molécule sur la surface leur ont permis de comprendre les propriétés électroniques associées à l'interaction métal/molécule et de confirmer notamment la formation de liaisons fortes entre le cuivre et les atomes de soufre et d'azote de la molécule. Pour finir, en comparant l'énergie d'adsorption obtenue avec celle d'autres molécules étudiées, ils obtiennent une bonne corrélation entre force d'adsorption et efficacité inhibitrice.

Un an plus tard, Obot *et al* ont publié des travaux concernant l'adsorption du MBI sur Cu (111) et Al (111) à faible taux de recouvrement [72]. L'étude de la molécule seule leur a permis de confirmer que la forme thione de la molécule était la plus stable et que cette dernière pouvait s'adsorber à plat sur les deux surfaces. Ils expliquent cette orientation par le fait que la distribution de populations des orbitales HOMO et LUMO est relativement égale sur l'ensemble de la molécule et que les sites réactifs sont répartis entre les atomes de soufre et d'azote et les électrons Π de la molécule.

En 2015, Awad *et al* ont corrélé les propriétés électroniques, déterminées par calculs quantiques, de différents inhibiteurs de corrosion, dont le MBT, avec leur efficacité contre la corrosion [65]. Pour compléter ces données, ils ont également calculé l'énergie d'adsorption d'une molécule isolée sur une surface d'aluminium (111) et montré qu'il existait une bonne corrélation entre force d'adsorption et efficacité.

La même année, Milosev *et al* utilisent la DFT pour expliquer l'efficacité inhibitrice différente sur cuivre de 5 dérivés d'imidazole (dont le MBI) déterminée préalablement expérimentalement [81]. Ils montrent alors que l'énergie d'adsorption n'est pas suffisante pour expliquer les résultats obtenus expérimentalement. Comme Obot *et al*, ils montrent que la forme thione de la molécule est la plus stable et celle s'adsorbant la plus fortement sur la surface. Cependant, ils montrent également que la forme thiol est plus enclin à la dissociation (rupture d'une liaison S-H) que la forme thione (rupture d'une liaison N-H) et que cette forme thiolate interagit plus fortement avec la surface que la molécule intacte. Leurs travaux montrent que la molécule s'adsorbe en pont *via* ses atomes d'azote et de soufre. Ils ont également étudié par DFT la formation de complexes solubles entre les molécules et les potentiels ions dissous Cu^{2+} provenant de la surface ce qui serait préjudiciable pour la protection de la surface. Cette réaction n'est pas favorisée dans le cas du MBI contrairement à d'autres inhibiteurs expliquant ainsi sa meilleure efficacité malgré une énergie d'adsorption similaire. Dans ces travaux, ils considèrent également la solubilité de la molécule dans le milieu comme un autre facteur possible à considérer. Ainsi, si la solubilité de la molécule est trop élevée, son affinité avec le milieu sera plus importante que celle avec la surface réduisant son adsorption.

D'autres travaux ont également été consacrés à l'étude de l'adsorption du MBT et du MBI par DFT sur d'autres surfaces. Ainsi, en 2013 Radilla *et al* ont étudié l'interaction du MBI avec une surface de fer (100) [73]. Ils ont étudié les propriétés électroniques de la surface (énergie de surface, travail de sortie, moment magnétique, ...) montrant ainsi sa réactivité possible avec le MBI, puis étudié l'interaction de cette même surface avec le MBI. Une analyse des charges de Bader leur a permis de montrer que le transfert d'électrons du métal vers la molécule avait lieu notamment *via* ses atomes de carbone (et de soufre mais en moindre mesure) suggérant ainsi que l'interaction métal/molécule avait lieu notamment grâce au cycle aromatique du MBI.

I.V. Conclusions

Bien que naturellement recouverts d'un film passif, le cuivre et l'aluminium restent sensibles à la corrosion notamment en milieux agressifs (acide, chloruré, ...). De plus, dans le cas de l'aluminium, l'addition d'éléments d'alliages pour améliorer ses propriétés mécaniques peut réduire significativement sa résistance naturelle à la corrosion. L'inhibition de la corrosion de ces métaux représente de véritables enjeux économique et sécuritaire et de nombreux travaux s'y consacrent. Le recours aux inhibiteurs de corrosion est l'une des techniques les plus utilisées pour répondre à cette problématique.

En parallèle, la conception d'ordinateurs toujours plus puissants a permis le développement de méthodes de calculs quantiques appliquées à des objets de plus en plus réalistes. Ces derniers permettent d'étudier les propriétés de molécules et des surfaces à l'échelle atomique facilitant la compréhension de l'interaction molécule-surface. La méthode DFT est particulièrement adaptée pour l'étude de systèmes comportant plusieurs dizaines voire centaines d'atomes et devient un véritable outil pour l'étude d'inhibiteurs de corrosion. De plus, elle permet de réaliser un bon compromis entre précision et temps de calculs.

Ce travail de thèse aura donc pour objectif de définir les modes d'adsorption et d'action inhibitrice du MBT et du MBI, deux inhibiteurs régulièrement cités dans le domaine industriel pour leurs propriétés remarquables sur cuivre. Le MBT est également très couramment utilisé pour des applications sur aluminium contrairement au MBI dont l'efficacité semble plus limitée. Cependant, à ce jour, cette différence de comportement est peu connue et leur mode d'adsorption respectif sur ce métal peu étudié. Ainsi, afin d'expliquer ces constats, une partie de ces travaux sera consacrée à l'étude de l'adsorption du MBT et du MBI sur aluminium. La modélisation d'une surface métallique et d'une surface oxydée permettra de simuler le comportement des deux molécules selon l'état de la surface. L'association de techniques expérimentales et quantiques représente un véritable atout pour ces travaux car elle permettra de définir de l'échelle atomique à l'échelle macroscopique les propriétés de ces deux molécules vis-à-vis de l'inhibition de la corrosion.

Chapitre II. Modélisation moléculaire par DFT et techniques expérimentales

Ce chapitre est consacré à la présentation des méthodes quantiques utilisées pour la réalisation de ces travaux ainsi que les différentes techniques expérimentales employées notamment pour caractériser les surfaces étudiées.

II.I. Méthode de modélisation

II.I.1. Approche de la Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une méthode de calcul quantique. Sa grande précision associée à son faible coût de calculs et son application possible à des systèmes allant de quelques atomes à plusieurs centaines en font l'une des méthodes de calcul les plus utilisées à ce jour. Alors que les méthodes « traditionnelles » utilisent la fonction d'onde multiélectronique comme quantité de base pour les calculs, la DFT utilise la densité électronique réduisant ainsi le nombre de variables à traiter. En effet, alors que la fonction d'onde multiélectronique dépend de $3N$ variables (où N est le nombre de particules du système), la densité électronique n'en dépend que de trois, simplifiant nettement les calculs. Cette approche repose sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [82] .

II.I.1.1. Notions de base de calcul quantique

L'une des équations les plus importantes de la physique et de la mécanique quantique est l'équation de Schrödinger (2.1). Sa résolution permet de décrire un système à plusieurs corps (noyau et électron) obtenant ainsi toutes les informations sur la structure électronique du système. Cette résolution n'est cependant possible que dans le cas de l'hydrogène. Pour des systèmes possédant plus de deux particules, la résolution de l'équation de Schrödinger [83] est impossible, on parle alors du problème à N corps.

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

où \hat{H} est l'opérateur Hamiltonien, Ψ la fonction d'onde et E l'énergie du système.

Dans le cas d'un système à N noyaux (indexés I) et n électrons (indexés i), l'opérateur Hamiltonien s'écrit :

$$\hat{H} = - \sum_I^N \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_i^n \frac{1}{2m_i} \nabla_i^2 - \sum_I^N \sum_i^n \frac{Z_I}{r_{Ii}} + \sum_{J>I}^N \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}} + \sum_{j>i}^i \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.2)$$

Les deux premiers termes correspondent respectivement à l'énergie cinétique des noyaux (de masse M et de charge Z) et des électrons n (de masse m). Les trois termes suivants représentent les différents potentiels d'interaction électron-noyau, noyau-noyau et électron-électron.

Afin de simplifier cette équation, Max Born et Robert Oppenheimer ont proposé une première approximation [84]. Cette dernière consiste à considérer les noyaux comme fixes du fait de leur masse importante et donc de leur vitesse réduite comparativement à celle des électrons. En effectuant cette approximation, l'énergie cinétique des noyaux est considérée comme négligeable et le terme d'interaction noyau-noyau comme constant. On peut alors écrire :

$$\hat{H}_{el} \Psi_{el} = E_{el} \Psi_{el} \quad (2.3)$$

$$\text{avec : } \hat{H}_{el} = - \sum_i^n \frac{1}{2m_i} \nabla_i^2 - \sum_I^N \sum_i^n \frac{Z_I}{r_{Ii}} + \sum_{j>i}^i \frac{1}{r_{ij}} + cte \quad (2.4)$$

A partir de cette simplification, de nombreuses méthodes ont été développées pour résoudre l'équation de Schrödinger. L'une des plus connues et à la base de nombreuses méthodes en chimie quantique est la méthode de Hartree-Fock [85] [86] qui consiste à décrire la fonction d'onde Ψ_{el} comme un déterminant de Slater [87]. La DFT est une méthode alternative proposant la densité électronique comme quantité de base de calculs en remplacement de la fonction d'onde.

II.I.1.2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn et équation de Kohn-Sham

L'origine de la méthode DFT repose sur le modèle de Thomas-Fermi [88] [89] développé en 1927 et qui propose de déterminer les propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'électrons en interaction avec des noyaux fixes à partir de la fonctionnelle de la densité électronique. Bien que ce modèle ait permis de simplifier l'approche quantique en réduisant le nombre de variables à 3, contre $3n$ (n étant le nombre d'électrons du système) avec l'approche de Hartree-Fock, sa précision reste limitée notamment à cause de la mauvaise approximation de l'énergie cinétique.

En 1964, Hohenberg et Kohn proposent un premier théorème indiquant que la densité électronique $\rho(r)$ suffit pour définir toutes les propriétés d'un système dans son état fondamental. Ils ont également démontré, dans un second théorème, que l'énergie de l'état fondamental peut être calculée en appliquant le principe variationnel à la densité électronique. Ainsi, l'énergie fondamentale du système est la valeur qui minimise $E[\rho(r)]$. L'énergie d'un système peut alors être écrite :

$$E[\rho(r)] = F_{HK}[\rho(r)] + \int \rho(r)v_{ext}(r)dr \quad (2.5)$$

où $F_{HK}[\rho(r)]$ est la fonctionnelle universelle qui ne dépend pas des systèmes considérés et qui contient toutes les contributions électroniques du système et $v_{ext}(r)$ correspond au potentiel externe créé par les noyaux.

Afin de résoudre cette équation, Kohn et Sham proposent un an plus tard, d'utiliser un système fictif ayant une densité électronique identique à celle du système réel mais dans lequel les électrons n'interagissent pas entre eux [90]. L'utilisation d'un tel système permet de réduire la résolution de l'équation à un système de n équations monoélectroniques couplées.

L'énergie totale du système peut alors s'exprimer de la façon suivante :

$$E_{KS}[\rho(r)] = T_{KS}[\rho(r)] + \int \rho_r v_{ext}(r)dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' + E_{xc}[\rho(r)] \quad (2.6)$$

où $T_{KS}[\rho(r)]$ exprime l'énergie cinétique des électrons du système fictif et $\frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr'$ représente l'énergie d'interaction coulombienne classique.

Cette équation permet d'intégrer l'énergie d'échange et de corrélation par le terme $E_{xc}[\rho(r)]$. A ce stade, tous les termes de l'équation peuvent être évalués excepté ce dernier. Pour le résoudre, de nouvelles approximations doivent être réalisées.

II.I.1.3. Approximation de l'énergie d'échange et de corrélation

La DFT ne permet pas l'expression exacte du terme de l'énergie d'échange et de corrélation. Plusieurs approximations existent pour se rapprocher au mieux du terme exact. La plus simple, appelée LDA pour *Local Density Approximation* consiste à considérer la densité comme celle d'un gaz d'électrons homogène. Dans ce cas, le terme de l'énergie d'échange et de corrélation ne dépend que de la valeur locale de la densité électronique. Cette approximation reste limitée car elle décrit mal certaines propriétés comme par exemple les énergies de liaisons intramoléculaires, les longueurs de liaisons ou encore les fréquences de vibration de petits systèmes.

Une seconde approximation appelée GGA (Generalized Gradient Approximation) considère également la densité comme celle d'un gaz d'électrons mais cette fois-ci non uniforme. L'énergie d'échange et de corrélation dépend alors de la densité mais également de son gradient. Cette approximation permet d'obtenir de meilleurs résultats dans la description des liaisons chimiques mais est limitée pour décrire les propriétés électroniques des semi-conducteurs.

II.I.1.4. Interactions de type van der Waals

Les interactions de van der Waals (également notées vdW) ont un rôle essentiel pour l'assemblage et l'adsorption de couches moléculaires sur les surfaces. Cependant, la DFT décrit mal ces interactions car elle ne prend pas en compte la fluctuation rapide de l'effet de charge nécessaire pour définir correctement les interactions de vdW. Plusieurs méthodes ont été développées pour combler ce manque : la méthode de Grimme (également appelée méthode DFT-D) [91], la méthode de Tkatchenko et Scheffler (notée DFT-vdW) [92] et enfin les méthodes appelées vdW-DF [93]. Les méthodes DFT-D et DFT-vdW corrigent l'énergie totale en y ajoutant une contribution de dispersion notée E_{disp} . Ce terme qui représente la dispersion de l'énergie dépend de nombreux facteurs : la distance interatomique, le nombre d'atomes dans le système, le coefficient de dispersion, la fonction d'amortissement et enfin le facteur

d'échelle. Les méthodes de Grimme et de Tkatchenko et Scheffler se distinguent par leur façon de déterminer le coefficient de dispersion et la distance interatomique dont dépend E_{disp} . Alors que pour la méthode de Grimme, ces derniers sont obtenus de façon empirique à partir du potentiel d'ionisation atomique et de la polarisabilité dipolaire statique de l'atome, pour la méthode DFT-vdW ils sont obtenus à partir de la densité électronique. Les méthodes vdW-DF utilisent une autre approche qui consiste à décomposer le terme d'échange et de corrélation en une série de plusieurs termes (un terme d'échange, un terme de corrélation et un terme de corrélation non local) prenant en compte les interactions de vdW. A noter que dans le cadre de ces travaux, c'est la méthode de Grimme (DFT-D) qui a été utilisée. Plus précisément, les termes en $1/r^6$ et $1/r^8$ ont été considérés (nommés « D2 »). Nous avons conservé les valeurs par défaut implémentées dans le code VASP. Durant le cadre de ces travaux, une nouvelle méthode appelée Grimme-D3, incluant un nouveau facteur correctif et donc plus précise, a été implantée au laboratoire. Néanmoins, après plusieurs calculs de vérification, nous avons montré que les résultats obtenus avec la méthode D3 étaient identiques à ceux obtenus avec la méthode D2. Nous avons donc décidé de poursuivre les travaux avec la méthode D2 utilisée depuis le début.

II.I.1.5. Application aux systèmes périodiques

La majorité des matériaux (et notamment les métaux) sont à l'état solide sous forme cristalline impliquant que les atomes les constituant sont ordonnés de façon régulière. La structure d'un cristal est donc décrite par une unité élémentaire appelée maille. Une maille permet de reconstituer l'empilement des atomes dans les trois directions de l'espace par simple translation. Les trois vecteurs de translation notés a_1 , a_2 et a_3 forment les paramètres de maille. Un cristal peut être défini par plusieurs mailles de motif et taille différents. Afin de définir une règle universelle, on appelle maille primitive ou maille simple, la maille possédant le plus petit volume pour définir le cristal. Le cristal qui par définition est un système périodique infini est donc reproduit dans toutes les directions de l'espace par la maille primitive, comptant elle un nombre fini d'atomes.

La périodicité du système implique donc que le potentiel (agissant sur les électrons du système) soit également périodique. On peut alors définir un vecteur de translation du réseau noté T tel que :

$$V(r + T) = V(r) \quad (2.7)$$

La fonction d'onde est également décrite en définissant un opérateur de translation \hat{T} tel que :

$$\hat{T}\psi(r) = \psi(r + T) \quad (2.8)$$

Enfin, l'hamiltonien doit également être périodique. Sachant que l'opérateur d'énergie cinétique est invariable quel que soit la translation, on peut alors écrire :

$$\hat{T}\hat{H}(r)\psi(r) = \hat{H}(r + T)\psi(r + T) = \hat{H}(r)\hat{T}\psi(r) \quad (2.9)$$

En 1928, Bloch propose un théorème qui définit que les fonctions propres peuvent être choisies comme le produit d'une onde plane par une fonction $\psi(r)$ telle que :

$$\hat{T}\psi(r) = \psi(r + T) = \exp(ik \cdot T)\psi(r) \quad (2.10)$$

avec k un vecteur du réseau réciproque qui peut être décomposé comme une combinaison linéaire des vecteurs de base b_i du réseau réciproque.

$$k = k_1b_1 + k_2b_2 + k_3b_3 \quad (2.11)$$

avec $\{k_1, k_2, k_3\} \in \mathbb{Z}^3$.

Les vecteurs de base du réseau réciproque sont définis tels que chaque vecteur b_i soit orthogonal à a_j et a_k :

$$b_i = 2\pi \frac{a_j \times a_k}{a_i(a_j \times a_k)} \quad (2.12)$$

Dans le cas d'une supercellule, le motif du modèle périodique est composé de plusieurs mailles primitives répétées N_i fois selon la direction a_i . Les conditions aux limites périodiques, également appelées conditions de Born Von Karman, impliquent que les fonctions de Bloch obéissent à la relation suivante :

$$\psi(r + N_j a_j) = \exp(ikN_j a_j)\psi(r) = \psi(r) \quad (2.13)$$

Cette relation implique que :

$$\exp(ikN_j a_j) = 1 \quad (2.14)$$

soit

$$\mathbf{k} = \frac{i}{N_j} \text{ avec } i \in \mathbb{N} \quad (2.15)$$

Cette dernière relation implique que les vecteurs \mathbf{k} sont réels. Ainsi, au sein de la maille réciproque, il est possible d'écrire :

$$\mathbf{k} = \sum_{i=1}^3 \frac{n_i b_i}{N_i} \text{ avec } \frac{n_i}{N_i} < 1 \text{ et } n_i \in \mathbb{N} \quad (2.16)$$

Pour une même valeur de \mathbf{k} , plusieurs valeurs propres peuvent satisfaire le théorème de Bloch. Il est donc convenu d'indexer les valeurs propres de l'hamiltonien par un indice n tel que $\psi_n^k(r)$. Le nombre de points \mathbf{k} est équivalent au nombre de mailles N dans le cristal. L'augmentation de la taille de la maille implique que les points \mathbf{k} se rapprochent les uns des autres. Ce nombre devient continu lorsque le nombre de mailles dans le cristal tend vers l'infini et il peut donc prendre toutes les valeurs possibles dans l'espace réciproque.

Il existe deux types de base pour exprimer les fonctions de Bloch : les bases localisées ou les bases d'ondes planes. Dans le cas des bases localisées, on utilise des fonctions centrées sur les atomes (comme par exemple les orbitales de type Slater ou les orbitales de type gaussiennes). Bien que possédant une certaine vraisemblance physique, l'utilisation de ces bases engendre un grand nombre d'erreurs de calculs. En effet, lorsque deux atomes se rapprochent, les bases décrivant les orbitales se superposent conduisant à une surévaluation de certaines propriétés dont l'énergie de liaison. Pour éviter ces erreurs, nous avons, dans ces travaux, utilisé les bases d'ondes planes qui, dans un système périodique, sont exprimées par :

$$X_{K_n}^k(r) = \frac{1}{\sqrt{NV_{prism}}} \exp(ir(k + K_n)) \quad (2.17)$$

K_n représente un vecteur du réseau réciproque, N le nombre de maille dans le système et V_{prism} le volume de la maille primitive. Dans la réalité, le nombre d'ondes planes définit la base qui

est infinie. Cependant, pour rendre le calcul de l'hamiltonien possible, la base est tronquée. Dans ce cas, la qualité de la base utilisée est évaluée par :

$$(\mathbf{k} + \mathbf{K}_n)^2 \leq E_{\text{cutoff}} \quad (2.18)$$

Dans cette expression, E_{cutoff} correspond au *cutoff* de l'énergie cinétique. Pour les calculs, seuls les électrons libres ayant une énergie cinétique inférieure à E_{cutoff} seront considérés. Dans ce cas, la base qui décrira le plus précisément la fonction d'onde est la base avec la plus grande valeur de E_{cutoff} . Dans la pratique, la valeur E_{cutoff} est choisie afin d'avoir le meilleur compromis entre précision et temps de calculs.

Afin de diminuer encore significativement le temps et le coût des calculs, des pseudopotentiels sont utilisés. L'utilisation des pseudopotentiels est basée sur le fait qu'une grande majorité des propriétés physiques et chimiques des matériaux ne dépendent que du comportement des électrons de valence. Ils sont couramment utilisés pour décrire les éléments de la deuxième et troisième ligne du tableau périodique comportant un grand nombre d'électrons et ont été introduits pour la première fois en 1935 par Hellmann, découlant de l'approximation des cœurs gelés. Le traitement explicite des électrons des couches profondes de l'atome est remplacé par un pseudopotentiel qui décrit les électrons de cœur par un potentiel fictif n'interagissant qu'avec les électrons de valence. Ce pseudopotentiel substitue le potentiel dans les équations de Kohn-Sham. Il inclue l'interaction du noyau avec les électrons de cœur, le potentiel de Hartree provenant des électrons de cœur et une composante d'échange-corrélation entre les électrons de cœur et les électrons de valence. Cela permet de considérer le potentiel global engendré par le système composé du noyau et des électrons des couches profondes tout en traitant explicitement les électrons de valence.

La méthode la plus utilisée pour générer des pseudopotentiels est celle qui combine des pseudopotentiels et des ondes augmentées linéaires [94] [95]. Cette approche, appelée PAW pour Projector Augmented Wave Potentiel, consiste à limiter le nombre de fonctions de base qui décrivent la fonction d'onde caractéristique d'un solide. Pour cela, la description des électrons de cœur et des orbitales de valence est simplifiée en séparant l'espace en deux zones qui sont modélisées par deux fonctions d'onde différentes. Pour la zone décrivant les électrons de cœur, les fonctions d'onde sont de type atomique partielle car elles permettent une description plus précise d'un grand nombre d'électrons dans un faible volume contrairement aux ondes planes. La zone décrivant les électrons de valence est quant à elle modélisée par des

ondes planes. En effet, cette dernière est composée d'une faible densité électronique et le recours aux ondes planes permet de diminuer une nouvelle fois le temps de calcul.

II.I.2. Utilisation du code VASP

L'ensemble des résultats décrits dans ce manuscrit sont issus de calculs effectués avec le code VASP basé sur la DFT [96] [97] et particulièrement adapté aux systèmes périodiques. Ce code permet la réalisation de calculs statiques (calcul d'énergie, optimisation de structure, propriétés électroniques, propriétés spectroscopiques) et de calculs de dynamique moléculaire.

Parmi les différentes options de fonctionnelles, d'approximations de l'énergie d'échange et de corrélation et de pseudopotentiels, les paramètres suivants ont été sélectionnés :

- fonctionnelle PBE-D2 [98]
- approximation du gradient conjugué (GGA) [99]
- pseudopotentiels de type PAW [94]

La détermination d'une grille de points k appartenant à la maille primitive de l'espace réciproque (également appelée zone de Brillouin) permet de définir l'espace où s'effectue la résolution des équations de Kohn-Sham. Dans le code VASP, cette grille est générée à partir de la méthode de Monkhorst et Pack [100] et d'un nombre de points k définis par l'utilisateur dans les trois directions de l'espace réciproque. La convergence de l'énergie totale d'un système est un indicateur pour s'assurer d'un nombre de points k suffisant. De manière générale, ce nombre est réduit pour définir des isolants et des semi-conducteurs mais plus élevé pour définir des métaux. La méthode de Methfessel et Paxton [101] implantée dans le code VASP permet cependant de réduire le nombre de points k pour définir des systèmes métalliques.

L'optimisation géométrique d'un système avec VASP s'effectue *via* une procédure itérative permettant d'obtenir la configuration la plus stable en déplaçant les atomes jusqu'à ce que les forces agissant entre les noyaux soient minimisées. Il est important que les coordonnées initiales des atomes du système soient judicieusement choisies afin que le processus d'optimisation mène au minimum global de l'énergie du système et non à un minimum local.

Les forces agissant sur les noyaux sont calculées en appliquant le théorème d’Hellmann-Feynman [102] qui exprime la dérivée de l’énergie totale d’un système par rapport à un paramètre λ :

$$\frac{dE_\lambda}{d\lambda} = \left\langle \Psi(\lambda) \left| \frac{d\hat{H}(\lambda)}{d(\lambda)} \right| \Psi(\lambda) \right\rangle \quad (2.19)$$

Ainsi, à l’état fondamental, la force interne agissant sur l’atome I s’écrit :

$$F_I = - \frac{dE(R_I)}{dR_I} = - \left\langle \Psi(\lambda) \left| \frac{d\hat{H}(\lambda)}{d(\lambda)} \right| \Psi(\lambda) \right\rangle \quad (2.20)$$

En utilisant le modèle du gradient conjugué, le code VASP cherchera à minimiser les forces internes tant que ces dernières sont plus grandes que la valeur définie par l’utilisateur. Il est important pour l’utilisateur de définir une énergie de coupure raisonnable afin d’obtenir une valeur d’énergie la mieux convergée possible pour un temps de calcul réduit.

Enfin, il faut noter que lors de l’optimisation géométrique, la température du système n’est pas prise en compte et que par défaut cette dernière est estimée à 0 K. Pour intégrer ce paramètre supplémentaire, il faut utiliser les méthodes de dynamique moléculaire non utilisées dans cette étude.

II.II. Méthodes expérimentales

II.II.1. Préparation des échantillons

Pour réaliser les travaux de cette thèse, deux matériaux ont été utilisés : de l’aluminium laminé de pureté supérieure à 99,999% provenant d’un lot unique du fournisseur Goodfellow Inc. et du cuivre laminé de pureté supérieur à 99,99% du même fournisseur. Les analyses de surface sont réalisées sur des échantillons découpés en carrés de 1 cm de côté et d’environ 1 mm d’épaisseur.

Pour l’ensemble des expériences, les échantillons ont été polis « miroir ». Plusieurs procédures de polissage permettent d’obtenir une surface polie exempte de rayures. Les procédures sélectionnées pour les deux matériaux sont résumées dans les tableaux 2.1 et 2.2. Les premières étapes, consistant à obtenir une surface plane, sont réalisées sur papiers abrasifs de carbure de

silicium (SiC) à l'eau sur plan incliné sans rotation mécanique. Les étapes suivantes sont effectuées sur draps avec des suspensions d'alumines de granulométrie allant de 3 à 0,3 μm pour les échantillons d'aluminium et des sprays diamantés de granulométrie allant de 6 à 0,25 μm pour les échantillons de cuivre. Les échantillons sont abondamment rincés entre chaque étape afin d'éliminer les particules issues de l'étape précédente qui pourraient rayer la surface du substrat. Après polissage, les échantillons sont nettoyés aux ultrasons durant deux minutes dans des bains successifs d'éthanol et d'eau ultra pure (18,2 MOhm.cm). Le temps de nettoyage est choisi relativement court pour ne pas induire une croissance supplémentaire de l'oxyde. De même, aucun polissage chimique ou électrochimique n'a été réalisé pour ne pas modifier l'épaisseur et la composition de la couche d'oxyde natif.

Tableau 2.1 : Protocole de polissage pour les échantillons d'aluminium

Descriptif de l'étape de polissage	Durée de l'étape
Papier abrasif SiC 1200 (FEPA)	5 minutes
Papier abrasif SiC 2400 (FEPA)	5 minutes
Papier abrasif SiC 4000 (FEPA)	5 minutes
Drap ALD + suspension d'alumine 3 μm	10 minutes
Drap ALD + suspension d'alumine 1 μm	10 minutes
Drap ALD + suspension d'alumine 0,3 μm	30 secondes

Tableau 2.2 : Protocole de polissage pour les échantillons de cuivre

Descriptif de l'étape de polissage	Durée de l'étape
Papier abrasif SiC 1200 (FEPA)	2 minutes
Papier abrasif SiC 2400 (FEPA)	2 minutes
Papier abrasif SiC 4000 (FEPA)	2 minutes
Drap P + spray diamanté 6 μm	5 minutes
Drap B + spray diamanté 3 μm	5 minutes
Drap V + spray diamanté 1 μm	10 minutes
Drap ALD + spray diamanté 0,25 μm	10 minutes

II.II.2. Spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (ICP-OES)

La spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif est une technique analytique permettant de mesurer quantitativement la teneur en éléments d'un matériau du ppb (partie par billion) au pourcentage massique. Seuls les éléments hydrogène, carbone, oxygène, azote et les halogènes ne peuvent être mesurés par cette technique. Dans le cadre de ces travaux, cette technique a été utilisée afin de mesurer la teneur en métal dissout dans des solutions corrosives contenant ou non des molécules organiques dont on souhaite évaluer les propriétés anti-corrosives.

II.II.2.1. Principe

La spectrométrie d'émission atomique à plasma inductif (ICP-OES) repose sur la mesure de la lumière émise lorsqu'un atome ou un ion a été excité. Pour cela, l'échantillon est vaporisé au cœur d'un plasma induit d'argon à une température pouvant atteindre les 8000 °C. A des températures aussi élevées, les échantillons à analyser subissent une atomisation, une ionisation et une excitation thermique. Les électrons initialement dans un état stable acquièrent alors suffisamment d'énergie pour passer à un état excité. Lorsque ces électrons tendent à revenir à leur niveau fondamental, ils émettent un rayonnement électromagnétique caractéristique d'un atome donné (technique qualitative). De plus, la quantité de lumière émise étant proportionnelle à la quantité de l'émetteur, l'ICP-OES est également une technique d'analyse quantitative.

II.II.2.2 Instrumentation

Un spectromètre d'émission à plasma inductif (Figure 2.1) est constitué de différents éléments :

- un nébuliseur permettant l'introduction de l'échantillon sous forme d'aérosol
- une torche à l'intérieur de laquelle se forme le plasma
- un générateur fournissant l'apport d'énergie au plasma
- une alimentation en gaz permettant le transport de l'échantillon, la formation de l'aérosol et le fonctionnement du plasma
- un système optique pour analyser le spectre émis
- un système de traitement informatique permettant l'analyse des données

Durant ces travaux, le modèle utilisé est un ICP 6300 DUO de chez THERMO SCIENTIFIC.

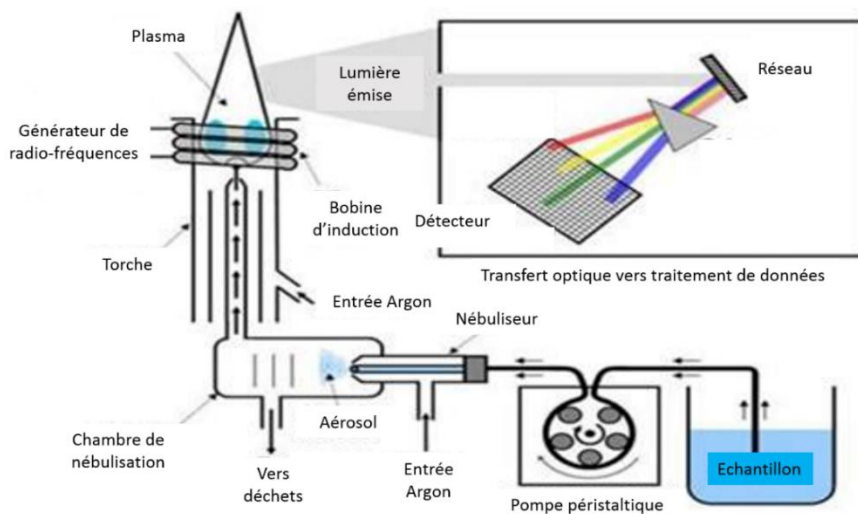


Figure 2.1 : Schéma du principe d'un ICP-OES

Système d'introduction

L'échantillon doit être introduit sous forme d'un aérosol liquide dans le plasma. Pour cela, il est introduit dans un nébuliseur qui à l'aide d'un gaz à haute vitesse (dans notre cas l'argon) permet de le vaporiser en fines gouttelettes formant ainsi un aérosol. Avant d'être dirigé vers le plasma, l'aérosol formé est introduit dans une chambre de nébulisation dont le rôle est de filtrer les gouttes de diamètres supérieurs à 10 μm . Cette opération évite la déstabilisation du plasma par des gouttelettes de diamètre trop important.

Torche

La torche est un ensemble de trois tubes et à l'intérieur de laquelle se forme le plasma (figure 2.2). Le gaz plasmagène est introduit entre les deux premiers tubes appelés tube extérieur et tube intermédiaire. Cette configuration permet d'augmenter la vitesse du gaz plasmagène, une vitesse minimale étant nécessaire pour former un plasma stable. La torche se compose également d'un injecteur permettant l'introduction de l'échantillon nébulisé dans le plasma.

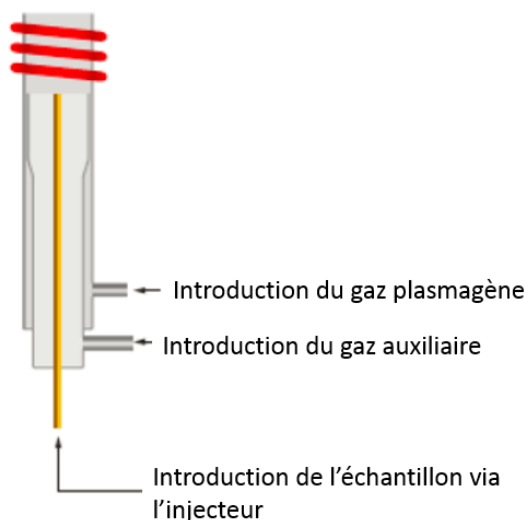


Figure 2.2 : Schéma d'une torche à plasma à trois tubes

Systèmes optique et de détection

Les rayonnements électromagnétiques émis dans le plasma sont observés dans le domaine UV visible. Un réseau dispersif permet la séparation des radiations en fonction de leur énergie. Pour réaliser l'analyse quantitative, les photons émis vont être comptés à l'aide de détecteurs qui transforment l'intensité lumineuse en énergie électrique elle-même amplifiée et convertie en courant proportionnel au rayonnement reçu. Ainsi, en fonction de l'élément à doser, la longueur d'onde émise est convertie en intensité puis en concentration en mg. L^{-1} .

II.II.3. Electrochimie

Des mesures électrochimiques ont également été réalisées pour caractériser le caractère inhibiteur des molécules organiques étudiées. Elles ont été effectuées à l'aide du montage, présenté sur la figure 2.3, qui se compose de :

- une électrode de travail qui correspond à l'échantillon analysé (à noter que la surface de travail varie légèrement d'une mesure à l'autre et est donc mesurée précisément à chaque mesure)
- une électrode au Calomel saturée (ECS, $+0,24\text{V/ENH}$) utilisée comme électrode de référence. Pour éviter toute contamination, cette dernière est immergée dans une allonge remplie d'électrolyte et munie d'un verre fritté en son extrémité.

- une contre-électrode en platine se présentant sous la forme d'un fil enroulé sur lui-même (afin d'augmenter sa surface de contact)

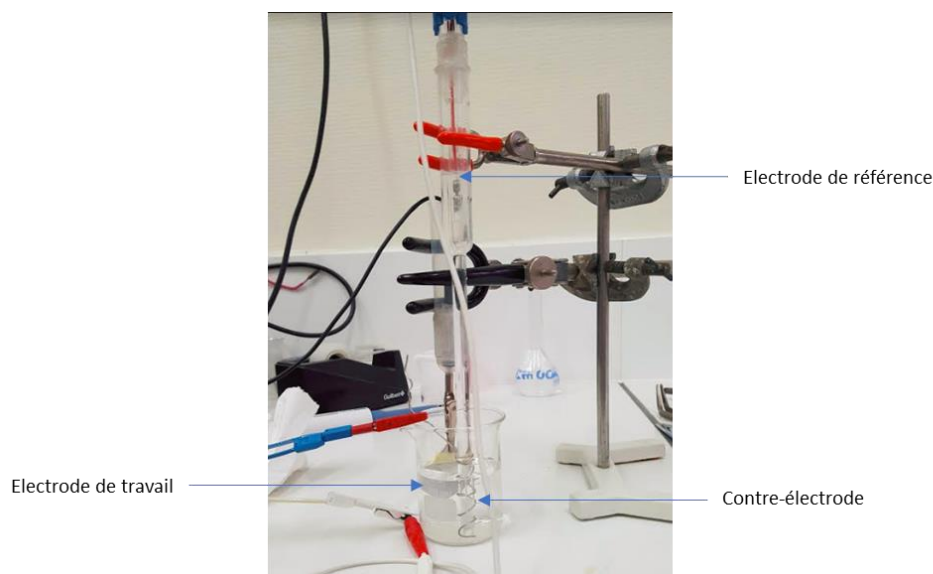


Figure 2.3 : Montage électrochimique

Cet ensemble est immergé dans un bécher contenant la solution de travail. Dans notre cas, il s'agit soit d'une solution aqueuse de NaCl concentrée à 0,05 mol/L soit d'une solution aqueuse de HCl à pH 2 contenant ou non la molécule organique étudiée. L'acquisition des signaux est assurée par un potentiostat SP-200 de chez Bio-Logic. Des mesures de potentiel à circuit ouvert (OCP – Open Circuit Potential) et de voltampérométrie linéaire ont été effectuées. Ces mesures permettent d'évaluer l'impact de l'ajout de molécules organiques sur le potentiel de corrosion des échantillons et sur la vitesse des réactions cathodiques et anodiques

II.II.4. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons X ou XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*) est une technique d'analyse de surface non destructive. Egalement appelée ESCA (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*), cette technique permet l'obtention d'informations chimiques d'extrême surface sur une épaisseur maximale de 10 nm. La limite de détection de l'XPS étant de l'ordre du pourcentage atomique, elle ne permet donc pas de détecter les éléments présents en quantité de traces.

II.II.4.1. Principe de l’XPS

L’analyse XPS est basée sur l’analyse des électrons émis lorsqu’un faisceau de rayons X interagit avec la matière. Une source de rayons X monochromatique d’énergie constante $h\nu$ (où h est la constante de Planck et ν la fréquence de radiation) irradie la surface de l’échantillon (figure 2.4). Sous l’effet de cette irradiation de la surface, les atomes émettent des électrons appelés photoélectrons. Un analyseur et un détecteur permettent de collecter ces photoélectrons et de mesurer leur énergie cinétique. En utilisant la loi de la conservation de l’énergie, on peut alors en déduire l’énergie de liaison du photoélectron :

$$h\nu = E_{\text{cinétique}} + E_{\text{liaison}} + \Phi_{\text{spectromètre}} \quad (2.21)$$

En effet, l’énergie constante du rayonnement X $h\nu$ étant connue (dans notre cas pour Al, $K\alpha_{h\nu}$ est égale à 1486,6 eV), de même le travail de sortie de l’électron du spectromètre $\Phi_{\text{spectromètre}}$ étant mesuré grâce à l’utilisation d’un étalon (dans notre cas il est égal à 4,3 eV), la mesure de l’énergie cinétique du photoélectron $E_{\text{cinétique}}$ permet d’en déduire son énergie de liaison E_{liaison} .

L’analyse XPS permet ainsi d’obtenir un spectre du nombre de photoélectrons détectés (exprimé en coups par seconde) en fonction de leur énergie de liaison caractéristique de l’élément émetteur. Grâce au déplacement chimique, qui est la modification de l’énergie de liaison due à la charge de l’atome, l’analyse XPS permet d’obtenir des informations sur la nature de l’élément et sur son degré d’oxydation qui dépend de son environnement chimique. De plus, le nombre d’électrons émis étant directement proportionnel à la concentration de l’élément étudié, les informations récoltées permettent de déterminer la composition des échantillons analysés. L’épaisseur des différentes couches de surface sur une profondeur de 10 nm peut aussi être mesurée en prenant en compte l’atténuation du signal due au passage des électrons dans le solide au voisinage de la surface.

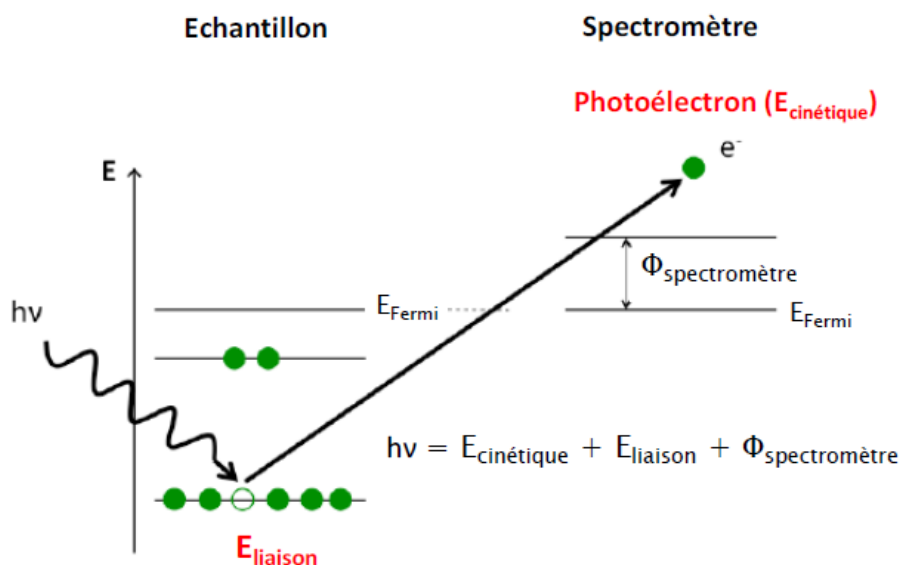


Figure 2.4 : Schéma explicatif du principe d'une mesure XPS

II.II.4.2. Instrumentation

Dans le cadre de ces travaux, l'appareil utilisé est un spectromètre ESCALAB 250 commercialisé par Thermo Electron Corporation (figure 2.5). Il se compose des chambres suivantes :

- un sas d'introduction permettant le passage rapide de la pression atmosphérique à une pression de 10^{-6} mbar
- une première chambre de préparation où la pression est comprise entre 10^{-8} et 10^{-9} mbar, permettant de décaper ou chauffer l'échantillon à analyser. Cette chambre est connectée à un spectromètre de masse.
- une seconde chambre de préparation connectée à une boîte à gants
- une chambre d'analyse sous ultravide (pression comprise entre 10^{-9} et 10^{-10} mbar)

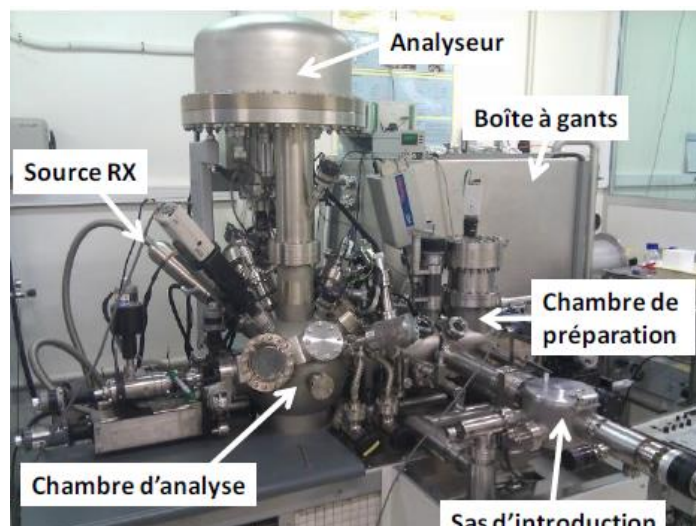


Figure 2.5 : Spectromètre ESCALAB 250

La source de rayons X est assurée par une source Al $K\alpha$ monochromatique d'énergie $h\nu$ égale à 1486,6 eV.

II.II.4.3. Mesures qualitatives

Le premier spectre établi pour chaque échantillon est un spectre général permettant d'identifier les éléments présents en surface. Ce dernier est acquis pour des valeurs d'énergie de liaison allant jusque 1200 eV (figure 2.6). Des spectres haute résolution sont ensuite réalisés pour chaque élément identifié à l'aide du spectre général (figure 2.7). Ces spectres sont ensuite décomposés à l'aide du logiciel Advantage (Thermo Fisher Scientific) afin d'obtenir des informations qualitatives et quantitatives précises sur l'échantillon analysé.

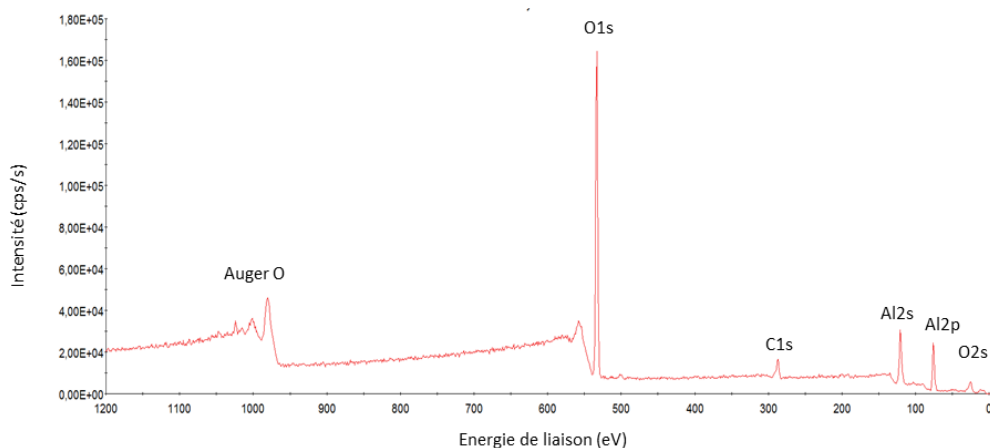


Figure 2.6 : Spectre général d'un échantillon d'aluminium pur poli miroir

La première étape de traitement des spectres consiste à soustraire le bruit de fond dû principalement à la diffusion inélastique de photoélectrons lors de leur montée vers la surface. Parmi les différentes méthodes de soustraction, nous avons sélectionné une méthode non - linéaire de type Shirley. Une fois la ligne de base définie, l'étape suivante consiste à décomposer le spectre en une somme de pics caractéristiques de l'élément chimique et de son environnement. En effet, les déplacements chimiques permettent de déterminer l'environnement chimique des atomes dont les électrons sont issus. Lors d'une liaison chimique, les atomes mettent en commun leur électron de valence formant une barrière de potentiel. Les électrons de cœur qui vont être émis vont traverser cette barrière diminuant leur énergie cinétique. Ce phénomène permet par exemple de distinguer un métal de son oxyde.

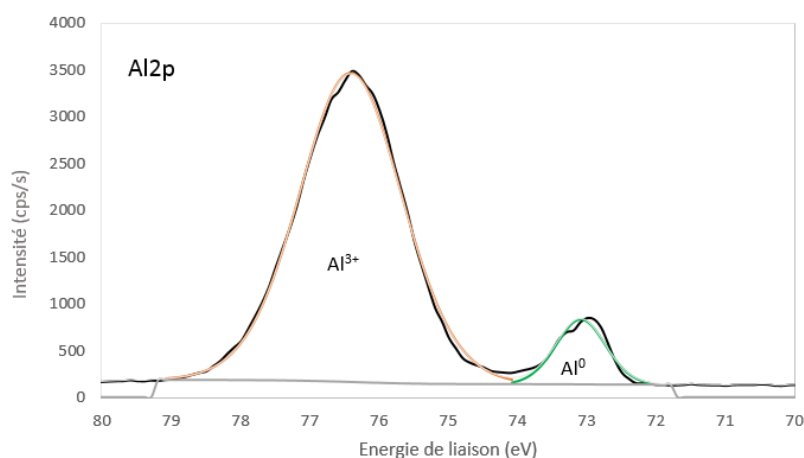


Figure 2.7 : Spectre haute résolution de l'aluminium Al2p

Les paramètres suivants sont utilisés pour définir les pics :

- leur position, correspondant à l'énergie de liaison exprimée en eV
- leur hauteur exprimée en cps/s
- leur largeur à mi-hauteur en eV
- leur forme basée sur un modèle de type Gaussien-Lorentzien (dans notre cas le ratio est imposé et égal à $L/G = 30\%$)

Des pics liés à l'émission d'électrons Auger peuvent également être observés sur le spectre. Lors de l'émission de son photoélectron, l'atome irradié possède une lacune électronique dans son niveau de cœur, lacune pouvant être comblée par un électron d'énergie supérieure provoquant une libération d'énergie. Cette énergie peut entraîner l'émission d'un photon (fluorescence X) ou être transmise à un autre électron qui sera éjecté. On parle de l'émission de l'électron Auger.

Un autre phénomène secondaire observable sur les spectres est l'engendrement de pics satellites appelés plasmons. Ce phénomène a lieu lorsque la surface a un caractère métallique et qu'une partie de l'énergie cinétique du photoélectron sert à exciter les électrons de conduction. C'est cette excitation qui entraîne la formation des plasmons.

II.II.4.4. Mesures quantitatives

Une fois la décomposition réalisée, il est alors possible d'effectuer une analyse quantitative des signaux obtenus. L'intensité de chaque pic est proportionnelle à la quantité d'éléments émetteurs et suit une loi d'atténuation de type Beer-Lambert :

$$\frac{I}{I_0} = \exp\left(\frac{-z}{\lambda \sin\theta}\right) \quad (2.22)$$

avec I l'intensité du pic, z la profondeur, θ l'angle d'émergence et λ le libre parcours moyen inélastique des électrons.

A noter que le libre parcours moyen correspond à la distance moyenne parcourue par un photoélectron entre deux collisions inélastiques. Il dépend de l'énergie cinétique de l'électron et de la nature du matériau. Sa valeur est de l'ordre de quelques nanomètres nm. Des calculs de

probabilité ont montré que ce sont les atomes proches de la surface qui vont contribuer majoritairement à l'intensité du signal. Avec un angle d'émergence de 90°, 95% du signal provient de photoélectrons d'une profondeur inférieure à trois fois le libre parcours moyen (soit environ 10 nm).

De façon plus précise, l'intensité de photoélectrons I_X^M émis par un élément X dans une matrice M à une profondeur z s'écrit :

$$I_X^M(z) = k A(\theta) F \sigma_X T(E_c) \int D_X^M(z) \exp\left(\frac{-z}{\lambda_X^M \sin\theta}\right) dz \quad (2.23)$$

avec k une constante caractéristique de l'appareillage utilisé, $A(\theta)$ l'aire de la surface analysée (constante et environ égale à 0,2 mm² dans notre cas), F le flux de photons (constant également), σ_X la section efficace de photoionisation, $T(E_c)$ le facteur de transmission de l'analyseur dépendant de l'énergie cinétique de l'électron de l'élément X analysé, D_X^M la densité de X dans la matrice M à la profondeur z , λ_X^M le libre parcours moyen inélastique des photoélectrons de l'élément X dans la matrice M et enfin θ l'angle d'émergence.

En regroupant toutes les constantes sous un seul terme K , l'équation peut encore s'écrire :

$$I_X^M(z) = K \sigma_X T(E_c) \int D_X^M(z) \exp\left(\frac{-z}{\lambda_X^M \sin\theta}\right) dz \quad (2.24)$$

Les bornes d'intégration de l'équation 2.12 dépendent du modèle utilisé pour modéliser la surface étudiée et notamment si l'épaisseur de la matrice M peut être considérée comme « infinie » comparativement à la valeur du libre parcours moyen inélastique des électrons.

Ainsi, dans le cas où l'on souhaite modéliser une couche d'oxyde homogène et d'épaisseur uniforme d , formée sur un échantillon métallique dont l'épaisseur est considérée comme « infinie » à l'échelle de la mesure (figure 2.8), les intensités des pics de l'élément X peuvent s'écrire :

$$I_X^{Oxyde} = K \lambda_X^{Oxyde} \sigma_X T_X D_X^{Oxyde} \sin\theta \left[1 - \exp\left(\frac{-d}{\lambda_X^{Oxyde} \sin\theta}\right) \right] \quad (2.25)$$

$$I_X^{Métal} = K \lambda_X^{Métal} \sigma_X T_X D_X^{Métal} \sin\theta \exp\left(\frac{-d}{\lambda_X^{Oxyde} \sin\theta}\right) \quad (2.26)$$

où l'atténuation de l'intensité du pic $I_X^{Métal}$ par la couche d'oxyde supérieure est prise en compte par le facteur $\exp\left(\frac{-d}{\lambda_X^{Oxyde} \sin\theta}\right)$.

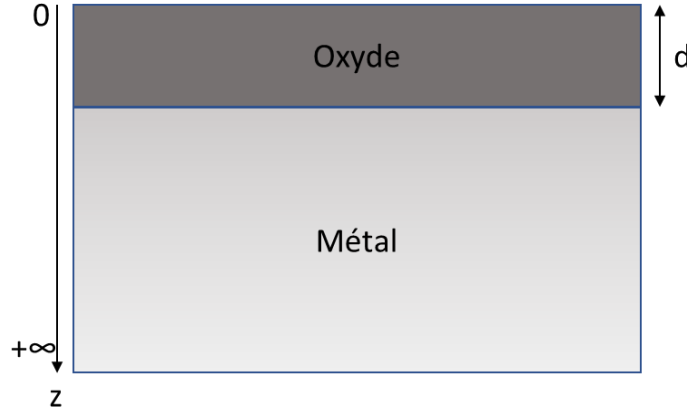


Figure 2.8 : Modèle d'un métal recouvert d'une couche uniforme d'oxyde

En effectuant le rapport de ces deux équations, nous pouvons exprimer l'épaisseur d de la couche d'oxyde formée :

$$d = \lambda_X^{Oxyde} \sin\theta \ln\left(1 + \frac{I_X^{Oxyde} \lambda_X^{Métal} D_X^{Métal}}{I_X^{Métal} \lambda_X^{Oxyde} D_X^{Oxyde}}\right) \quad (2.27)$$

Ce raisonnement peut s'appliquer à des systèmes formés de plusieurs couches successives. Ainsi, pour un système constitué d'une couche organique d'épaisseur d' et adsorbée sur une couche d'oxyde d'épaisseur d et elle-même formée sur une surface métallique (figure 2.9), les équations s'écrivent :

$$I_X^{Métal} = K \lambda_X^{Métal} \sigma_X T_X D_X^{Métal} \sin\theta \exp\left(\frac{-d}{\lambda_X^{Oxyde} \sin\theta}\right) \exp\left(\frac{-d'}{\lambda_X^{Couche\ orga} \sin\theta}\right) \quad (2.28)$$

$$I_X^{Oxyde} = K \lambda_X^{Oxyde} \sigma_X T_X D_X^{Oxyde} \sin\theta \left[1 - \exp\left(\frac{-d}{\lambda_X^{Oxyde} \sin\theta}\right)\right] \exp\left(\frac{-d'}{\lambda_X^{Couche\ orga} \sin\theta}\right) \quad (2.29)$$

$$I_X^{Couche\ orga} = K \lambda_X^{Couche\ orga} \sigma_X T_X D_X^{Couche\ orga} \sin\theta \left[1 - \exp\left(\frac{-d'}{\lambda_X^{Couche\ orga} \sin\theta}\right)\right] \quad (2.30)$$

On obtient alors un système de 3 équations avec 2 inconnues permettant de déduire d et d' .

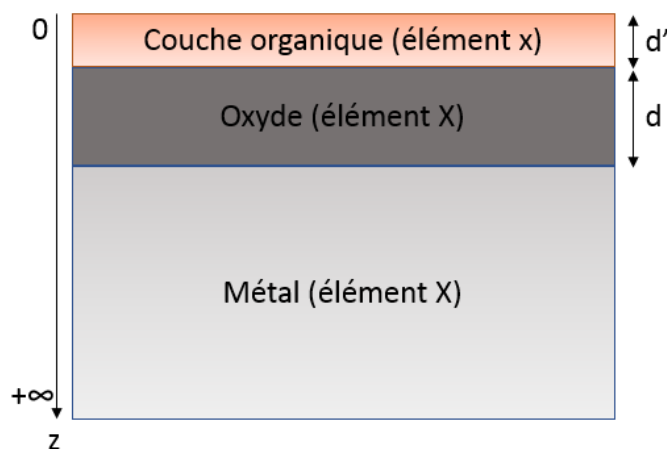


Figure 2.9 : Modèle d'un métal recouvert d'une couche uniforme d'oxyde et d'une couche uniforme de molécules organiques

Dans cette étude, les valeurs de libres parcours moyens ont été estimées à partir de la méthode Tanuma, Powell et Penn appelée TPP-2M [103] excepté pour l'aluminium où les valeurs ont été adaptées des mesures réalisées par Marcus *et al* [4].

II.II.5. Spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS)

La spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol est une méthode d'analyse physico-chimique, élémentaire et moléculaire, de très haute sensibilité. Elle permet l'analyse de l'extrême surface des échantillons et sa limite de détection est de l'ordre du ppm voire du ppb. Elle permet de détecter tous les éléments y compris l'hydrogène contrairement à la spectroscopie XPS. Cette méthode est basée sur le mode statique d'émission ionique secondaire (SIMS) couplée à un analyseur de masse à temps de vol (ToF). La spectrométrie ToF-SIMS n'est généralement pas utilisée pour effectuer dans analyses quantitatives car cela nécessiterait un étalonnage de l'appareil à l'aide d'échantillons de référence dont la composition chimique est parfaitement connue et proche de l'échantillon étudié.

II.II.5.1. Principe du ToF-SIMS

Une source pulsée d'ions primaires possédant une énergie de quelques keV vient impacter la surface de l'échantillon à analyser entraînant l'émission de particules secondaires (figure 2.10 et figure 2.11). Cette technique d'analyse est donc une technique abrasive.

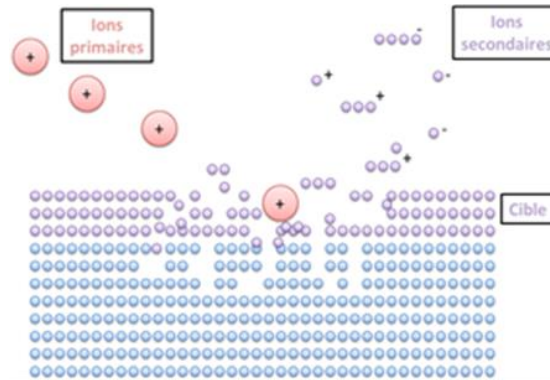


Figure 2.10 : Schéma de principe de fonctionnement de la technique SIMS représentant l'impact des ions primaires créant l'expulsion d'ions secondaires sur une cible

Parmi les différentes particules émises (atomes et molécules neutres, ions négatifs ou positifs, clusters d'ions ...), seules les espèces chargées vont être focalisées et accélérées avec une même énergie cinétique dans l'analyseur grâce à l'application d'un champ électrique (V_{acc}). Le temps de parcours des ions secondaires dans l'analyseur est directement relié à leur masse :

$$E = q \times V_{acc} \quad (2.31)$$

avec E l'énergie cinétique de l'ion, q sa charge et V_{acc} la tension d'accélération.

$$E = \frac{1}{2} m v^2 \quad (2.32)$$

avec v la vitesse de l'ion secondaire

et donc

$$t = \frac{L}{v} = L \sqrt{\frac{m}{2qV_{acc}}} \quad (2.33)$$

avec L la longueur de l'analyseur

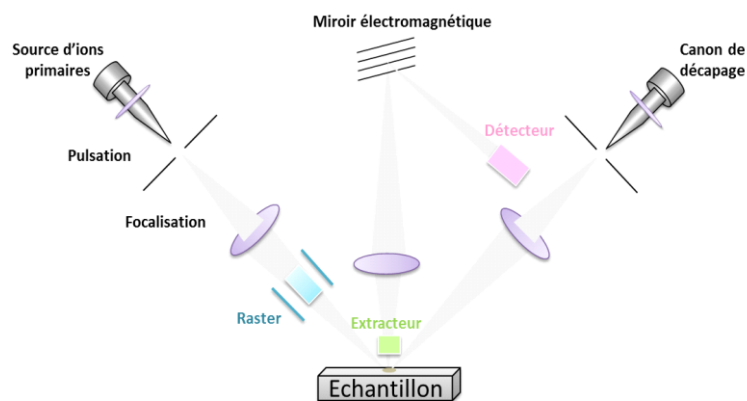


Figure 2.11 : Schéma du montage du ToF-SIMS avec les différents éléments le constituant

L'analyseur à temps de vol analyse simultanément tous les ions secondaires émis. Les analyses permettent l'obtention de spectres de masse représentant l'intensité des ions secondaires en fonction de leurs masses. De plus, ce type d'analyseur permet l'obtention d'une très bonne résolution en masse de l'ordre $\frac{\Delta m}{m} = 10\ 000$ voire plus.

Plusieurs modes d'analyses peuvent être effectués en analyse ToF-SIMS. :

- le mode spectroscopie tel que décrit précédemment permettant l'analyse élémentaire et isotopique des espèces en surface avec une résolution en masse très élevée
- le mode profil : un canon de décapage permet l'obtention de profils de composition en profondeur en alternant des séquences d'acquisition et d'érosion
- le mode image qui permet de réaliser une cartographie chimique de la surface. Avec ce mode, la résolution latérale est améliorée comparativement aux deux modes précédents (de l'ordre de 150 nm) mais la résolution en masse est dégradée. Pour cela, l'intensité du faisceau d'ions primaires est réduite ce qui limite la zone bombardée.

II.II.5.2. Instrumentation

Les analyses effectuées lors de ces travaux ont été réalisées avec un spectromètre ToF-SIMS 5 de ION-TOF GmbH présenté en Figure 2.12. Il est composé de :

- un sas d'introduction permettant le passage rapide de l'échantillon de la pression atmosphérique à une pression de 10^{-6} mbar
- une chambre d'analyse à une pression de l'ordre de 10^{-10} mbar

- une source d'ions primaires Bi^+ permettant le bombardement d'ions ou de clusters de bismuth à une énergie de 25 keV
- un canon d'ions Cs^+ utilisé lors des analyses en mode profil pour abraser la surface
- un analyseur à temps de vol

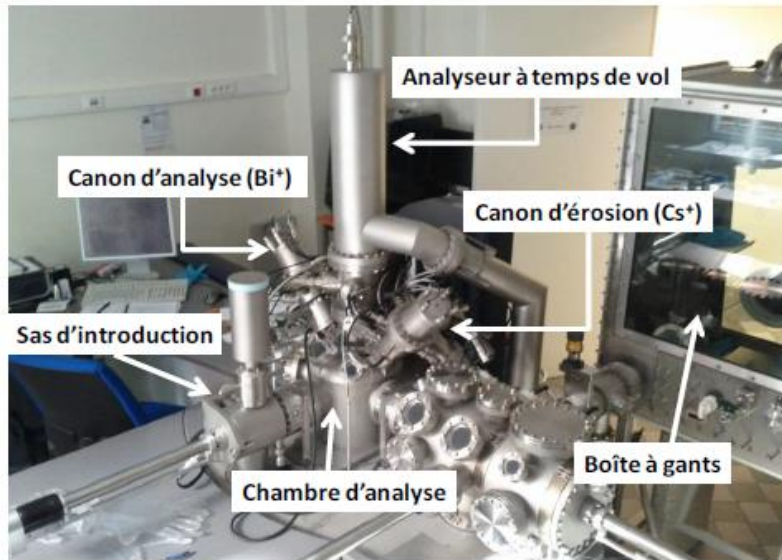


Figure 2.12: Spectromètre ToF-SIMS 5

Chapitre III. Adsorption du 2-mercaptobenzothiazole et du 2-mercaptobenzimidazole sur cuivre et aluminium

Ce chapitre présente les résultats obtenus expérimentalement et issus des calculs quantiques pour déterminer le mode d'adsorption du MBT et du MBI sur cuivre et aluminium en milieu aqueux. Une première partie est dédiée au choix des molécules et des surfaces étudiées. Ensuite sont présentés les résultats des analyses de surface réalisées par XPS et ToF-SIMS permettant d'obtenir des informations quant au mode d'adsorption des deux molécules. Ces résultats sont ensuite complétés par les analyses DFT.

III.I. Sélection des molécules et des modèles de surface

III.I.1. Sélection des molécules

Pour la réalisation de ces travaux, le choix s'est porté sur deux molécules organiques à la structure moléculaire proche : le 2-mercaptobenzothiazole (MBT) et le 2-mercaptobenzimidazole (MBI). Il s'agit d'hétérocycles aromatiques comme le montre la figure 3.1. Le MBT est composé d'un atome de soufre et d'un atome d'azote intra-cyclique alors que le MBI possède deux atomes d'azote intra-cyclique. Les deux molécules possèdent également une fonction thiol. Cette structure leur permet d'avoir une bonne interaction avec les ions métalliques [104] [105]. Les doublets non liants des hétéroatomes associés aux électrons Π du cycle benzénique permettent aux molécules de se lier aux surfaces *via* un mécanisme de chimisorption et/ou physisorption. De plus, comme décrit dans le chapitre 1, les thiols sont également couramment utilisés comme agents protecteurs contre la corrosion notamment pour leurs actions protectrices sur le cuivre [51] [106] [107] [108]. Ils sont donc naturellement utilisés pour la protection de l'alliage d'aluminium 2024 dont le composant principal après l'aluminium est le cuivre [12] [109]. Cependant, malgré leurs structures et leurs propriétés physico-chimiques proches, ces deux molécules montrent des actions protectrices contre la

corrosion différentes, notamment sur les alliages d'aluminium et sur l'aluminium pur comme le montrent les essais décrits en partie III.I.1. 2.

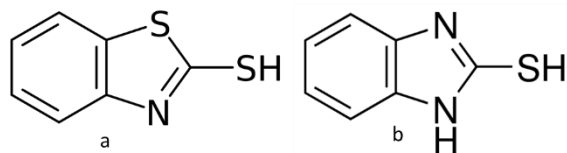


Figure 3.1 : Formules topologiques du a) 2-mercaptobenzothiazole, b) 2-mercaptobenzimidazole

III.I.1.1. Structures et propriétés physico-chimiques du MBT et du MBI

Les structures du MBT et du MBI sont impactées par différents équilibres, le principal étant un équilibre de tautomérisation entre la forme « thiol » et la forme « thione » du groupement thioamide (figure 3.2). Plusieurs études ont montré que la forme thione est prédominante lorsque les molécules sont à l'état solide et dans de nombreux solvants dont l'eau à 25°C [110] [111]. Des études plus récentes étendent même ce constat à la phase gazeuse [38]. A noter également qu'en 1999, Sandhyarani *et al* [112] mettent en avant que dans des conditions expérimentales similaires, la structure du MBT est différente selon la surface avec laquelle il est en contact. En effet, alors que le MBT s'adsorbe sous sa forme thione sur une surface d'or, il s'adsorberait sous sa forme thiol sur une surface d'argent. L'hypothèse émise pour expliquer ce constat serait la formation préférentielle d'interactions Π avec la surface d'argent, interactions absentes avec la surface d'or.

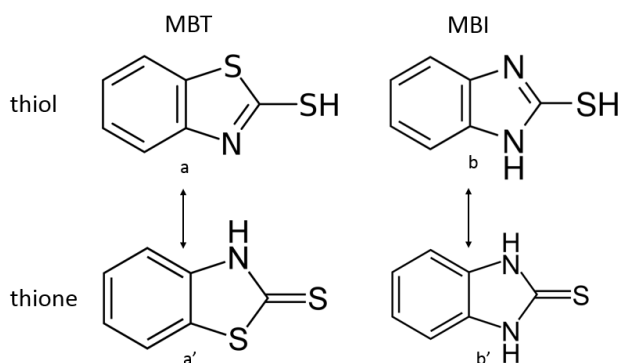


Figure 3.2 : Formes thiol (a, b) et thione (a', b') des molécules MBT et MBI

Un second équilibre est lié au caractère acido-basique des deux molécules. Leur déprotonation conduit à la formation de bases conjuguées (figure 3.3). Les propriétés physico-chimiques des deux molécules sont assez proches les unes des autres (tableau 3.1) exceptée leur valeur de pKa. En effet, alors que le MBT a une valeur de pKa d'environ 7,0, la valeur de pKa du MBI s'élève à environ 10,4 [113]. A noter qu'une seconde valeur de pKa liée à la protonation du second azote de la molécule de MBI a déjà été mentionnée [114] mais n'a jamais été confirmée par d'autres études théoriques ou expérimentales.

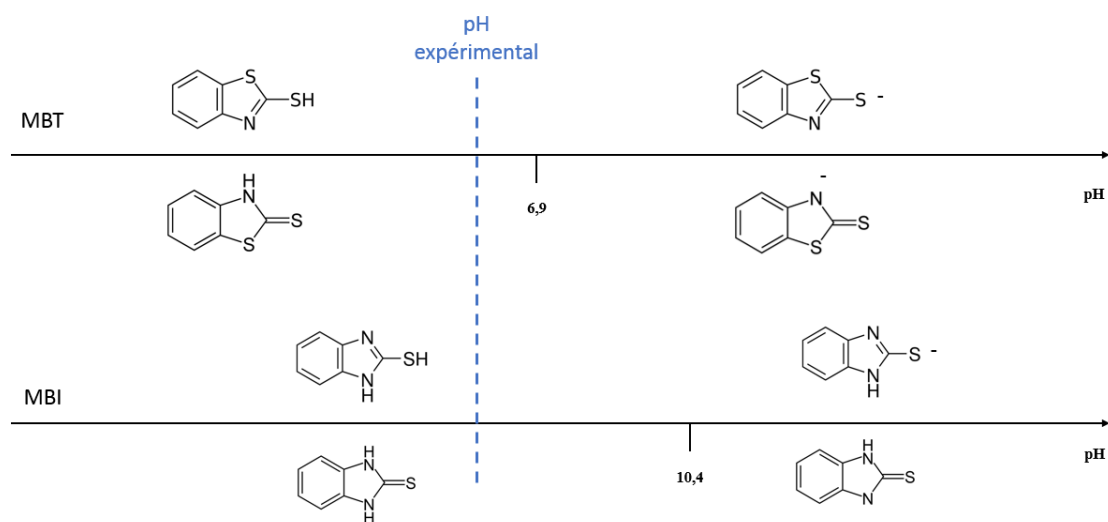


Figure 3.3 : Structures chimiques majoritaires du MBT et du MBI en fonction du pH

Pour réaliser les travaux de cette étude, les deux molécules ont été approvisionnées chez Sigma-Aldrich®. Le MBT est annoncé avec une pureté supérieure à 99% et le MBI avec une pureté supérieure à 98%.

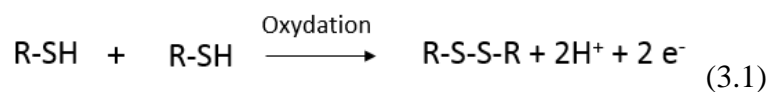
Tableau 3.1 : Principales caractéristiques physico-chimiques du MBT et du MBI

	2-mercaptobenzothiazole (MBT)	2-mercaptobenzimidazole (MBI)
Formule chimique	C ₇ H ₅ S ₂ N	C ₇ H ₆ SN ₂
Masse molaire (g/mol)	165,3	150,2
Aspect	Poudre jaune	Poudre blanche
Densité relative à 20°C	1,42	1,42
Solubilité dans l'eau à 25°C	165 mg/L – 1,0 mmol/L	450 mg/L – 3,0 mmol/L
Point de fusion (°C)	177-181	300-304
Point éclair coupe fermée (°C)	250	250
Pression de vapeur à 25°C (mmHg)	2,89 x 10 ⁻⁵	2,73 x 10 ⁻⁵
pKa	6,9	10,4 - 6,9

III.I.1.2. Stabilité et réactivité

Les thiols, de par leur structure, sont souvent comparés aux alcools. L'atome de soufre étant moins électronégatif que l'atome d'oxygène, la polarité de la liaison S-H est plus faible que celle de la liaison O-H. Ainsi, les liaisons hydrogènes établies à partir d'une fonction thiol sont moins fortes que celles établies à partir d'une fonction alcool. La liaison S-H est également moins stable que la liaison O-H. Par conséquent, le pKa des thiols est moins élevé que celui des alcools.

Les thiols sont également sensibles à l'oxydation pour former des ponts disulfures. La liaison S-S étant très stable (65kcal/mol), un oxydant doux tel que I₂ ou Br₂ suffit pour activer la réaction (réaction 3.1). Ces ponts disulfures peuvent se réduire par l'action d'un métal alcalin dans l'ammoniaque.



Samide *et al* ont montré à l'aide d'analyses thermiques (TG/DTG/DSC) associées à des mesures électrochimiques, que le MBT pouvait être utilisée en solution aqueuse sans risque de dégradation jusque 90°C [115]. De leur côté, Zheng *et al* ont montré que le MBI se dégrade à partir de 108°C et à partir d'une pression égale à $4,13 \times 10^5$ Pa [50].


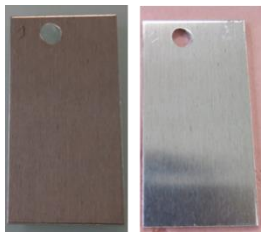




III.1.1.3. Tests de corrosion : pré-étude

L'un des tests couramment utilisés en aéronautique pour déterminer la corrosivité d'un produit est le test de corrosion par immersion. Comme son nom l'indique, il consiste à immerger différents matériaux dans la solution à évaluer, de mesurer la perte de masse engendrée et d'évaluer l'impact sur l'aspect des matériaux. La température et le temps d'immersion ainsi que les critères de conformité dépendent des différents donneurs d'ordre. Ce test rapide et simple à mettre en œuvre a été sélectionné pour faire une pré-évaluation des deux molécules sélectionnées.

Les premières séries de tests ont été réalisées sur des alliages d'aluminium 2024-T3 nus et plaqués immergés pendant 24h dans une solution de NaCl 10% (m/m) à 25°C. La concentration en inhibiteur est fixée à 1,0 mmol/L (ce qui correspond à la limite de solubilité du MBT). Le pH initial des solutions est compris entre 6,5 et 6,7. Les résultats figurant dans le tableau 3.2 présentent l'aspect des plaques avant et après immersion et la variation de masse engendrée en 24h.

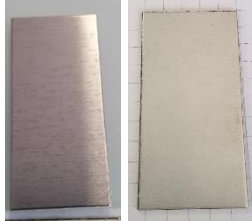

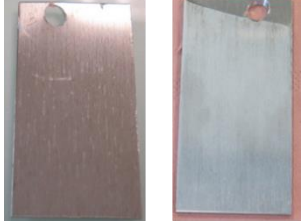
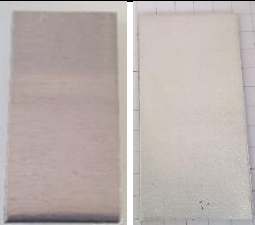

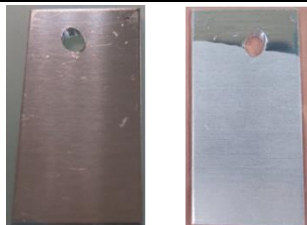
Bien qu'étant toutes inférieures à 1 mg, les pertes de masse mesurées en présence de MBI sont équivalentes voire supérieures à celles mesurées dans une solution sans inhibiteur alors que celles mesurées avec du MBT sont inférieures. L'aspect des plaques est également légèrement détérioré en présence de MBI (léger noircissement + taches blanches). L'ensemble de ces éléments suggère une action protectrice du MBT que n'assure pas le MBI.

Tableau 3.2 : Résultats des tests d'immersion 24h dans NaCl 10% (m/m) sur aluminium 2024-T3 nu et plaqué (photographies de gauche : plaques avant immersion ; photographies de droite : plaques après immersion)

	Référence	Résultats avec MBT	Résultats avec MBI
Aluminium 2024-T3 nu	 $\Delta m = -0,09 \text{ mg}$	 $\Delta m = -0,03 \text{ mg}$	 $\Delta m = -0,24 \text{ mg}$
Aluminium 2024-T3 plaqué	 $\Delta m = -0,50 \text{ mg}$	 $\Delta m = -0,35 \text{ mg}$	 $\Delta m = -0,51 \text{ mg}$

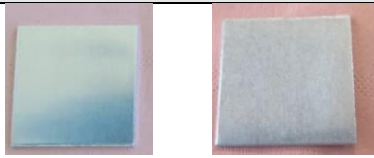

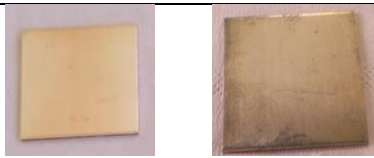

Une série de tests similaire a été réalisée en remplaçant la solution de NaCl par une solution de HCl concentrée à 0,1 mol/L. Le pH initial des solutions est d'environ 1,0. Les résultats résumés dans le tableau 3.3 mettent une nouvelle fois en avant les meilleures performances du MBT. En effet, les pertes de masse mesurées sont significativement réduites et l'aspect des plaques est moins altéré notamment pour l'alliage nu.

Tableau 3.3 : Résultats des tests d'immersion 24h dans HCl 0,1 mol/L sur aluminium 2024-T3 nu et plaqué (photographies de gauche : plaques avant immersion ; photographies de droite : plaques après immersion)

	Référence	Résultats avec MBT	Résultats avec MBI
Aluminium 2024-T3 nu	 $\Delta m = -14,13 \text{ mg}$	 $\Delta m = -3,88 \text{ mg}$	 $\Delta m = -20,84 \text{ mg}$
Aluminium 2024-T3 plaqué	 $\Delta m = -15,56 \text{ mg}$	 $\Delta m = -1,65 \text{ mg}$	 $\Delta m = -17,04 \text{ mg}$

Une dernière série de tests par immersion a été réalisée sur des métaux purs (>99,99 %) dans une solution de NaCl 0,5 mol/L pendant une durée de 30 jours. La température et la concentration en molécule organique sont restées inchangées. Dans ce cas, des produits de corrosion se sont formés assez rapidement en surface altérant la pertinence de la mesure de la variation de masse. Ainsi, seul l'aspect visuel des plaques a été suivi. Les résultats présentés dans le tableau 3.4 montrent l'aspect des plaques avant et après 30 jours d'immersion. Pour les métaux sélectionnés, à savoir l'aluminium et le cuivre, l'aspect des plaques en présence de MBI est nettement plus détérioré. Cette différence a commencé à être visible après quelques jours d'immersion (4-5 jours).

Tableau 3.4 : Résultats des tests d'immersion 30j dans NaCl 0,5 mol/L sur aluminium et cuivre purs

	Résultats avec MBT	Résultats avec MBI
Aluminium pur (99,999%)		
Cuivre pur (99,99%)		

L'ensemble de ces tests ont permis de confirmer le choix du MBT et du MBI pour la suite des travaux, l'objectif étant de comprendre à l'aide de calculs quantiques et d'analyses de surface les différences constatées en termes de performance anti-corrosion entre ces deux molécules à la structure moléculaire proche.

III.I.2. Description des modèles de surface

Comme expliqué précédemment, l'objectif de ces travaux de thèse est d'utiliser la modélisation moléculaire couplée aux techniques expérimentales pour améliorer nos connaissances sur le mécanisme d'action de molécules organiques utilisées comme inhibiteurs de corrosion. Ces inhibiteurs sont notamment destinés à être utilisés dans des produits de préparation et de traitement de surface dans le domaine aéronautique. L'un des alliages les plus couramment utilisés dans ce domaine est l'alliage d'aluminium 2024 dont l'élément d'alliage majoritaire est le cuivre. Au début de ces travaux de thèse, les modèles d'alliage aluminium-cuivre n'étant pas optimisés, nous avons décidé de réaliser les études sur l'aluminium pur d'une part et sur le cuivre pur d'autre part. Ce choix de modèles simplifiés permet déjà d'obtenir un nombre d'informations important quant au mode d'adsorption des molécules sélectionnées.

III.I.2.1. Aluminium métallique

L'aluminium a une structure de type cubique face centrée composée de 4 atomes. Pour modéliser au mieux ses propriétés, trois paramètres de calculs majeurs ont été étudiés dans des travaux précédents réalisés au sein du laboratoire [116]: le nombre de points k , la valeur de l'énergie de coupure (E_{cut}) et le smearing (σ). Ces paramètres ont une influence sur la précision et le temps des calculs. Afin d'obtenir le meilleur compromis entre précision et coûts des calculs, une étude sur l'influence de ces paramètres sur la précision de la valeur de l'énergie de cohésion du système a été effectuée. Cette étude a permis de fixer les paramètres selon les valeurs suivantes :

- une grille de points k de $12 \times 12 \times 12$
- une énergie de coupure de 520 eV
- un smearing de 0,1 eV

A noter que la taille de la cellule n'a pas d'influence sur la précision des résultats. La fonctionnelle utilisée pour réaliser les calculs est la fonctionnelle PBE.

Surface d'aluminium (111)

L'adsorption, à faible taux de recouvrement, des molécules organiques étudiées dans ces travaux a été modélisée sur une surface (111) stable et représentative d'un échantillon d'aluminium. S'agissant d'un modèle périodique (répété dans les trois directions de l'espace), il est important que la hauteur du vide selon z soit suffisante pour qu'il n'y ait pas d'interaction avec les images de la cellule. De plus, il est nécessaire d'utiliser la correction dipolaire selon z dans VASP afin d'inhiber l'apparition d'un champ à longue distance. L'apparition d'un tel champ induirait une interaction fictive entre le haut et le bas du modèle. Le nombre de couches d'atomes d'aluminium doit également être suffisamment important pour reproduire les propriétés en volume et en surface du métal. Enfin, pour construire le modèle, il faut déterminer si ce dernier est symétrique ou asymétrique. Un modèle symétrique correspond à fixer les couches centrales et à laisser libres les autres couches. Les modèles symétriques sont plus généralement utilisés pour l'étude des surfaces nues [117] [118]. Le modèle asymétrique consiste à figer les couches en profondeur et à laisser relaxer les atomes de surface. Ce modèle plus adapté pour l'étude de l'adsorption de molécules organiques [119] [120] a été utilisé dans le cadre de ces travaux. Le nombre de couches figées et de couches relaxées est déterminé afin de conserver les propriétés du volume et de la surface. Ainsi un modèle à cinq couches a été

utilisé pour ces travaux avec une hauteur de vide égale à 30 Å et deux couches ont été figées comme représenté sur la figure 3.4. L'optimisation de l'ensemble de ces paramètres a été effectuée lors de travaux précédents réalisés au laboratoire [121].

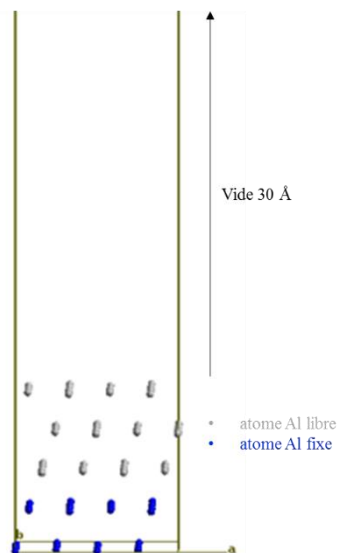


Figure 3.4 : Modèle d'une surface d'aluminium métallique (111)

III.I.2.2. Aluminium oxydé

L'aluminium étant naturellement recouvert d'une couche d'oxyde, un second modèle de surface a été utilisé. L'oxyde recouvrant l'aluminium est lui-même composé de deux couches. La première en contact avec la surface métallique est composée d'alumine Al_2O_3 . Elle est également appelée couche « barrière » de par son pouvoir isolant. C'est cette dernière qui protège naturellement l'aluminium de la corrosion. Cependant si son épaisseur est trop fine ou si elle présente des défauts, ses propriétés protectrices ne sont plus assurées. La seconde couche constituant l'oxyde est un film d'hydroxyde dont la composition est variable selon l'environnement.

Le modèle élaboré au sein du laboratoire est basé sur l'alumine $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ obtenu par la déshydroxylation d'un modèle Boehmite $\gamma\text{-AlO(OH)}$. L'interface aluminium/alumine est composée à 80% d'aluminium par rapport au plan métallique. La couche d'hydroxyle a été obtenue en simulant la transformation topotactique entre la Boehmite et l'alumine. Ceci a permis après simulation d'un recuit d'obtenir un modèle dont le taux d'hydroxylation élevé est en accord avec les données expérimentales [5]. Afin de simuler un film d'oxyde ultra mince

non protecteur, le nombre de plans le constituant a été fixé à deux ce qui correspond à une épaisseur inférieure à 5 Å [122].

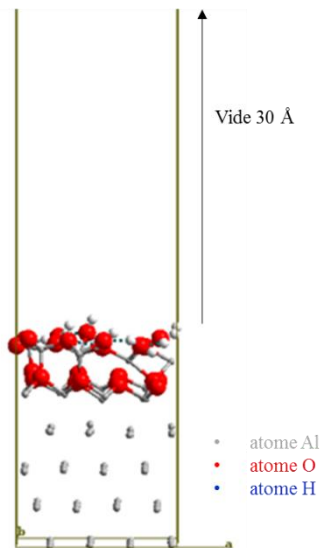


Figure 3.5 : Modèle d'une surface d'aluminium (111) recouverte d'un film d'oxyde Al₂O₃ hydroxylé

III.I.2.3. Cuivre métallique

De même que l'aluminium, le cuivre a une structure cubique face centrée. Une démarche similaire à celle utilisée pour l'aluminium a été appliquée pour construire la surface (111) de notre modèle (figure 3.6). Ses caractéristiques sont les suivantes :

- nombre de couches total: 5
- nombre de couches figées : 2
- hauteur du vide : 30 Å

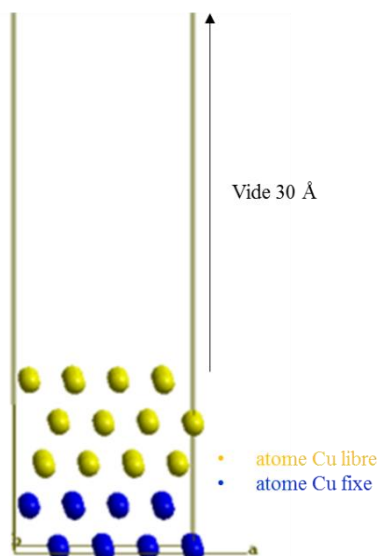


Figure 3.6 : Modèle d'une surface de cuivre métallique (111)

Bien que le cuivre soit également naturellement couvert d'un oxyde (de par la présence d'oxygène et de dioxyde carbone dans l'air ambiant), le modèle correspondant à une telle surface n'était pas finalisé au début de ces travaux et n'a donc pas été utilisé. De plus, la construction d'un tel modèle est complexe car l'épitaxie entre le métal et l'oxyde est complexe. Ainsi seul le modèle de la surface métallique a été utilisé au cours de cette étude.

III.II. Etude de l'adsorption du MBT et du MBI sur cuivre : résultats expérimentaux

Afin de mieux comprendre les différences de performance constatées lors des tests de corrosion par immersion présentés en partie III.I.1.2., il est important de comprendre le mécanisme d'action de chacune des molécules sélectionnées et notamment leur mode d'adsorption sur les surfaces. Pour cela, une première partie des travaux est consacrée à l'étude de l'adsorption du MBT et du MBI sur cuivre et aluminium.

III.II.1. Détermination des conditions expérimentales

La première partie des travaux est dédiée à l'étude de l'adsorption du MBT et du MBI sur des surfaces de cuivre et d'aluminium purs. Pour cette étude, les échantillons métalliques sont polis et nettoyés selon le protocole décrit dans le chapitre 2. Ils sont ensuite immergés dans une solution d'eau ultra pure contenant 1,0 mmol/L de la molécule étudiée. Le temps d'immersion varie entre 1h et 24h à température ambiante (20 ± 2 °C). Le volume d'immersion est fixé à 200 mL pour l'ensemble des solutions. Après immersion, les échantillons sont rincés à la pissette d'eau ultra pure et séchés à l'air comprimé avant d'être analysés. Les techniques expérimentales sélectionnées sont décrites dans le chapitre 2.

III.II.2. Caractérisation des molécules seules

Afin d'interpréter les résultats sur métaux purs, les molécules ont tout d'abord été analysées seules. Les deux molécules se présentant sous forme de poudre, elles ont été « fixées » sur du scotch carbone avant analyse. Aucune purification n'a été effectuée avant leur utilisation (pour rappel, le MBT est annoncé avec une pureté supérieure à 99% et le MBI avec une pureté supérieure à 98%).

III.II.2.1. Analyses XPS

Les spectres généraux obtenus (figures 3.7, 3.8) montrent que les poudres de MBT et MBI sont composées de carbone, de soufre, d'azote mais également de traces d'oxygène pouvant provenir d'une légère contamination des poudres utilisées ou du scotch carbone utilisé pour la fixation des poudres. A noter que pour compenser la charge positive se créant en surface du matériau lors de l'analyse XPS, une compensation de charge a été appliquée. Cette charge due au caractère isolant des poudres entraîne un déplacement des pics vers les hautes énergies de liaison voire une déformation des pics. Les spectres haute résolution des atomes de soufre et d'azote ont été décomposés selon la méthode décrite en chapitre 2. Afin de calibrer l'ensemble des spectres et de les comparer entre eux, l'énergie de la liaison C-C est utilisée comme référence et fixée à 285,0 eV [5]. Les énergies de liaison mesurées et corrigées sont reportées dans le tableau 3.5. Les spectres présentés ensuite sont les spectres obtenus pendant les mesures et non corrigés.

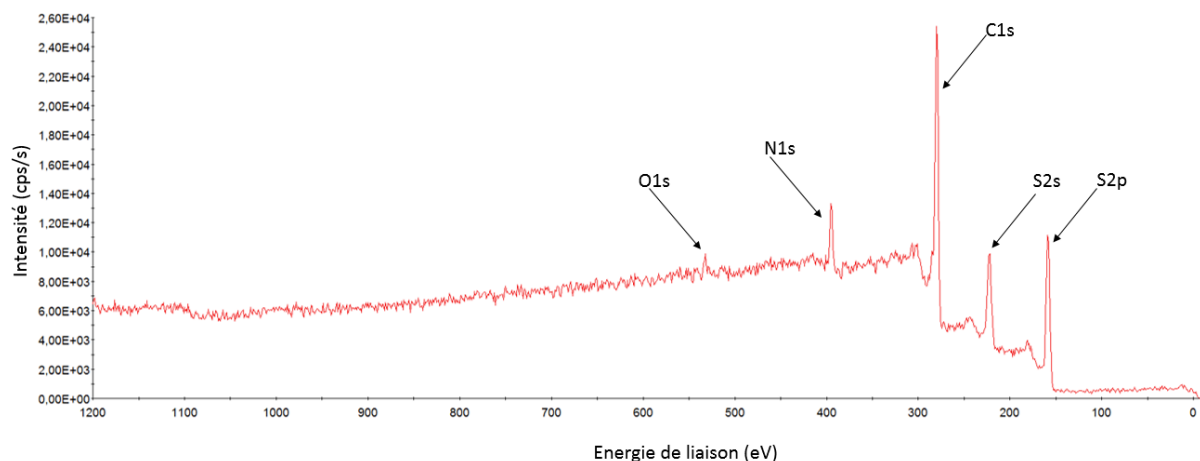


Figure 3.7 : Spectre général du 2-mercaptobenzothiazole

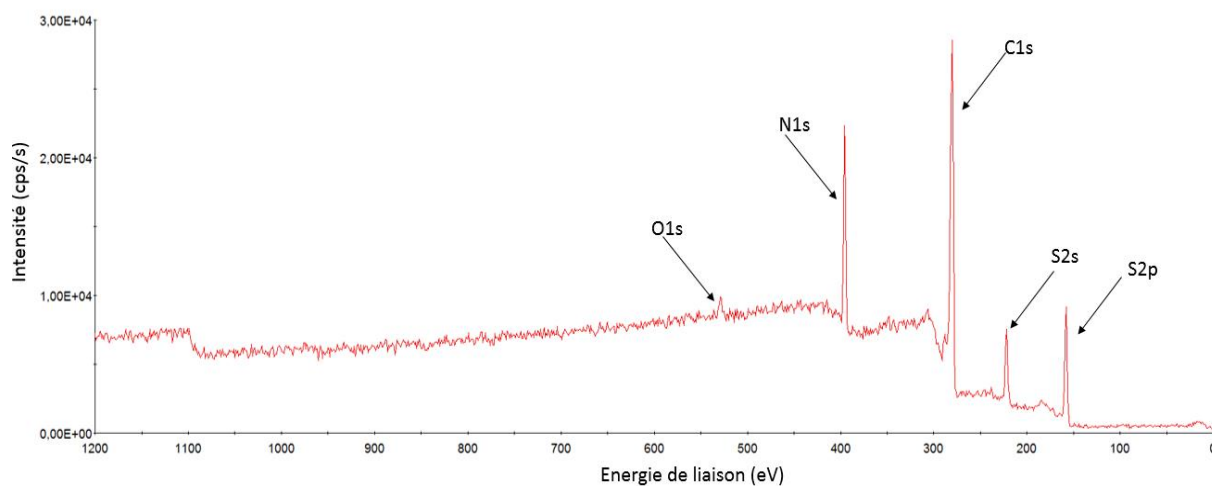


Figure 3.8 : Spectre général du 2-mercaptobenzimidazole

- **Analyses du MBT**

La décomposition détaillée du spectre du carbone C1s n'est pas présentée dans ces travaux. En effet, l'analyse des spectres ne permet pas de distinguer les liaisons C-N et C-O et la présence de contaminations impacte l'analyse quantitative. Comme expliqué précédemment, le positionnement de la liaison C-C (représentant les carbones du cycle benzène de la molécule et une partie des carbones de contamination) est fixée à 285,0 eV pour recalibrer l'ensemble des spectres en énergie.

Le spectre de l'azote N1s (figure 3.9) se compose d'un seul pic dont l'énergie de liaison est égale à 400,6 eV et est associé à l'azote de la molécule en accord avec la littérature [42] [44].

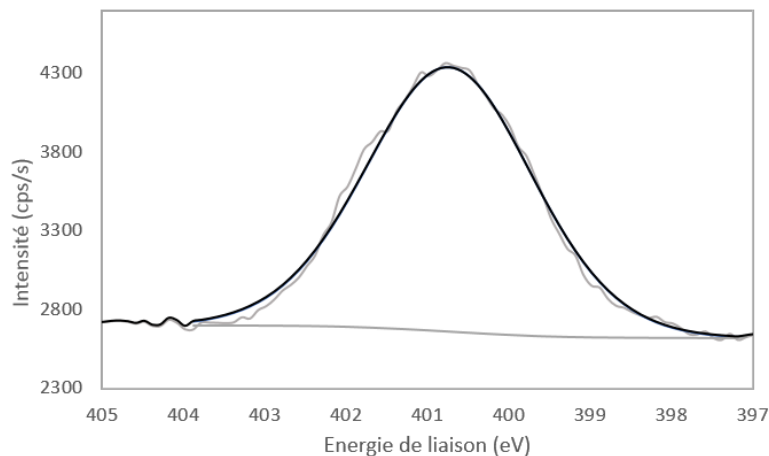


Figure 3.9 : Spectre haute résolution du niveau de cœur N1s pour la poudre de MBT

Le spectre du soufre S2p est composé de deux doublets correspondants chacun aux deux sulfures distincts de la molécule : le soufre de la fonction thiol (exo cyclique) et le soufre contenu dans le cycle (endo cyclique) (figure 3.10). Les deux pics constituant un doublet ($S2p_{3/2}$ et $S2p_{1/2}$) sont séparés de 1,2 eV et l'aire du pic à plus basse énergie est deux fois plus élevée que l'aire du second [123]. Le premier doublet a une énergie de liaison égale à 162,4 eV (pour son pic le plus bas en énergie) et correspond au soufre de la fonction thiol [124]. L'étude du MBI possédant une fonction thiol et aucun autre atome de soufre a permis de confirmer la position en énergie du groupement -SH à environ 162,5 eV. Le second doublet, correspondant donc au soufre endo cyclique, a une énergie de liaison de 164,6 eV.

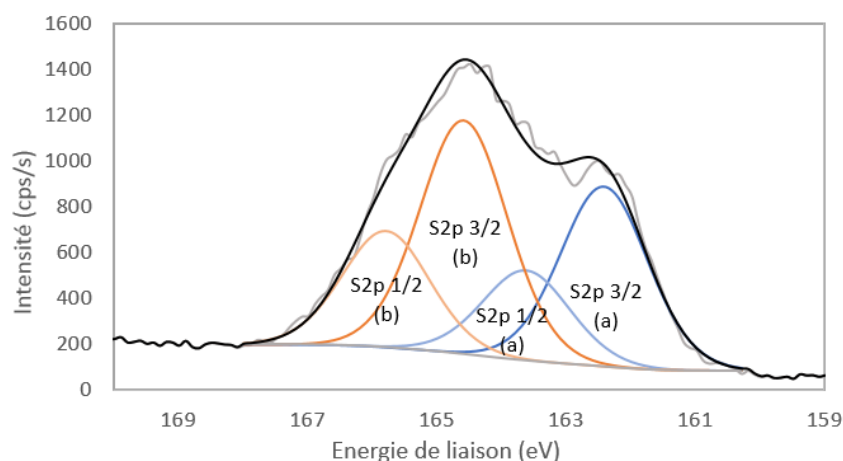


Figure 3.10 : Spectre haute résolution du niveau de cœur S2p pour la poudre de MBT

Enfin, le spectre de l'oxygène O1s de par sa forme et son asymétrie semble être composé de plusieurs composantes associées à de la contamination carbonée. L'oxygène présent dans les poudres n'étant pas caractéristique des molécules mais d'une contamination, la décomposition détaillée n'a pas été réalisée.

A noter que des largeurs à mi-hauteur élevées sont couramment rencontrées lors de l'analyse de poudre et sont difficilement utilisables comme références pour analyser les molécules adsorbées sur des surfaces.

Tableau 3.5 : Attribution et énergies de liaison des pics des spectres des niveaux de cœur C1s, S2p, N1s et O1s de la poudre de MBT

Pic	Attribution	Energie de liaison mesurée (eV)	Energie de liaison corrigée (eV)	Largeur à mi-hauteur (eV)
C1s (a)	Référence, liaison C-C	279,2	285,0	1,7
S2p (a)	Molécule : fonction thiol	156,2	162,6	1,6
S2p (b)	Molécule : soufre endo cyclique	158,8	164,6	1,6
N1s	Molécule	394,8	400,6	1,7
O 1s	Contamination	-	-	-

L'aire des pics permet ensuite de calculer la composition de la poudre de MBT. Le pourcentage atomique de chaque élément est décrit dans le tableau 3.6. Les rapports atomiques expérimentaux S/N et S_{thiol}/S_{cycle} , décrits dans le tableau 3.7, sont proches des valeurs attendues pour la molécule de MBT mais cependant pas identiques. Une étude réalisée par Zerulla *et al* a montré que les fonctions thiols peuvent se dégrader sous rayon X ce qui pourrait expliquer que le ratio entre les deux soufres soit plus faible que celui attendu [125]. Cependant, plusieurs mesures répétées sur un même échantillon nous ont permis d'écarter cette hypothèse. La différence avec la valeur théorique semble donc plutôt s'expliquer par la présence d'impuretés dans la poudre analysée.

Tableau 3.6 : Pourcentages atomiques mesurés des éléments présents dans la poudre de MBT

Élément	Pourcentage atomique pour la molécule de MBT (%)	Pourcentage atomique mesuré (%)
Carbone	70	71,3
Soufre	20	20,0
Azote	10	8,7

Tableau 3.7 : Rapports atomiques attendus et mesurés du soufre et de l'azote présents dans le MBT

Rapports atomiques	Valeur dans MBT	Valeur mesurée
S_{thiol}/S_{cycle}	1	0,7
S_{total}/N	2	2,3

Afin de s'assurer de la stabilité de la molécule au cours du temps, les mesures XPS ont été répétées à 6 mois d'intervalle. Les résultats obtenus sont identiques et confirment l'excès de soufre dans les analyses quantitatives.

- **Analyses du MBI**

Une décomposition similaire des spectres XPS a été réalisée après l'analyse de la poudre de MBI. Les énergies de liaison mesurées et corrigées par rapport au carbone C-C fixé à 285,0 eV, ainsi que l'attribution des pics sont détaillées dans le tableau 3.7. A noter qu'un seul pic à 400,6

eV est présent sur le niveau de cœur N1s indiquant que les deux azotes présents dans le cycle ont un environnement chimique similaire (figure 3.11).

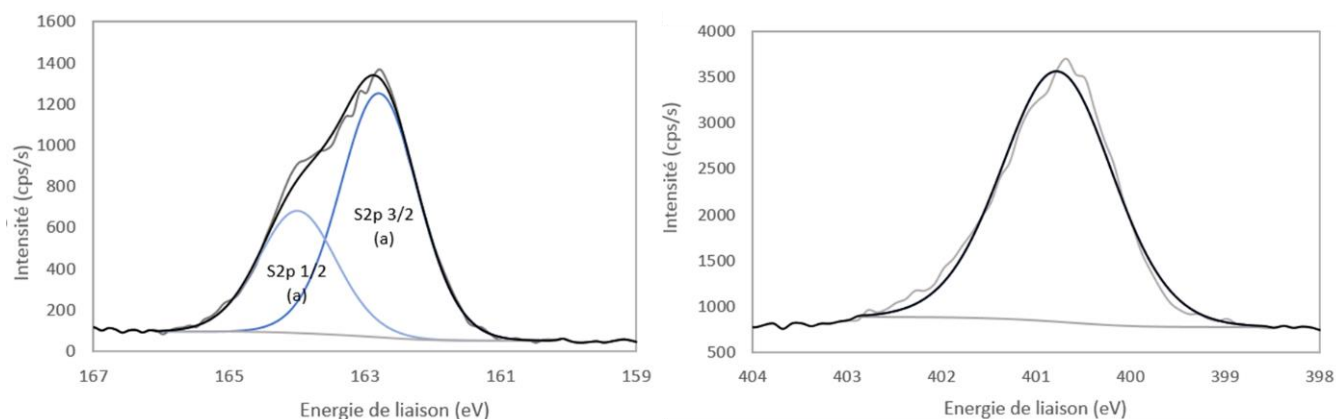


Figure 3.11 : Spectres haute résolution des niveaux de cœur S2p et N1s pour la poudre de MBI

Tableau 3.8 : Attribution et énergies de liaison des pics associés aux niveaux de cœur C1s, S2p, N1s et O1s de la poudre de MBI

Pic	Attribution	Energie de liaison mesurée (eV)	Energie de liaison corrigée (eV)	Largeur à mi-hauteur (eV)
C1s 1	Référence, liaison C-C	280,1	285,0	1,2
S2p	Molécule	157,9	162,6	1,4
N1s	Molécule	395,9	400,6	1,4
O1s	Contamination	-	-	-

Les calculs des pourcentages atomiques et du rapport atomique S/N sont présentés dans les tableaux 3.9 et 3.10. Ces calculs confirment que les données expérimentales sont en accord avec la stœchiométrie de la molécule.

Tableau 3.9 : Pourcentages atomiques mesurés des éléments présents dans la poudre de MBI

Elément	Pourcentage atomique pour la molécule MBI (%)	Pourcentage atomique mesuré (%)
Carbone	70	67,2
Soufre	10	11,5
Azote	20	21,3

Tableau 3.10 : Rapports atomiques mesurés du soufre et de l'azote présents dans le MBI

Rapport atomique	Valeur dans MBI	Valeur mesurée
S/N	0,5	0,5

Les paramètres de décomposition serviront de références pour la décomposition des spectres XPS après adsorption des molécules sur métaux purs.

III.II.2.2. Analyses ToF-SIMS

Les molécules de MBT et de MBI ont également été analysées par ToF-SIMS, l'objectif étant de définir les pics caractéristiques des deux molécules afin de les utiliser comme références lors de l'analyse des surfaces. Les paramètres du canon Bi^+ sont décrits dans le tableau 3.11. Les conditions choisies permettent de fragmenter le moins possible les molécules. De même, la surface n'étant pas parfaitement plane, la surface d'analyse est réduite afin d'éviter des problèmes liés à des variations de hauteur de la surface.

Tableau 3.11 : Paramètres du canon Bi^+

	Paramètres du canon d'analyse Bi^+
Energie	25 keV
Courant	1,2 pA
Surface analysée	20 x 20 μm^2

Les spectres généraux sont représentés sur les figures 3.12 et 3.14. Un premier zoom est effectué en retirant le pic de l'atome d'hydrogène dont l'intensité est nettement supérieure aux autres pics. On constate alors que les pics les plus intenses correspondent à des fragments organiques composés de carbone, d'hydrogène mais également de soufre. Ces pics intenses peuvent être assimilés à la molécule mais également à des contaminations. Ainsi, des pics moins intenses mais dont l'attribution liée aux molécules est plus évidente ont également été identifiés et sont présentés sur les figures 3.13 et 3.15 et dans les tableaux 3.12 et 3.13 où les masses mesurées sont reportées. Ces pics serviront de référence pour les analyses des molécules adsorbées sur les surfaces de cuivre et d'aluminium. A noter qu'aucun pic n'est observé à la masse correspondant à deux fois la masse des molécules ce qui traduirait la formation d'un pont disulfure entre deux molécules. Néanmoins, l'absence de pic ne signifie pas l'absence d'une telle configuration mais que si elle existe, le rayonnement du canon de Bi^+ , même peu intense, suffit à la fragmenter.

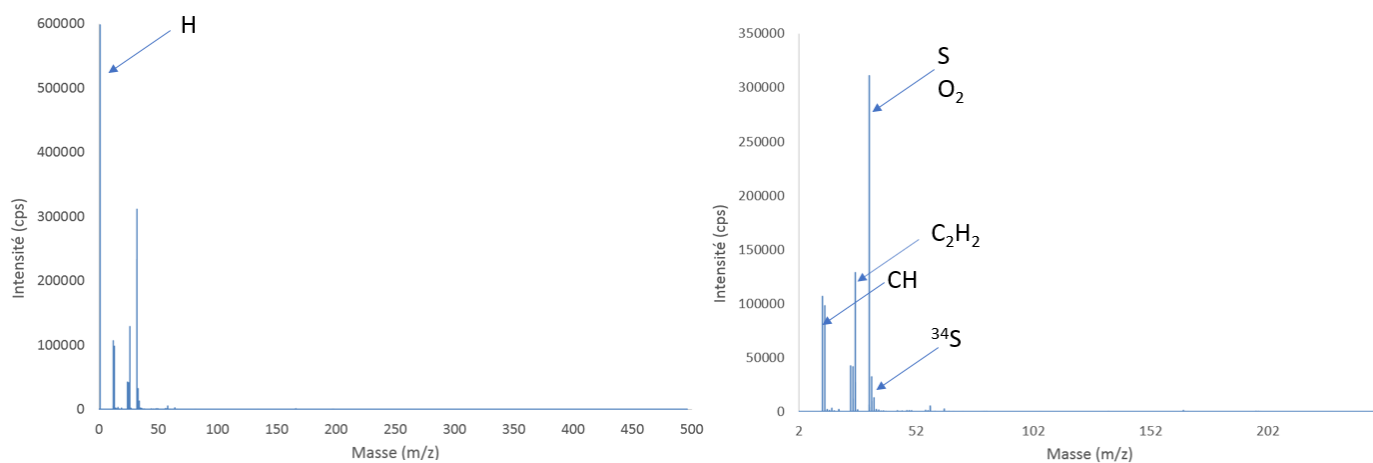


Figure 3.12 : Spectres de masse de la molécule de MBT

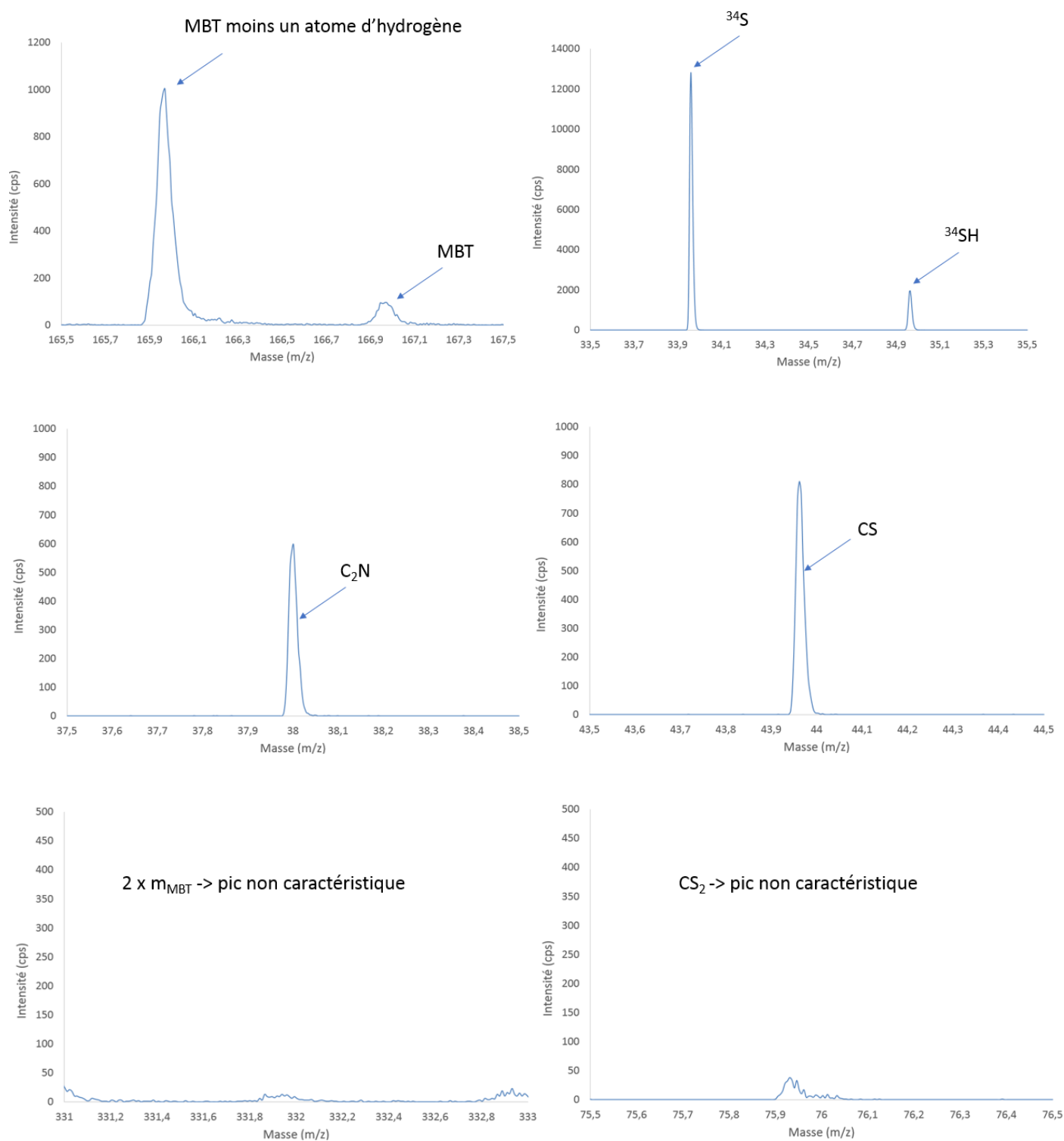


Figure 3.13 : Pics des fragments de la molécule de MBT

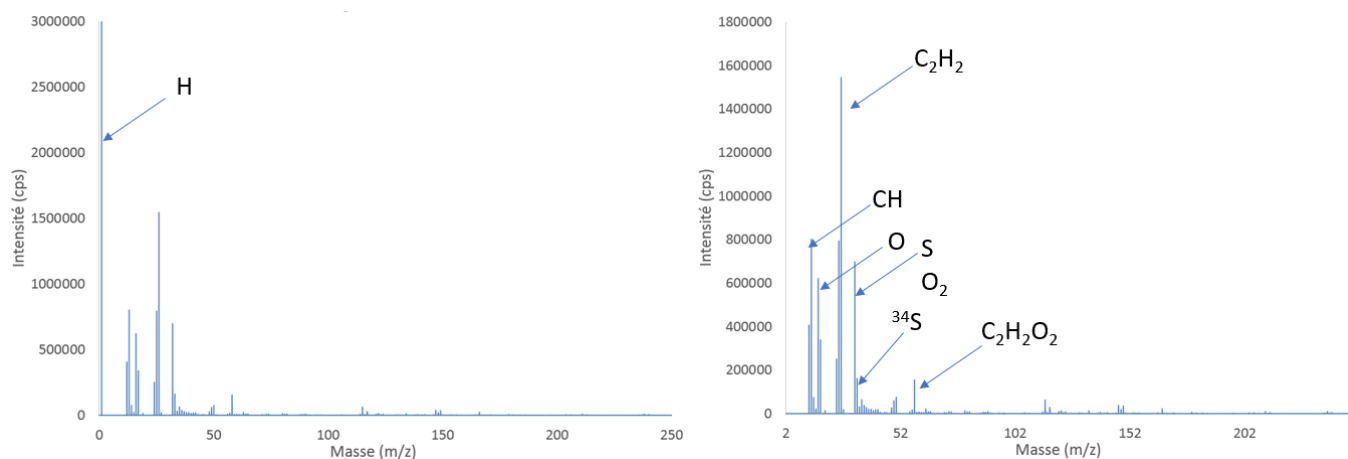


Figure 3.14 : Spectres de masse de la molécule de MBI

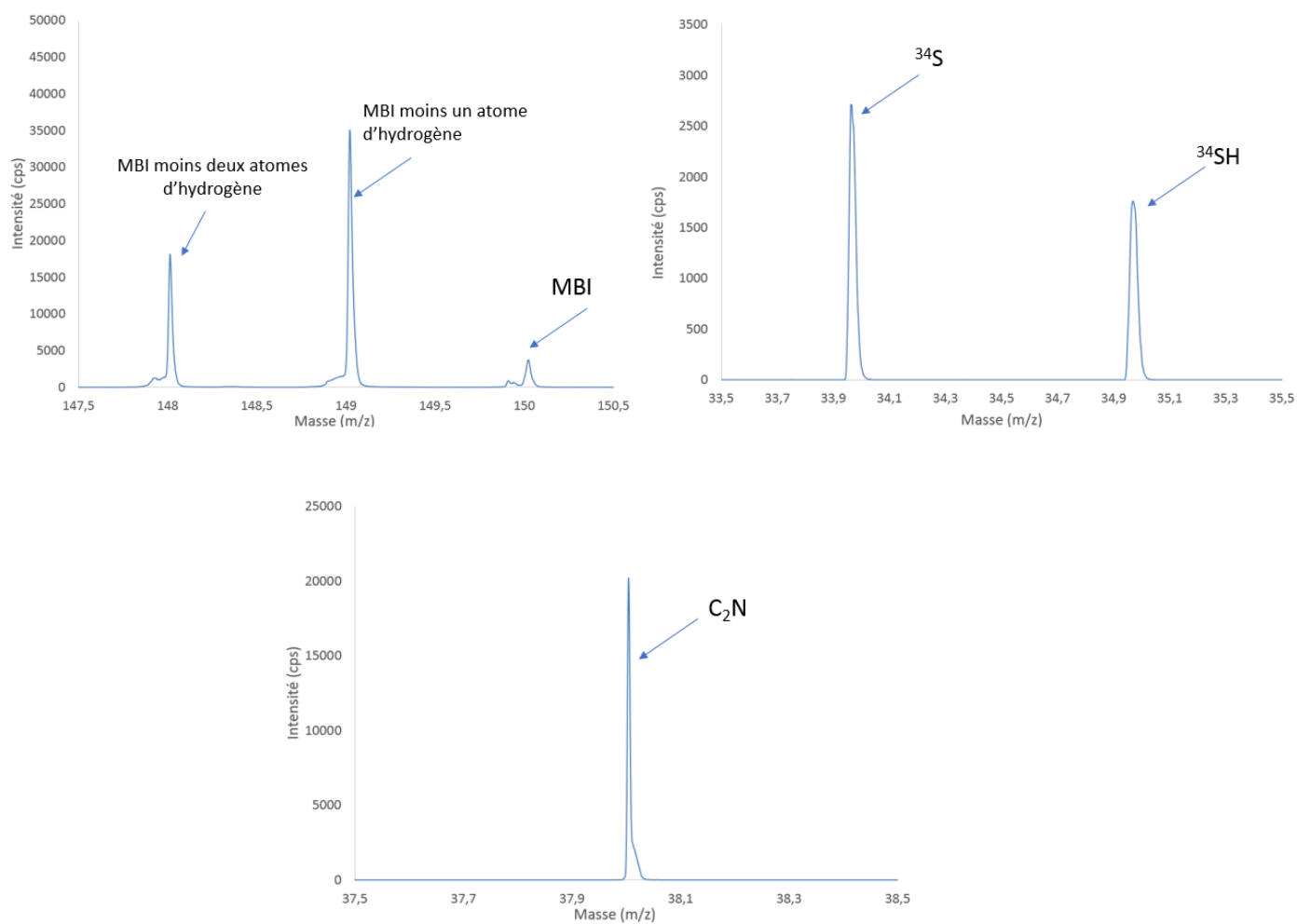


Figure 3.15 : Pics des fragments caractéristiques de la molécule de MBI

Tableau 3.12 : Tableau récapitulatif des masses correspondant aux pics caractéristiques du MBT

Masse (m/z)	Fragment associé
166,96	C ₇ H ₅ NS ₂
165,96	C ₇ H ₄ NS ₂
38,00	C ₂ N
33,96	³⁴ S
34,96	³⁴ SH
43,96	CS

Tableau 3.13 : Tableau récapitulatif des masses correspondant aux pics caractéristiques du MBI

Masse	Fragment associé
150,03	C ₇ H ₆ N ₂ S
149,02	C ₇ H ₅ N ₂ S
148,01	C ₇ H ₄ N ₂ S
38,00	C ₂ N
33,97	³⁴ S
34,97	³⁴ SH

III.II.3. Caractérisation des surfaces de cuivre

III.II.3.1. Adsorption du MBT

- **Analyses XPS**

La figure 3.16 présente les spectres généraux d'un échantillon poli, d'un échantillon immergé 1h dans l'eau ultra pure, définis tous deux comme échantillons de référence, et des échantillons ayant été immergés respectivement 1h et 24h dans une solution d'eau ultra pure contenant 1,0 mmol/L de MBT. A noter que les spectres ont volontairement été décalés en intensité afin de faciliter leur comparaison. La superposition de ces spectres permet de mettre en évidence la présence de soufre et d'azote sur les échantillons immergés en présence de la molécule, pics absents sur les deux échantillons de référence. Cette première observation nous permet de conclure qu'il y a bien adsorption de la molécule sur la surface de cuivre. L'analyse des niveaux de cœur haute résolution S2p, N1s et Cu2p nous permettra de confirmer ce point. On constate également qu'après immersion en présence de la molécule la quantité de carbone en surface

augmente fortement et la quantité de cuivre diminue. Le résultat peut s'expliquer par une atténuation du signal lié au cuivre et une augmentation du signal lié au carbone du fait de la présence d'une couche organique en surface.

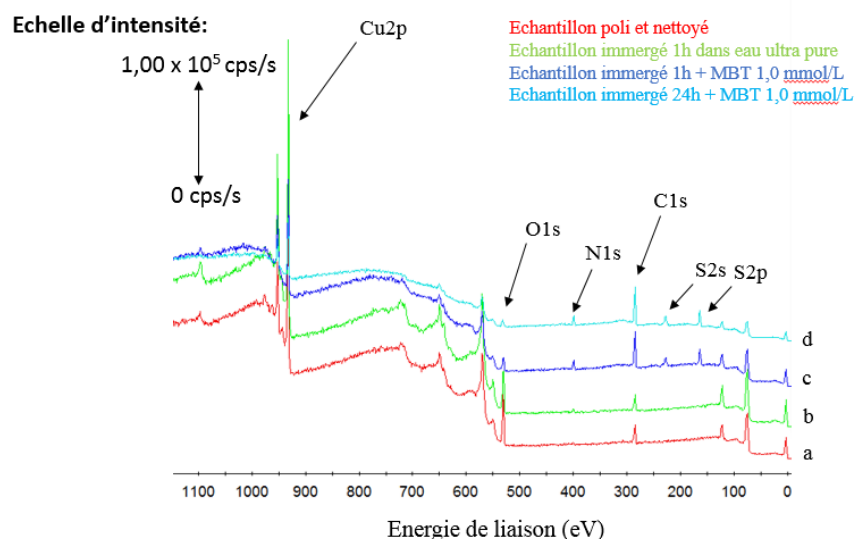


Figure 3.16 : Spectres généraux d'un échantillon de cuivre a) poli et nettoyé, b) immergé 1h dans l'eau ultra pure, c) immergé 1h en présence de MBT, d) immergé 24h en présence de MBT

- Cuivre Cu2p

Les niveaux de cœur Cu2p (figure 3.17) présentent deux pics à des énergies de liaison égales à 932,7 et 952,4 eV associées aux composantes Cu2p_{3/2} et Cu2p_{1/2} du cuivre pour les échantillons précédemment décrits. Pour ces énergies de liaisons le cuivre peut être à l'état métallique ou sous forme d'oxyde de cuivre Cu₂O également appelé oxyde cuivreux [126]–[128]. En effet, l'énergie de liaison est identique pour ces deux états du cuivre et l'analyse du spectre Cu2p ne permet pas de les distinguer, seule l'analyse des pics Auger permet de le faire. A noter également l'absence de pics satellites sur les spectres ce qui indique l'absence de Cu (II) pour l'ensemble des échantillons [126]–[128]. L'absence d'ions cuivriques signifie également l'absence d'oxyde CuO. L'atténuation des pics pour les échantillons immergés suggère également que la surface de cuivre est couverte d'une couche organique.

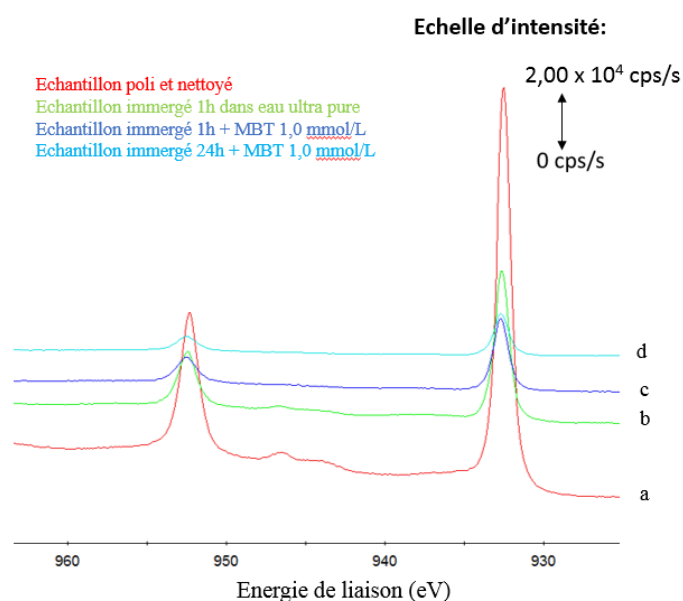


Figure 3.17 : Spectres haute résolution du niveau de cœur Cu2p d'un échantillon de cuivre a) poli et nettoyé, b) immergé 1h dans l'eau ultra pure, c) immergé 1h en présence de MBT, d) immergé 24h en présence de MBT

- Auger du cuivre CuLMM

Comme expliqué précédemment, contrairement à l'étude des spectres Cu2p, l'analyse des spectres Auger CuLMM permet de différencier le cuivre métallique du cuivre cuivreux (I). Les spectres Auger obtenus ont été recomposés à partir de deux composantes obtenues à partir de surfaces modèles réalisées au laboratoire : l'une caractérise le cuivre métallique Cu (0), l'autre le cuivre cuivreux Cu (I) (figure 3.18) [128] [129]. La présence de cuivre cuivreux Cu (I) peut être reliée à la formation d'un oxyde de cuivre Cu₂O en surface, oxyde se formant probablement durant la préparation et l'immersion de l'échantillon. Dans le cas des échantillons immergés 1h et 24h en présence de MBT, la présence de Cu (I) peut également être reliée à la formation de liaisons Cu (I)-S dans des complexes MBT-Cu. La décomposition des spectres montre que la composante Cu (0) associée au cuivre métallique est nettement moins intense sur l'échantillon immergé 1h dans l'eau ultra pure sans MBT alors que la quantité de Cu (0) semble similaire dans le cas du cuivre juste poli et du cuivre immergé en présence de MBT. Cela pourrait indiquer que la croissance de l'oxyde dans l'eau est stoppée par la présence de MBT. Les spectres des échantillons de cuivre immergés 1h et 24h en présence de MBT sont similaires. Le calcul des rapports d'intensité confirmera ce point.

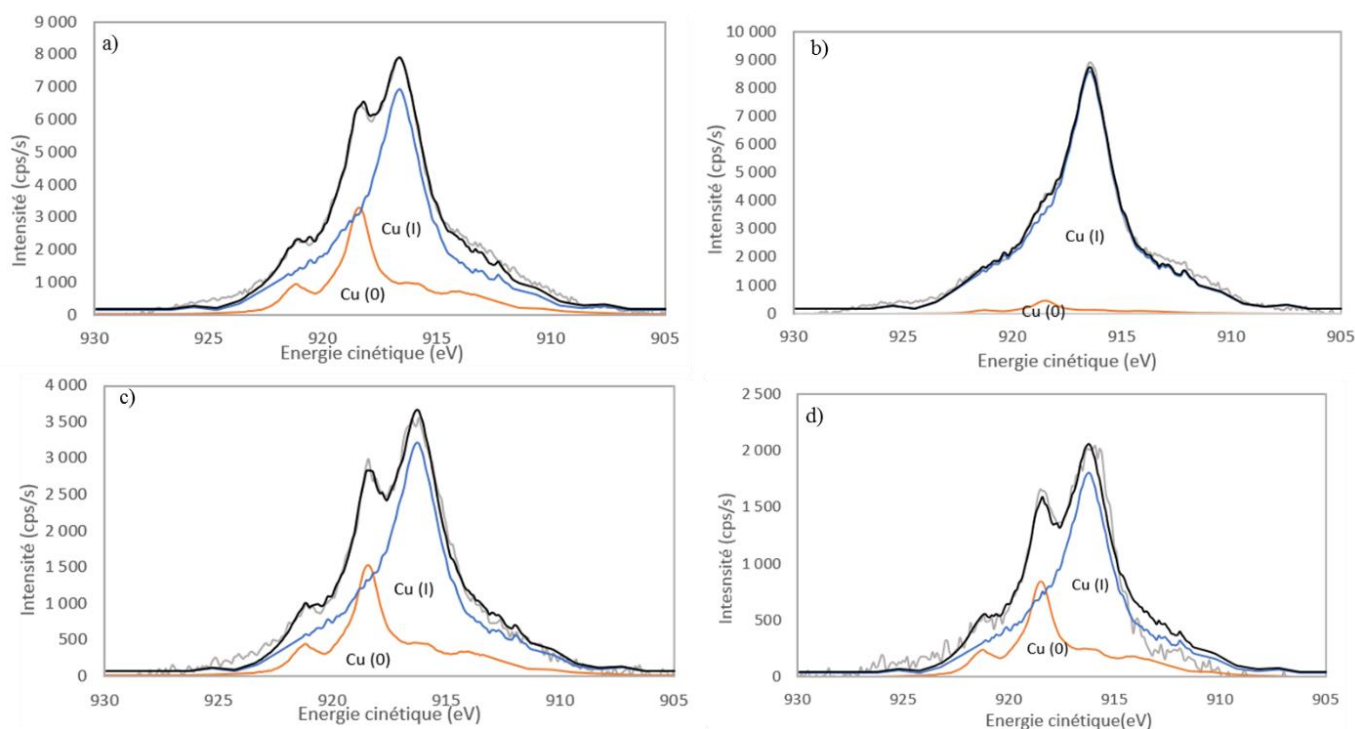


Figure 3.18 : Spectres AUGER CuLMM d'un échantillon de cuivre a) poli, b) immergé 1h dans eau, c) immergé 1h dans MBT, d) immergé 24h dans MBT

- Oxygène O1s

Pour rappel, l'étude du spectre du niveau de cœur Cu2p effectuée au préalable a permis d'exclure la formation de l'oxyde CuO. L'analyse du spectre haute résolution de O1s présente une composante principale avec une énergie de liaison d'environ 530,6 eV qui peut être attribuée à l'oxyde de cuivre Cu₂O [44] [128]. Deux composantes supplémentaires, nettement moins intenses, sont observées aux énergies de liaisons 531,9 eV et 532,8 eV. Ces dernières peuvent correspondre à la présence de contaminations oxygénées ou de groupements hydroxyles et à la présence de molécules d'eau adsorbées en extrême surface (figure 3.19). Ces composantes sont également présentes sur les échantillons de référence et ne sont donc pas liées aux molécules. A noter que pour l'échantillon immergé 24h (noté d sur la figure 3.19), la composante à 530,6 eV est de très faible intensité comparée aux deux autres composantes. Cela peut traduire deux phénomènes : une atténuation du signal O1s à 530,6 eV associé à la présence d'une couche organique plus épaisse en surface (MBT et/ou contaminants organiques) au-dessus de l'oxyde de cuivre Cu₂O ou une modification de la composition de l'oxyde de surface. Afin de déterminer quelles hypothèses sont les plus pertinentes, les spectres du niveau de cœur

C1s d'une part et les spectres du niveau de cœur O1s d'autre part ont été superposés et comparés pour les échantillons immergés 1h et 24h en présence de molécule (figure 3.20). On constate alors effectivement une atténuation du pic O1s associé à l'oxyde de cuivre après 24h d'immersion. L'analyse des spectres haute résolution des niveaux de cœur S2p et N1s décrite ci-après nous montre que davantage de molécule s'adsorbe après 24h d'immersion comparativement à 1h d'immersion. L'atténuation du signal lié à l'oxyde de cuivre après 24h est due, au moins en partie, à la formation d'une couche organique ou d'une multicouche plus épaisse en surface. Toujours en comparant les spectres du niveau de cœur O1s, on constate également une légère augmentation de l'intensité des pics à plus haute énergie associée soit à des groupements hydroxyles soit à de la contamination. La comparaison des spectres du niveau de cœur C1s montre que l'intensité des composantes à haute énergie de C1s augmente à 24h comparée à 1h. L'augmentation de la composante O1s à 531,9 eV est donc associée à une augmentation de la contamination carbonée avec le temps d'exposition. Pour s'assurer que l'augmentation de l'intensité des pics à haute énergie de liaison est bien liée à l'augmentation de contamination carbonée, un échantillon de cuivre immergé 24h dans l'eau ultrapure sans molécule a été analysé. La comparaison des spectres du niveau de cœur C1s des deux échantillons immergés dans l'eau sans molécule, présentée en figure 3.21, met en avant l'augmentation de la contamination carbonée au cours de l'immersion confirmant notre hypothèse. Ainsi, l'atténuation du pic associé à l'oxyde de cuivre et l'augmentation de la contamination carbonée expliquent l'allure générale du spectre d.

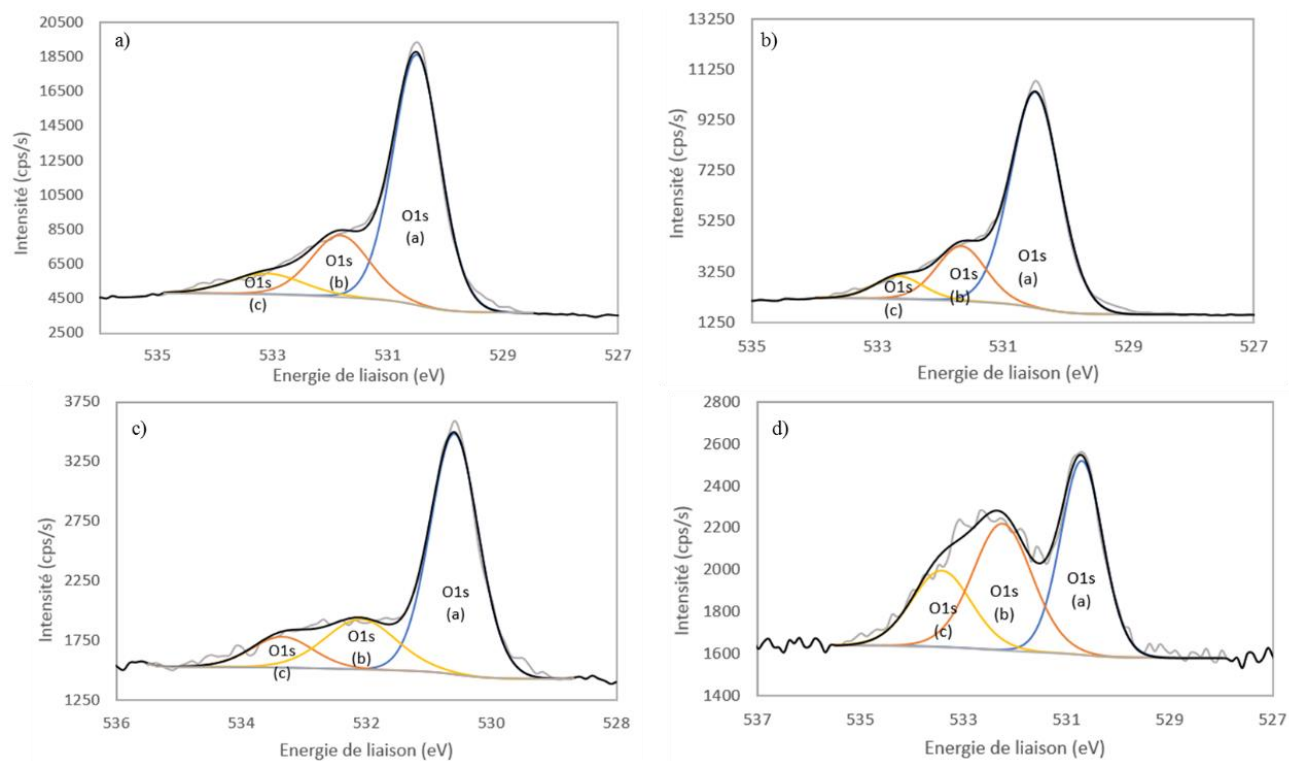


Figure 3.19 : Décomposition du spectre haute résolution du niveau de cœur O1s de a) l'échantillon poli de référence, b) l'échantillon de cuivre immergé 1h dans l'eau, c) l'échantillon de cuivre immergé 1h en présence de MBT, d) l'échantillon de cuivre immergé 24h en présence de MBT

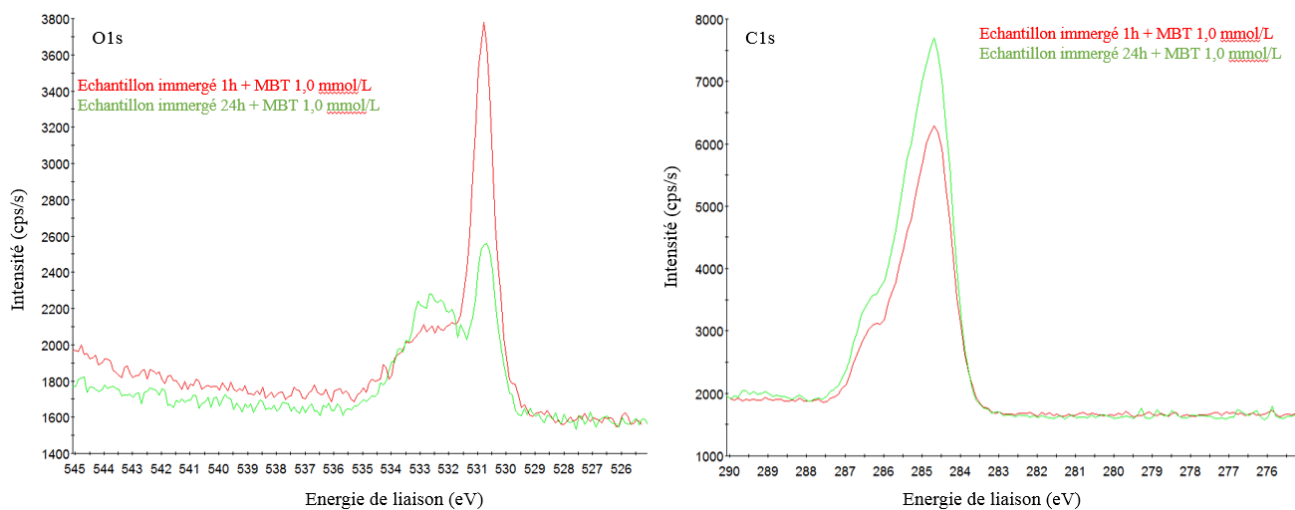


Figure 3.20 : Comparaison des spectres des niveaux de cœur O1s et C1s pour les échantillons immergés 1h et 24h en présence de MBT

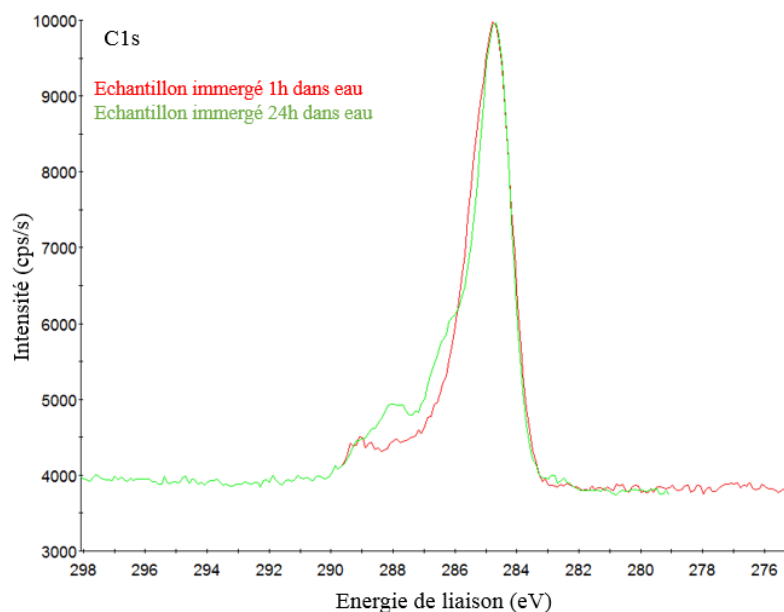


Figure 3.21 : Comparaison des spectres du niveau de cœur C1s pour les échantillons immergés 1h et 24h dans l'eau ultra pure

- Carbone C1s

Un exemple de décomposition réalisée sur les spectres C1s est présenté en figure 3.22. Afin de s'affranchir des effets de charge et de pouvoir calibrer les spectres et les résultats obtenus, le premier pic correspondant aux liaisons C-C, C-S, C-H et aux carbones du cycle aromatique est fixé à une énergie de liaison égale à 285,0 eV. A noter que la présence d'électrons délocalisés peut entraîner l'apparition d'un pic satellite à environ + 6 eV du pic principal. Un second pic est observé à une énergie de liaison égale à 286,4 eV et correspond aux liaisons C-O et C-N. Selon les contaminations présentes en surface il est possible d'observer également deux pics supplémentaires : un dont l'énergie de liaison est égale à environ 288,1 eV et correspondant aux liaisons O-C-O et C=O et un second dont l'énergie de liaison est environ égale à 289,1 eV et correspondant aux liaisons O-C=O. Etant donné qu'il n'est pas possible dans notre cas de distinguer le carbone de contamination du carbone associé à la molécule, aucune analyse quantitative n'a été réalisée sur le carbone.

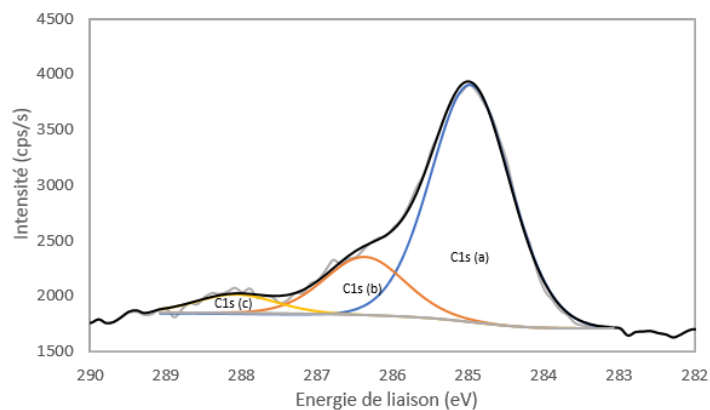


Figure 3.22 : Exemple de décomposition du spectre du niveau de cœur C1s

- Soufre S2p

La comparaison des spectres haute résolution du soufre S2p des échantillons immergés en présence de MBT avec le spectre haute résolution de l'échantillon immergé dans l'eau ultra pure seule permet de confirmer que le soufre adsorbé en surface est bien issu de la molécule de MBT et non d'une contamination présente dans l'eau ou d'une contamination adsorbée durant la phase de préparation des échantillons (figure 3.23). En effet, aucune trace de soufre n'est observée sur l'échantillon de référence immergé dans l'eau ce qui traduit que le soufre observé sur les échantillons est lié à la molécule de MBT. De plus, les positions en énergie des pics sont similaires à celles des pics de la molécule.

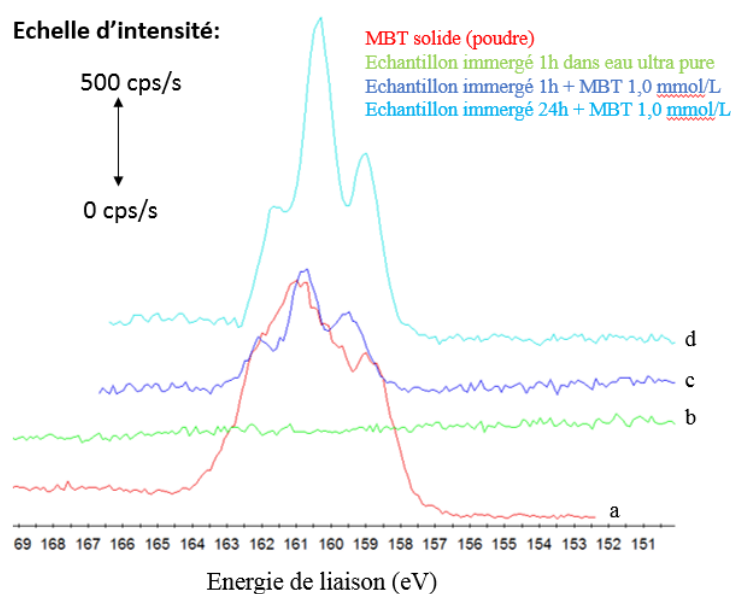


Figure 3.23 : Spectres haute résolution du niveau de cœur S2p de a) la molécule MBT, b) d'un échantillon de cuivre immergé 1h dans l'eau ultra pure, c) d'un échantillon de cuivre immergé 1h en présence de MBT, d) d'un échantillon de cuivre immergé 24h en présence de MBT

La décomposition des spectres XPS est similaire à celle effectuée pour les spectres obtenus sur la poudre de MBT (figure 3.24). En comparant les énergies de liaison obtenues par rapport à celles du MBT, on constate un léger décalage sur la valeur à faible énergie de liaison du soufre : 162,4 eV sur MBT et 162,8 eV après adsorption du MBT sur la surface de cuivre. Le décalage en énergie pourrait s'expliquer par une liaison soufre-cuivre à la surface. De plus, les différentes études effectuées au préalable mettent en avant l'affinité des fonctions thiols avec les surfaces de cuivre. Concernant le soufre endo cyclique, on observe une variation des énergies de liaison de l'ordre de -0,5 eV pour les deux échantillons comparativement à la référence. Ce décalage vers les plus basses énergies traduit un changement d'environnement chimique pour les sulfures endo cycliques (tableau 3.14). Cette observation indique que le soufre contenu dans le cycle est également impliqué dans le mode d'adsorption et crée des interactions avec la surface de cuivre.

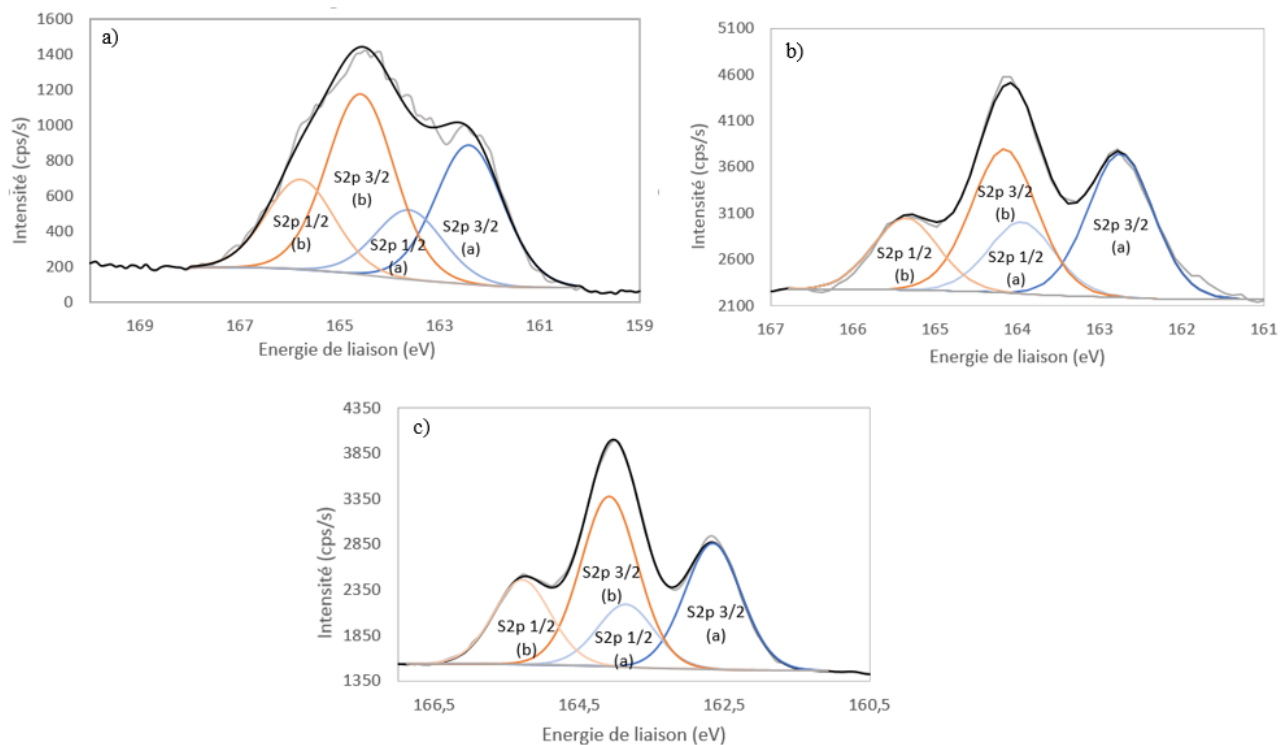


Figure 3.24 : Décomposition des spectres haute résolution du niveau de cœur S2p a) MBT, b) échantillon de cuivre immergé 1h dans MBT, c) échantillon de cuivre immergé 24h dans MBT

- Azote N1s

Contrairement au soufre, la comparaison des spectres des niveaux de cœur N1s montre un pic à 399,8 eV attribué à une légère contamination à l'azote sur les échantillons de référence (poli et immergé 1h dans l'eau ultra pure). Néanmoins cette contamination est minime (figure 3.25).

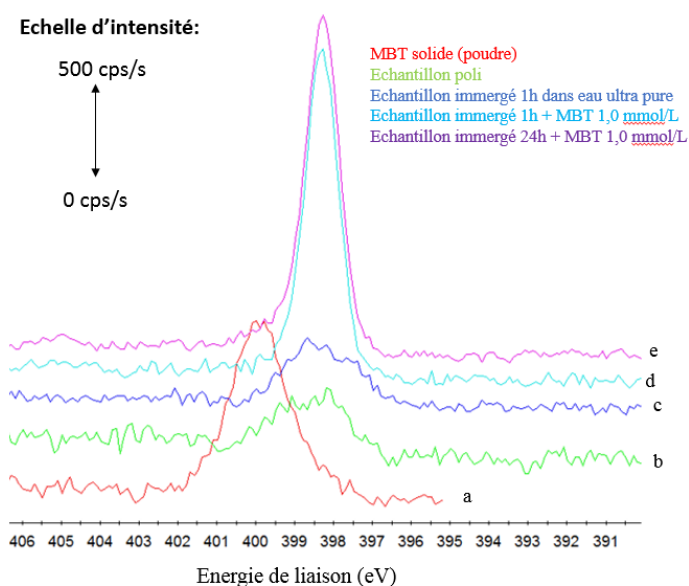


Figure 3.25 : Spectres haute résolution du niveau de cœur N1s de a) la molécule MBT, b) d'un échantillon de cuivre juste poli et nettoyé, c) d'un échantillon de cuivre immergé 1h dans l'eau ultra pure, d) d'un échantillon de cuivre immergé 1h en présence de MBT, e) d'un échantillon de cuivre immergé 24h en présence de MBT

L'énergie de liaison de l'azote N1s des échantillons immergés 1h et 24h en présence de MBT diminue de 1,4 eV par rapport à celle de la molécule seule (tableau 3.14). De même que pour le soufre endo cyclique, cela met en évidence un changement d'environnement chimique des atomes d'azote supposant leur rôle dans le mode d'adsorption des molécules. Le décalage vers des énergies de liaison plus basses pourrait traduire une interaction des atomes d'azote avec les atomes de cuivre ou un environnement chimique différent si le soufre exo cyclique est lié au cuivre.

Tableau 3.14 : Attribution des pics et énergies de liaison des niveaux de cœur S2p et N1s de la molécule de MBT

Pic	Attribution	Energie de liaison (eV) Référence poudre (largeur à mi-hauteur en eV)	Energie de liaison (eV) Echantillon immergé 1h (largeur à mi-hauteur en eV)	Energie de liaison (eV) Echantillon immergé 24h (largeur à mi- hauteur en eV)
S2p (a)	MBT : fonction thiol	162,4 (1,6)	162,8 (0,9)	162,7 (0,9)
S2p (b)	MBT : soufre endo cyclique	164,6 (1,6)	164,1 (0,9)	164,1 (0,9)
N1s	MBT + contamination	400,6 (1,7)	399,3 (0,9)	399,2 (1,0)

- Modèle provisoire

Comme expliqué précédemment, la technique XPS est une technique expérimentale qualitative et quantitative, l'aire des signaux émis étant proportionnelle à la quantité d'atomes émetteurs. Ainsi, à partir de l'air des pics S2p et N1s il est possible de calculer les rapports atomiques entre les différents éléments de la molécule. Les valeurs calculées sont reportées dans le tableau 3.15 et comparées avec les valeurs obtenues pour la molécule seule. Cette comparaison permet de confirmer qu'il s'agit bien de la molécule de MBT adsorbée sur les surfaces de cuivre.

Tableau 3.15 : Valeur des rapports atomiques $S_{\text{thiol}}/S_{\text{cycle}}$ et S_{total}/N du MBT solide comparativement aux échantillons de cuivre immergés 1h et 24h dans MBT

Rapports atomiques	Valeur mesurée dans MBT	Valeur mesurée pour échantillon immergé 1h dans MBT	Valeur mesurée pour échantillon immergé 24h dans MBT
$S_{\text{thiol}}/S_{\text{cycle}}$	0,7	0,6	0,7
$S_{\text{molécule}}/N_{\text{molécule}}$	2,3	2,3	2,2

L'analyse des différents spectres nous a également permis d'établir un modèle provisoire quant au mode d'adsorption du MBT sur une surface de cuivre. En effet, l'analyse des spectres haute résolution des niveaux de cœur S2p et N1s permet de confirmer la présence de molécules en

surface. Les spectres Cu2p du cuivre montrent l'absence d'oxyde CuO en surface et les spectres des niveaux de cœur C1s et O1s montrent la présence de contamination carbonée.

Comme expliqué précédemment, les analyses effectuées ne permettent pas de distinguer le cuivre (I) associé à la formation de l'oxyde Cu₂O et le cuivre (I) associé aux interactions avec le MBT. Il n'est donc pas possible de déterminer de façon exacte le taux de recouvrement du MBT. Cependant, la comparaison des rapports d'intensité Cu (I)/Cu (0) et des rapports atomiques $S_{\text{molécule}}/Cu_{\text{tot}}$ nous permet d'affirmer certains points. Les valeurs sont reportées dans le tableau 3.16. Avant exposition au MBT, il est possible d'émettre l'hypothèse que tout le Cu (I) détecté en surface est associé à l'oxyde (ce qui est le cas pour l'échantillon poli et l'échantillon immergé 1h dans l'eau ultra pure). De plus, en faisant l'hypothèse que la couche formée est homogène et continue, il est possible en appliquant l'équation 2.27 décrite au chapitre 2 d'en déterminer l'épaisseur. On trouve ainsi que l'oxyde formé sur l'échantillon poli a une épaisseur d'environ 3,3 nm et l'oxyde formé sur l'échantillon immergé 1h dans l'eau a une épaisseur d'environ 6,8 nm. Pour les échantillons immergés en présence de MBT, ces hypothèses ne peuvent pas être faites. Cependant, en comparant les valeurs des rapports d'intensité Cu (I) / Cu (0), on constate que ce dernier est nettement plus faible pour les échantillons en présence de MBT que pour l'échantillon immergé 1h dans l'eau. Ce constat nous permet de dire que la présence de MBT ralentit la croissance de l'oxyde dans l'eau. En comparant ensuite le rapport atomique soufre sur cuivre total pour les échantillons immergés en présence de MBT, on constate que ce dernier augmente avec le temps d'immersion nous permettant de conclure que la quantité de molécules adsorbées en surface augmente entre 1h et 24h d'immersion. L'ensemble de ces constats nous amène à établir le modèle présenté en figure 3.26.

Afin d'estimer l'évolution de l'épaisseur de la couche de molécules (notée d') au cours du temps, nous pouvons supposer, en première approximation, que la couche de MBT empêche la croissance de l'oxyde dans l'eau. L'oxyde aurait donc une épaisseur fixe (notée d) et égale à l'épaisseur de l'oxyde de l'échantillon juste poli, non immergé. En faisant cette hypothèse et en supposant également que la couche de MBT formée est homogène et continue, on peut alors écrire les équations suivantes :

$$I_{Cu(0)Auger}^{Métal} = K \lambda_{Cu Auger}^{Cu} \sigma_{Cu Auger} T_{Cu Auger} D_{Cu}^{Cu} \sin\theta \exp\left(\frac{-d}{\lambda_{Cu Auger}^{Oxyde} \sin\theta}\right) \exp\left(\frac{-d'}{\lambda_{Cu Auger}^{MBT} \sin\theta}\right) \quad (3.2)$$

$$I_S^{MBT} = K \lambda_S^{MBT} \sigma_S T_S D_S^{MBT} \sin\theta \left[1 - \exp\left(\frac{-d'}{\lambda_S^{MBT} \sin\theta}\right) \right] \quad (3.3)$$

On obtient alors un système de deux équations avec une seule inconnue, la valeur de d ayant été fixée. On trouve ainsi qu'après 1h d'immersion la couche de MBT a une épaisseur d'environ 2,1 nm et d'environ 3,0 nm après 24h. Etant donné l'hypothèse émise, ces valeurs sont peut-être surestimées mais elles montrent que l'épaisseur de la couche moléculaire augmente au cours du temps.

A noter qu'en position verticale, le MBT a une longueur d'environ 8 Å alors que lorsqu'elle est en pont, la molécule a une hauteur légèrement inférieure, d'environ 6 Å (figure 3.27). En comparant ces valeurs à celles calculées à partir des mesures XPS, il semble que déjà après 1h d'immersion une multicouche de MBT se soit adsorbée sur la surface de cuivre et que l'épaisseur de cette multicouche augmente avec le temps d'immersion. En considérant les approximations faites pour les calculs d'épaisseur équivalente en XPS, on peut estimer qu'après 1h d'immersion environ 3 couches de molécules sont présentes sur la surface et qu'après 24h ce nombre augmente entre 4 et 5.

Tableau 3.16 : Valeurs des rapports d'intensité Cu (I) / Cu (0) et des rapports atomiques $S_{\text{molécule}} / Cu_{\text{tot}}$

	Cu poli	Cu 1h eau	Cu 1h eau + MBT	Cu 24h eau + MBT
Cu (I) / Cu (0)	3,9	34	3,9	4,0
$S_{\text{molécule}} / Cu_{\text{tot}}$	-	-	0,86	1,90

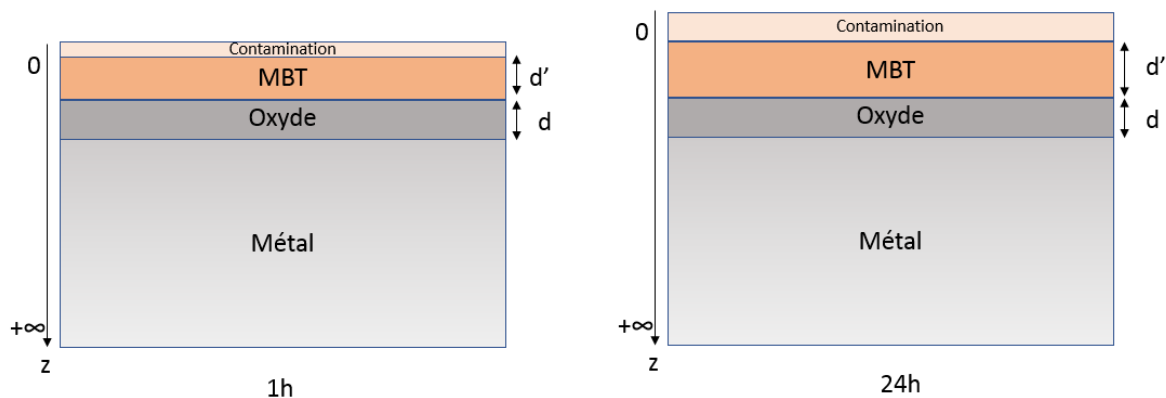


Figure 3.26 : Modèle du mode d'adsorption du MBT sur une surface de cuivre

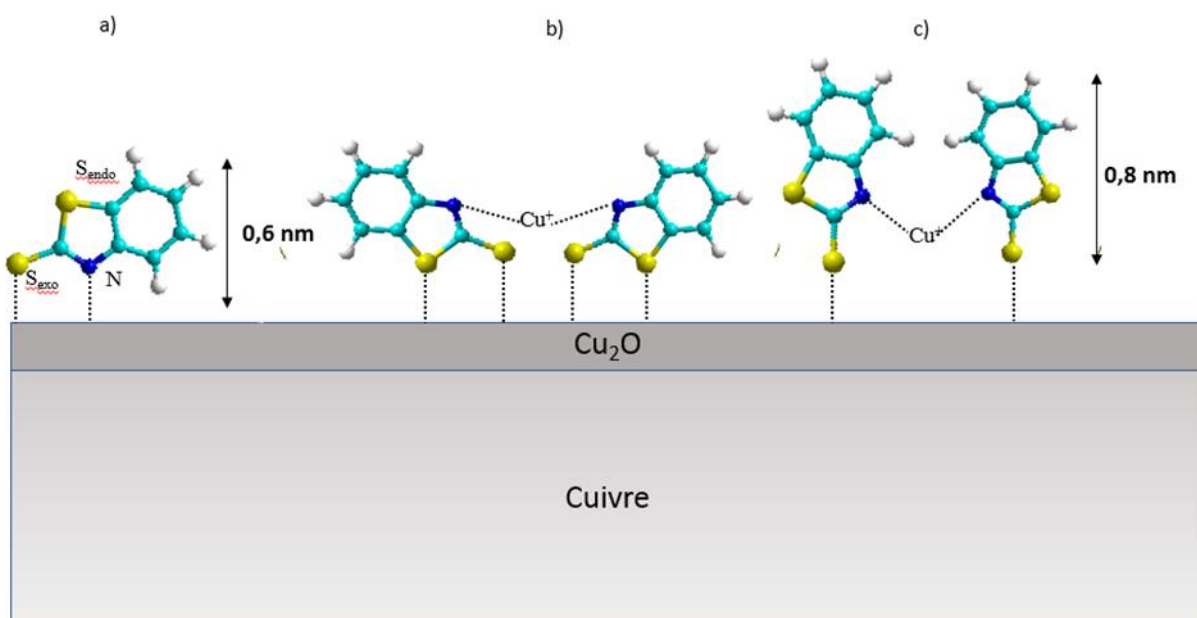


Figure 3.27 : Modes d'adsorption possibles du MBT sur une surface de cuivre d'après l'analyse des spectres XPS

A ce stade, bien que la comparaison des spectres de la molécule adsorbée avec les spectres de la molécule seule nous permet de dire que les atomes de soufre et l'atome d'azote sont impliqués dans le mode d'adsorption et qu'une multicouche s'est formée sur la surface dès 1h d'immersion, l'orientation précise des molécules reste à déterminer.

- **Analyses ToF-SIMS**

Afin de compléter les premières informations obtenues à l'aide des mesures XPS et notamment de déterminer l'orientation des molécules adsorbées sur la surface, des analyses complémentaires ont été effectuées par ToF-SIMS. Cette technique, permettant la réalisation de spectres de masse, est particulièrement adaptée pour notre étude car elle permet de détecter des molécules y compris à l'état de trace. De plus, la réalisation de profils en profondeur permet de connaître la composition des couches formées en surface et donne des indications importantes quant à l'orientation des molécules formant la couche organique.

Les conditions expérimentales pour réaliser les mesures ont été adaptées afin de pouvoir analyser l'ensemble des couches : la couche organique, l'oxyde et enfin le métal. Elles sont décrites dans les tableaux 3.17 et 3.18. Les paramètres de réglage du canon d'érosion sont choisis afin d'éviter de décaper trop rapidement la couche moléculaire et de perdre les informations associées. Les analyses ont toutes été effectuées en polarité négative offrant une meilleure sensibilité pour les surfaces oxydées.

Tableau 3.17 : Paramètres du canon Bi⁺ utilisés pour la réalisation des spectres de masse

	Paramètres du canon d'analyse Bi⁺
Energie	25 keV
Courant	1,2 pA
Surface analysée	500 x 500 μm ²

Tableau 3.18 : Paramètres des canons Bi⁺ et Cs⁺ utilisés pour la réalisation des profils

	Paramètres du canon d'analyse Bi⁺	Paramètres du canon de décapage Cs⁺
Energie	25 keV	500 eV
Courant	1,2 pA	20 nA
Surface analysée	100 x 100 μm ²	500 x 500 μm ²

Deux échantillons ont été ainsi analysés : un échantillon de cuivre immergé une heure dans l'eau ultra pure et utilisé comme référence et un échantillon immergé une heure dans une solution d'eau ultra pure contenant 1,0 mmol/L de MBT. Un premier spectre de masse sans

décapage a été réalisé sur ces échantillons. De même que pour l'analyse des molécules solides, le pic de l'atome d'hydrogène a été retiré du fait de son intensité trop élevée par rapport aux autres pics.

La figure 3.28 montre les spectres de masse de l'échantillon de référence et de l'échantillon immergé en présence de MBT. Comme supposé lors de l'analyse des molécules, les pics à basse masse correspondent à des fragments organiques communs aux deux échantillons et pouvant être attribués à des contaminations lors de la phase de préparation et d'analyse.

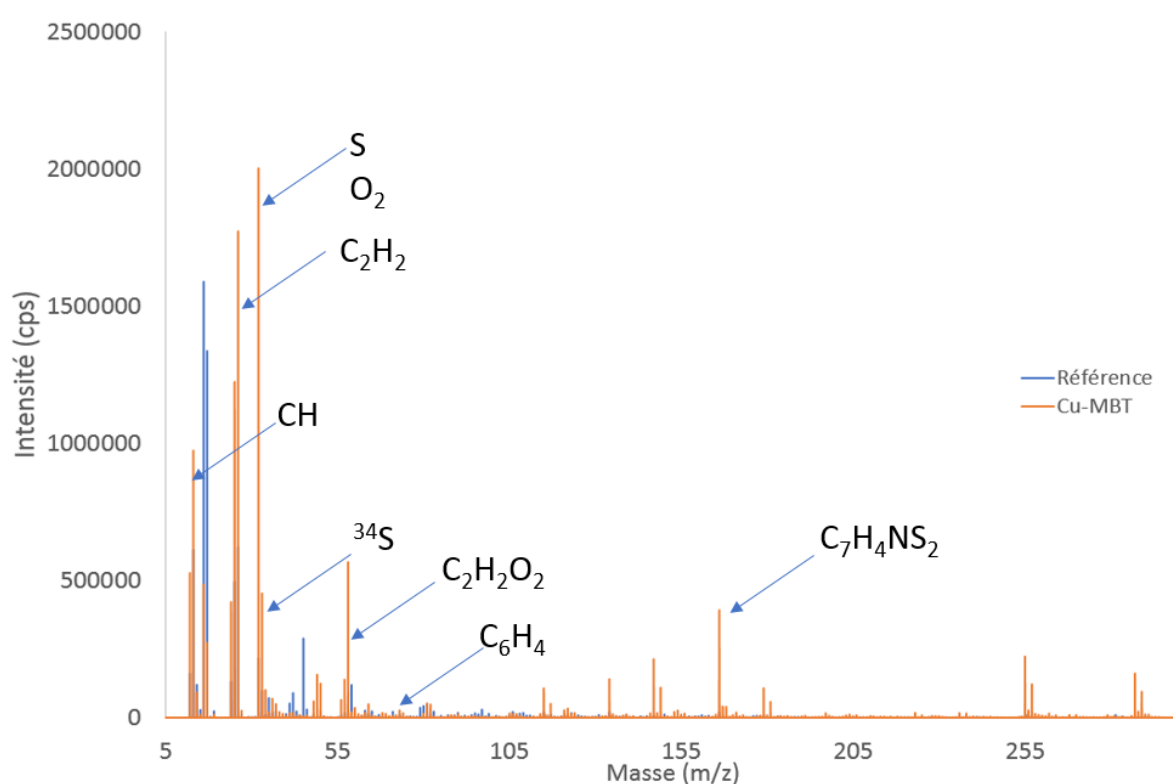


Figure 3.28 : Spectres de masse de la surface de cuivre de référence et de la surface de cuivre immergée en présence de MBT

L'analyse des pics des fragments caractéristiques du MBT (figure 3.29 et tableau 3.19) montre que la molécule est bien présente sur la surface de cuivre immergée 1h mais elle est également présente à l'état de trace sur la surface de cuivre de référence. Cette contamination a pu se produire lors de la préparation ou l'analyse des échantillons et met en avant la réactivité importante de la surface de cuivre avec la molécule. On constate également la présence de pics à la masse correspondant à la molécule associée à un atome de cuivre et à la masse

correspondant à la molécule associée à deux atomes de cuivre (en plus faible intensité). Cela suggère la formation de liaisons molécule-cuivre.

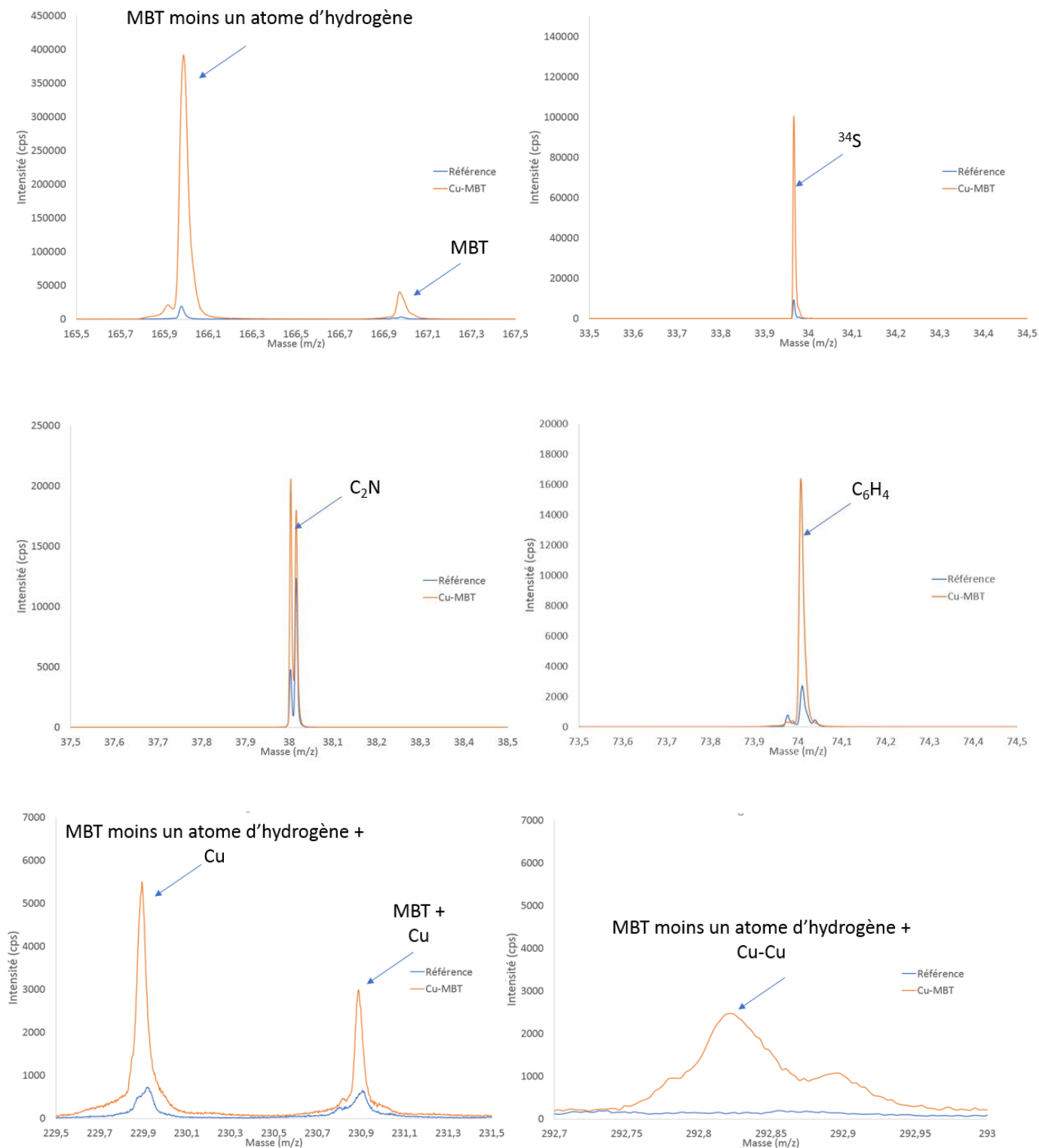


Figure 3.29 : Comparaison de l'intensité des pics des fragments caractéristiques du MBT des échantillons de cuivre de référence et immergé 1h en présence de MBT

Tableau 3.19 : Tableau récapitulatif des masses correspondant aux pics caractéristiques du MBT et leur intensité pour les échantillons de cuivre de référence et immergé 1h en présence de MBT (grisés, les pics non significatifs car $I_{\text{MBT}}/I_{\text{ref}} \leq 2$)

Masse (m/z)	Fragment associé	Intensité (%)		
		Référence (I_{ref})	Avec MBT (I_{MBT})	Rapport $I_{\text{MBT}}/I_{\text{ref}}$
1,01	H	1,2	1,3	1
13,01	CH	$2,2 \times 10^{-1}$	$2,2 \times 10^{-1}$	1
26,02	C ₂ H ₂	$2,2 \times 10^{-1}$	$3,9 \times 10^{-1}$	2
74,02	C ₆ H ₄	$4,4 \times 10^{-4}$	$3,6 \times 10^{-3}$	8
166,96	C ₇ H ₅ NS ₂	$8,2 \times 10^{-4}$	$9,4 \times 10^{-3}$	11
165,96	C ₇ H ₄ NS ₂	$5,3 \times 10^{-3}$	$9,2 \times 10^{-2}$	17
38,00	C ₂ N	$2,1 \times 10^{-3}$	$5,4 \times 10^{-3}$	3
33,96	³⁴ S	$2,4 \times 10^{-3}$	$2,1 \times 10^{-2}$	9
230,89	C ₇ H ₅ NS ₂ + Cu	$2,1 \times 10^{-4}$	$7,3 \times 10^{-4}$	3
229,89	C ₇ H ₄ NS ₂ + Cu	$2,2 \times 10^{-4}$	$1,3 \times 10^{-3}$	6
293,90	C ₇ H ₅ NS ₂ + Cu-Cu	$0,0 \times 10^{-4}$	$6,5 \times 10^{-4}$	-

Afin de compléter ces informations, des mesures en mode profil ont été réalisées et sont présentées sur la figure 3.30. On constate que l'intensité du fragment correspondant à la masse de la molécule moins un hydrogène chute instantanément. Cela montre que malgré des conditions de décapage « douces », la molécule se fragmente tout de suite. Il a donc été décidé de suivre des fragments plus légers pour étudier l'orientation de la molécule sur la surface. En suivant les fragment C-C-S⁻, C-S⁻ et ³⁴S⁻ comparativement au fragment C-C-N⁻, on constate que les fragments contenant les atomes de soufre atteignent leur maximum d'intensité après le fragment contenant l'atome d'azote indiquant ainsi que les atomes de soufre sont plus en profondeur que l'atome d'azote. De plus, l'intensité des fragments soufrés commence à chuter lorsque l'intensité des fragments ⁶⁵Cu⁻ et CuO⁻ atteint son maximum. Ce constat permet de dire que les atomes de soufre sont directement liés à la surface de cuivre. Enfin, le fait que les profils réalisés sur les fragments de MBT ne présentent qu'un seul maximum en intensité suggère qu'une seule couche de molécules a été analysée et que l'ensemble des molécules serait orienté de façon similaire. Le fait qu'une seule couche soit analysée ne signifie pas qu'il n'y pas empilement de molécules. En effet, si les molécules empilées sont uniquement physisorbées sur la première

couche de molécules en contact avec la surface, il est alors possible que les premiers instants de décapage aient entraîné leur désorption.

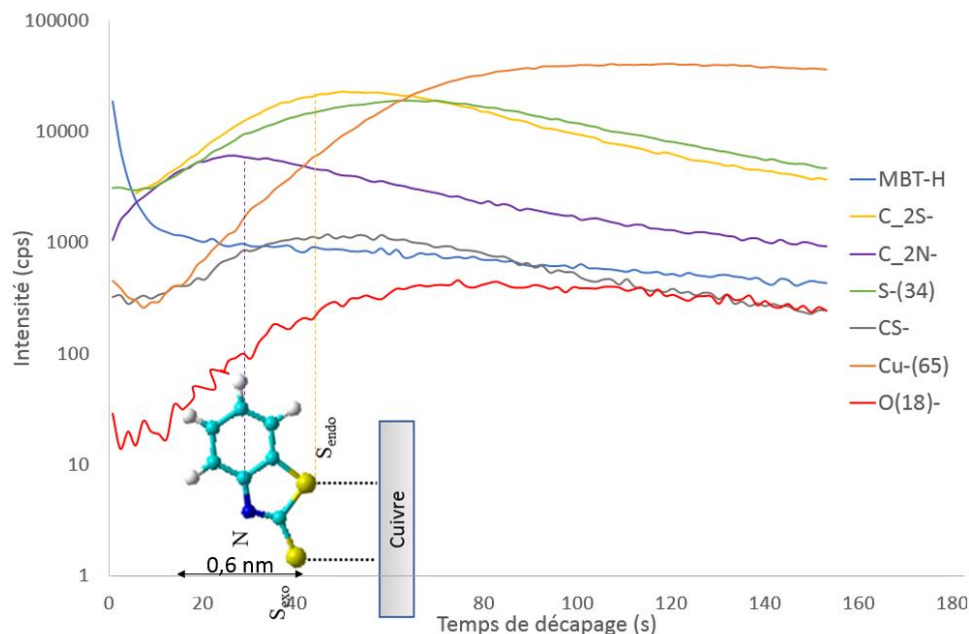


Figure 3.30 : Mesures en mode profil réalisées sur l'échantillon de cuivre immergé 1 heure en présence de MBT et modèle suggéré

- **Discussion des résultats obtenus**

Les analyses XPS ont permis de montrer que le MBT s'adsorbe sur les surfaces de cuivre et que la quantité de molécules adsorbées augmente entre 1h et 24h d'immersion. De plus, compte-tenu des modifications sur les énergies de liaison des pics associés au soufre et à l'azote, il semblerait que les deux atomes de soufre et l'atome d'azote soient impliqués dans le mode d'adsorption. Les analyses quantitatives ont permis de compléter ces premières informations et de déterminer que l'épaisseur de la couche de molécules recouvrant la surface après 1h est environ égale à 2,1 nm et égale à 3,0 nm après 24h d'immersion. Au vu des dimensions de la molécule, de telles épaisseurs indiquent qu'il y a formation de multicouches de MBT dès 1h d'immersion. Les spectres de masse réalisés au ToF-SIMS ont également permis de confirmer la présence de molécules adsorbées en surface. Les profils ToF-SIMS ont permis de déterminer que les atomes les plus proches de la surface sont les atomes de soufre. L'ensemble des analyses XPS et ToF-SIMS suggère donc que la molécule de MBT s'adsorbe en formant un « pont » *via*

ses deux atomes de soufre sur la surface. Le décalage observé en XPS sur le spectre haute résolution du niveau de cœur N1s peut alors s'expliquer par deux hypothèses : l'adsorption des atomes de soufre sur la surface engendre un changement d'environnement chimique de l'atome d'azote ou l'atome d'azote forme des liaisons avec des cations Cu (I) présents en solution. Contrairement aux données XPS, les profils réalisés par ToF-SIMS ne permettent pas de mettre en avant la formation de multicouches de MBT. Cependant, les premiers instants de décapage et les conditions d'érosion de la surface peuvent avoir entraîné la désorption des molécules en extrême surface et seule la couche adsorbée sur la surface a été analysée.

En 1979, Chadwick et Hashemi ont également étudié le mécanisme de formation d'un film de MBT sur une surface de cuivre métallique. Leur étude a été réalisée en présence de NaCl à différentes valeurs de pH [46]. Bien que les résultats obtenus ici présentent des similitudes avec ces travaux, ils ne sont pas identiques. La différence la plus notable est liée à l'implication du soufre endo cyclique dans le mode d'adsorption de la molécule. En effet, selon Chadwick et Hashemi cet atome n'est pas impliqué dans le mode d'adsorption du MBT sur une surface de cuivre et le MBT s'adsorberait uniquement *via* la soufre de sa fonction thiol. Finsgar et Kek Merl ont également étudié l'adsorption du MBT sur une surface de cuivre en milieu chloruré [44]. D'après leurs analyses, seuls l'atome de soufre exo cyclique et l'atome d'azote sont impliqués dans le mode d'adsorption contrairement au soufre endo cyclique. Ils en déduisent que la molécule s'adsorbe en pont *via* ces deux atomes et se lie au cuivre Cu (I) présent en surface. Ces résultats diffèrent de notre hypothèse quant à l'implication du soufre endo cyclique dans le mode d'adsorption. A noter que les travaux cités ont été effectués en présence de NaCl. La deuxième partie de cette étude dédiée à l'effet inhibiteur du MBT et du MBI en milieu chloruré permettra de vérifier l'impact de NaCl dans le mode d'adsorption du MBT et les convergences et divergences de résultats rencontrées pourront alors être davantage discutées.

L'adsorption du MBT a également été étudiée sur d'autres surfaces et notamment sur l'or et l'argent [37] [130] [131]. En 2000, Woods *et al* affirment que le MBT forme une monocouche sur les surfaces de cuivre, d'argent et d'or et s'adsorbe *via* le soufre exo cyclique [37]. Sept ans plus tard, Lee *et al* étudient l'adsorption du MBT sur argent d'une part [130] et Shervedani *et al* étudient l'adsorption du MBT sur or [131] d'autre part. Ils affirment que le soufre endo cyclique du MBT est également impliqué dans le mode d'adsorption ce qui entrainerait l'inclinaison de la molécule sur la surface comme observé dans notre cas. Sheverdani explique également que la présence de ce second soufre permettrait la formation d'un film auto-assemblé plus résistant et moins sensible à la désorption comparativement au MBI par exemple.

Le mode d'adsorption du MBT sur diverses surfaces métalliques semble donc encore faire débat à ce jour. Dans notre cas, l'utilisation des calculs quantiques permettra de déterminer quel mécanisme est le plus favorable énergiquement et viendra compléter le mécanisme proposé à partir des résultats expérimentaux.

III.II.3.2. Adsorption du MBI

- **Analyses XPS**

Comme pour l'étude du MBT, l'analyse des spectres (figure 3.31) nous permet d'affirmer que le MBI s'adsorbe sur les surfaces de cuivre.

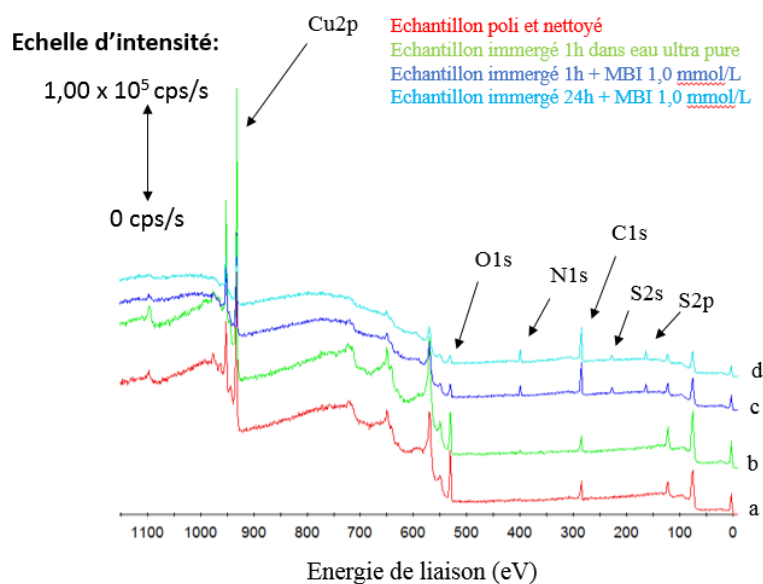


Figure 3.31 : Spectres d'un échantillon de cuivre a) poli et nettoyé, b) immergé 1h dans l'eau ultra pure, c) immergé 1h en présence de MBI, d) immergé 24h en présence de MBI

- Cuivre Cu2p

De façon similaire à l'étude précédente, les niveaux de cœur Cu2p (figure 3.32) présentent deux pics à des énergies de liaisons de 932,7 et 952,4 eV associés aux composantes Cu2p_{3/2} et Cu2p_{1/2} du cuivre. Pour rappel, pour ces énergies de liaison, le cuivre peut être à l'état métallique ou sous forme d'oxyde de cuivre Cu₂O. L'analyse des spectres Auger permettra de distinguer les deux composantes. On constate également l'absence de cuivre Cu (II). L'atténuation des pics des échantillons immergés en présence de MBI confirme l'hypothèse que la surface de cuivre se recouvre d'une couche organique.

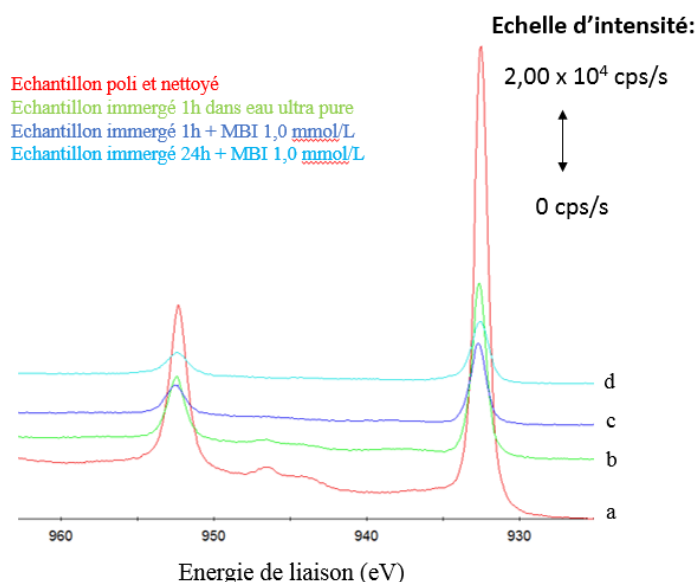


Figure 3.32 : Spectres haute résolution de la région Cu2p d'un échantillon de cuivre a) poli et nettoyé, b) immergé 1h dans l'eau ultra pure, c) immergé 1h en présence de MBI, d) immergé 24h en présence de MBI

- Auger du cuivre CuLMM

L'analyse des spectres Auger CuLMM permet de distinguer la composante associée au cuivre métallique Cu (0) de la composante associée au cuivre Cu (I) (figure 3.33). Cette dernière peut être liée à la formation d'un oxyde de cuivre Cu₂O ou à la formation de liaisons Cu (I)-S dans des complexes MBI-Cu. La décomposition des spectres met en évidence la différence d'intensité des deux composantes pour les différents échantillons. L'atténuation de la

composante métallique peut s'expliquer par deux raisons : l'augmentation de l'épaisseur de l'oxyde ou la formation d'une couche organique sur la surface (molécules et contamination carbonée). Le pic associé au cuivre métallique est moins intense pour l'échantillon immergé 1h sans molécule donc recouvert uniquement d'oxyde et d'éventuelles contaminations. En présence de molécules, le signal est plus intense ce qui signifie que le métal est recouvert par une couche moins épaisse alors qu'il est également recouvert par des molécules. On peut donc supposer que la présence de MBI empêche la croissance de l'oxyde dans l'eau. Ce point sera vérifié lors de l'analyse quantitative.

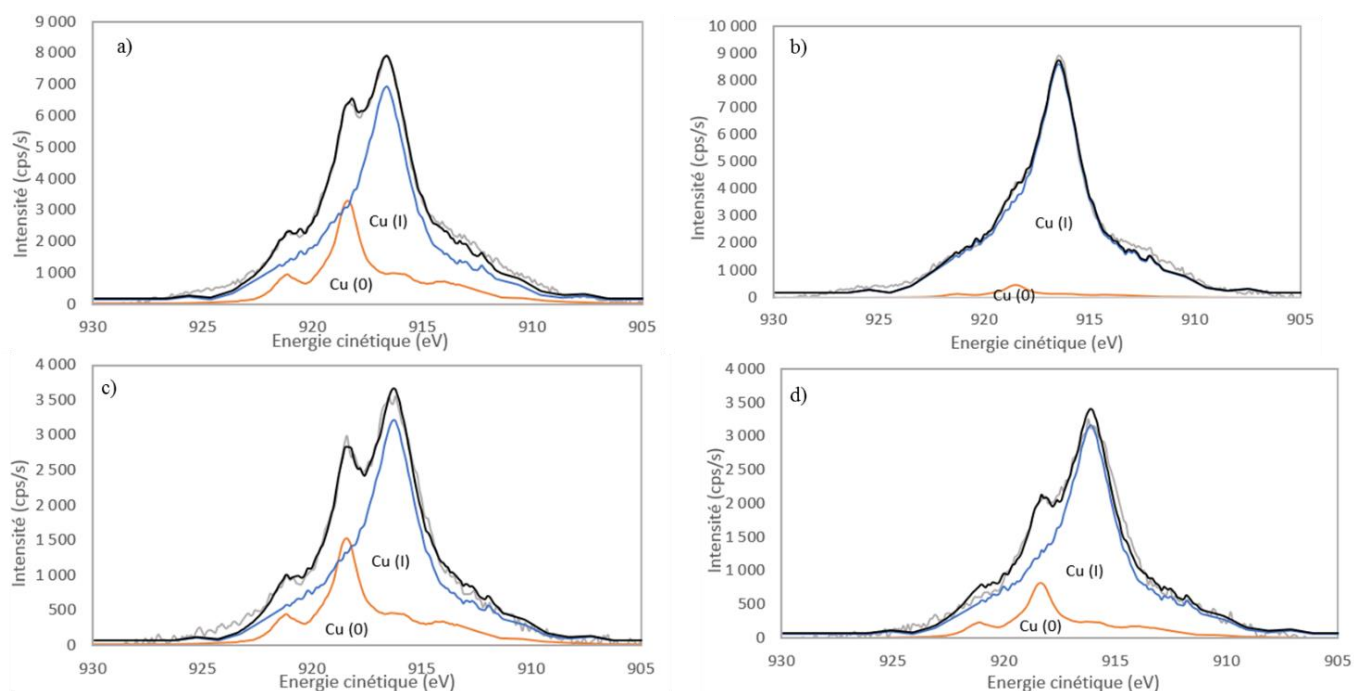


Figure 3.33 : Spectres AUGER CuLMM d'un échantillon de cuivre a) poli, b) immergé 1h dans eau, c) immergé 1h dans MBI, d) immergé 24h dans MBI

- Oxygène O1s

Les spectres haute résolution du niveau de cœur O1s des échantillons immergés en présence de MBI ont une allure identique aux échantillons de référence et à ceux immergés en présence de MBT. En effet, on observe de nouveau un pic majoritaire à une énergie de liaison de 530,6 eV et deux autres pics moins intenses à 531,9 eV et 533,0 eV (figure 3.34). Le pic le plus intense correspond à l'oxygène constituant l'oxyde Cu_2O alors que les deux autres pics peuvent être attribués à la présence de contaminations ou de groupements hydroxyles et à la présence de molécules d'eau adsorbées. Comme observé pour le MBT, les pics associés à la contamination

carbonée et à la présence de molécules d'eau sont plus intenses et le pic associé à l'oxyde de cuivre est atténué pour l'échantillon immergé 24h. Ces phénomènes ont été attribués au recouvrement de l'oxyde par une couche organique et à l'augmentation de la contamination carbonée au cours du temps.

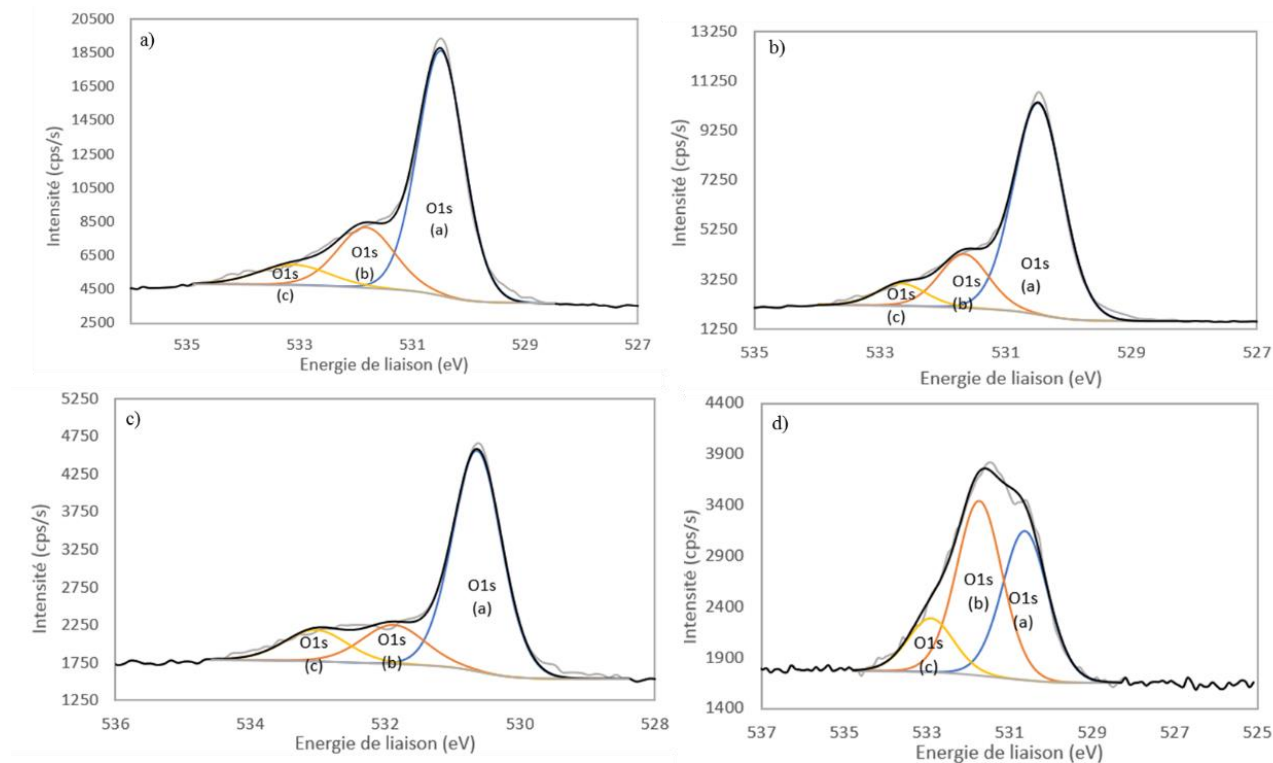


Figure 3.34 : Décomposition du spectre haute résolution du niveau de cœur O1s de a) l'échantillon poli de référence, b) l'échantillon de cuivre immergé 1h dans l'eau, c) l'échantillon de cuivre immergé 1h en présence de MBI, d) l'échantillon de cuivre immergé 24h en présence de MBI

- Carbone C1s

Etant donné qu'il n'est pas possible dans notre cas de distinguer le carbone de contamination du carbone associé à la molécule, aucune analyse quantitative n'a été réalisée sur le carbone. A noter tout de même, que l'énergie de liaison associée aux liaisons C-C et C-H a été fixée à 285,0 eV afin de calibrer les spectres et les résultats obtenus.

- Soufre S2p

En comparant le niveau de cœur S2p de la molécule de MBI avec les spectres du niveau de cœur S2p des échantillons immergés 1h et 24h en présence de la molécule, on constate un faible décalage sur l'énergie de liaison du soufre : 162,6 eV pour le MBI et 162,8 eV après adsorption du MBI sur la surface de cuivre. Bien que faible, ce décalage en énergie pourrait s'expliquer par la formation d'une liaison S-Cu.

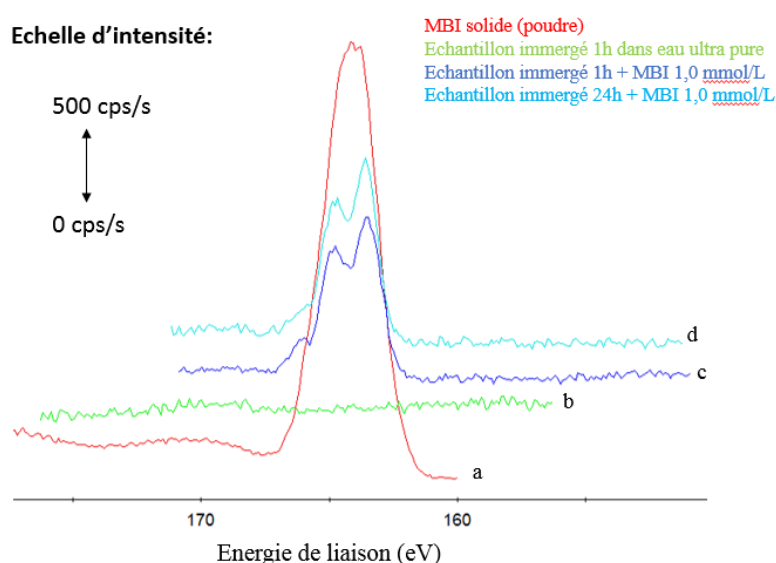


Figure 3.35 : Spectres haute résolution du niveau de cœur S2p de a) la molécule MBI, b) d'un échantillon de cuivre immergé 1h dans l'eau ultra pure, c) d'un échantillon de cuivre immergé 1h en présence de MBI, d) d'un échantillon de cuivre immergé 24h en présence de MBI

La décomposition détaillée des spectres XPS montre que deux doublets constituent le pic S2p de l'échantillon immergé 1h en présence de MBI (figure 3.36). Les molécules de MBI n'étant composées que d'un seul atome de soufre, deux hypothèses peuvent expliquer la présence d'un second doublet : toutes les molécules ne sont pas orientées de façon similaire et les atomes de soufre ne sont pas tous impliqués de façon identique dans le mode d'adsorption ou ce soufre n'est pas issu de la molécule de MBI. L'énergie de liaison de ce second doublet (tableau 3.20) est égale à 164,6 eV pour le pic S2p_{3/2} correspondant à l'énergie de liaison du soufre endocyclique contenu dans le MBT. On peut alors supposer que l'échantillon a été contaminés lors

de sa préparation ou durant les mesures par du MBT, ce qui a été confirmé par ToF-SIMS. L'analyse quantitative des spectres permet d'estimer cette contamination à environ 20% atomique du soufre total et à 1,5% atomique de la surface totale analysée.

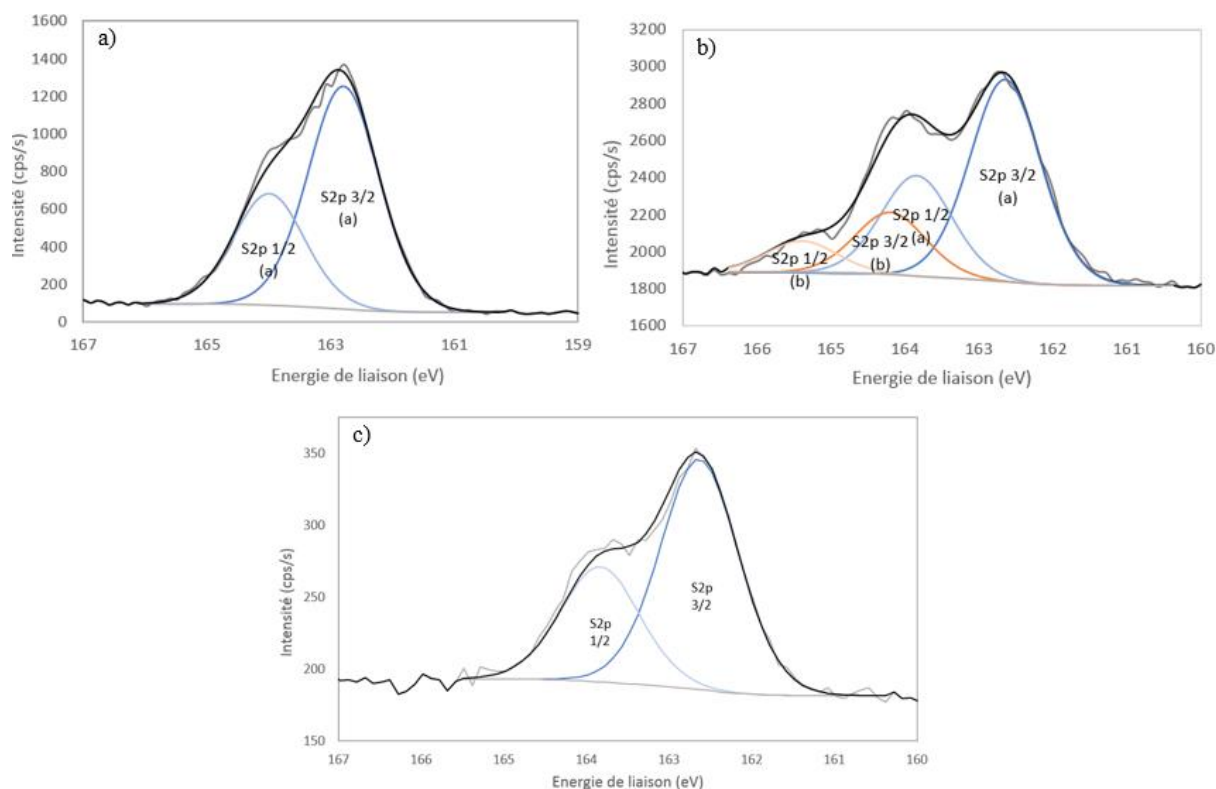


Figure 3.36 : Décomposition des spectres haute résolution du niveau de cœur S2p de a) la molécule MBI, b) l'échantillon de cuivre immergé 1h dans MBI, c) l'échantillon de cuivre immergé 24h dans MBI

- Azote N1s

L'analyse des spectres haute résolution du niveau de cœur N1s des échantillons de référence montre la présence d'un pic de faible intensité à une énergie de liaison égale à 399,5 eV qui peut être attribué à la présence de contamination. Le spectre associé au MBI (poudre) présente un seul pic centré sur 400,6 eV. Les spectres des échantillons de cuivre immergés en présence de MBI montrent deux composantes à 399,3 eV et 400,6 eV (figure 3.37).

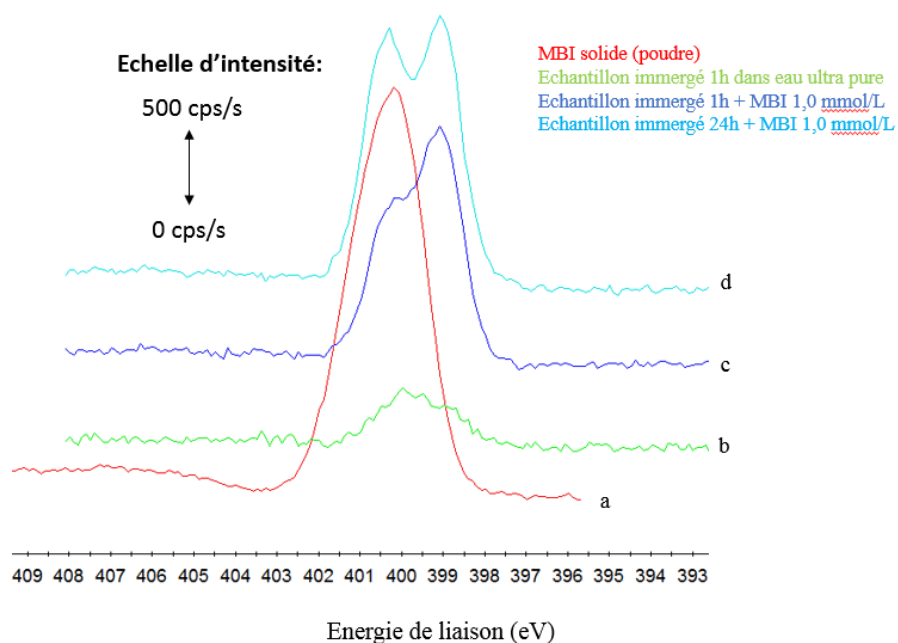


Figure 3.37 : Spectres haute résolution de niveau de cœur N1s de a) la molécule MBI, b) l'échantillon de cuivre immergé 1h dans l'eau ultra pure, c) de l'échantillon de cuivre immergé 1h dans MBI, d) de l'échantillon de cuivre immergé 24h dans MBI

La présence de deux composantes signifie que tous les atomes d'azote constituant la molécule n'ont pas le même environnement chimique. En comparant les énergies de liaison et en effectuant une analyse quantitative, on constate qu'après 1h d'immersion dans MBI, environ 62% des atomes d'azote ont une énergie de liaison plus basse de 1,3 eV par rapport à la molécule. Ainsi, on peut supposer qu'une partie des atomes d'azote réagit avec la surface de cuivre pour former des liaisons N-Cu. Cependant, la molécule de MBI étant constituée de deux atomes d'azote, ce pourcentage devrait être égal à 50% ou 100%. En soustrayant la quantité d'azote liée à la contamination au MBT identifiée grâce à l'analyse des spectres S2p, le rapport atomique N(a)/N(b) initialement égal à 1,6 redescend à 1,1. Après 24h d'immersion, l'analyse qualitative des spectres montre qu'environ 50% des atomes d'azote ont une énergie de liaison plus basse de 1,2 eV par rapport à la molécule.

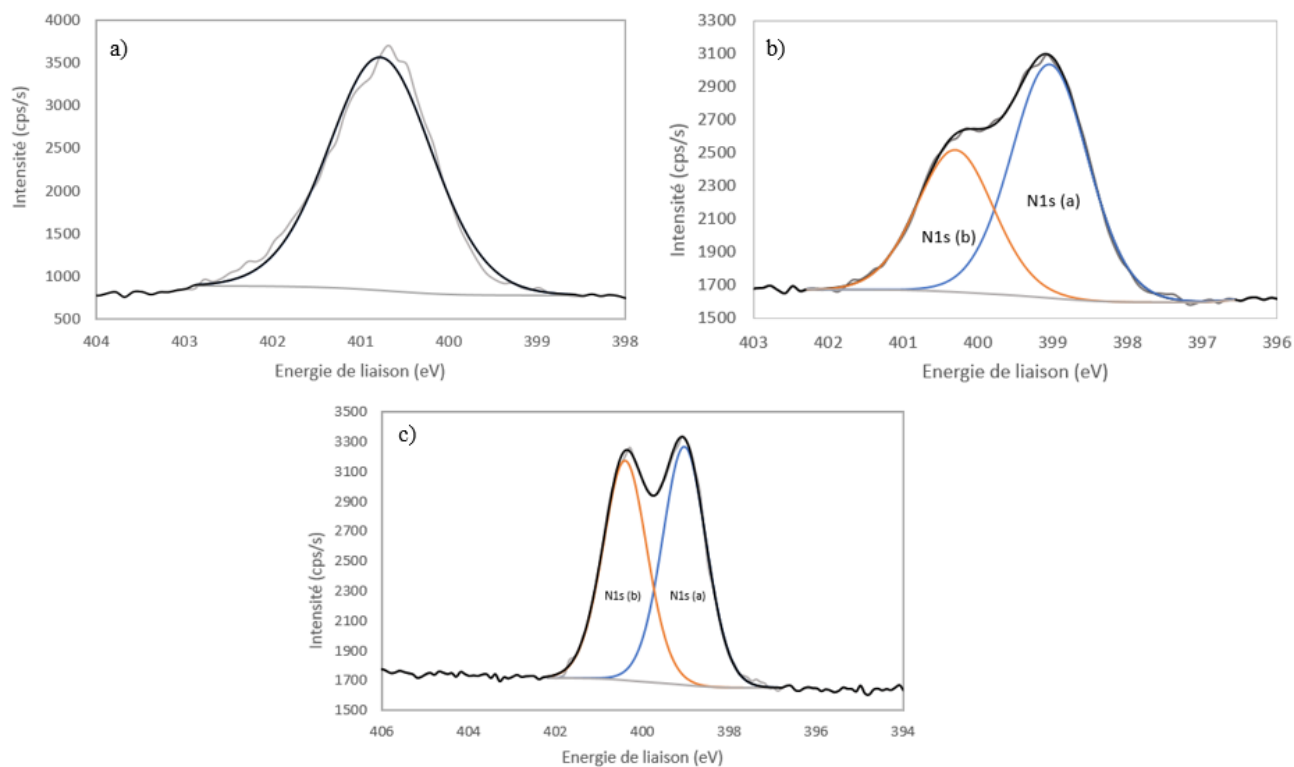


Figure 3.38 : Décomposition des spectres haute résolution du niveau de cœur N1s de a) la molécule MBI, b) l'échantillon de cuivre immergé 1h dans le MBI, c) l'échantillon de cuivre immergé 24h dans le MBI

Tableau 3.20 : Attribution des pics et énergies de liaison des niveaux de cœur S2p et N1s de la molécule de MBI

Pic	Attribution	Energie de liaison référence poudre en eV (largeur à mi-hauteur en eV)	Energie de liaison échantillon immergé 1h en eV (largeur à mi-hauteur en eV)	Energie de liaison échantillon immergé 24h en eV (largeur à mi-hauteur en eV)
S2p (a)	MBI + contamination MBT : fonction thiol	162,6 (1,4)	162,8 (1,1)	162,7 (1,1)
S2p (b)	Contamination MBT : soufre endo cyclique	-	164,6 (1,1)	-
N1s (a)	MBI + contamination	-	399,3 (1,2)	399,4 (1,2)
N1s (b)	MBI	400,6 (1,4)	400,7 (1,2)	400,8 (1,2)

- Modèle provisoire

L'analyse quantitative des spectres des niveaux de cœur S2p et N1s, choisis comme niveaux de référence pour caractériser les molécules, a permis de s'assurer que les hypothèses émises précédemment sont validées. En effet, pour rappel, les constats précédents ont amené à supposer que l'échantillon immergé 1h est contaminé par des traces de MBT. Les valeurs du rapport atomique S/N en prenant en compte ou non cette hypothèse sont présentées dans le tableau 3.21. On constate alors que la valeur la plus proche de celle calculée pour la molécule de MBI est celle qui considère la contamination au MBT confirmant ainsi l'hypothèse émise.

Tableau 3.21 : Valeur des rapports atomiques S/N du MBI comparativement aux échantillons de cuivre immergés 1h et 24h dans MBI

Rapports atomiques	Valeur dans MBI	Valeurs dans échantillon immergé 1h dans MBI		Valeurs dans échantillon immergé 24h dans MBI
		En considérant la totalité de S et N	En soustrayant contamination	
S/N	0,5	0,7	0,6	0,5
N(a)/N(b)	-	1,6	1,1	1,1

En comparant, les rapports d'intensité Cu (I) / Cu (0), on constate que comme pour le MBT, la présence de MBI semble ralentir la croissance de l'oxyde qui se forme lorsque le cuivre est immergé dans l'eau. Par contre, contrairement au MBT, la quantité de molécules adsorbées en surface ne semble pas évoluer au cours du temps (tableau 3.22).

Les constats faits dans le cas du MBI sont similaires à ceux effectués pour le MBT. Ainsi, les mêmes hypothèses et le même modèle provisoire ont été faits dans le cas du MBI à l'exception du fait que la quantité de molécules adsorbée n'évolue pas entre 1h et 24h d'immersion (figure 3.39).

Tableau 3.22 : Valeurs des rapports d'intensité Cu (I) / Cu (0) et rapports atomiques $S_{\text{molécule}} / Cu_{\text{tot}}$

	Cu poli	Cu 1h eau	Cu 24h eau	Cu 1h eau + MBI	Cu 24h eau + MBI
Cu (I) / Cu (0)	3,9	34		5,0	7,2
$S_{\text{molécule}}/Cu_{\text{tot}}$	-	-	-	0,4	0,4

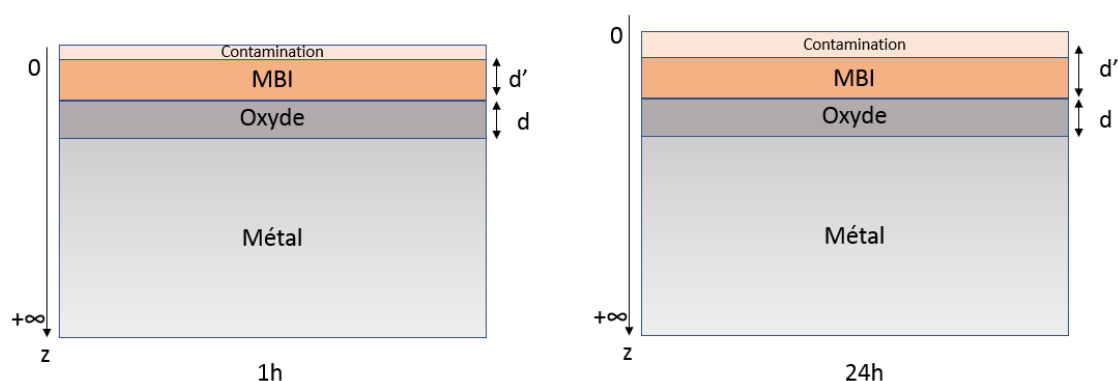


Figure 3.39 : Modèle de l'adsorption du MBI sur une surface de cuivre

En appliquant les mêmes hypothèses que celles émises dans le cas du MBT, à savoir que la croissance de l'oxyde est bloquée par le film de MBI et que ce film est homogène et continu, alors nous pouvons calculer son épaisseur qui est égale à environ 2,5 nm après 1h et 24h d'immersion. Les dimensions de la molécule de MBI sont similaires à celles de la molécule de MBT à savoir environ 6 Å lorsque la molécule est orientée en pont et 8 Å lorsqu'elle est verticale (figure 3.40). En comparant ces valeurs à celles calculées à partir des données XPS, il semble qu'il y ait formation de multicouches de MBI après 1h et 24h d'immersion (l'épaisseur mesurée correspond à l'empilement d'environ 3-4 molécules).

La comparaison des spectres de la molécule adsorbée avec les spectres de la molécule seule nous permet de dire que l'atome de soufre et un des deux atomes d'azote dans la molécule sont impliqués dans son mode d'adsorption. Afin, de déterminer l'orientation précise des molécules, des analyses ToF-SIMS ont été réalisées.

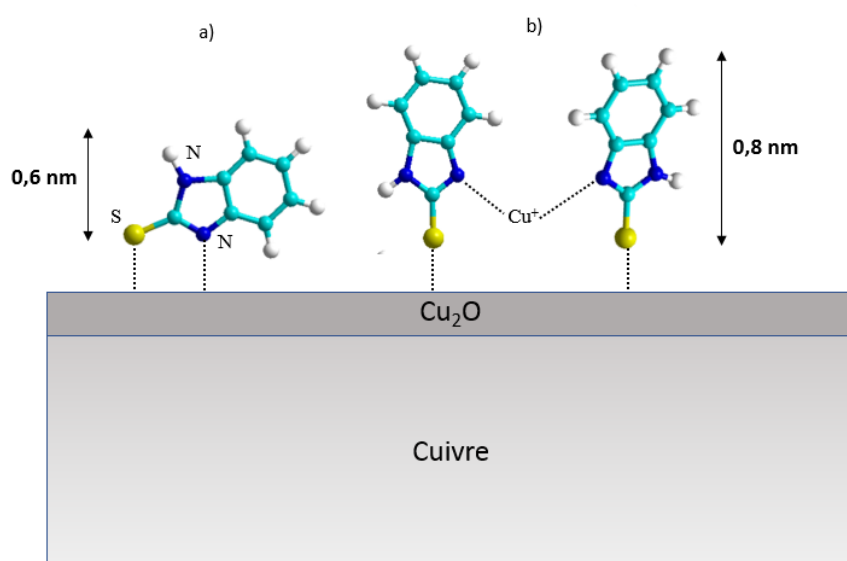


Figure 3.40 : Modes d'adsorption possibles du MBI sur une surface de cuivre après analyse des spectres XPS

- **Analyses ToF-SIMS**

La démarche étant identique à celle effectuée pour l'étude du MBT, les analyses XPS ont été complétées par des analyses ToF-SIMS. La figure 3.41 montre les spectres de masse de la surface de référence et de la surface immergée 1h en présence de MBI. Les pics à basse énergie sont communs aux deux échantillons et ne permettent pas de distinguer les fragments issus de contaminations de ceux issus de la molécule. Ainsi, pour comparer les deux surfaces et vérifier l'adsorption du MBI, une étude plus précise a été effectuée sur les pics identifiés lors de l'analyse du MBI (figure 3.42 et tableau 3.23). On constate alors que l'échantillon de référence présente de légères traces de MBI. Les échantillons étant préparés et analysés en même temps, il est possible que la surface de cuivre de référence ait été en contact avec les molécules. Néanmoins la comparaison avec l'échantillon immergé en présence de MBI confirme qu'il ne s'agit que de traces et que la quantité de molécules adsorbées est nettement plus importante sur le second échantillon. On constate également la présence d'un pic dont la masse correspond à la masse de la molécule plus un atome de cuivre mais contrairement au MBT, aucun pic n'est observé à la masse correspondant à la molécule associée à deux atomes de cuivre. On peut donc supposer que le MBI n'est lié à la surface que par un atome de cuivre et non deux comme pour le cas du MBT. Cependant, cette hypothèse reste à vérifier car il est aussi possible que les liaisons se soient rompues lors de l'analyse. Afin, à noter que comme supposer lors de l'analyse

XPS, des traces de MBT sont présents sur l'échantillon immergé 1h en présence de MBI. Ce point permet de valider la décomposition des spectres et l'analyse quantitative effectuées.

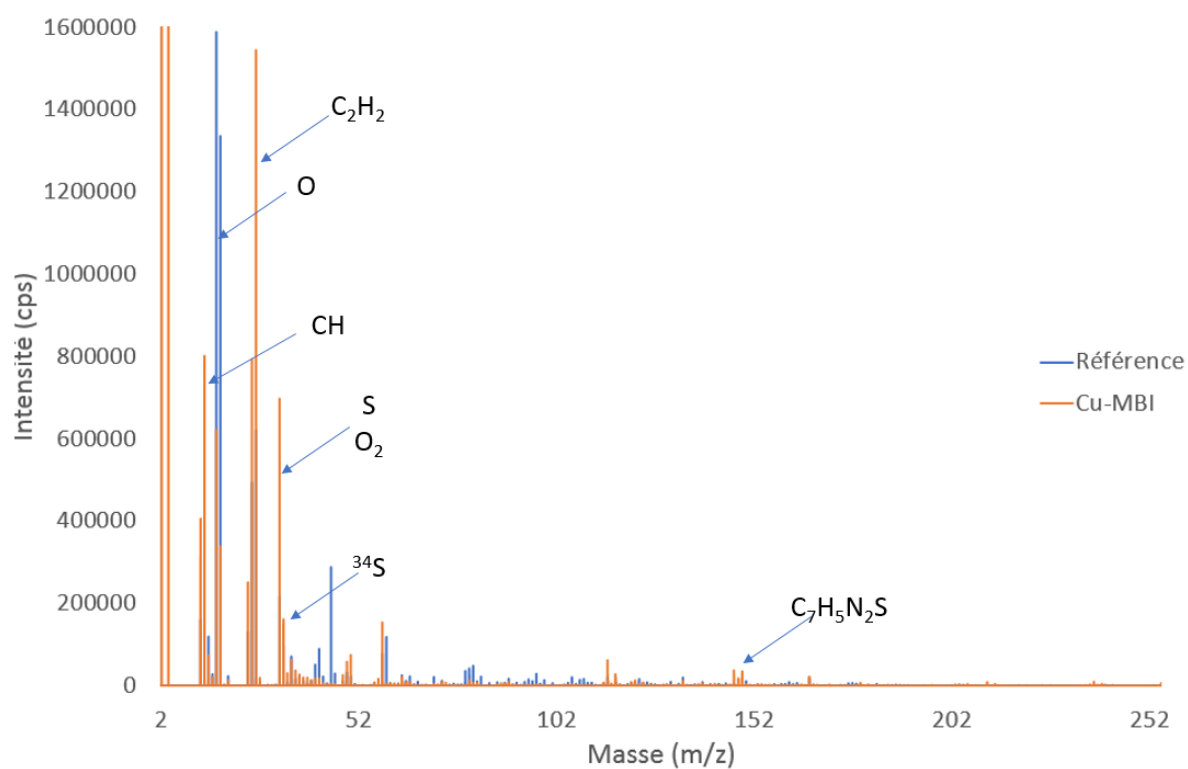


Figure 3.41 : Spectres de masse d'un échantillon de cuivre immergé 1h dans l'eau ultra pure (référence) et d'un échantillon de cuivre immergé 1h en présence de MBI

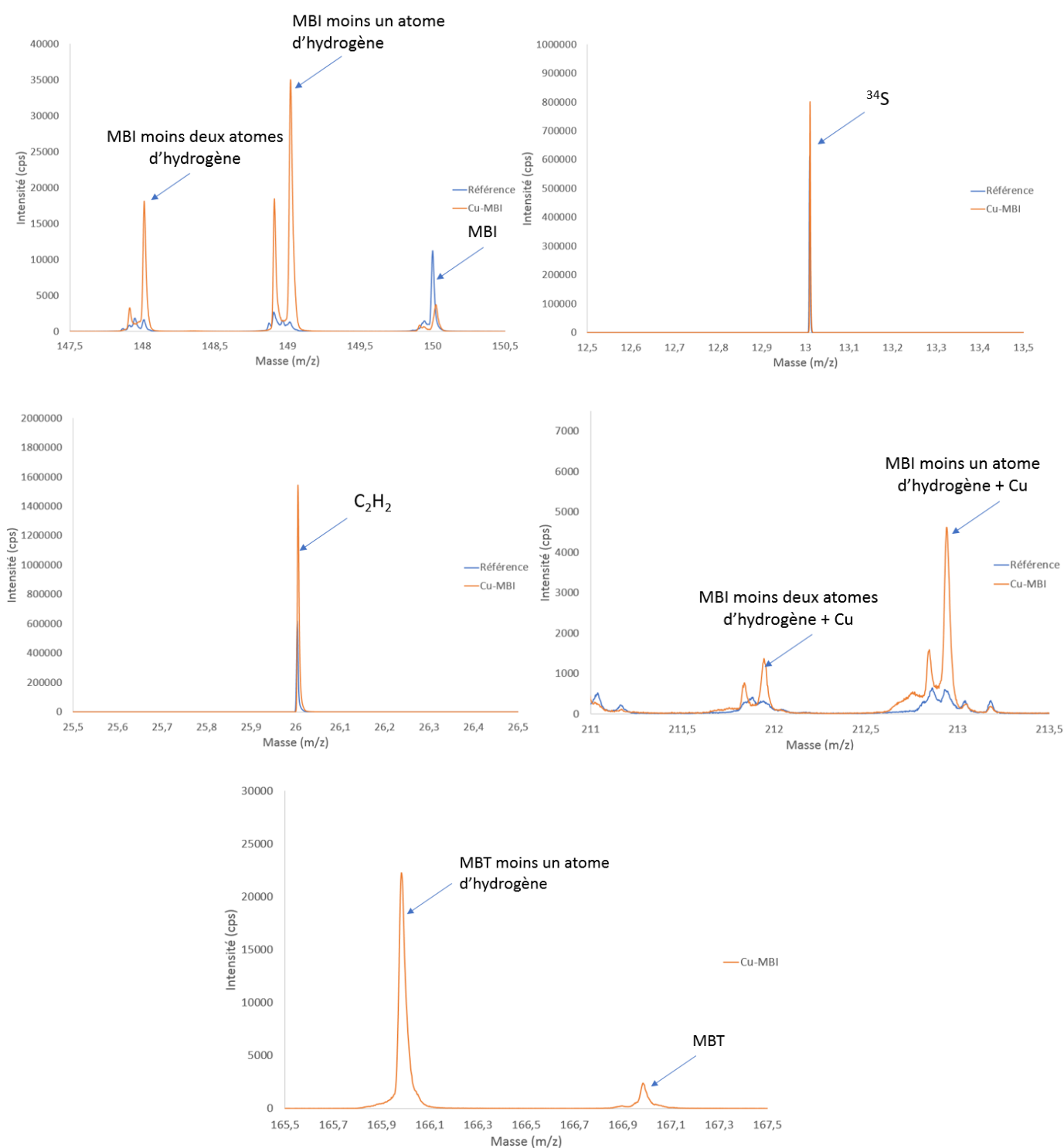


Figure 3.42 : Comparaison de l'intensité des pics des fragments caractéristiques du MBI des échantillons de cuivre de référence et immergé 1h en présence de MBI

Tableau 3.23 : Tableau récapitulatif des masses correspondant aux pics caractéristiques du MBI et leur intensité pour les échantillons de cuivre de référence et immergé 1h en présence de MBI (grisés, les pics non significatifs car $I_{\text{MBI}}/I_{\text{ref}} \leq 2$)

Masse (m/z)	Fragment associé	Intensité (%)		
		Référence (I_{ref})	Avec MBI (I_{MBI})	Rapport $I_{\text{MBI}}/I_{\text{ref}}$
1,01	H	1,2	1,3	1
13,01	CH	$2,2 \times 10^{-1}$	$1,8 \times 10^{-1}$	1
26,01	C ₂ H ₂	$2,2 \times 10^{-1}$	$3,5 \times 10^{-1}$	2
76,03	C ₆ H ₄	$4,4 \times 10^{-4}$	$4,2 \times 10^{-4}$	1
150,03	C ₇ H ₆ N ₂ S	$3,2 \times 10^{-3}$	$7,1 \times 10^{-3}$	2
149,02	C ₇ H ₅ N ₂ S	$4,2 \times 10^{-4}$	$8,2 \times 10^{-3}$	20
148,01	C ₇ H ₄ N ₂ S	$6,1 \times 10^{-4}$	$4,6 \times 10^{-3}$	8
33,97	³⁴ S	$2,4 \times 10^{-3}$	$7,9 \times 10^{-3}$	3
38,00	C ₂ N	$2,1 \times 10^{-3}$	$5,3 \times 10^{-3}$	3
212,94	C ₇ H ₅ N ₂ S + Cu	$2,1 \times 10^{-4}$	$1,7 \times 10^{-3}$	8
211,95	C ₇ H ₄ N ₂ S + Cu	$0,0 \times 10^{-4}$	$3,7 \times 10^{-4}$	-

La figure 3.43 présente les résultats des analyses effectuées en mode profil. Comme pour le cas du MBT, l'intensité du fragment correspondant à la masse de la molécule chute dès le début de la mesure. En comparant le profil du fragment C-C-N⁻ et les profils des fragments ³⁴S⁻ et C-S⁻ on constate qu'il faut un temps de décapage plus long pour atteindre le maximum d'intensité des profils des fragments soufrés. Cela indique que les atomes de soufre sont plus en profondeur que les atomes d'azote. L'allure des courbes met également en avant le fait que cette hypothèse peut être appliquée à l'ensemble des molécules de MBI adsorbées sur la surface. En effet, dans le cas où il y aurait un empilement ou que les molécules ne seraient pas toutes orientées de la même façon, les profils des fragments soufrés et azotés présenteraient des paliers ou plusieurs maximums locaux, ce qui n'est pas le cas ici. Cependant comme pour le cas du MBT, ce constat ne semble pas en accord avec les mesures effectuées par XPS. En effet, les calculs d'épaisseur équivalente montrent que la couche de molécules présentes en surface est supérieure à une monocouche. Grâce aux résultats obtenus, on peut estimer cette épaisseur à environ 3-4 couches de molécules. Pour expliquer cette différence, on peut supposer que les premiers instants de décapage et les conditions d'érosion de la surface ont entraîné la désorption des couches supérieures et que seule la couche adsorbée sur la surface de cuivre a été analysée. L'analyse

des fragments $^{65}\text{Cu}^+$ et CuO^+ comparativement aux fragments soufrés permet de conclure que les atomes de soufre sont liés à la surface de cuivre, le maximum d'intensité des fragments associés à la surface de cuivre correspondant au début de la baisse d'intensité des fragments soufrés.

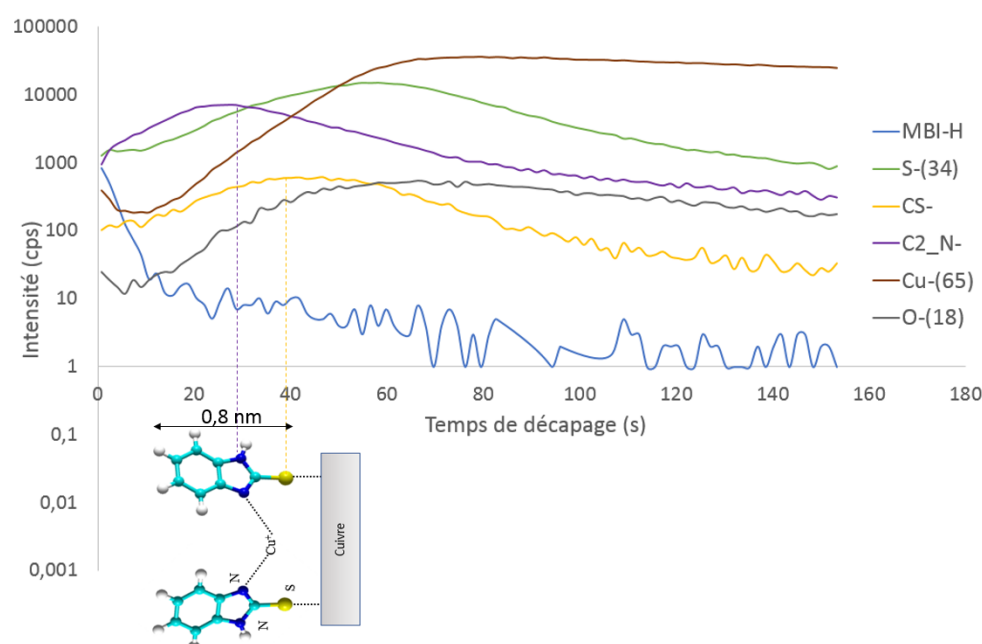


Figure 3.43 : Mesures en mode profil réalisées sur l'échantillon de cuivre immergé 1 heure en présence de MBI et modèle suggéré

• Discussion des résultats obtenus

Les premiers résultats obtenus à l'aide des mesures XPS permettent de proposer deux modes pour l'adsorption du MBI sur la surface de cuivre. En effet, l'analyse des spectres haute résolution des niveaux de cœur N1s et S2p suggère que l'atome de soufre et un seul des deux atomes d'azote réagissent avec la surface. On peut alors supposer que la molécule s'oriente de façon à former un « pont ». Un autre mécanisme possible serait l'adsorption verticale de la molécule *via* le soufre « thiol » et la formation de complexes Cu(I)-molécule *via* un des deux atomes d'azote. Des études similaires, réalisées notamment par Finsgar [52], privilégient la première hypothèse, à savoir l'inclinaison de la molécule pour former une liaison en « pont ». Ils ne rejettent pas pour autant la possibilité du second mécanisme proposé. A noter que leurs conditions expérimentales diffèrent de celles utilisées dans cette première partie puisque dans

leur cas l'immersion a eu lieu en milieu chloruré. Les résultats obtenus pourront donc davantage être discutés dans la seconde partie consacrée à l'effet inhibiteur du MBT et du MBI. L'interprétation qualitative des résultats a montré que la couche de molécules adsorbées en surface a une épaisseur d'environ 2,5 nm ce qui, selon les dimensions de la molécule, correspond à un empilement de 3-4 couches de molécules sur la surface.

L'utilisation du ToF-SIMS nous a apporté d'autres informations. La première étape, consistant à réaliser des spectres de masse de la surface sans décapage au préalable, a permis de confirmer l'adsorption du MBI sur les surfaces de cuivre. La réalisation de profils ToF-SIMS nous a permis de conclure que les molécules sont perpendiculaires à la surface et s'adsorbent *via* l'atome de soufre. Afin d'expliquer le décalage observé sur l'énergie de liaison du niveau de cœur N1s, deux hypothèses peuvent être émises. La première est que les atomes d'azote seraient impliqués dans la formation de complexes Cu(I)-MBI. Xue *et al*, ayant étudié l'adsorption du MBI sur cuivre dans l'éthanol, ont également émis l'hypothèse de formation de complexes molécules-Cu(I) [51]. Cependant, pour rappel, dans notre cas et contrairement à l'étude menée par Xue *et al*, le décalage d'énergie de liaison n'a été observé que pour 50% des atomes d'azote. Ainsi, cela signifierait qu'un seul atome d'azote par molécule est impliqué dans un tel mécanisme. La seconde hypothèse est que l'adsorption du soufre entraînerait un décalage de l'énergie de liaison d'un des deux atomes d'azote. Contrairement aux mesures XPS, les profils ToF-SIMS n'ont pas permis de mettre en avant la formation de multicouches sur la surface. Cela peut s'expliquer par un empilement de molécules sur la première couche adsorbée sur la surface qui se désorberaient lors des premiers instants de décapage.

Les calculs quantiques permettront d'apporter des informations complémentaires afin d'affiner et de vérifier les différentes hypothèses émises suite aux résultats expérimentaux et de proposer un mode d'adsorption pour chacune des molécules.

III.III. Etude de l'adsorption du MBT et du MBI sur cuivre : étude théorique

III.III.1. Modélisation des molécules seules

III.III.1.1. Optimisation des géométries

Des optimisations de géométrie ont été réalisées sur les molécules de MBT et de MBI. Les deux structures les plus stables pour chacune des molécules sont présentées en figure 3.44. Les configurations a) et a') représentent la forme thiol des molécules tandis que les figures b) et b') modélisent leur forme thione. Les deux molécules selon les deux configurations sont parfaitement planes. Les énergies calculées associées à ces différentes configurations sont reportées dans le tableau 3.24. Les formes thiones sont plus stables : de 0,4 eV pour le MBT et 0,6 eV pour le MBI en accord avec les constats décrits dans la littérature.

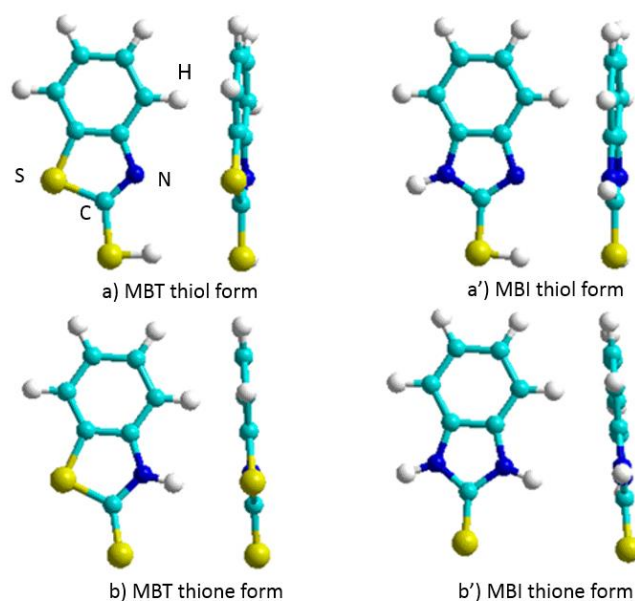


Figure 3.44 : Configurations les plus stables du MBT et du MBI déterminées par DFT

Tableau 3.24 : Energies des configurations les plus stables du MBT et du MBI déterminées par DFT

	MBT	MBI
Forme thiol	-97,5 eV	-105,7 eV
Forme thione	-97,9 eV	-106,3 eV

Les distances interatomiques ont été mesurées pour chacune des molécules. Les résultats sont présentés en figure 3.45. On constate que les liaisons les plus longues sont celles liant les atomes de soufre et de carbone. En première approximation, certains auteurs expliquent que plus une liaison est longue plus elle est faible et donc plus les atomes liés sont susceptibles d'interagir avec les surfaces. Selon cette approximation les atomes de soufre seraient les atomes les plus réactifs. Cependant, il ne s'agit que d'une première approximation (rarement vérifiée).

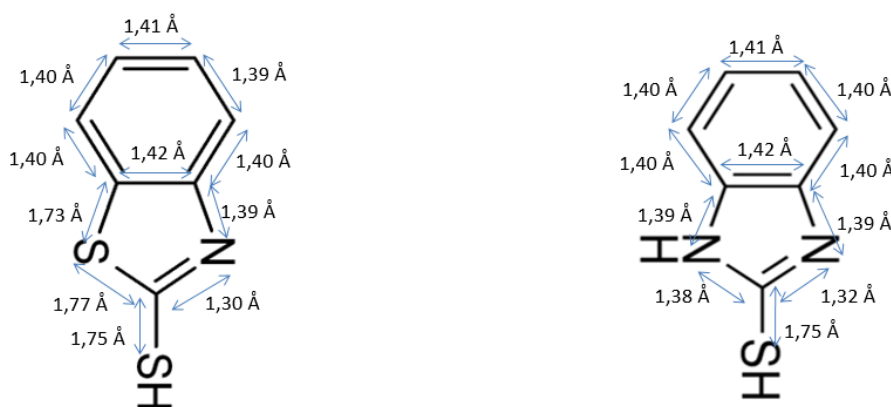


Figure 3.45 : Distances interatomiques des configurations optimisées du MBT (à gauche) et du MBI (à droite)

III.III.1.2. Propriétés électroniques

Comme décrit dans le chapitre 1 consacré à l'étude bibliographique, plusieurs propriétés électroniques des molécules peuvent être déterminées par DFT. Les résultats obtenus pour les formes thiols sont reportés dans le tableau 3.25. A noter que les mêmes propriétés ont été déterminées pour les formes thiones amenant à des résultats comparables.

- **Energies des orbitales frontières et gap électronique**

Plusieurs auteurs associent le gap électronique et le potentiel d'ionisation ($-E_{\text{HOMO}}$) à l'efficacité inhibitrice des molécules [64] [65]. Un gap plus faible indique une plus grande réactivité de la molécule et donc une meilleure protection. De même, ces travaux montrent qu'une protection plus efficace est obtenue pour des molécules dont le potentiel d'ionisation est le plus faible. Dans notre cas, le MBT possède le gap électronique le plus faible mais le potentiel d'ionisation le plus bas a été calculé pour le MBI. Ces données ne permettent donc pas de distinguer les deux molécules étudiées.

- **Electronégativité, indice d'électrophilicité, dureté et mollesse**

Les calculs réalisés ont également permis d'évaluer pour les deux molécules leur électronégativité χ , leur indice d'électrophilicité ω , leur dureté η et leur mollesse σ . D'après la valeur de χ , le MBT serait plus facilement accepteur d'électrons bien que sa dureté soit inférieure à celle du MBI. L'indice d'électrophilicité semble montrer que le transfert d'électrons est plus facile avec le MBT qu'avec le MBI. Ces informations ne permettent pas de conclure quelle molécule protégera mieux le cuivre et l'aluminium de la corrosion.

- **Moment dipolaire**

La valeur du moment dipolaire du MBI est plus faible que celle du MBT, on pourrait alors supposer en première approche que le MBI est plus réactif. Cependant, comme expliqué dans le chapitre 1, le lien entre la valeur du moment dipolaire et la réactivité des molécules est encore très largement discuté.

Tableau 3.25 : Propriétés électroniques du MBT et du MBI sous forme thiol calculées par DFT

	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	ΔE (eV)	χ (eV)	η	σ	ω	μ (D)
MBT	-5,70	-2,09	3,6	3,9	1,8	0,6	4,2	4,8
MBI	-5,31	-1,26	4,1	3,3	2,1	0,5	2,7	3,6

L'étude des propriétés électroniques du MBT et du MBI est donc un exemple supplémentaire démontrant que cette analyse seule ne peut suffire à définir l'efficacité inhibitrice d'une molécule. De plus, les tests de corrosion par immersion décrits en partie III.I.1.3. montrent bien que l'efficacité du MBT et du MBI diffère sur cuivre et sur aluminium démontrant que l'interaction avec la surface doit être prise en compte pour évaluer un inhibiteur. Ainsi, l'étape suivante à consister à modéliser l'adsorption d'une molécule isolée sur une surface de cuivre Cu (111).

III.III.2. Modélisation d'une molécule isolée adsorbée sur la surface

Lorsqu'une molécule interagit avec une surface, deux types d'adsorption peuvent avoir lieu : la physisorption et la chimisorption. Dans le cas de la physisorption, la molécule interagit avec la surface *via* des liaisons faibles de type hydrogène ou van der Waals généralement. Il est important de noter que l'adsorption par liaisons faibles ne signifie pas que l'énergie d'adsorption associée sera faible. En effet, plusieurs liaisons peuvent être engagées et l'énergie totale en résultant peut être du même ordre de grandeur que l'énergie associée à la formation de liaisons chimiques.

Afin de déterminer selon quelle orientation la molécule s'adsorbe le plus fortement sur la surface, plusieurs configurations ont été envisagées : parallèle à la surface, perpendiculaire, en pont (orientation tiltée du cycle par rapport à la surface). La figure 3.46 représente les configurations envisagées sur une surface (111) et les noms attribués pour chacune d'entre elle. A noter que plusieurs sites d'adsorption ont été évalués. En effet, comme le montre la figure 3.47 l'atome de soufre peut s'adsorber sur quatre sites différents :

- *on top*, lorsqu'il est placé directement au-dessus d'un atome de la surface
- *bridge*, lorsqu'il est placé entre deux atomes de la surface
- *hollow hcp*, lorsqu'il est placé au centre de trois atomes de la surface et au-dessus d'un atome de la deuxième couche du métal
- *hollow fcc*, lorsqu'il est placé au centre de trois atomes de la surface et sans atome de la deuxième couche du métal en dessous

Grâce aux calculs, il a pu être déterminé que le site d'adsorption favorisé et menant au mode d'adsorption le plus stable est le site *hollow hcp* pour la surface de cuivre (et le site *hollow fcc* pour la surface d'aluminium étudiée ensuite dans ce chapitre). Seules les énergies

correspondant à ces positions pour la position verticale sont ensuite reportées dans les tableaux de synthèse. Pour chacune des orientations, les molécules ont été modélisées sous leur forme thiol, thione et thiolate

Les énergies d'adsorption calculées pour chacune des configurations définies ci-dessus sont reportées dans les tableaux 3.26, 3.27 et 3.28 avec les conditions suivantes :

- une grille de points k de $3 \times 3 \times 1$
- une énergie de coupure de 520 eV
- un smearing de 0,1 eV

Pour chaque configuration envisagée, il a été vérifié que la hauteur du vide et que la taille de la cellule étaient suffisantes pour qu'il n'y ait pas d'interactions avec les images du système. Les dimensions de chacune des cellules sont décrites en annexe 5.

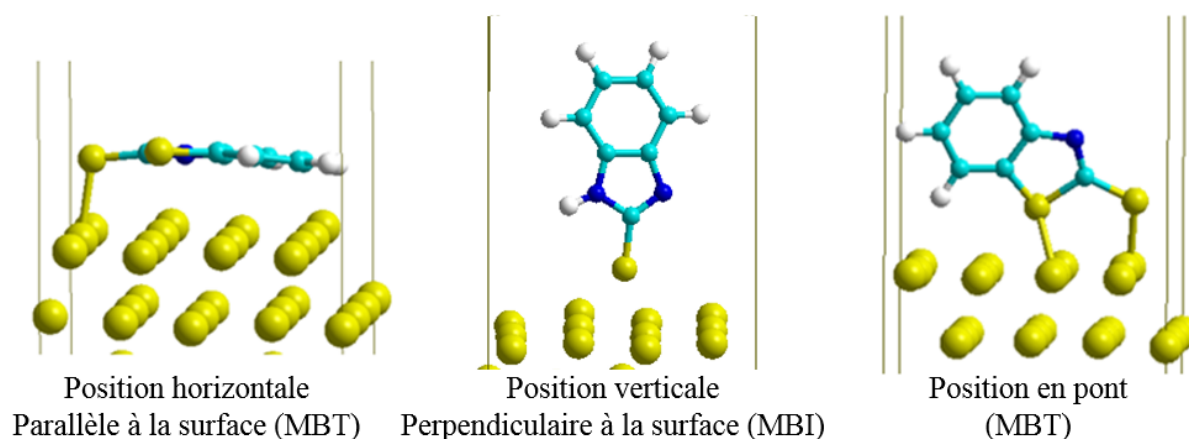


Figure 3.46 : Représentation des différentes configurations envisagées pour l'adsorption du MBT et du MBI

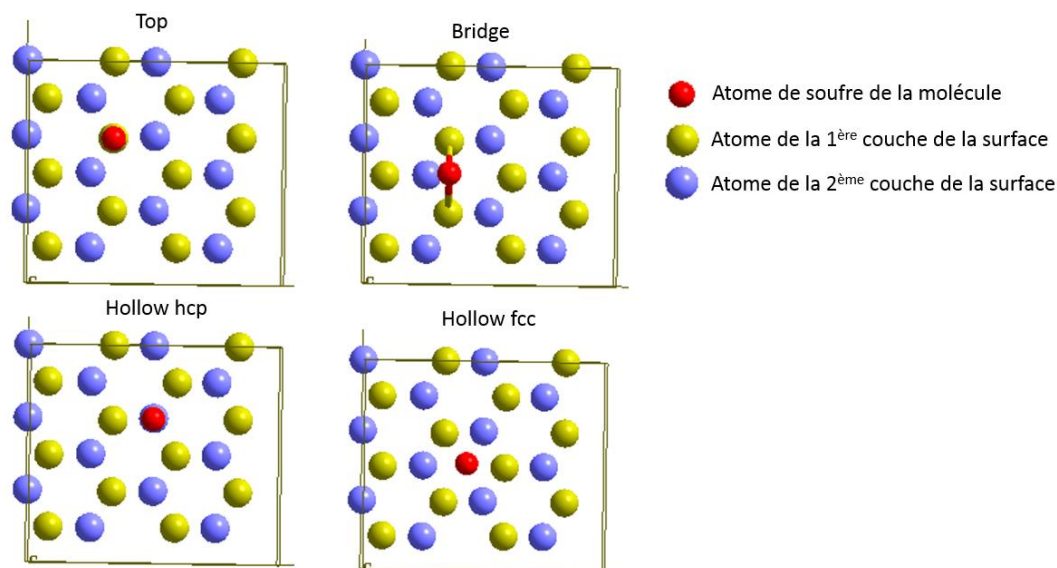


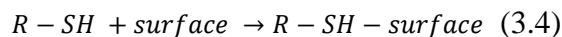
Figure 3.47 : Représentation des différents sites d'adsorption sur une surface (111) cubique face centrée

Pour rappel, les résultats sont obtenus à partir de calculs simulés dans le vide à 0K et avec les molécules neutres comme référence. Si ΔE_{ads} est supérieure à 0 eV alors la réaction est considérée comme endothermique et l'adsorption de la molécule n'est pas favorisée. A l'inverse, si ΔE_{ads} est inférieure à 0 eV, la réaction est exothermique, l'adsorption de la molécule est favorisée. Plus ΔE_{ads} sera faible, plus l'interaction molécule-surface sera considérée comme forte. Pour calculer les énergies d'adsorption, nous avons considéré les réactions décrites ci-après. A noter également que le taux de recouvrement est défini comme l'inverse du nombre d'atomes métalliques surfaciques par le nombre d'atomes moléculaires adsorbés. Ainsi, si une molécule s'adsorbe *via* un de ses atomes sur une surface de cuivre constituée de 12 atomes, le taux de recouvrement sera égal à $1/12$ soit 0,08.

Les résultats décrits dans le tableau 3.26 et 3.27 montrent que dans le cas de molécules isolées sur la surface, chaque configuration est énergétiquement stable (l'énergie d'adsorption est inférieure à 0 eV). L'adsorption est toujours plus forte lorsque le soufre exocyclique est déprotoné (forme thiolate et thione des molécules) et donc susceptible de former des liaisons fortes avec le cuivre.

- **Molécules sous forme thiol**

Dans ce cas, la réaction mise en jeu et le calcul de l'énergie d'adsorption associée s'écrivent :



$$\Delta E_{ads} = E_{totale} - E_{surface} - E_{R-SH} \quad (3.5)$$

avec :

E_{totale} , l'énergie de l'ensemble surface/molécule

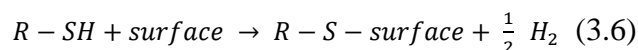
$E_{surface}$, l'énergie de la surface seule

E_{R-SH} , l'énergie de la molécule neutre sous sa forme thiol

Pour chacune des deux molécules, l'orientation la plus stable est l'orientation parallèle à la surface avec une énergie d'environ 1,0 eV. Les molécules sont alors « à plat » et distantes d'environ 2,5 Å de la surface. Lorsque les molécules sont verticales (perpendiculaires à la surface), l'énergie d'adsorption est divisée par deux et égale à 0,45 eV. A noter que dans cette orientation, l'énergie d'adsorption du MBT et du MBI sont égales quelle que soit l'orientation des molécules.

- **Molécules sous forme thiolate**

Lorsque la molécule est sous sa forme thiolate, elle perd un hydrogène et la réaction mise en jeu s'écrit :



$$\Delta E_{ads} = E_{totale} - E_{surface} - E_{R-SH} + \frac{1}{2} E_{H_2} \quad (3.7)$$

avec :

E_{totale} , l'énergie de l'ensemble surface/molécule

$E_{surface}$, l'énergie de la surface seule

E_{R-SH} , l'énergie de la molécule neutre sous sa forme thiol

E_{H_2} , l'énergie de la molécule H_2

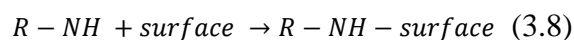
Bien que plusieurs études aient montré que la forme thione est majoritaire en phase gaz et dans divers solvants, dans nos calculs, la forme thiol a été choisie comme molécule de référence, la liaison S-H étant plus facile à rompre que la liaison N-H [81]. Néanmoins, dans la suite de ces travaux, lorsque l'énergie d'adsorption des films de molécules sous forme thiolate est comparée à celle des films de molécules sous forme thione, les deux formes de la molécule neutre ont été

considérées. A noter également que dans ce cas, la molécule est modélisée sous forme radicalaire et non ionique.

Lorsque le soufre exocyclique est déprotoné, l'orientation en pont est la plus stable énergétiquement pour les deux molécules. Dans le cas du MBT les deux atomes de soufre sont orientés vers la surface de cuivre en position *hollow hcp et fcc* (à noter que la distance entre les deux atomes de soufre de la molécule est égale à 3,0 Å alors que la distance entre deux sites *hollow* de la surface est égale à 2,8 Å, induisant un léger décalage dans le positionnement de la molécule). Dans le cas du MBI, les atomes orientés vers la surface sont le soufre exo cyclique et l'azote non protoné, distants l'un de l'autre de 2,7 Å, en position *hollow hcp et fcc*. Les distances interatomiques entre les atomes de la molécule et de la surface de cuivre sont environ égales à 2,3 Å pour les liaisons S-Cu et 2,1 Å pour les liaisons N-Cu. On remarque que les énergies d'adsorption associées aux orientations horizontales et verticales sont comprises entre -1,2 et 1,3 eV pour les deux molécules. Le fait d'obtenir une énergie similaire pour ces quatre mécanismes peut s'expliquer par le fait que dans ces cas l'adsorption est dominée par la formation d'une liaison soufre (exo cyclique) cuivre. A noter également, que l'énergie d'adsorption associée au MBI est légèrement plus négative que celle du MBT pour toutes les orientations. En première approximation, il semblerait donc que le MBI ait une meilleure affinité avec la surface de cuivre que le MBT. Cependant, comme décrit dans le chapitre 1, l'énergie d'adsorption ne peut être le seul descripteur pris en compte pour déterminer les propriétés inhibitrices d'une molécule.

- **Molécules sous forme thione**

Lorsque les molécules sont sous leur forme thione, la réaction et le calcul d'énergie d'adsorption s'écrivent :



$$\Delta E_{ads} = E_{totale} - E_{surface} - E_{R-NH} \quad (3.9)$$

avec :

E_{totale} , l'énergie de l'ensemble surface/molécule

$E_{surface}$, l'énergie de la surface seule

E_{R-NH} , l'énergie de la molécule neutre sous sa forme thione

Les résultats obtenus avec le MBT montrent peu de différences avec les résultats obtenus pour la forme thiolate et les configurations les plus stables et les sites d'adsorption sont identiques (tableau 3.28). Dans le cas du MBI, les énergies associées à l'orientation pont et à l'orientation perpendiculaire sont pratiquement iso énergétiques. Pour rappel, sous la forme thione de la molécule, les deux atomes d'azote sont liés à un atome d'hydrogène. Ainsi orientée en pont, l'interaction avec la surface est prédominée par la liaison soufre-cuivre de façon similaire à l'orientation verticale, expliquant que les énergies d'adsorption soient similaires.

Tableau 3.26 : Energies d'adsorption du MBT et du MBI sous leur forme thiol sur une surface de cuivre (111)

		Parallèle	Perpendiculaire
MBT	Figure		
	Energie d'adsorption (eV)	-1,05	-0,46
	Composante vdW (eV)	-0,80	-0,38
	Distance molécule/surface (Å)	2,6	2,9
MBI	Figure		
	Energie d'adsorption (eV)	-1,06	-0,44
	Composante vdW (eV)	-0,84	-0,38
	Distance molécule/surface (Å)	2,5	2,8

Tableau 3.27 : Energies d'adsorption du MBT et du MBI sous leur forme thiolate sur une surface de cuivre (111)

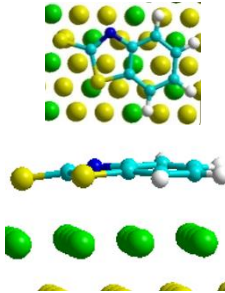
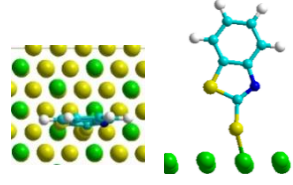
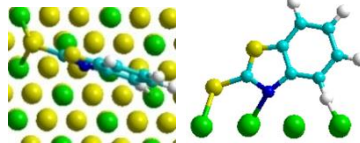
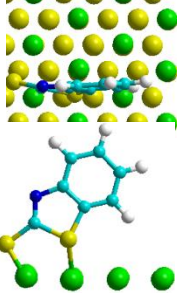
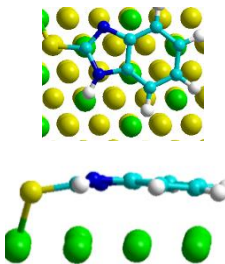
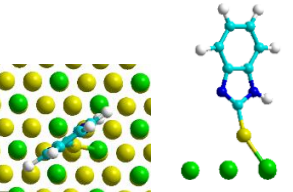
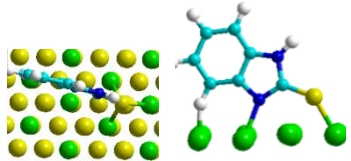
		Parallèle	Perpendiculaire	Pont (1)	Pont (2)
MBT	Figure				
	Energie d'adsorption (eV)	-1,29	-1,22	-1,35	-1,43
	Composante vdW (eV)	-1,12	-0,91	-0,82	-0,98
	Distance molécule/surface (Å)	2,4	2,2	2,1/2,3	2,3
	Taux de recouvrement	0,08	0,08	0,16	0,16
	Site d'adsorption	hollow	hollow	hollow	hollow
MBI	Figure				-
	Energie d'adsorption (eV)	-1,31	-1,27	-1,65	-
	Composante vdW (eV)	-1,09	-0,95	-1,03	-
	Distance molécule/surface (Å)	2,3	2,3	2,1/2,3	-
	Taux de recouvrement	0,08	0,08	0,16	-
	Site d'adsorption	hollow	hollow	hollow	-

Tableau 3.28 : Energies d'adsorption du MBT et du MBI sous leur forme thione sur une surface de cuivre (111)

		Parallèle	Perpendiculaire	Pont (1)	Pont (2)
MBT	Figure				
	Energie d'adsorption (eV)	-1,13	-1,21	-1,17	-1,36
	Composante vdW (eV)	-0,91	-0,77	-0,84	-0,93
	Distance molécule/surface (Å)	2,4	2,2	2,1/2,3	2,3
	Taux de recouvrement	0,08	0,08	0,16	0,16
	Site d'adsorption	hollow	hollow	hollow	hollow
MBI	Figure				-
	Energie d'adsorption (eV)	-1,17	-1,23	-1,26	-
	Composante vdW (eV)	-0,97	-0,69	-0,81	-
	Distance molécule/surface (Å)	2,3	2,3	2,1/2,3	-
	Taux de recouvrement	0,08	0,08	0,16	-
	Site d'adsorption	hollow	hollow	hollow	-

III.III.3. Modélisation du film auto-assemblé

L'étape suivante consiste à modéliser non plus une molécule isolée adsorbée sur la surface mais un film auto-assemblé. Pour cela, les propriétés du film ont tout d'abord été étudiées sans la surface. Pour les deux molécules, le film le plus stable est formé lorsque les molécules sont sous forme thione et positionnées verticalement en structure hexagonale comme illustré sur les figures 3.48 et 3.49. Les molécules ainsi orientées permettent la formation d'interactions attractives mais non covalentes entre leurs cycles aromatiques (*π -stacking*) ce qui stabilise le film formé. Les caractéristiques de ces films sont reportées dans les tableaux 3.29 et 3.30. On constate alors que les SAM formés par chacune des molécules ont des caractéristiques similaires avec une densité légèrement supérieure à 5 molécules par nm^2 . Dans la direction notée a sur les figures 3.48 et 3.49, la distance entre les atomes de soufre exo cycliques des molécules est d'environ 5,1 Å. Sachant que dans cette même direction, la distance entre les sites *hollow* de la surface est égale à 2,6 Å, l'adsorption de ces SAM correspondrait à l'occupation d'un site *hollow hcp* sur deux selon cette direction. Selon la distance notée b, les soufres exo cycliques sont distants d'environ 7,6 Å alors que les sites *hollow* de la surface sont distants de 4,5 Å. Ainsi, selon cette configuration, toutes les molécules ne pourraient pas occuper un site *hollow*.

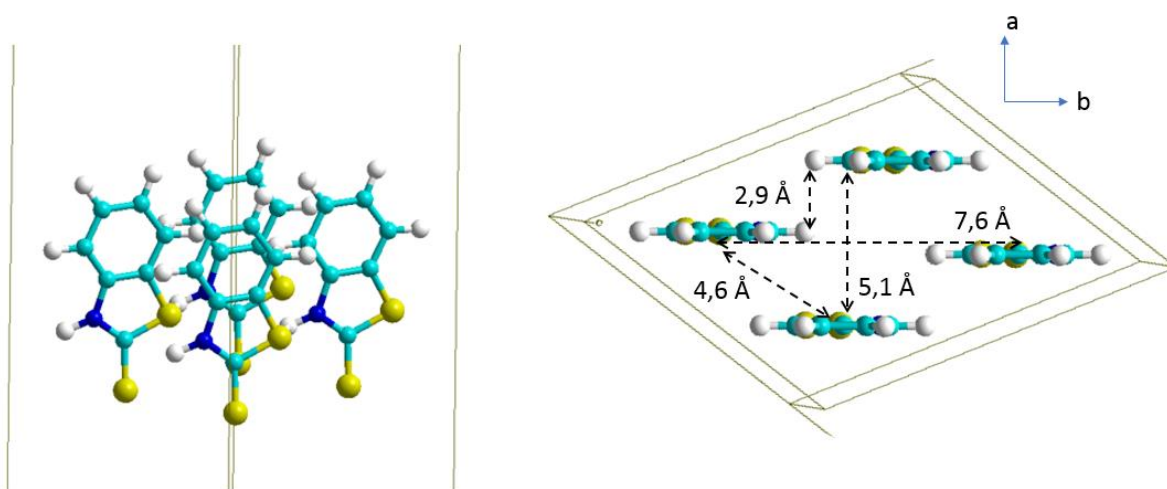


Figure 3.48 : Modélisation d'un film auto-assemblé de molécules de MBT sous forme thione

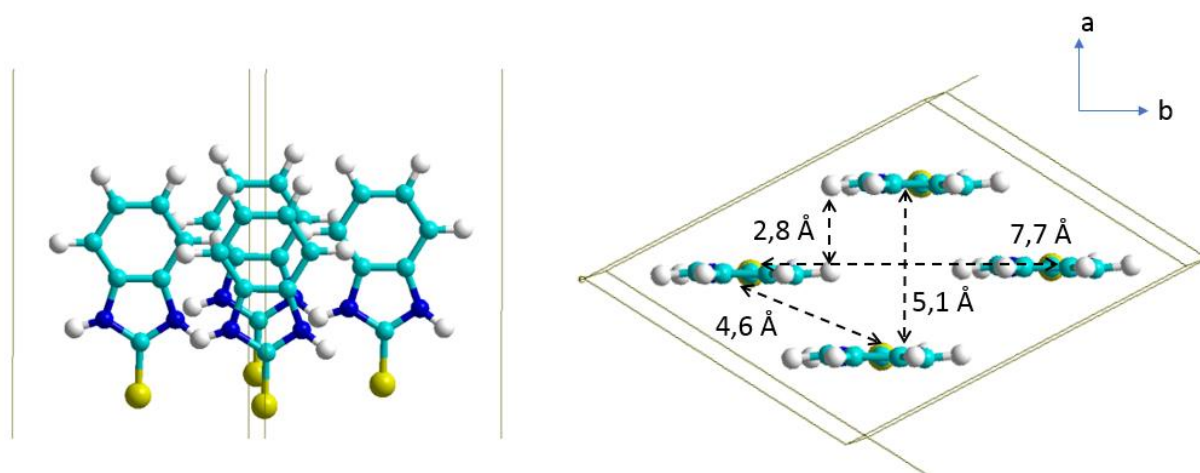


Figure 3.49 : Modélisation d'un film auto-assemblé de molécules de MBI sous forme thione

Tableau 3.29 : Caractéristiques des films auto-assemblés du MBT sous forme thione

	Verticale	Pont	Parallèle
Energie par molécule (eV/molécule)	-1,77	-1,68	-2,30
Composante vdW (eV/molécule)	-0,98	-1,01	-1,09
Densité (molécule.nm⁻²)	5,3	4,3	2,1
Energie par unité de surface (eV.nm⁻²)	-9,38	-7,22	-4,83
Composante vdW (eV.nm⁻²)	-5,19	-4,34	-2,28

Tableau 3.30 : Caractéristiques des films auto-assemblés du MBI sous forme thione

	Verticale	Pont	Parallèle
Energie par molécule (eV/molécule)	-1,50	-1,25	-2,06
Composante vdW (eV/molécule)	-0,98	-0,74	-1,01
Densité (molécule.nm⁻²)	5,1	4,2	2,0
Energie par unité de surface (eV.nm⁻²)	-7,65	-5,25	-4,12
Composante vdW (eV.nm⁻²)	-5,00	-3,11	-2,02

L'interaction avec la surface a donc ensuite été considérée. Pour cela, quatre configurations ont été envisagées :

- parallèle à la surface, ce qui correspond à la configuration la plus stable pour la molécule isolée dans le cas où la molécule est sous sa forme thiol
- en pont, ce qui correspond à la configuration la plus stable pour la molécule isolée dans le cas où la molécule est sous sa forme thiolate ou thione
- verticale, correspondant à la configuration la plus stable pour le film auto-assemblé
- verticale et selon une structure $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19^\circ$ correspondant, selon plusieurs études, à la surstructure formée par le soufre lors de son adsorption sur une surface de cuivre (111) [132]–[135] (figure 3.50).

De plus, sachant que la molécule de MBT peut également s'adsorber en pont via ses deux atomes de soufre, une cinquième configuration a été modélisée pour cette molécule : en pont selon une structure $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19^\circ$. La réalisation de ces configurations permettra de définir si c'est l'auto-organisation du SAM ou l'organisation liée à l'adsorption des atomes de soufre sur la surface qui engendre le système le plus stable. Afin de densifier le SAM formé et de considérer les interactions latérales entre les molécules, deux molécules par cellule ont été modélisées dans le cas de la surstructure $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19^\circ$ ce qui représente deux atomes de soufre adsorbés sur une surface composée de 7 atomes de cuivre, soit un taux de recouvrement égal à environ 0,28 lorsque les molécules sont verticales et 0,56 lorsque les molécules sont en pont. Dans cette configuration, l'un des atomes de soufre occupe une position *hollow hcp* et

l'autre une position *hollow fcc*. A noter également que le paramètre de maille de la structure hexagonale du cuivre est égal à environ 2,6 Å et que celui de la structure du SAM le plus stable formé par le MBT et le MBI est d'environ 4,6 Å. Le paramètre de maille de la cellule de commensurabilité des SAM verticaux et de la surface de cuivre est donc égal à environ 23 Å ce qui correspond à une maille (9x9) pour le cuivre et (5x5) pour les molécules. Choisir une cellule de cette taille aurait induit des temps de calculs trop longs. Ainsi, un compromis entre temps de calculs et réalisme des modèles a été établi en définissant une taille de cellule réduite. Nous avons adsorbé 4 molécules dans une cellule (2x2), obtenant une densité 4,5 molécules.nm⁻² pour le film organique, soit une densité inférieure de 10 % par rapport à la densité des SAM non adsorbés, de façon à éviter une contrainte entre les molécules. La surstructure formée par les molécules a dans ce cas été imposée par la taille de la cellule. Une démarche similaire a été suivie pour l'orientation en pont. Afin de pouvoir comparer l'ensemble des résultats obtenus, les résultats sont exprimés en eV.nm⁻². Une nouvelles fois, les résultats obtenus pour les formes thione et thiolate sont similaires avec une énergie d'adsorption plus faible et donc une réaction davantage favorisée pour la forme thiolate (y compris lorsque la forme thione est prise comme molécule de référence mais dont les résultats ne sont pas présentés ici). Ainsi seuls les résultats pour les formes thiolate et thiol sont reportés dans les tableaux 3.31 et 3.32.

- **Résultats avec le MBT**

Dans le cas du MBT, le film le plus stable est obtenu lorsque la molécule est verticale et que les atomes de soufre forment une surstructure ($\sqrt{7} \times \sqrt{7}$)R19°. Dans cette orientation, l'énergie d'adsorption est égale -9,15 eV.nm⁻². On note également que le film formé par les molécules lorsqu'elles sont orientées en pont a une énergie d'adsorption de -9,06 eV.nm⁻². A l'incertitude près liée à la méthode, les deux configurations peuvent être considérées comme isoénergétiques et donc coexister sur la surface. La coexistence de ces deux configurations entrainerait la formation de zones denses organisées en ($\sqrt{7} \times \sqrt{7}$)R19° et d'autres moins denses où la molécule s'adsorberait en pont sur des sites *hollow* de la surface.

- **Résultats avec le MBI**

On constate que le film de MBI le plus stable énergétiquement est également formé lorsque la molécule est verticale et que les atomes de soufre forment une surstructure ($\sqrt{7} \times \sqrt{7}$)R19°. Dans

ce cas, c'est donc l'organisation des atomes de soufre sur la surface qui est déterminante pour la formation du film sur la surface. A noter également que dans sa configuration la plus stable, le MBI s'adsorbe plus fortement sur la surface que le MBT.

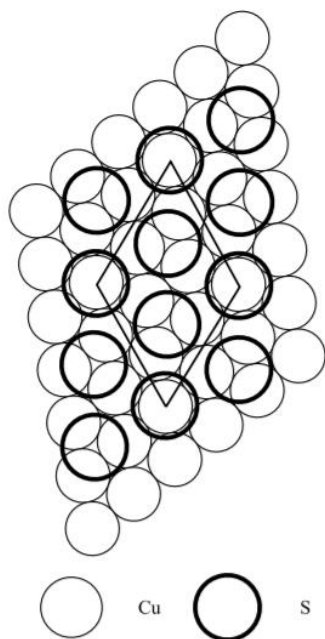


Figure 3.50 : Représentation schématique de la surstructure $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19^\circ$ du soufre sur Cu (111)

[136]

Tableau 3.31 : Energie d'adsorption et de van der Waals des films auto-assemblés de MBT sur une surface de cuivre (111)

Orientation du SAM sur la surface	Densité (molécule/nm ²)	Taux de recouvrement	Energie MBT			
			Energie adsorption par molécule (eV/molécule)	vdW (eV)	Energie adsorption par unité de surface (eV/nm ²)	vdW (eV/nm ²)
Parallèle thiol	1,9	-	-2,06	-1,87	-3,91	-3,55
En pont thiolate	4,1	0,44	-2,21 (S-S)	-1,75	-9,06	-7,18
Vertical thiolate SAM	4,5	0,25	-1,32	-0,69	-5,94	-3,11
Vertical thiolate ($\sqrt{7} \times \sqrt{7}$)R19°	5,0	0,28	-1,83	-0,99	-9,15	-4,95
Pont thiolate ($\sqrt{7} \times \sqrt{7}$)R19°	4,6	0,56	-1,15	-0,75	-5,29	-3,45

Tableau 3.32 : Energie d'adsorption et de van der Waals des films auto-assemblés de MBI sur une surface de cuivre (111)

Orientation du SAM sur la surface	Densité (molécule/nm ²)	Taux de recouvrement	Energie MBI			
			Energie adsorption par molécule (eV/molécule)	vdW (eV)	Energie adsorption par unité de surface (eV/nm ²)	vdW (eV/nm ²)
Parallèle thiol	1,9	-	-2,08	-1,82	-3,95	-3,46
En pont thiolate	4,1	0,44	-1,98 (N-S)	-1,36	-8,12	-5,58
Vertical thiolate SAM	4,5	0,25	-1,81	-0,94	-8,15	-4,23
Vertical thiolate ($\sqrt{7} \times \sqrt{7}$)R19°	5,0	0,28	-2,15	-1,12	-10,75	-5,60

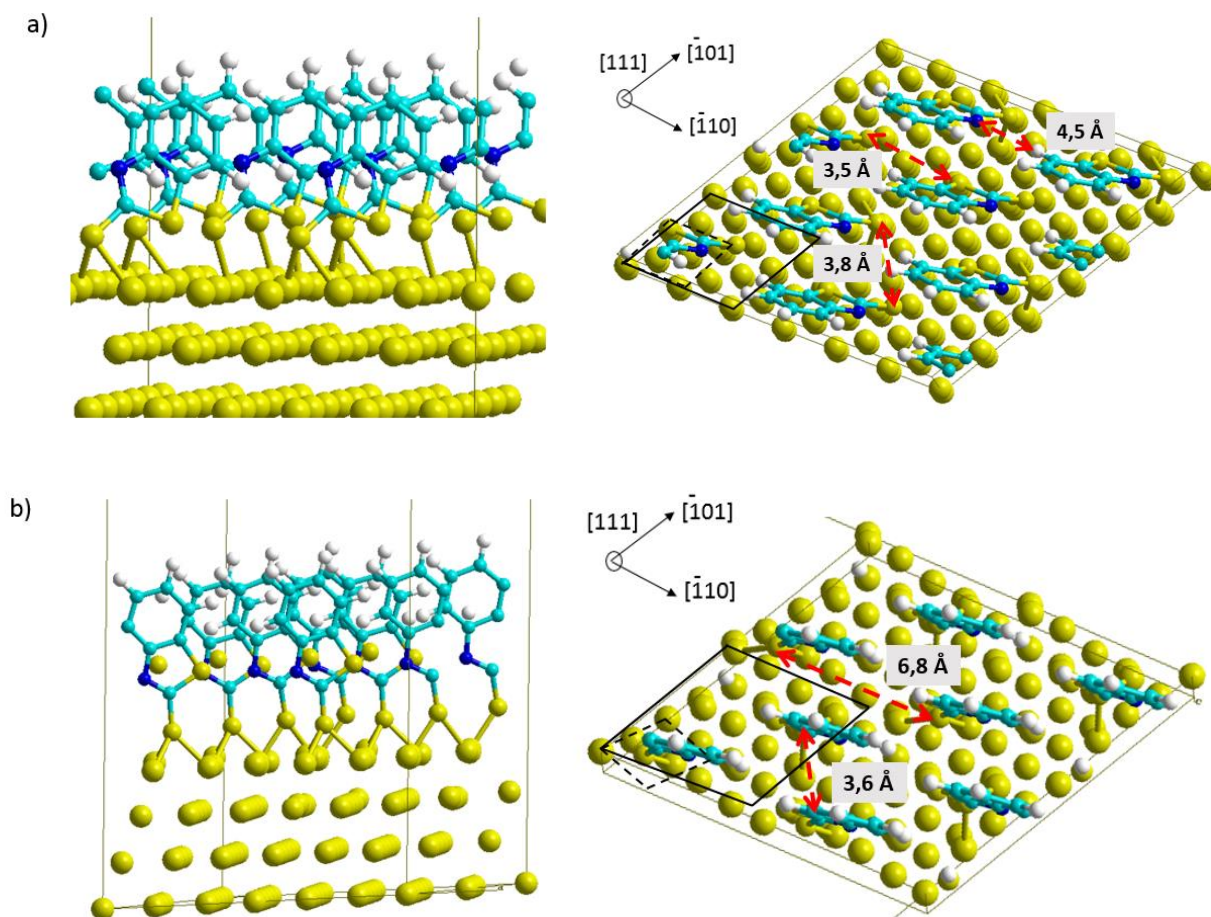


Figure 3.51 : Film auto-assemblé de MBT adsorbé sur cuivre : a) en pont, b) vertical avec une surstructure $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19^\circ$, la cellule unitaire (1x1) est indiquée en pointillés, les cellules utilisées pour les modèles en traits pleins

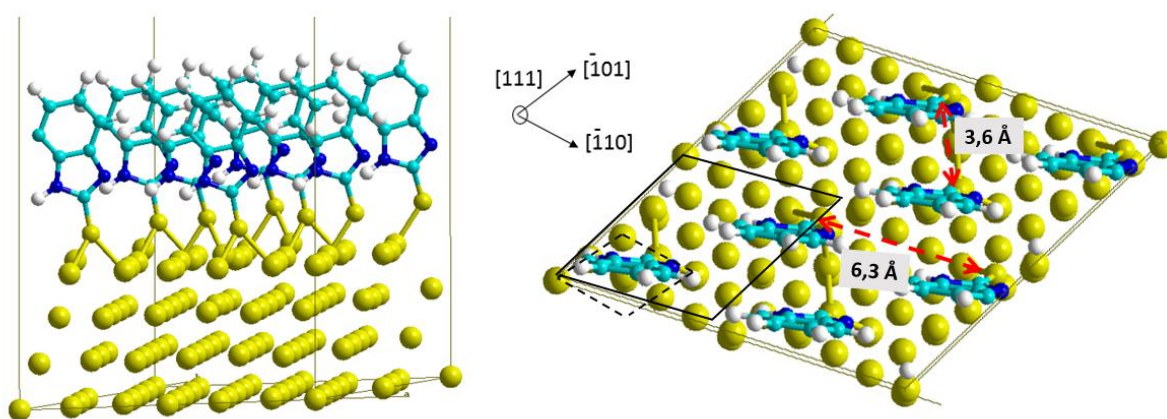


Figure 3.52 : Film auto-assemblé de MBI adsorbé sur cuivre vertical avec une surstructure $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19^\circ$, la cellule unitaire (1x1) est indiquée en pointillés, la cellule utilisée pour le modèle en traits pleins

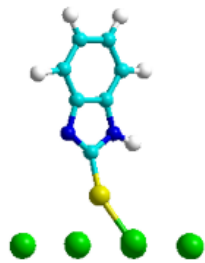
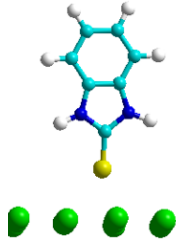
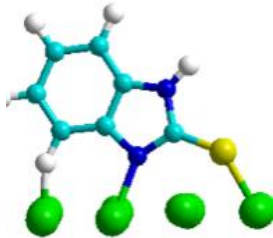
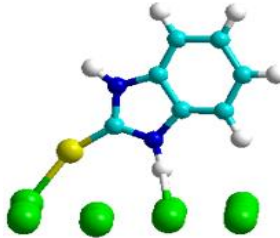
III.III.4. Simulation des déplacements chimiques des niveaux de cœur des électrons

Les calculs quantiques permettent de simuler le déplacement chimique des niveaux de cœur des électrons induit par l'adsorption des molécules. Même si les valeurs absolues ne sont pas égales à celles déterminées expérimentalement, les ordres de grandeur sont respectés ainsi que les effets du degré d'oxydation et donc de l'environnement chimique de l'atome sur l'énergie de liaison (décalage vers les plus hautes ou plus basses énergies). Il est alors possible de comparer les valeurs calculées théoriquement avec celles obtenues expérimentalement et notamment lors des analyses XPS.

Pour rappel, expérimentalement, un déplacement chimique vers des énergies de liaison plus basses a été observé sur les atomes d'azote des molécules MBT et MBI, en utilisant la poudre comme référence, alors que les analyses ToF-SIMS ont montré que ces derniers ne sont pas directement liés à la surface. Pour expliquer ce déplacement en énergie, deux hypothèses ont été émises : la première est que les atomes d'azote réagissent avec des ions de cuivre Cu (I) pour former des complexes Cu(I)-MBI et la seconde est que le changement d'environnement chimique des atomes de soufre liés à la surface impacte également l'énergie de liaison associée aux atomes d'azote. Pour vérifier si cette dernière hypothèse est valable, le cristal de MBI a été modélisé et les énergies de liaisons associées aux atomes d'azote et de soufre ont été calculées

et comparées avec les valeurs obtenues pour les SAM adsorbés. L'objectif de cette démarche est de déterminer l'impact de l'adsorption des molécules sur les énergies de liaison associées aux atomes que les constituent. Les résultats sont reportés dans le tableau 3.33. On constate alors, grâce aux résultats théoriques, qu'un déplacement chimique significatif et comparable aux résultats expérimentaux n'est observé que sur les atomes d'azote déprotonés. Cela signifie que les molécules s'adsorbent sous leur forme thiolate et non thione. De plus, en comparant les résultats obtenus pour le SAM thiolate vertical et le SAM thiolate pont, on constate que l'adsorption *via* l'atome d'azote sur la surface n'entraîne pas un déplacement chimique plus important sur l'atome d'azote. Ainsi, les analyses ToF-SIMS et les calculs théoriques, nous amènent à conclure que le déplacement chimique observé par XPS sur un atome d'azote sur deux traduit l'adsorption des molécules sous leur forme thiolate *via* leur atome de soufre. A noter enfin que le déplacement chimique calculé pour l'atome de soufre est plus élevé que celui déterminé expérimentalement mais il est du même signe.

Tableau 3.33 : Déplacements chimiques expérimentaux et théoriques des niveaux de cœur des électrons induits par l'adsorption de la molécule de MBI sur une surface de cuivre

	Niveau de cœur des électrons de l'atome de soufre	Niveau de cœur des électrons des atomes d'azote	Figure
Expérimentalement	$\Delta E_B = +0,2 \text{ eV}$	$\Delta E_B = -1,3 \text{ eV}$ sur un atome $\Delta E_B = +0,1 \text{ eV}$ sur un atome	—
Théoriquement : SAM vertical, thiolate	$\Delta E_B = +1,0 \text{ eV}$	$\Delta E_B = -1,4 \text{ eV}$ pour l'atome non lié à un hydrogène $\Delta E_B = +0,3 \text{ eV}$ pour l'atome lié à un hydrogène	
Théoriquement : SAM, vertical, thione	$\Delta E_B = +1,0 \text{ eV}$	$\Delta E_B = +0,1 \text{ eV}$ pour les deux atomes liés à un hydrogène	
Théoriquement : SAM pont, thiolate	$\Delta E_B = +0,8 \text{ eV}$	$\Delta E_B = -0,9 \text{ eV}$ pour l'atome non lié à un hydrogène $\Delta E_B = +0,2 \text{ eV}$ pour l'atome lié à un hydrogène	
Théoriquement : SAM pont, thione	$\Delta E_B = +0,8 \text{ eV}$	$\Delta E_B = -0,2 \text{ eV}$ pour l'atome orienté vers la surface $\Delta E_B = +0,4 \text{ eV}$ pour l'atome orienté vers le vide	

III.III.5. Discussions et conclusions

La démarche suivie pour étudier le mode d'adsorption du MBT et du MBI sur cuivre a été la suivante :

1^{ère} étape : Modélisation et propriétés électroniques d'une molécule seule

Cette étape permet de déterminer la configuration la plus stable de la molécule et l'énergie DFT associée. Cette énergie est indispensable pour calculer ensuite l'énergie d'adsorption molécule/surface.

2^{ème} étape : Modélisation d'une molécule isolée adsorbée sur la surface

Cette étape permet de déterminer l'orientation préférentielle de la molécule sur la surface sans considérer les effets stériques et les interactions molécule/molécule liés à la formation d'un film compact sur la surface.

3^{ème} étape : Modélisation d'un film auto-assemblé sans substrat

A l'inverse de l'étape 2, l'étude du film auto-assemblé permet de définir l'orientation des molécules lorsque ces dernières forment un film compact et organisé sans prendre en compte l'interaction avec la surface.

4^{ème} étape : Modélisation d'une surface couverte de molécules

Cette étape permet de simuler le recouvrement de la surface par un film de molécules.

Les résultats obtenus montrent que les modes d'adsorption du MBT et du MBI dépendent notamment de deux paramètres : le taux de recouvrement et l'état de protonation du soufre exo cyclique.

Selon le taux de recouvrement, l'orientation du MBI sur la surface sera différente. En effet, alors qu'à faible taux, la molécule s'oriente en pont sur des sites *hollow hcp* et *fcc* d'après l'étude DFT, elle s'adsorbe verticalement via ses atomes de soufre selon une structure $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19^\circ$ en site *hollow hcp* et *fcc* à taux plus élevé. Le film ainsi formé est plus stable et compact qu'un film formé lorsque la molécule est orientée en pont. Dans le cas du MBT, à faible taux de recouvrement, la molécule s'adsorbe en formant un « pont » via ses deux atomes de soufre sur les sites *hollow hcp* et *fcc* de la surface. Lorsque la molécule forme une monocouche sur la surface, deux orientations semblent coexister : en pont comme lorsque la molécule est isolée mais également verticale via son atome de soufre exo cyclique selon une

structure $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19^\circ$ en site *hollow hcp* et *fcc*. Il semblerait donc que l'interaction entre les atomes de soufre et la surface soit suffisamment forte pour empêcher le « redressement » de l'ensemble des molécules pour former un film plus compact et régulier comme dans le cas du MBI. La coexistence de ces deux organisations entraîne une hétérogénéité du film formé avec une densité et un taux de recouvrement variable.

Un autre paramètre à considérer est la structure de la molécule et notamment si le soufre exocyclique est lié à un atome d'hydrogène ou non. En effet, lorsqu'il ne l'est pas, ce qui peut être le cas lorsque la molécule est sous sa forme thione ou sa forme thiolate, la molécule s'adsorbe plus fortement sur la surface selon les configurations décrites précédemment. Cela peut s'expliquer par la capacité du soufre à former des liaisons fortes avec la surface, liaisons qu'il ne peut pas former s'il est déjà lié à un atome d'hydrogène. A l'inverse, lorsque la molécule est sous sa forme thiol, le mode d'adsorption le plus stable est un mode d'adsorption où la molécule est orientée parallèlement à la surface. Pour rappel, différentes études ont montré que la forme thione de la molécule était la plus stable et celle prédominante en milieux aqueux.

Comme décrit dans le chapitre 1, quelques études théoriques ont déjà été consacrées à l'adsorption du MBT et du MBI sur cuivre. Cependant, peu d'entre elles considèrent l'ensemble des paramètres pris en compte dans le cadre de ces travaux, ce qui peut expliquer les différences obtenues dans les résultats et conclusions.

Par exemple, en 2012, Sun *et al* simulent l'adsorption du MBI sur une surface de cuivre métallique (111) sous sa forme neutre et déprotonée [80]. Ils montrent alors que l'adsorption la plus stable a lieu lorsque la molécule déprotonée est « tiltée » sur la surface formant un « pont » *via* ses atomes de soufre et d'azote. Ces résultats sont similaires à ceux que nous avons obtenus. Cependant, dans le cadre de leurs travaux, Sun *et al* n'ont pas étudié l'impact de l'augmentation du taux de recouvrement sur l'orientation des molécules or nos travaux montrent que le taux de recouvrement peut influencer l'orientation des molécules qui peuvent s'auto-organiser pour former un film stable et compact grâce notamment aux interactions intermoléculaires au détriment d'une liaison molécule-surface.

En 2015, Milosev *et al* ont utilisé la DFT pour étudier le pouvoir inhibiteur de différents dérivés d'imidazole dont le MBI sur cuivre non oxydé [81]. Pour cela, ils étudient le mode d'adsorption de la molécule mais également d'autres caractéristiques comme par exemple sa capacité à former des complexes avec les ions Cu^{2+} ce qui favoriserait la dissolution du métal. Pour étudier le mode d'adsorption, plusieurs paramètres sont considérés :

- la structure de la molécule
- la présence de défauts sur la surface
- l'impact du taux de recouvrement

Ces travaux se rapprochent davantage de ceux réalisés dans le cadre de notre étude. Cependant dans leurs travaux, Milosev *et al* ne mettent pas en avant le changement d'orientation de la molécule en fonction du taux de recouvrement et des interactions latérales. En effet, de leur côté, ils étudient la dépendance de l'énergie d'adsorption avec les interactions intermoléculaires (de type dipôle-dipôle) toujours dans la même orientation.

Ces différents constats montrent l'importance de prendre en compte l'ensemble des paramètres pour déterminer le mode d'adsorption d'une molécule sur une surface : l'état de la surface, le taux de recouvrement de la surface par la molécule, la structure de la molécule et son état chimique selon les conditions expérimentales.

Les résultats obtenus lors de l'étude théorique sont plutôt en bon accord avec les résultats expérimentaux (figures 3.53 et 3.54). En effet, les analyses XPS et ToF-SIMS avaient permis de conclure que l'adsorption des deux molécules sur la surface de cuivre se faisait *via* l'interaction des atomes de soufre avec les atomes de cuivre. Ces résultats sont confirmés par DFT dans le cas du MBI. Dans le cas du MBT, les analyses expérimentales n'ont pas permis de mettre en avant la coexistence des orientations pont et verticale, seule l'orientation en pont a été observée, notamment à l'aide des mesures ToF-SIMS. On peut alors supposer que l'orientation en pont est majoritaire dans nos conditions expérimentales. Une autre hypothèse également pour expliquer cette différence serait que le modèle de surface choisi, à savoir une surface métallique dans le vide à 0K, ne permettrait pas de reproduire parfaitement les résultats obtenus sur une surface oxydée en milieu aqueux. Il serait alors intéressant de vérifier ce point une fois le modèle cuivre recouvert d'un film d'oxyde établi. A noter que Kokalj et Pejlhan ont étudié par DFT, l'adsorption du benzotriazole sur une surface et Cu (111) et sur une surface Cu₂O (111) [76]. Ils montrent alors que le mode d'adsorption sur les deux surfaces est identique et que l'adsorption des molécules est favorisée sur les sites Cu dits *sous coordonnés*. En effet, l'oxyde Cu₂O est composé de deux types d'atomes de cuivre : ceux liés à deux atomes d'oxygène (dits saturés) et ceux liés à un seul atome d'oxygène (dits insaturés ou sous coordonnés). Leur étude met en avant que l'adsorption des molécules est plus forte lorsque les atomes d'azote de la molécule se lient aux atomes de cuivre *sous coordonnés* de la surface. Enfin, l'utilisation d'autres techniques expérimentales pourraient également compléter les

résultats obtenus par XPS et ToF-SIMS. On peut notamment citer le microscope à effet tunnel dont la résolution spatiale peut être égale voire inférieure à la taille de l'atome.

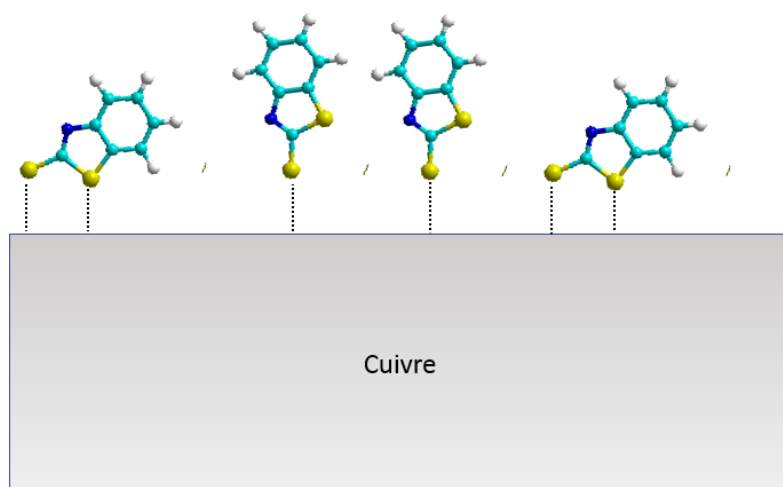


Figure 3.53 : Modes d'adsorption en pont et vertical du MBT sur une surface de cuivre

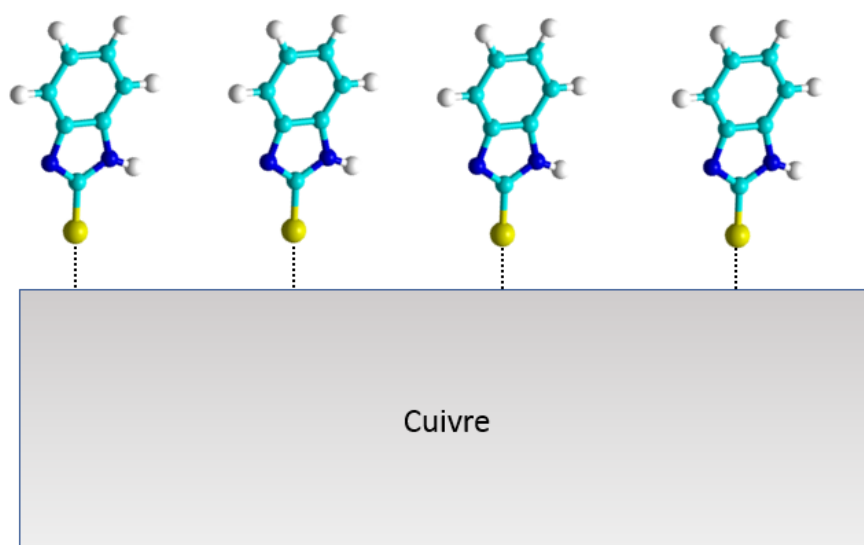


Figure 3.54 : Mode d'adsorption vertical du MBI sur une surface de cuivre

III.IV. Etude de l'adsorption du MBT et du MBI sur aluminium : résultats expérimentaux

III.IV.1. Adsorption du MBT

III.IV.1.1. Résultats XPS

- **Analyses des échantillons de référence**

Des échantillons d'aluminium polis ont été immergés pendant 1h, 24h et 72h dans l'eau ultra pure contenant 1,0 mmol/L de MBT d'une part et 1,0 mmol/L de MBI d'autre part. Ces échantillons sont analysés et comparés à des échantillons de référence non exposés aux molécules. La figure 3.55 montre les spectres des niveaux de cœur Al2p, O1s, N1s, S2p des échantillons de référence. A noter que dans le cas de l'aluminium, l'oxyde isolant formé en surface crée un effet de charge et les énergies de liaison mesurées sont décalées d'environ 1,5 eV. Ainsi, l'énergie de liaison de la liaison C-C est mesurée autour de 286,5 eV. Pour comparer les valeurs avec celles obtenues lors de l'analyse des molécules, toutes les énergies de liaison ont été recalculées en fixant la liaison C-C à 285,0 eV. Seul le pic caractéristique de l'aluminium métallique n'est pas impacté par cet effet de charge.

- Aluminium Al2p

Les spectres haute résolution du niveau de cœur Al2p sont composés de deux pics : le premier dont l'énergie de liaison est comprise entre 72,9 et 73,1 eV [137] [138] correspond à l'aluminium métallique Al (0) et le second dont l'énergie de liaison est comprise entre 74,4 et 74,5 eV [137] [139] correspond à l'aluminium contenu dans la couche d'oxyde Al (III) (figure 3.56). Comme expliqué dans le chapitre 2, 95% du signal obtenu en XPS provient de photoélectrons issus d'une profondeur inférieure à 3 fois leur libre parcours moyen inélastique. Ainsi, la détection du pic Al (0) signifie que l'épaisseur de l'oxyde formé en surface est inférieure à environ 10 nm. En supposant, que la couche formée est homogène et continue, il est alors possible d'appliquer l'équation 3.10 détaillée dans le chapitre 2 pour calculer cette épaisseur de façon plus précise. Les paramètres utilisés pour résoudre les équations sont reportés en annexe 1. Les valeurs obtenues sont reportées dans le tableau 3.34 et montrent que l'oxyde continue de croître lors de l'immersion dans l'eau.

$$d = \lambda_X^{Oxyde} \sin\theta \ln \left(1 + \frac{I_X^{Oxyde} \lambda_X^{Métal} D_X^{Métal}}{I_X^{Métal} \lambda_X^{Oxyde} D_X^{Oxyde}} \right) \quad (3.10)$$

Tableau 3.34 : Epaisseur de la couche d'oxyde formée en surface des échantillons de référence

Echantillon	Epaisseur oxyde (nm)
Aluminium poli	5,5
Aluminium immergé 1h dans eau	6,3
Aluminium immergé 24h dans eau	6,7
Aluminium immergé 72h dans eau	7,6

- Oxygène O1s

La largeur à mi-hauteur élevée (> 2,5 eV) et la légère asymétrie du pic O1s permettent de déduire qu'il est formé de deux composantes (figure 3.56). Le pic O1s (a) dont l'énergie de liaison corrigée, par rapport à la liaison C-C fixée à 285,0 eV, est comprise entre 531,0 et 531,2 eV correspond à l'oxygène O²⁻ présent dans l'alumine Al₂O₃ et la pseudoboehmite AlO(OH). Le second pic dont l'énergie de liaison est comprise entre 532,3 et 532,4 eV est attribué à l'oxygène OH⁻ contenu dans AlO(OH) ou dans la couche d'hydroxyde Al(OH)₃ formée en extrême surface. Ces valeurs sont en accord avec la littérature [132] [134] [140]. Les rapports atomiques O/Al supérieurs à 1,5 permettent de confirmer également que l'oxyde formé en surface n'est pas composé uniquement d'alumine Al₂O₃. Ces données indiquent donc que l'oxyde formé est un oxy-hydroxyde d'aluminium ce qui est en accord avec la littérature [1] [140].

- Carbone C1s

Un exemple de décomposition détaillée du spectre du niveau de cœur C1s est présenté en figure 3.55. Dans le cas de l'aluminium, la formation de l'oxyde isolant en surface crée un effet de charge important, l'énergie de liaison de la liaison C-C étant alors égale à environ 286,5 eV. Néanmoins, pour calibrer les spectres et comparer les valeurs obtenues avec les valeurs précédentes, la liaison C-C a été fixée à 285,0 eV. La présence d'électrons délocalisés dans le cycle aromatique du MBT peut entraîner la formation d'un pic satellite à environ + 6 eV du pic principal. Trois pics supplémentaires ont permis la décomposition du spectre : un premier dont

l'énergie corrigée est égale à environ 286,4 eV qui correspond aux liaisons C-O, C-N, un deuxième dont l'énergie corrigée est égale à environ 288,1 eV et correspondant aux liaisons O-C-O et C=O et un troisième correspond aux liaisons O-C=O et dont l'énergie est égale à environ 289,1 eV. Etant donné qu'il n'est pas possible dans notre cas de distinguer le carbone de contamination du carbone associé à la molécule, aucune analyse quantitative n'a été réalisée sur le carbone.

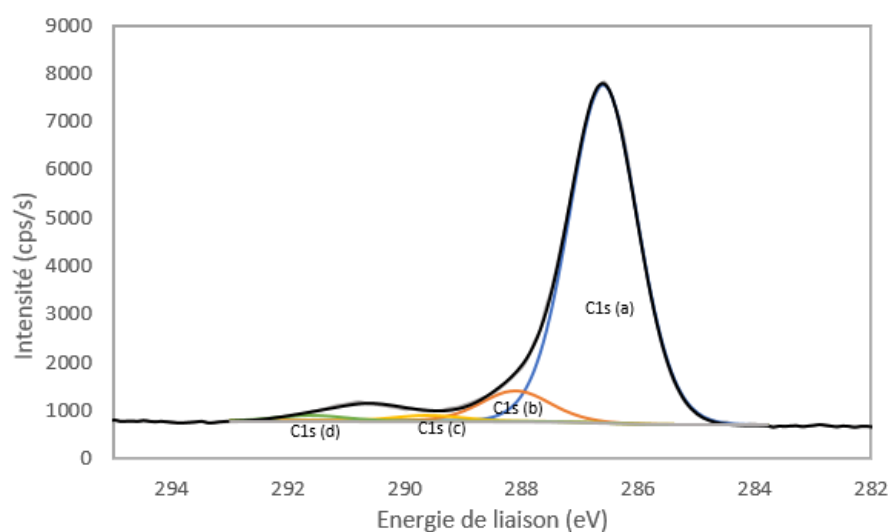


Figure 3.55 : Exemple de décomposition du spectre du niveau de cœur C1s

- Azote N1s

L'analyse du spectre haute résolution du niveau de cœur N1s montre la présence d'azote sur l'ensemble des échantillons de référence dont l'énergie de liaison corrigée est comprise entre 400,1 et 400,3 eV (figure 3.56). La quantité présente en surface croît durant l'immersion dans l'eau pour atteindre un pourcentage atomique d'environ 0,6% après 72h d'immersion. Plusieurs expériences ont été réalisées pour s'affranchir de cette contamination (changement du protocole de nettoyage et de séchage des échantillons, changement de la qualité de l'eau, ...) sans succès. Ces données seront prises en compte pour l'analyse des échantillons en présence des molécules étudiées.

- Soufre S2p

Après 24h d'immersion dans l'eau, on constate la présence de soufre sur les échantillons d'aluminium (figure 3.56). L'énergie de liaison corrigée du pic S2p_{3/2} est comprise entre 168,6 et 168,9 eV ce qui peut correspondre à la formation de sulfates [141]. L'origine de cette contamination n'a pas pu être identifiée et maîtrisée. Plusieurs échantillons ont été analysés permettant d'estimer cette contamination entre 0,5 et 1% atomique. Ces données seront prises en compte lors de l'analyse des échantillons immergés en présence d'inhibiteurs de corrosion.

Les informations obtenues lors de l'analyse des échantillons de référence ont été prises en compte pour l'analyse des échantillons immergés dans une solution de 1,0 mmol/L de MBT.

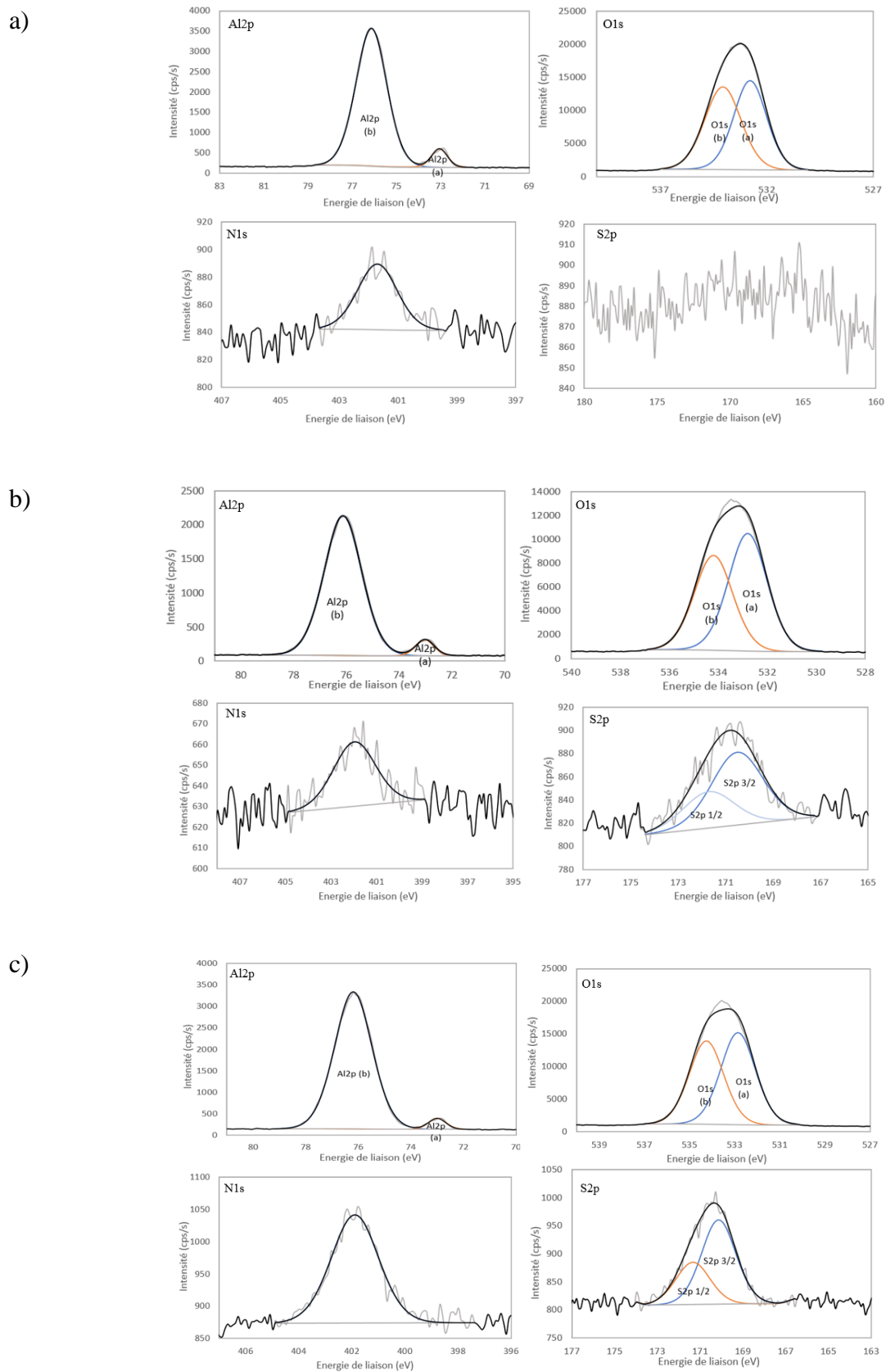


Figure 3.56 : Spectres haute résolution des niveaux de cœur Al₂p, O1s, N1s et S2p des échantillons d'aluminium immergé a) 1h ; b) 24h ; c) 72h dans l'eau ultra pure

- **Analyse des échantillons immergés dans MBT**

- Aluminium Al2p

Comme pour les échantillons de référence, deux pics sont visibles sur les spectres haute résolution du niveau de cœur Al2p signifiant que l'oxyde formé sur la surface métallique a une épaisseur inférieure à 10 nm (figure 3.57). Le pic à plus basse énergie de liaison (entre 73,0 et 73,1 eV) correspond à l'aluminium métallique Al (0). Le second pic correspond à la forme Al (III) de l'aluminium présent dans la couche d'oxyde. En supposant une nouvelle fois que la couche d'oxyde formée en surface est homogène et continue alors l'intensité de ces pics nous permet de déterminer l'épaisseur de l'oxyde formé (équation 3.8). Les valeurs obtenues sont reportées dans le tableau 3.35 et sont plus élevées que les valeurs calculées pour les échantillons de référence. Ainsi, contrairement à ce qui aurait pu être attendu dans le cas de la formation d'un film auto-assemblé de molécules, l'ajout du MBT ne stoppe pas la croissance de l'oxyde qui se forme en surface des échantillons d'aluminium.

Tableau 3.35 : Epaisseur de la couche d'oxyde formée en surface des échantillons de référence et immergés en présence de MBT

Echantillon	Epaisseur oxyde (nm)
Aluminium poli	5,5
Aluminium immergé 1h dans eau	6,3
Aluminium immergé 1h dans eau + MBT	7,1
Aluminium immergé 24h dans eau	6,7
Aluminium immergé 24h dans eau + MBT	8,3
Aluminium immergé 72h dans eau	7,6
Aluminium immergé 72h dans eau + MBT	9,6

- Oxygène O1s

De même que pour les échantillons de référence, le pic du niveau de cœur O1s est composé de deux composantes (figure 3.57). Le pic O1s (a) dont l'énergie de liaison corrigée est comprise entre 531,1 et 531,4 eV correspond à l'oxygène O²⁻ présent dans l'alumine Al₂O₃ et la pseudoboehmite AlO(OH). Le second pic dont l'énergie de liaison est comprise entre 532,5 et 532,7 eV est attribué à l'oxygène OH⁻ contenu dans AlO(OH) ou dans la couche d'hydroxyde Al(OH)₃ formée en extrême surface.

- Carbone C1s

Comme expliqué précédemment, le carbone de contamination et le carbone associé à la molécule ne pouvant être séparés, aucune analyse quantitative n'a été réalisée sur le carbone. Néanmoins, pour calibrer les spectres et comparer les valeurs obtenues avec les valeurs précédentes, l'énergie de liaison correspondant aux liaisons C-H et C-C a été fixée à 285,0 eV

- Azote N1s

Sur chacun des spectres (figure 3.57), on observe un pic dont l'énergie de liaison corrigée est comprise entre 400,0 et 400,2 eV. Leur largeur à mi-hauteur supérieure à 2,3 eV suggère qu'ils sont formés de deux composantes. Cependant, la faible intensité du signal et le bruit associé rendent la décomposition difficile. En comparant ces spectres aux spectres de référence et au spectre de la molécule, on peut néanmoins émettre certaines hypothèses. Pour le premier échantillon immergé 1h, la position du pic et le pourcentage atomique d'azote sont similaires à ceux obtenus sur l'échantillon de référence immergé 1h sans MBT. On peut donc supposer que la présence d'azote sur l'échantillon immergé en présence de MBT n'est due qu'à des contaminations. L'analyse du spectre du niveau de cœur S2p permettra de vérifier ce point. Les résultats sont différents sur les échantillons immergés 24h et 72h. En effet, bien que la position du pic soit similaire, le pourcentage atomique d'azote est environ 1,5 fois plus important. Il semble donc y avoir plus d'azote adsorbé en surface que sur les échantillons de référence. En comparant, l'énergie de liaison corrigée du pic à celle du pic de la molécule de MBT, on constate un décalage d'environ 0,5 eV vers les plus basses énergies : 400,6 eV pour la molécule MBT et 400,1 eV lorsque le MBT est adsorbé sur la surface d'aluminium. Cependant, comme expliqué précédemment, il est possible que le pic observé soit formé de deux composantes dont l'une pourrait être plus basse en énergie de liaison (environ 399,6 eV) et correspondre à l'azote de la molécule dont l'environnement chimique aurait changé comme constaté dans le cas du cuivre. Le second pic pourrait être associé à la contamination observée sur les échantillons de référence. Néanmoins, la qualité du signal obtenu ne permet pas de vérifier de façon certaine cette hypothèse. L'analyse des spectres du niveau de cœur S2p permettra d'avoir plus d'informations.

- Soufre S2p

Dans le cas de l'échantillon immergé 1h dans MBT, un seul pic est observé sur le spectre haute résolution du niveau de cœur S2p. Son énergie de liaison corrigée est égale à 168,8 eV et sa quantité s'élève à 0,3% atomique (figure 3.57). Au vu des résultats obtenus avec les échantillons de référence et avec l'analyse du spectre du niveau de cœur N1s, ce pic est associé à la présence de contaminations en surface et non à l'adsorption de la molécule MBT. Il ne semble donc pas y avoir de MBT adsorbé après 1h d'immersion.

Après 24h et 72h d'immersion dans MBT, le pic dont l'énergie de liaison est égale à 168,8 eV est toujours présent. Le pourcentage atomique de soufre associé à ce pic est compris entre 0,8 et 1,0 ce qui correspond à la contamination observée sur les échantillons de référence. Néanmoins, un second pic à plus basse énergie est présent sur les spectres. Au vu de sa largeur et de son asymétrie, ce pic semble être formé de deux composantes. Comme pour le cas de l'azote, la faible intensité du pic et le bruit associé rendent la décomposition et l'analyse quantitative difficiles. Il semble néanmoins y avoir un premier doublet dont le pic S2p_{3/2} a une énergie de liaison corrigée comprise entre 161,5 et 162,0 eV (pic a) et un second doublet plus intense dont le pic S2p_{3/2} a une énergie de liaison corrigée comprise entre 164,0 et 164,2 eV (pic b). Le rapport atomique entre le pic a et le pic b est compris entre 0,2 et 0,3 ce qui est faible comparativement à la valeur obtenue pour la molécule (poudre). En soustrayant les contaminations observées sur les échantillons de référence, il est possible de calculer le rapport atomique S/N pour les échantillons immergés en présence de MBT. On obtient une valeur d'environ 1,8 pour les deux échantillons. Pour rappel la valeur de ce rapport atomique pour la molécule est égale à 2,3. L'incertitude liée à la présence de contaminations et au mauvais rapport signal/bruit dû à la faible quantité de soufre peut expliquer cette différence.

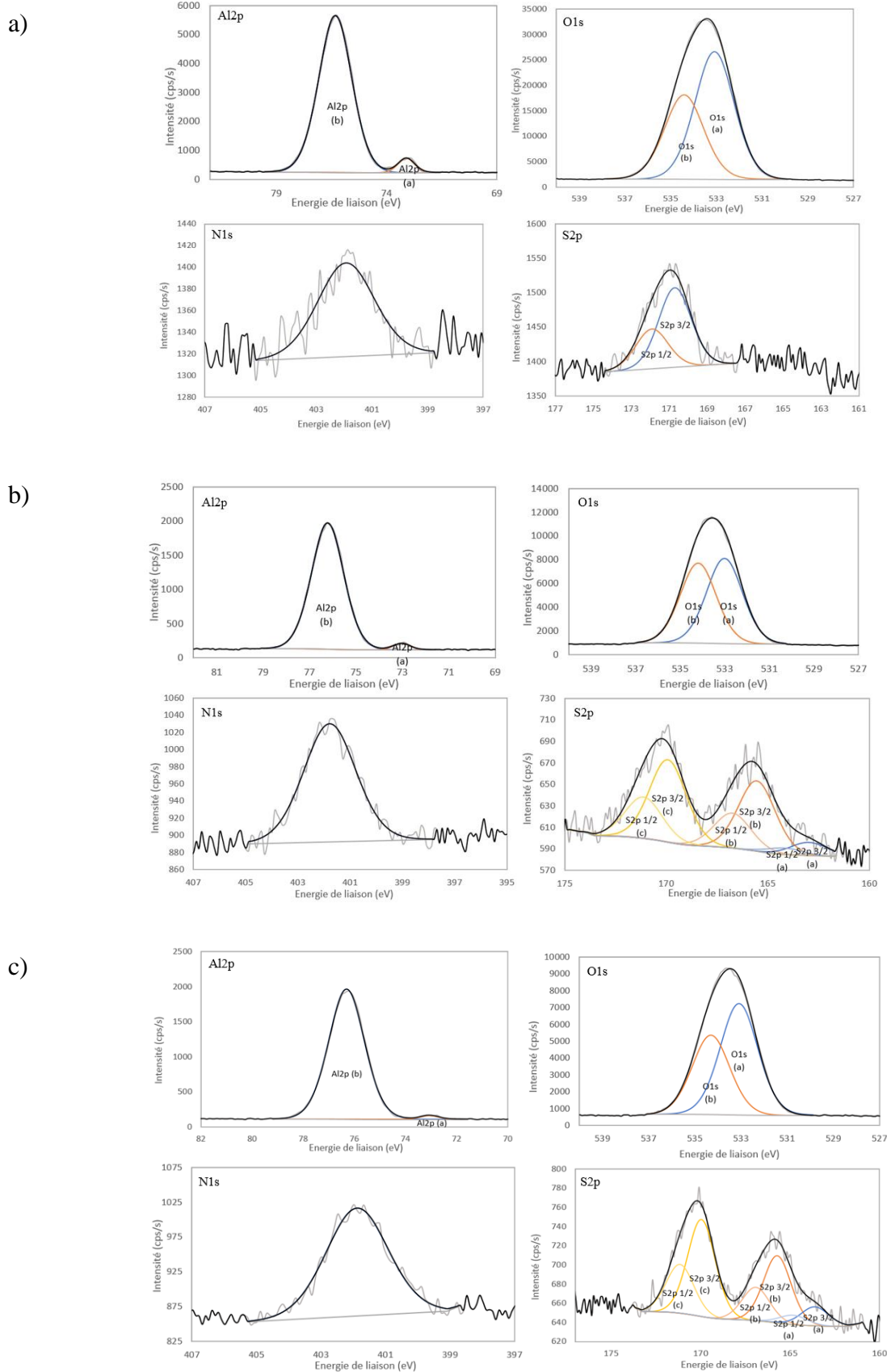


Figure 3.57 : Spectres haute résolution des niveaux de cœur Al2p, O1s, N1s et S2p des échantillons d'aluminium immergé a) 1h ; b) 24h ; c) 72h dans l'eau ultra pure + 1,0 mmol/L MBT

III.IV.1.2. Résultats ToF-SIMS

Suite aux analyses par XPS, l'échantillon de référence immergé dans l'eau et l'échantillon immergé 24h en présence de MBT ont été analysés afin de vérifier que les premières hypothèses émises étaient correctes. De même que pour l'étude sur le cuivre, les pics identifiés lors de l'analyse du MBT solide ont été utilisés pour distinguer les fragments caractéristiques de la molécule de ceux issus de contaminations. Les paramètres des canons Bi^+ et Cs^+ sont identiques à ceux utilisés pour les analyses sur cuivre. Les acquisitions ont été réalisées en mode négatif.

Les spectres obtenus (figures 3.58 et 3.59, tableau 3.36) confirment la présence de MBT en surface. Cela se confirme particulièrement avec la présence de pics aux masses correspondant à la molécule et à la molécule moins un hydrogène. Cependant, l'intensité des signaux et le peu de fragments identifiés démontrent que la quantité de molécules adsorbée est faible.

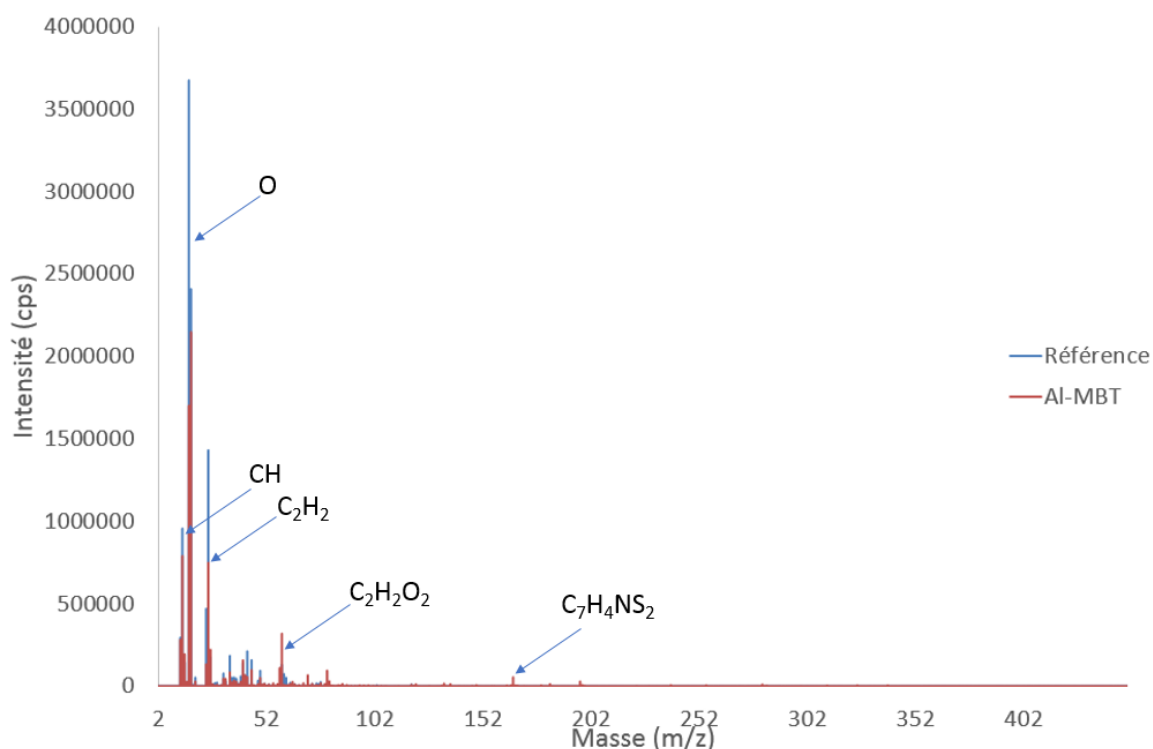


Figure 3.58 : Spectre de masse de la surface d'aluminium immergée 24h dans l'eau et de la surface d'aluminium immergée 24h en présence de MBT

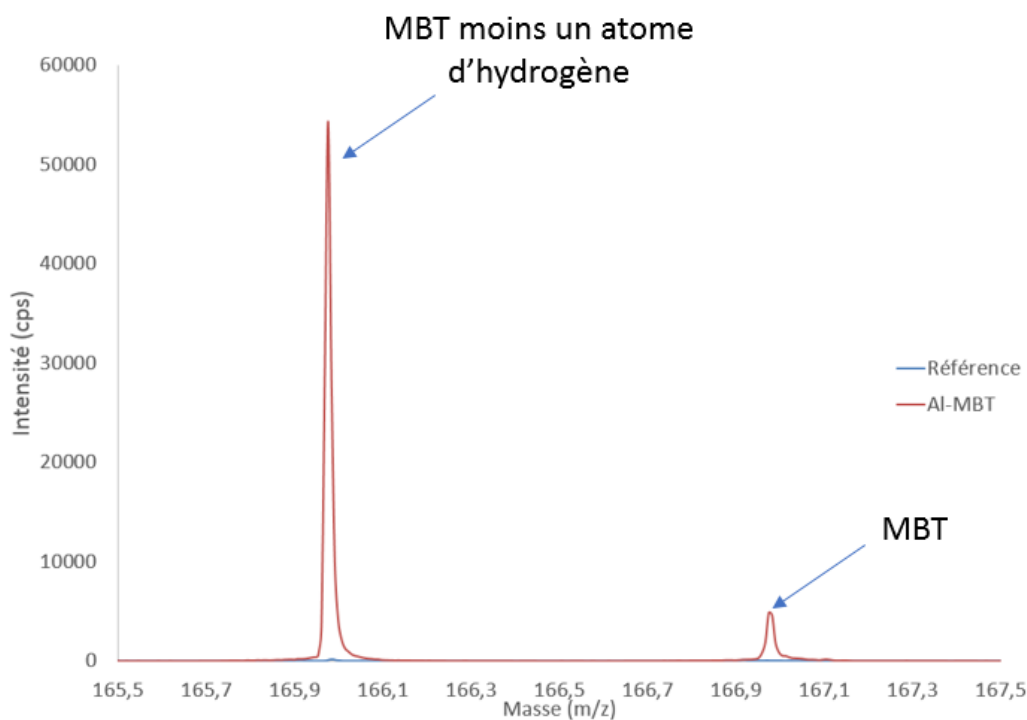


Figure 3.59 : Comparaison de l'intensité des pics des fragments caractéristiques du MBT des échantillons d'aluminium immergé 24h dans l'eau et immergé 24h en présence de MBT

Tableau 3.36 : Tableau récapitulatif des masses correspondant aux pics caractéristiques du MBT et leur intensité pour les échantillons d'aluminium de référence et immergé 24h en présence de MBT (grisés, les pics non significatifs car $I_{\text{MBT}}/I_{\text{ref}} \leq 2$)

Masse (m/z)	Fragment associé	Intensité (%)		
		Référence (I_{ref})	Avec MBT (I_{MBT})	Rapport $I_{\text{MBT}}/I_{\text{ref}}$
1,01	H	$8,0 \times 10^{-2}$	$7,0 \times 10^{-2}$	1
13,01	CH	$1,3 \times 10^{-2}$	$1,0 \times 10^{-2}$	1
26,02	C ₂ H ₂	$2,4 \times 10^{-3}$	$2,8 \times 10^{-3}$	1
76,03	C ₆ H ₄	$2,9 \times 10^{-5}$	$5,9 \times 10^{-5}$	2
166,96	C ₇ H ₅ NS ₂	$0,0 \times 10^{-5}$	$6,9 \times 10^{-5}$	-
165,95	C ₇ H ₄ NS ₂	$1,3 \times 10^{-5}$	$7,8 \times 10^{-4}$	60
33,97	³⁴ S	$2,1 \times 10^{-5}$	$3,7 \times 10^{-5}$	2

Afin de compléter ces informations, des profils ToF-SIMS ont été réalisés pour essayer de déterminer l'orientation des molécules sur la surface. Cependant, la faible intensité des signaux et le peu de fragments identifiés ont rendu l'interprétation des résultats difficiles.

III.IV.1.3. Discussion et conclusions

Après analyse des résultats XPS, il semblerait qu'une faible quantité de MBT s'adsorbe après 24h et 72h d'immersion, alors qu'aucune molécule n'est détectée après 1h d'immersion. Les analyses ToF-SIMS ont confirmé la présence de molécules adsorbées sur la surface d'aluminium après 24h d'immersion. Le facteur cinétique semble être un paramètre à prendre en compte dans le mode d'adsorption de la molécule. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer ce constat : modification de l'état de surface au cours du temps (épaisseur de l'oxyde, quantité d'hydroxyle en surface), modification de la structure de la molécule. Afin de vérifier certaines de ces hypothèses, plusieurs manipulations complémentaires ont été réalisées et une partie des spectres est présentée en annexes.

La seule différence notable constatée sur l'état de surface des échantillons immergés entre 1h et 72h dans l'eau est l'épaisseur de l'oxyde formé en surface. Pour vérifier l'impact de l'état de surface sur l'adsorption du MBT, nous avons immergé pendant 10 min un échantillon d'aluminium dans de l'eau ultra pure chauffée à 90°C. Debontridder a montré dans ses travaux de thèse qu'un tel traitement favorisait la croissance de l'oxyde et plus particulièrement de la couche hydroxylée [142]. L'échantillon est ensuite immergé pendant 1h dans une solution aqueuse de MBT. Les résultats obtenus, présentés en détails en annexe 2, confirment que l'oxyde formé est plus épais (>10 nm) étant donné que le pic de l'aluminium métallique n'est plus visible. Cependant, les spectres haute résolution N1s et S2p démontrent l'absence de molécules adsorbées en surface. Ainsi, l'épaisseur de l'oxyde et la quantité d'hydroxyles en surface ne favorisent pas l'adsorption du MBT.

Pour vérifier l'hypothèse de l'impact du temps sur la structure de la molécule elle-même, une analyse a consisté à réaliser des spectres RMN ^{13}C et ^1H de la molécule dissoute dans l'eau deutérée à t_0 et de refaire cette même analyse 24h plus tard. L'analyse des spectres ne montre aucune différence notable après 24h, cette hypothèse n'a donc pas été retenue.

Un autre point soulevé est que de par sa faible solubilité dans l'eau, la dissolution du MBT dans le milieu réactionnel peut être assez longue (même pour une concentration réduite de 1,0

mmol/L). Ainsi, les solutions ayant été préparées juste avant leur utilisation, il est possible que le MBT n'ait pas été totalement dissout avant l'introduction des échantillons d'aluminium. Pour vérifier ce point, deux tests ont été réalisés : le premier a consisté à effectuer une immersion pendant 1h dans une solution d'isopropanol, solvant dans lequel la solubilité du MBT est nettement meilleure. La concentration de MBT n'a pas été changée et est de 1,0 mmol/L. Après 1h d'immersion, les analyses des spectres de cœur S2p et N1s montrent que la quantité de molécules présentes en surface n'est pas plus importante (annexe 3). Pour s'affranchir du doute lié au changement de solvant, un second test consistant à préparer la solution aqueuse 24h avant l'immersion de l'échantillon d'aluminium a également été réalisé. Après 1h d'immersion, les résultats obtenus sont similaires à ceux obtenus précédemment (annexe 4). Ainsi, cette hypothèse n'a également pas été retenue.

Les analyses complémentaires réalisées n'ont donc pas permis d'expliquer l'impact du temps sur le mode d'adsorption du MBT. L'étude décrite dans le chapitre suivant permettra cependant d'apporter quelques éléments de réponse supplémentaires.

La quantité réduite de molécules adsorbées en surface rend l'interprétation des résultats difficiles notamment concernant l'orientation des molécules sur la surface. De plus, très peu d'études sont dédiées à l'adsorption du MBT sur une surface d'aluminium pur. En effet, les thiols, dont le MBT, sont davantage étudiés sur des surfaces d'alliage d'aluminium 2024 pour leurs actions sur les particules d'intermétalliques de cuivre. Néanmoins, quelques auteurs, dont Recloux *et al* [143], mentionnent l'interaction du MBT avec la matrice d'aluminium. Les molécules formeraient un film physisorbé sur la surface, film peu stable. Les cycles aromatiques constituant les molécules seraient à l'origine de cette interaction avec la surface d'aluminium. Cette hypothèse ne correspond cependant pas aux résultats XPS obtenus dans ces travaux.

L'utilisation des calculs quantiques permettra de compléter les résultats expérimentaux obtenus et de proposer un mécanisme pour l'adsorption du MBT sur aluminium pur.

III.IV.2. Adsorption du MBI

III.IV.2.1. Résultats XPS

Des échantillons d'aluminium polis ont été immergés pendant 1h, 24h et 72h dans l'eau ultra pure et exposés ou non aux molécules de MBI. Ces échantillons sont analysés et comparés à des échantillons de référence ne contenant pas de MBI dont les spectres sont présentés en partie

III.IV.1.1.. Pour l'ensemble des échantillons immergés en présence de MBI, l'analyse des spectres des niveaux de cœur N1s et S2p montrent qu'aucune molécule de MBI adsorbée en surface n'est détectée par XPS. En effet, à l'exception des contaminations observées également sur les échantillons de référence, aucune autre trace d'azote ou de soufre n'est détectée.

III.IV.2.2. Résultats ToF-SIMS

Le seuil de détection du ToF-SIMS étant plus bas que celui de l'XPS, un échantillon d'aluminium immergé 24h dans une solution de MBI a été analysé. L'analyse du spectre de masse de la surface d'aluminium montre la présence de MBI (figures 3.60 et 3.61 et tableau 3.37). Néanmoins, l'intensité faible des pics caractéristiques indique que la molécule n'est présente qu'à l'état de trace ce qui explique qu'elle n'ait pas été détectée par XPS dont le seuil de détection est compris entre 0,1% et 0,5% atomique selon les atomes.

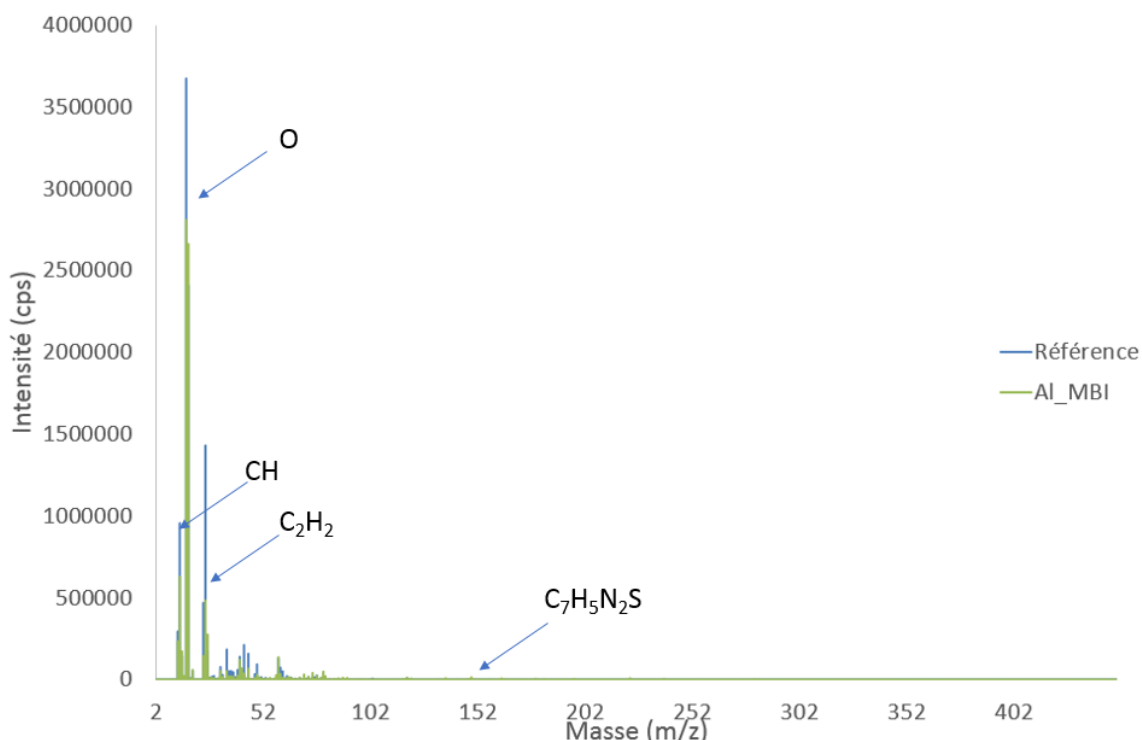


Figure 3.60 : Spectres de masse de la surface d'aluminium de référence immergé 24h dans l'eau et de la surface d'aluminium immergée 24h en présence de MBI

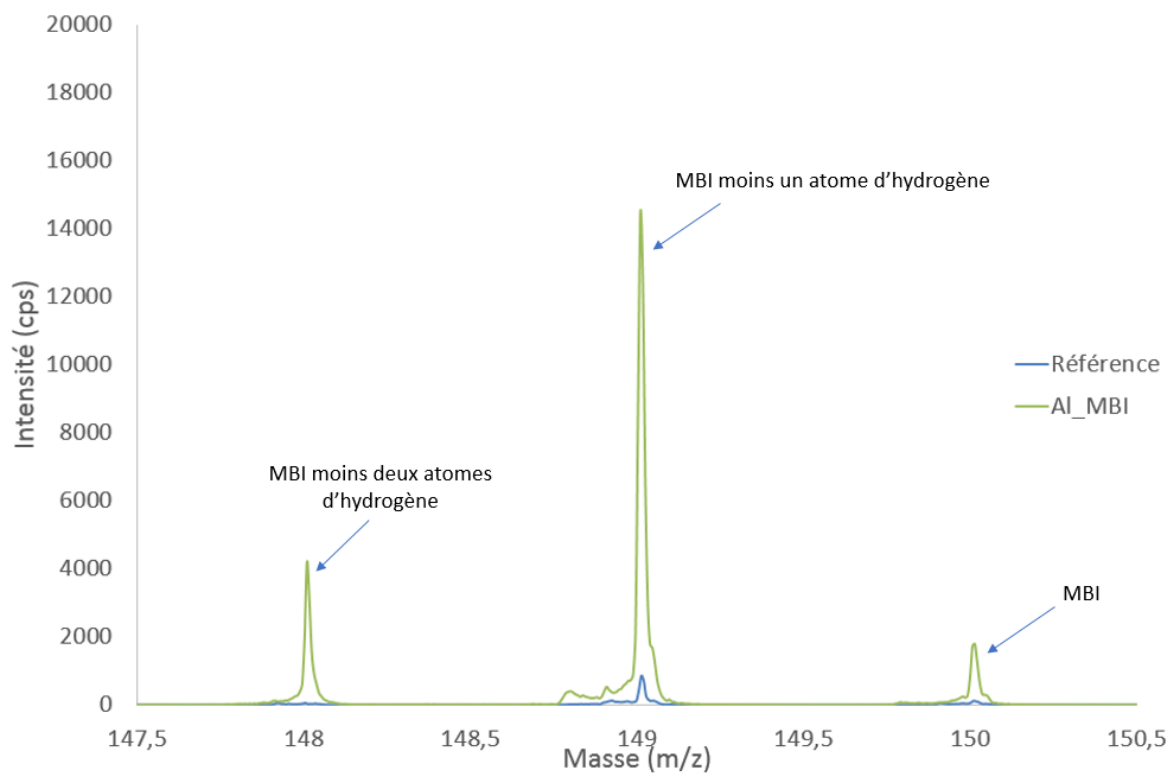


Figure 3.61 : Comparaison de l'intensité des pics des fragments caractéristiques du MBI de l'échantillon de référence immergé 24h dans l'eau et de l'échantillon immergé 24h en présence de MBI

Au vu de la faible intensité des signaux et des résultats obtenus avec le MBI, aucun profil ToF-SIMS n'a été réalisé sur cet échantillon.

Tableau 3.37 : Tableau récapitulatif des masses correspondant aux pics caractéristiques du MBI et leur intensité pour les échantillons d'aluminium de référence et immergé 24h en présence de MBI (grisés, les pics non significatifs car $I_{\text{MBT}}/I_{\text{ref}} \leq 2$)

Masse (m/z)	Fragment associé	Intensité (%)		
		Référence (I_{ref})	Avec MBT (I_{MBI})	Rapport $I_{\text{MBI}}/I_{\text{ref}}$
1,01	H	$8,0 \times 10^{-2}$	$5,0 \times 10^{-2}$	1
13,02	CH	$1,3 \times 10^{-2}$	$8,0 \times 10^{-3}$	1
26,03	C ₂ H ₂	$2,4 \times 10^{-3}$	$3,5 \times 10^{-3}$	1
76,03	C ₆ H ₄	$2,9 \times 10^{-5}$	$6,3 \times 10^{-5}$	2
150,01	C ₇ H ₆ N ₂ S	$5,2 \times 10^{-6}$	$2,6 \times 10^{-5}$	5
149,01	C ₇ H ₅ N ₂ S	$1,1 \times 10^{-5}$	$2,9 \times 10^{-4}$	26
148,01	C ₇ H ₄ N ₂ S	$0,0 \times 10^{-5}$	$5,7 \times 10^{-5}$	-

III.IV.2.3. Discussion des résultats obtenus

La présence de MBI n'a pas été observée par XPS sur les surfaces d'aluminium. Cependant, un spectre de masse réalisé au ToF-SIMS a montré la présence, à très faible quantité de MBI déprotonée. Le seuil de détection de l'XPS étant compris entre 0,1% et 0,5% atomique, nous pouvons en déduire que la quantité de MBI présent en surface est inférieure à ce seuil. En comparant ces résultats à ceux obtenus avec le MBT, il semblerait que le MBT ait une affinité plus importante que le MBI avec les surfaces d'aluminium. De même que pour le MBT, peu d'études sont consacrées à l'adsorption du MBI sur des surfaces d'aluminium pur. Cela s'explique par sa faible interaction avec le métal comme le confirme les résultats expérimentaux obtenus.

Pour compléter les résultats expérimentaux, une étude théorique de l'adsorption du MBT et du MBI sur aluminium a été réalisée.

III.V. Etude de l'adsorption du MBT et du MBI sur aluminium : étude théorique

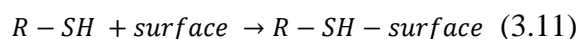
III.V.1. Modélisation d'une molécule isolée adsorbée sur la surface

III.V.1.1. Sur aluminium métallique

Afin de simuler une surface d'aluminium dont l'oxyde présente un défaut localement ou est dissout à cause du milieu (en milieu acide par exemple), une étude a été réalisée sur un modèle d'aluminium métallique Al (111). Les énergies d'adsorption calculées pour chacune des configurations étudiées (identiques à celles du cuivre) sont reportées dans les tableaux 3.39, 3.40 et 3.41 (à noter que la distance entre deux atomes d'aluminium est égale à 2,8 Å ce qui correspond à 0,2 Å près à la distance entre les atomes de soufre et d'azote des molécules). Dans le cas de l'aluminium, le site d'adsorption le plus stable pour une molécule isolée est le site *hollow fcc*. De même que pour le cuivre métallique, l'énergie d'adsorption associée à chaque mécanisme est inférieure à 0 et donc chaque réaction est exothermique

- **Molécules sous forme thiol**

Pour rappel, l'énergie d'adsorption liée à ce mécanisme est définie selon les équations ci-dessous :



$$\Delta E_{ads} = E_{totale} - E_{surface} - E_{R-SH} \quad (3.12)$$

avec :

E_{totale} , l'énergie de l'ensemble surface/molécule

$E_{surface}$, l'énergie de la surface seule

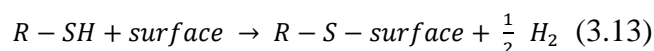
E_{R-SH} , l'énergie de la molécule neutre sous sa forme thiol

On constate que pour le MBT et le MBI sous leur forme thiol, l'orientation la plus stable énergétiquement est lorsque la molécule est parallèle à la surface (tableau 3.38). L'énergie associée à l'adsorption du MBT, égale à -0,8 eV, est plus faible que celle associée au MBI, égale à -0,7 eV, la réaction d'adsorption du MBT semble donc davantage favorisée. Lorsque

les molécules sont verticales, l'énergie d'adsorption est similaire pour les deux molécules et égale à -0,3 eV. La distance molécule surface est d'environ 2,7 Å.

- **Molécules sous forme thiolate**

Lorsque la molécule est sous sa forme thiolate, la réaction mise en jeu s'écrit :



$$\Delta E_{ads} = E_{totale} - E_{surface} - E_{R-SH} + \frac{1}{2} E_{H_2} \quad (3.14)$$

avec :

E_{totale} , l'énergie de l'ensemble surface/molécule

$E_{surface}$, l'énergie de la surface seule

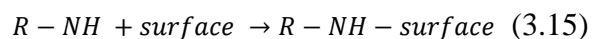
E_{R-SH} , l'énergie de la molécule neutre sous sa forme thiol

E_{H_2} , l'énergie de la molécule H_2

Lorsque le soufre exo cyclique est déprotoné (thiolate), l'adsorption est plus forte que pour les autres formes des molécules (thione et thiol). De nouveau le MBT s'adsorbe *via* ses deux atomes de soufre sur des sites *hollow fcc* et *hcp* de la surface, formant un « pont » alors que le MBI s'adsorbe *via* son atome de soufre et un atome d'azote, y compris sur des sites *hollow fcc* et *hcp* (tableau 3.39). Les distances S-Al et N-Al sont environ égales respectivement à 2,4 Å et 2,1 Å.

- **Molécules sous forme thione**

Lorsque les molécules sont sous leur forme thione, la réaction et le calcul d'énergie d'adsorption s'écrivent :



$$\Delta E_{ads} = E_{totale} - E_{surface} - E_{R-NH} \quad (3.16)$$

avec :

E_{totale} , l'énergie de l'ensemble surface/molécule

$E_{surface}$, l'énergie de la surface seule

E_{R-NH} , l'énergie de la molécule neutre sous sa forme thione

Les résultats obtenus avec la molécule MBT montrent peu de différences avec les résultats obtenus pour la forme thiolate de la molécule et les configurations les plus stables sont identiques (tableau 3.40). On note dans le cas du MBI que les énergies associées à l'orientation en pont et à l'orientation perpendiculaire sont pratiquement égales, la protonation de l'azote réduisant son interaction avec la surface.

Tableau 3.38 : Energies d'adsorption du MBT et du MBI sous leur forme thiol sur une surface d'aluminium (111)

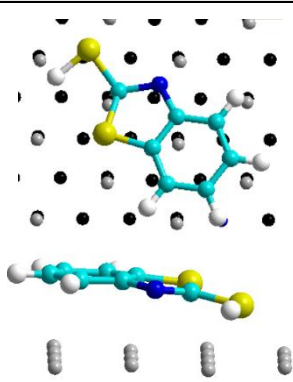
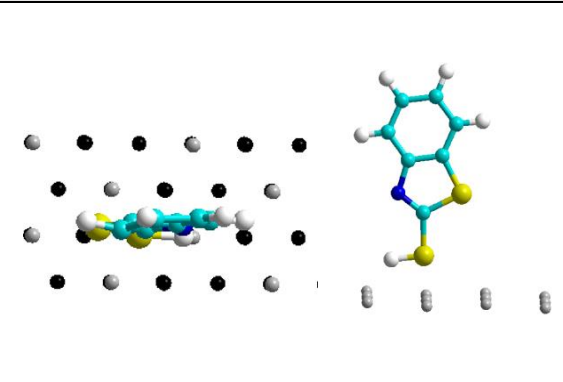
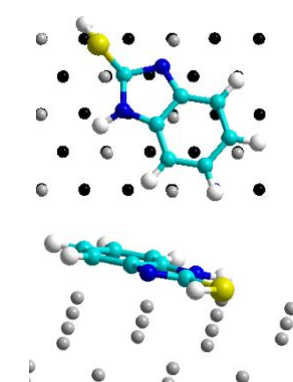
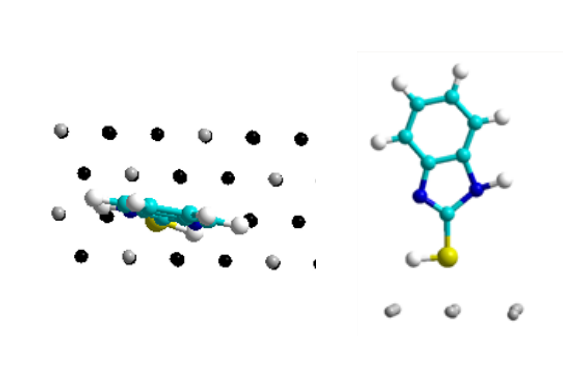
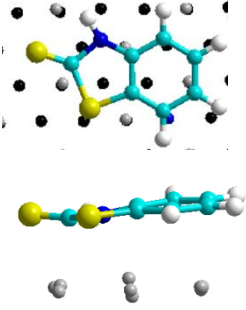
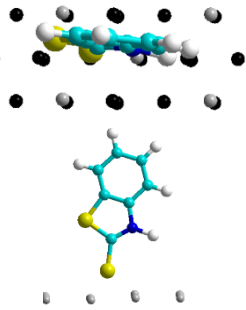
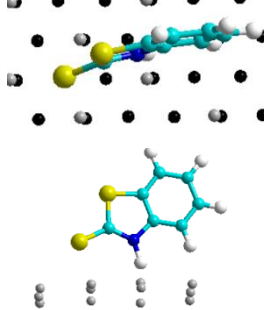
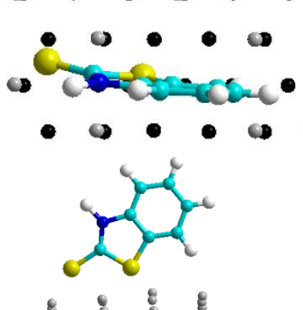
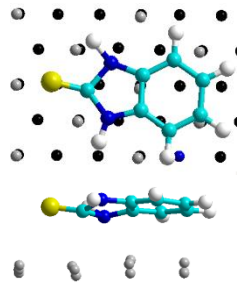
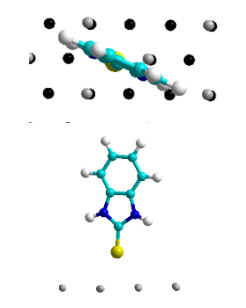
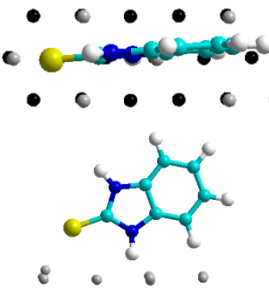
		Parallèle	Perpendiculaire
MBT	Figure		
	Energie d'adsorption (eV)	-0,73	-0,30
	Composante vdW (eV)	-0,67	-0,25
	Distance molécule/surface (Å)	2,8	2,7
MBI	Figure		
	Energie d'adsorption (eV)	-0,69	-0,29
	Composante vdW (eV)	-0,67	-0,22
	Distance molécule/surface (Å)	2,7	2,5

Tableau 3.39 : Energies d'adsorption du MBT et du MBI sous leur forme thiolate sur une surface d'aluminium (111)

		Parallèle	Perpendiculaire	Pont (1)	Pont (2)
MBT	Figure				
	Energie d'adsorption (eV)	-0,97	-0,91	-0,97	-1,23
	Composante vdW (eV)	-0,88	-0,43	-0,49	-1,08
	Distance molécule/surface (Å)	2,6	2,5	2,1/2,4	2,4
	Taux de recouvrement	0,08	0,08	0,16	0,16
	Site d'adsorption	hollow	hollow	hollow	hollow
MBI	Figure				-
	Energie d'adsorption (eV)	-0,73	-0,87	-0,95	-
	Composante vdW (eV)	-0,61	-0,47	-0,47	-
	Distance molécule/surface (Å)	2,5	2,5	2,1/2,4	-
	Taux de recouvrement	0,08	0,08	0,16	-
	Site d'adsorption	hollow	hollow	hollow	-

Tableau 3.40 : Energies d'adsorption du MBT et du MBI sous leur forme thione sur une surface d'aluminium (111)

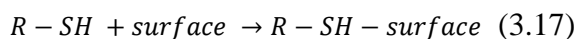
		Parallèle	Perpendiculaire	Pont (1)	Pont (2)
MBT	Figure				
	Energie d'adsorption (eV)	-0,74	-0,69	-0,77	-1,21
	Composante vdW (eV)	-0,56	-0,42	-0,42	-1,02
	Distance molécule/surface (Å)	2,6	2,5	2,4	2,1/2,4
	Taux de recouvrement	0,08	0,08	0,16	0,16
	Site d'adsorption	hollow	hollow	hollow	hollow
MBI	Figure				-
	Energie d'adsorption (eV)	-0,57	-0,77	-0,79	-
	Composante vdW (eV)	-0,38	-0,39	-0,38	-
	Distance molécule/surface (Å)	2,5	2,5	2,1/2,4	-
	Taux de recouvrement	0,08	0,08	0,16	-
	Site d'adsorption	hollow	hollow	hollow	-

III.V.1.2. Sur aluminium oxydé

Une démarche similaire a été réalisée avec le modèle de la surface métallique recouverte d'un film d'oxyde Al_2O_3 hydroxylé ultra mince. Ce modèle permet de simuler les résultats obtenus avec une surface d'aluminium dont le film serait localement non protecteur à cause d'une épaisseur trop fine. Les résultats sont reportés dans les tableaux 3.42, 3.43 et 3.44.

- **Molécules sous forme thiol**

De même que pour les calculs effectués sur cuivre et aluminium métalliques, l'énergie d'adsorption est calculée selon l'équation 3.18 ci-dessous :



$$\Delta E_{ads} = E_{totale} - E_{surface} - E_{R-SH} \quad (3.18)$$

avec :

E_{totale} , l'énergie de l'ensemble surface/molécule

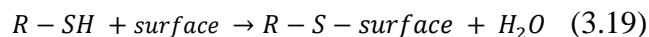
$E_{surface}$, l'énergie de la surface seule

E_{R-SH} , l'énergie de la molécule neutre sous sa forme thiol

L'adsorption en mode parallèle à la surface est plus exothermique que celle en mode perpendiculaire (tableau 3.41) et identique pour les deux molécules (autour de -0,7 eV et -0,2 eV pour les adsorptions parallèle et perpendiculaire respectivement) ce qui s'explique par la contribution majeure à l'énergie d'adsorption des forces de van der Waals (interactions faibles).

- **Molécules sous forme thiolate**

Pour simuler l'adsorption du MBT et du MBI sous forme thiolate, nous avons considéré la réaction suivante (la molécule perd un hydrogène et la surface un groupement OH) :



$$\Delta E_{ads} = E_{totale} - E_{surface} - E_{R-SH} + E_{H_2O} \quad (3.20)$$

avec :

E_{totale} , l'énergie de l'ensemble surface/molécule

E_{surface} , l'énergie de la surface seule

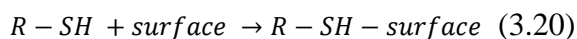
$E_{\text{R-SH}}$, l'énergie de la molécule neutre sous sa forme thiol

$E_{\text{H}_2\text{O}}$, l'énergie de la molécule H_2O

La substitution d'un groupe OH de l'oxyde de la surface par la fonction S- de la molécule, c'est à dire une adsorption de type sphère interne, la distance Al-S de la liaison formée est égale à 2,5 Å (tableau 3.42). La réaction est endothermique (énergie de réaction positive) pour les deux molécules. Il n'y a pas de création de liaisons chimiques fortes molécule-oxyde.

- **Molécules sous forme thione**

La réaction mise en jeu pour lors de l'adsorption du MBT et du MBI sous leur forme thione est la suivante :



$$\Delta E_{\text{ads}} = E_{\text{totale}} - E_{\text{surface}} - E_{\text{R-NH}} \quad (3.21)$$

avec :

E_{totale} , l'énergie de l'ensemble surface/molécule

E_{surface} , l'énergie de la surface seule

$E_{\text{R-NH}}$, l'énergie de la molécule neutre sous sa forme thione

Comme pour les molécules sous leur thiol, l'adsorption en mode parallèle est la plus exothermique comparativement au mode perpendiculaire et au mode pont (tableau 3.43). L'énergie associée à chaque mode d'adsorption est identique pour les deux molécules et les forces de van der Waals y contribuent majoritairement. Ces résultats confirment que le MBT et le MBI ne s'adsorbent que *via* des interactions faibles avec la surface d'aluminium oxydée et hydroxylée.

Tableau 3.41 : Energies d'adsorption du MBT et du MBI sous leur forme thiol sur une surface d'aluminium (111) oxydée et hydroxylée (adsorption sphère externe)

		Parallèle	Perpendiculaire
MBT	Figure		
	Energie d'adsorption (eV)	-0,72	-0,21
	Composante vdW (eV)	-0,69	-0,19
	Distance molécule/surface (Å)	3,0	2,7
MBI	Figure		
	Energie d'adsorption (eV)	-0,65	-0,17
	Composante vdW (eV)	-0,60	-0,15
	Distance molécule/surface (Å)	2,9	2,7

Tableau 3.42 : Energies d'adsorption du MBT et du MBI sous leur forme thiolate sur une surface d'aluminium (111) oxydée et hydroxylée (adsorption sphère interne)

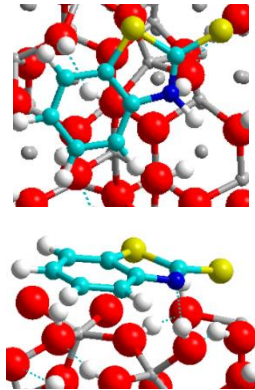
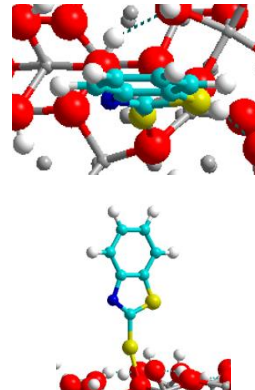
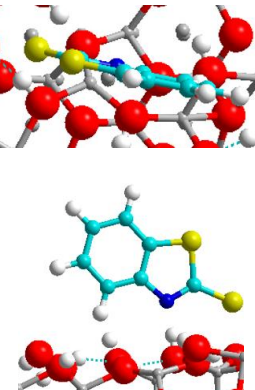
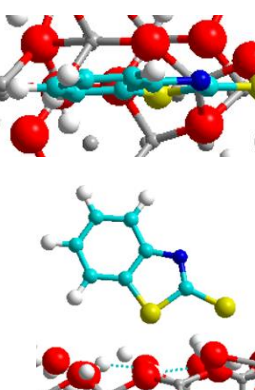
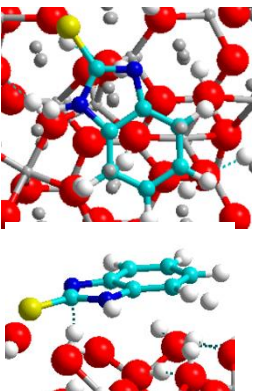
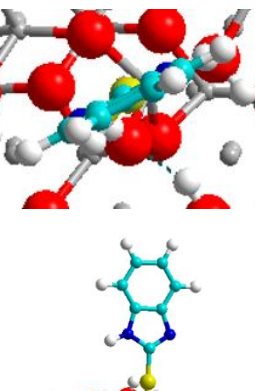
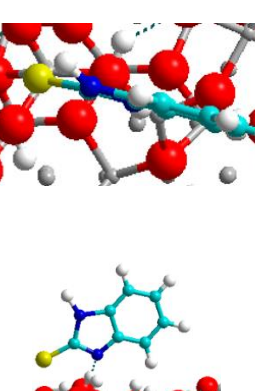
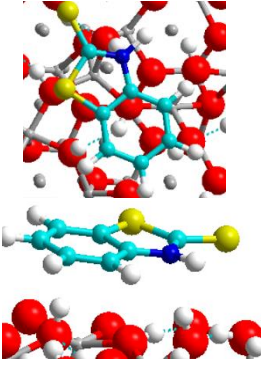
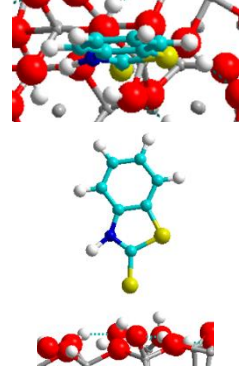
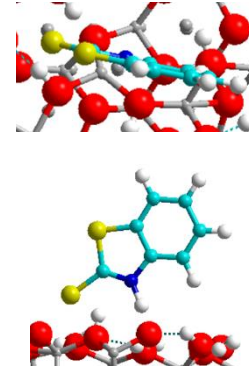
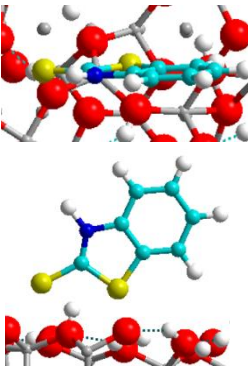
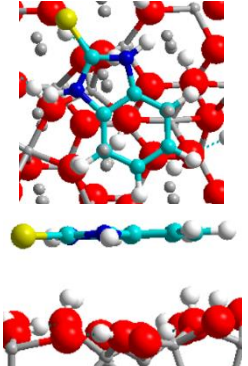
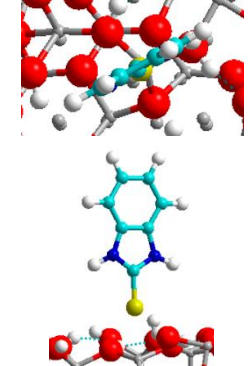
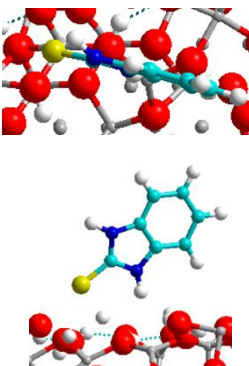
		Parallèle	Perpendiculaire	Pont (1)	Pont (2)
MBT	Figure				
	Energie d'adsorption (eV)	0,86	1,12	1,17	1,05
MBI	Figure				-
	Energie d'adsorption (eV)	0,82	1,16	1,21	-

Tableau 3.43 : Energies d'adsorption du MBT et du MBI sous leur forme thione sur une surface d'aluminium (111) oxydée et hydroxylée

		Parallèle	Perpendiculaire	Pont (1)	Pont (2)
MBT	Figure				
	Energie d'adsorption (eV)	-0,63	-0,15	-0,18	-0,14
	Composante vdW (eV)	-0,58	-0,12	-0,14	-0,11
	Distance molécule/surface (Å)	3,0	2,7	2,7	2,7
MBI	Figure				-
	Energie d'adsorption (eV)	-0,64	-0,16	-0,19	-
	Composante vdW (eV)	-0,58	-0,13	-0,15	-
	Distance molécule/surface (Å)	2,9	2,7	2,8	-

III.V.2. Modélisation du film auto-assemblé

III.V.2.1. Sur aluminium métallique

Plusieurs simulations ont été réalisées pour la formation d'un film auto-assemblé sur la surface d'aluminium métallique :

- parallèle à la surface correspondant à la configuration la plus stable lorsque la molécule est sous la forme thiol
- en pont *via* les atomes de soufre pour le MBT et *via* les atomes de soufre et d'azote pour le MBI ce qui correspond à la configuration la plus stable pour les molécules isolées
- verticale, configuration dans laquelle le film auto-assemblé est le plus stable et le plus dense (comme montré précédemment dans ce chapitre)

La maille de commensurabilité commune aux SAM non adsorbés verticaux et à la surface d'aluminium métallique à un paramètre d'environ 14 Å ce qui correspond à une structure (5x5) de la surface et (3x3) des molécules. Bien que plus élevés que pour les calculs effectués jusque-là, les dimensions de la cellule et le nombre d'atomes restent suffisamment bas pour effectuer les calculs dans un temps raisonnable. Pour les orientations en pont et horizontales, cette démarche n'a pas pu être appliquée, le paramètre de maille de la cellule commune aux SAM non adsorbées et à la surface étant supérieur à 30 Å, l'utiliser aurait engendré des temps de calculs très longs. Ainsi, comme pour l'étude réalisée sur le cuivre, une cellule de taille réduite a été choisie pour effectuer les calculs. La densité des SAM dans cette cellule est inférieure de 10% par rapport à la densité des SAM non adsorbés, évitant ainsi les contraintes entre molécules. Pour rappel, les dimensions des cellules utilisées sont reportées en annexe 5. Les résultats présentés dans les tableaux 3.44 et 3.45 montrent que le MBT forme des films plus stables que le MBI sur aluminium métallique. L'orientation des films les plus stables est différent pour les deux molécules. Alors que le MBT s'adsorbe plus fortement lorsqu'il est orienté en pont *via* ses deux atomes de soufre, le MBI s'adsorbe plus fortement verticalement. Cependant, on note aussi que dans le cas du MBI, que l'énergie d'adsorption de l'orientation en pont est très proche de celle de l'orientation verticale à 0,07 eV près. Il serait donc possible en cas d'adsorption de la molécule que les deux orientations coexistent entraînant une hétérogénéité dans le film formé avec des zones de recouvrement plus ou moins dense. On peut également constater que les énergies d'adsorption associées sont moins élevées que celles calculées pour l'adsorption sur cuivre métallique. En première approche, il semblerait que les

deux molécules aient une meilleure affinité avec le cuivre ce qui a été confirmé expérimentalement.

Tableau 3.44 : Energies d'adsorption d'un film auto-assemblé de MBT sur une surface d'aluminium (111)

Orientation	Protonation du soufre exo cyclique	Densité (molécule/nm ²)	Taux de recouvrement	Energie adsorption par molécule (eV/molécule)	Energie vdW (eV/molécule)	Energie adsorption par unité de surface (eV/nm ²)	Energie vdW (eV/nm ²)
Parallèle	Oui	1,9	-	-1,79	-1,15	-3,40	-2,19
Pont	Non	3,8	0,50	-2,02	-1,45	-7,07	-5,08
Vertical	Non	5,1	0,36	-1,24	-0,94	-6,32	-4,79

Tableau 3.45 : Energies d'adsorption d'un film auto-assemblé de MBI sur une surface d'aluminium (111)

Orientation	Protonation du soufre exo cyclique	Densité (molécule/nm ²)	Taux de recouvrement	Energie adsorption par molécule (eV/molécule)	Energie vdW (eV/molécule)	Energie adsorption par unité de surface (eV/nm ²)	Energie vdW (eV/nm ²)
Parallèle	Oui	1,9	-	-1,43	-1,02	-2,71	-1,94
Pont	Non	3,8	0,50	-1,62	-1,01	-6,15	-3,84
Vertical	Non	5,1	0,36	-1,22	-0,91	-6,22	-4,64

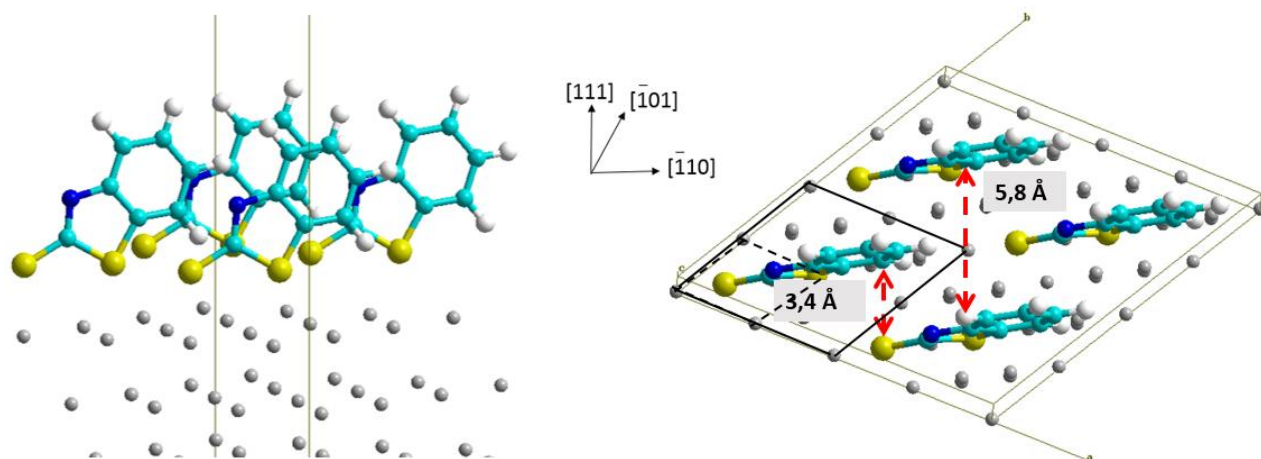


Figure 3.62 : Film auto-assemblé de MBT adsorbé en pont sur aluminium métallique, en pointillés la maille unitaire (1x1), en traits pleins la maille utilisée pour ce modèle

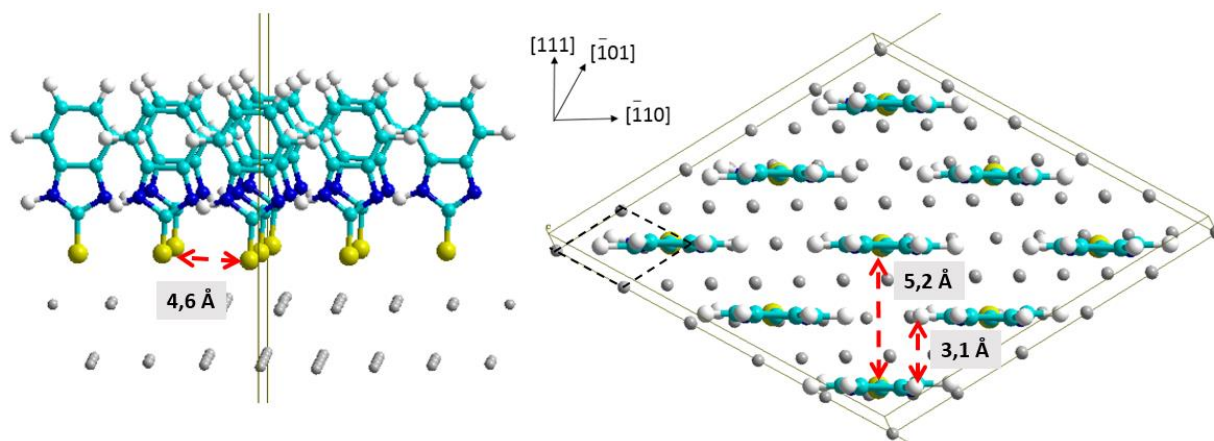


Figure 3.63 : Film auto-assemblé de MBI adsorbé sur aluminium métallique, en pointillés la maille unitaire (1x1)

III.V.2.2. Sur aluminium oxydé

L'étude de la molécule isolée nous a permis de déterminer que le MBT et le MBI ont peu d'affinité avec l'aluminium recouvert d'un oxyde ultra mince. Ainsi, pour l'étude du film auto-assemblé, seules deux configurations ont été étudiées :

- parallèle à la surface sous forme thiol ce qui correspond à la configuration la plus stable pour les molécules isolées

- verticale ce qui correspond à la configuration la plus stable pour le film auto-assemblé étudié sans la surface

De nouveau, les énergies d'adsorption ont été calculées en effectuant un compromis entre taille de cellule et réalisme de la structure formée, la maille de commensurabilité entre la surface d'aluminium oxydée et les films auto-organisés étant trop grande pour effectuer les calculs (paramètre de maille supérieur à 30 Å). Les valeurs, reportées dans les tableaux 3.46 et 3.47, sont relativement faibles comparativement aux valeurs obtenues sur cuivre. Le film le plus stable est celui formé lorsque les molécules sont à plat sur la surface. L'analyse des énergies de vdW nous permet de conclure que dans cette orientations les molécules sont physisorbées sur la surface. Parallèlement à la surface, les molécules forment un film d'une densité égale à 1,9 molécules.nm⁻².

Tableau 3.46 : Energies d'adsorption d'un film auto-assemblé de MBT sur une surface d'aluminium (111) oxydé

Orientation	Protonation du soufre exo cyclique	Densité (molécule/nm ²)	Energie adsorption par molécule (eV/molécule)	Energie vdW (eV/molécule)	Energie adsorption par unité de surface (eV/nm ²)	Energie vdW (eV/nm ²)
Parallèle	Oui	1,9	-1,27	-1,18	-2,41	-2,24
Vertical	Oui	4,6	-0,42	-0,36	-1,93	-1,66

Tableau 3.47 : Energies d'adsorption d'un film auto-assemblé de MBI sur une surface d'aluminium (111) oxydé

Orientation	Protonation du soufre exo cyclique	Densité (molécule/nm ²)	Energie adsorption par molécule (eV/molécule)	Energie vdW (eV/molécule)	Energie adsorption par unité de surface (eV/nm ²)	Energie vdW (eV/nm ²)
Parallèle	Oui	1,9	-1,21	-1,15	-2,30	-2,19
Vertical	Oui	4,6	-0,39	-0,31	-1,79	-1,43

III.V.3. Discussions et conclusions

Les calculs quantiques ont permis de confirmer la faible affinité des deux molécules avec l'aluminium recouvert d'un film d'oxyde ultramine. Lorsque l'aluminium est sous sa forme métallique, les interactions molécules/surface sont plus fortes notamment lorsque le soufre exocyclique est déprotoné, le rendant accessible pour interagir avec les atomes d'aluminium. Ces résultats permettent d'expliquer en partie les résultats obtenus expérimentalement. En effet, l'ensemble des tests a été réalisé en milieu aqueux à pH environ égal à 6,5. Dans ces conditions, l'aluminium est oxydé ce qui explique le peu voire l'absence de molécules détectées en surface. Ces dernières ne semblent pouvoir s'adsorber sur la surface que si l'oxyde présente un défaut ou est attaqué par l'environnement extérieur. Les figures 3.64 et 3.65 montrent les modes probables d'adsorption du MBT et du MBI sur un oxyde présentant des défauts. En ne considérant que l'énergie d'adsorption comme descripteur, l'interaction avec le MBT semble plus forte ce qui pourrait expliquer pourquoi expérimentalement davantage de MBT est détecté comparativement au MBI. L'étude réalisée au chapitre 4 montrera l'impact de ce mode d'adsorption sur le pouvoir inhibiteur des deux molécules.

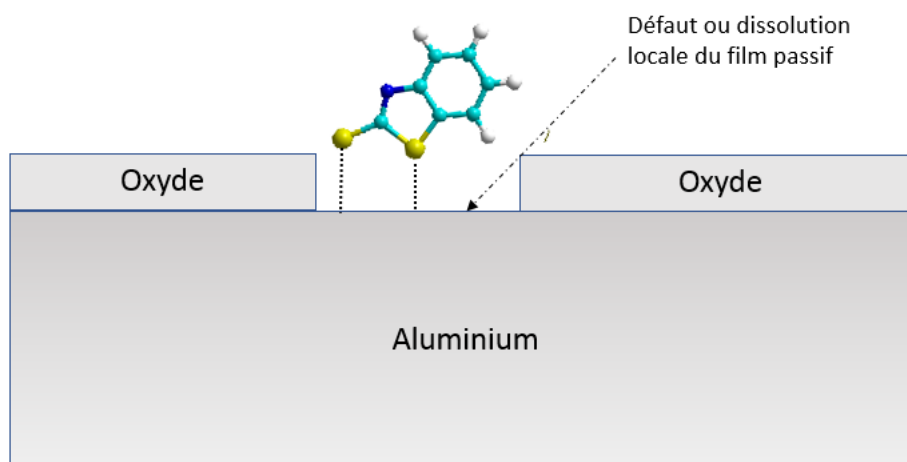


Figure 3.64 : Mode d'adsorption du MBT sur aluminium

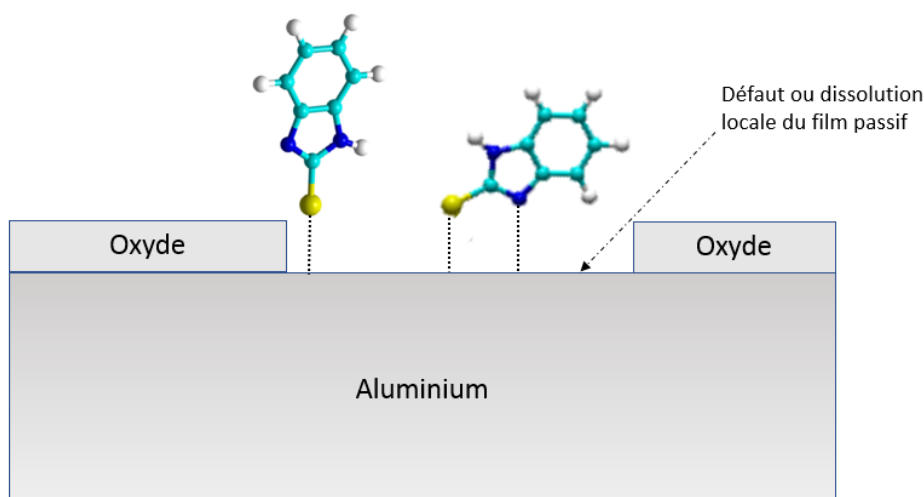


Figure 3.65 : Modes possibles d'adsorption du MBI sur aluminium

Peu d'études sont consacrées à l'étude par DFT [65] [72] de l'adsorption du MBT et du MBI sur aluminium et aucune n'est réalisée sur surface oxydée avec des taux de recouvrement variables, or ces travaux permettent de mettre en avant la différence de réactivité importante des molécules selon l'état de la surface, et l'influence du taux de recouvrement sur l'orientation des molécules. Ces premiers calculs montrent également l'importance de l'état de la molécule et notamment si elle est sous forme thione ou thiol, si le soufre exo cyclique est lié à un atome d'hydrogène ou non. En 2015, en étudiant par DFT l'adsorption de la 8-hydroxyquinoléine sur aluminium métallique (111), Chiter *et al* avaient également mis en évidence ce point important [144].

III.VI. Conclusions

L'objectif de ce chapitre était de déterminer, en couplant techniques expérimentales et calculs quantiques, le mode d'adsorption du MBT et du MBI en milieu aqueux sur cuivre et aluminium. L'association d'analyses de surface XPS et ToF-SIMS a permis de déterminer :

- la présence ou non de molécules adsorbées sur la surface
- l'état et la composition de la surface
- les atomes impliqués dans le mode d'adsorption

Les calculs quantiques ont permis de leur côté de confirmer les hypothèses émises grâce aux résultats expérimentaux et de les compléter notamment dans le cas de l'étude sur l'aluminium. La démarche suivie pour l'étude théorique a mis en avant que le mode d'adsorption d'une molécule sur une surface dépend de différents paramètres qu'il est nécessaire de considérer pour modéliser une situation réaliste :

- la structure de la molécule
- l'état de la surface (oxydée, métallique)
- le site d'adsorption
- le taux de recouvrement

Sur surfaces métalliques, les résultats théoriques montrent que le MBT s'adsorbe préférentiellement en pont et verticalement *via* ses atomes de soufre sur cuivre (tableau 3.48) et en orienté en pont sur aluminium (tableau 3.49). Le MBI s'adsorbe quant à lui préférentiellement verticalement sur cuivre et en pont et verticalement sur aluminium. On peut supposer que la coexistence de deux orientations sur une surface entraîne une hétérogénéité du film protecteur, avec des zones plus ou moins denses, diminuant son caractère protecteur. Le chapitre suivant consacré à l'effet inhibiteur de des molécules reviendra sur ce point. Expérimentalement, il a été montré que les deux molécules s'adsorbent *via* leurs atomes de soufre sur cuivre en accord avec les calculs DFT. Cependant, la coexistence de deux orientations avec le MBT n'a pas été démontrée. L'usage d'autres techniques expérimentales tel que le microscope à effet tunnel ou la réalisation de calculs avec un modèle de cuivre oxydé auraient permis d'affiner ce point. Sur aluminium, seul le MBT a pu être détecté par XPS mais les signaux obtenus sont de faible intensité et très bruités. Les analyses ToF-SIMS confirment la présence en faible quantité de MBT sur aluminium mais également la présence de traces de MBI. L'ensemble des résultats expérimentaux et théoriques nous laissent supposer que les deux molécules ne s'adsorbent pas ou que très faiblement sur aluminium oxydé. Sur aluminium métallique, les calculs théoriques montrent que l'adsorption de deux molécules semblent davantage favorisée notamment pour la molécule de MBT. Les analyses effectuées dans le chapitre suivant permettront de confirmer ce point.

L'état de protonation du soufre exo cyclique est un critère clé dans les mécanismes définis. En effet, si ce dernier n'est pas lié à un atome d'hydrogène, il est alors susceptible de former des liaisons fortes avec les surfaces créant une meilleure interaction surface-molécule. Lorsque les

molécules sont sous forme thiol, toutes deux s'adsorbent parallèlement et plus faiblement sur les surfaces métalliques.

Tableau 3.48 : Synthèse des modes d'adsorption du MBT et du MBI sur cuivre

	Taux de recouvrement	Orientation (sur métal)	Site adsorption (sur métal)	Epaisseur calculée XPS	Monocouche/Multicouche
MBT	Molécule isolée (0,16)	Pont	<i>hollow hcp/fcc</i>	1h : 2,1 nm 24h : 3,0 nm	Multicouche
	Film (0,44/0,28)	Pont/Verticale	<i>hollow hcp/fcc</i>		
MBI	Molécule isolée (0,16)	Pont	<i>hollow hcp/fcc</i>	1h : 2,5 nm 24h : 2,5 nm	Multicouche
	Film (0,28)	Verticale	<i>hollow hcp/fcc</i>		

Tableau 3.49 : Synthèse des modes d'adsorption du MBT et du MBI sur aluminium

	Taux de recouvrement	Orientation (sur métal)	Site adsorption (sur métal)	Epaisseur calculée XPS	Monocouche/Multicouche
MBT	Molécule isolée (0,16)	Pont	<i>hollow hcp/fcc</i>	Traces	Adsorption locale
	Film (0,50)	Pont	<i>hollow hcp/fcc</i>		
MBI	Molécule isolée (0,16)	Pont	<i>hollow hcp/fcc</i>	Pas de molécule détectée	-
	Film (0,36/0,50)	Verticale/Pont	<i>hollow hcp/fcc</i>		

Sur surfaces oxydées, comme déjà mentionné, le MBT et le MBI ont très peu d'affinité avec l'aluminium. Cela se confirme expérimentalement (peu de molécules ont été détectées à l'aide des analyses de surface) et théoriquement (les énergies d'adsorption sur une telle surface sont faibles). Sur cuivre, l'absence d'un modèle de cuivre oxydé ne nous a pas permis d'effectuer l'étude théorique, cependant les analyses de surface montrent que le MBT et le MBI ont une

bonne affinité avec le cuivre y compris lorsque celui-ci est couvert d'une couche mince d'oxyde.

Le chapitre suivant est consacré à l'effet inhibiteur des deux molécules et associe de nouveau étude expérimentale et calculs quantiques. La première partie décrit les effets protecteurs des deux molécules sur le cuivre et l'aluminium en milieu chloruré. La seconde partie est consacrée à l'impact de la présence de chlorures dans le milieu sur le mode d'adsorption des deux molécules.

Chapitre IV. Effet inhibiteur du 2-mercaptobenzothiazole et du 2-mercaptobenzimidazole sur la corrosion du cuivre et de l'aluminium

Les résultats décrits dans le chapitre précédent, nous ont permis de proposer un mode d'adsorption pour chacune des molécules sur cuivre et aluminium. L'objectif de ce chapitre est de nouveau de combiner approches expérimentales et calculs quantiques afin d'évaluer l'effet inhibiteur du MBT et du MBI sur cuivre et aluminium et les mécanismes associés.

IV.I. Tests de corrosion

La première partie de ce travail consiste à évaluer l'effet inhibiteur du MBT et du MBI sur cuivre et aluminiums purs. Pour cela, des tests de corrosion par immersion associés à des mesures ICP-OES pour évaluer la quantité de métal dissout durant les immersions ont été réalisés. De plus, pour compléter ces résultats, des mesures électrochimiques, mesures d'OCP et courbes de polarisation, ont été effectuées.

IV.I.1. Tests de corrosion par immersion et mesures ICP-OES

IV.I.1.1. Conditions expérimentales

Les tests de corrosion par immersion ont été réalisés à température ambiante dans une solution de chlorure de sodium de concentration 0,05 mol/L. Le volume d'immersion a été fixé à 20,0 mL. Ce volume a été choisi volontairement bas afin que la concentration en métal dissout soit suffisamment importante pour être détectée et mesurée par ICP-OES. Le temps d'immersion a été fixé à 21 jours avec des prélèvements de 4 mL effectués à 1 j, 2 j, 3 j, 7 j, 14 j et enfin 21 j. A chaque prélèvement, le volume a été reconstitué avec 4 mL de solution corrosive « fraîche » entraînant une dilution de la concentration en métal dissout. Cette dilution a été prise en compte lors des calculs finaux de concentration. Enfin, les échantillons de métaux immergés

étaient des carrés de 1 x 1 cm polis miroir. A noter qu'un suivi visuel des plaques a également été réalisé pendant les 21 jours d'immersion.

IV.I.1.2. Etalonnage ICP-OES

Pour déterminer la concentration en métal dissout, des courbes d'étalonnage ont été réalisées avant chaque série de mesure. Pour cela, un blanc et huit solutions étalons allant de 50 ppb à 15 ppm préparées à partir d'une solution mère concentrée à 1000 ppm ont été utilisés. Chaque solution a été acidifiée avec 125 μ L d'acide nitrique à 60% (V/V) pour un volume total de 10 mL. Les longueurs d'ondes sélectionnées pour réaliser les mesures sont respectivement 396,1 nm pour l'aluminium et 224,7 nm pour le cuivre. L'étalonnage était jugé satisfaisant si la droite obtenue passant par l'origine (0,0) avait un coefficient de corrélation R^2 supérieur à 0,999.

IV.I.1.3. Résultats sur cuivre

Comme expliqué précédemment, le test consiste à immerger un échantillon de 1 x 1 cm de cuivre pur pendant 21 jours dans une solution aqueuse de NaCl concentrée à 0,05 mol/L et de mesurer régulièrement le taux de cuivre dissout en solution. Trois séries de mesures ont ainsi été réalisées : la première avec la solution de NaCl seule qui servira de référence, la deuxième avec la solution de NaCl contenant 1,0 mmol/L de MBT et la troisième avec la solution contenant 1,0 mmol/L de MBI.

Les mesures ont été répétées plusieurs fois avec des échantillons métalliques et des solutions corrosives renouvelés à chaque expérience. Les courbes représentées en figure 4.1 présentent les valeurs moyennes obtenues et les incertitudes prenant en compte la variabilité des résultats. La figure 4.2 montre quant à elle l'aspect des plaques de cuivre après immersion. D'après ces résultats, la quantité de cuivre dissout augmente de façon quasi linéaire au cours du temps pour les trois échantillons. Cependant, cette augmentation est nettement plus importante pour l'échantillon de référence sans inhibiteur suggérant une attaque plus marquée de la surface de cuivre. Cela se confirme également en analysant l'aspect des plaques. En effet, dès 24h d'immersion, l'échantillon de cuivre est totalement noirci traduisant une corrosion généralisée de la surface. En comparant ces résultats avec les échantillons immergés en présence de MBT et de MBI, nous pouvons confirmer le pouvoir protecteur de deux molécules sur cuivre. De

plus, l'action du MBI semble plus marquée que celle du MBT (toujours en se basant sur la quantité de métal dissout et l'aspect des plaques).

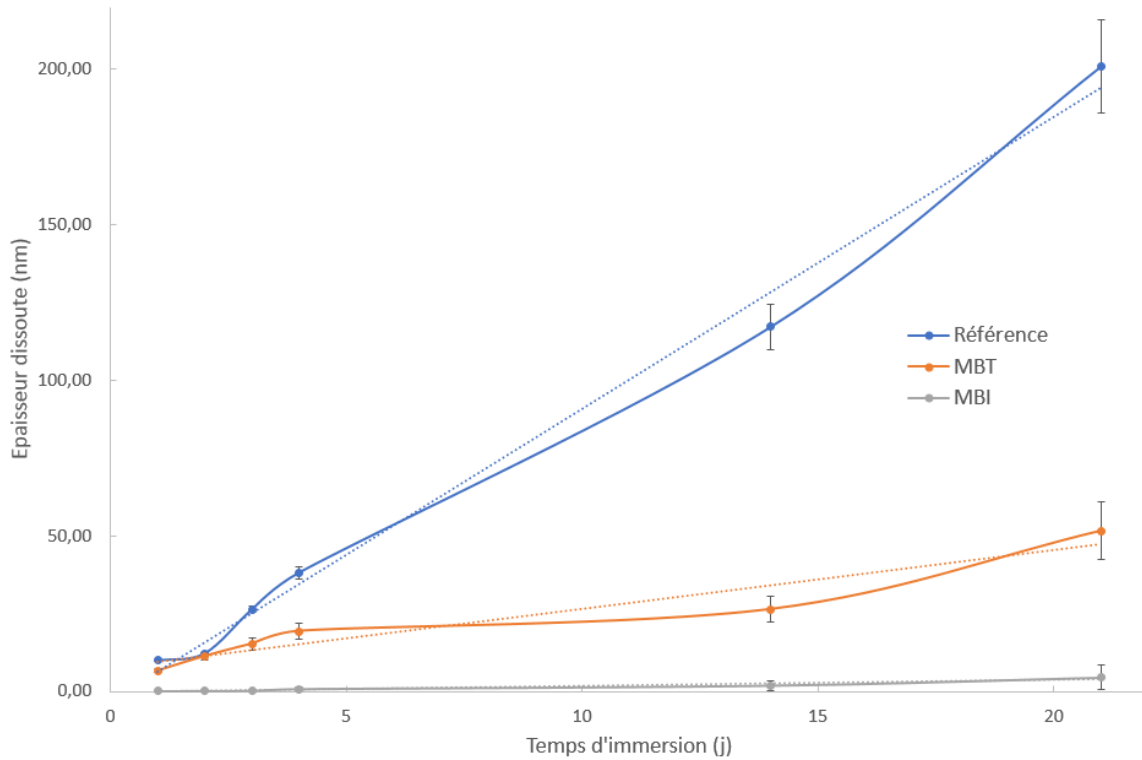


Figure 4.1 : Evolution de la quantité de cuivre dissout dans une solution de NaCl 0,05 mol/L à 25°C

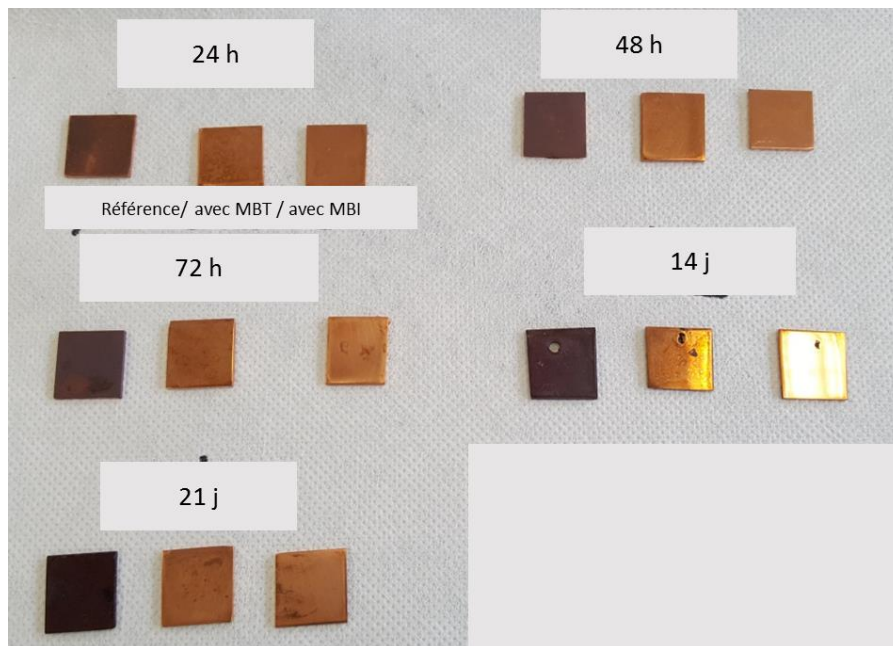


Figure 4.2 : Aspect des plaques de cuivre après immersion dans une solution de NaCl 0,05 mol/L

IV.I.I.4. Résultats sur aluminium

Des séries de tests similaires ont été réalisés avec des échantillons d'aluminium pur. Les résultats reportés en figure 4.3 montrent que la quantité en aluminium dissout augmente progressivement pour les trois échantillons mais cette augmentation est nettement plus importante pour l'échantillon de référence et l'échantillon immergé en présence de MBI. Ainsi dans le cas de l'aluminium, seul le MBT semble avoir une action protectrice significative. Au contraire, le MBI semble avoir une action uniquement à court terme. Au-delà de trois jours d'immersion, le MBI ne semble plus assurer son rôle d'inhibiteur de corrosion. Cela se confirme en examinant l'aspect des plaques après immersion (figure 4.4). En effet, les plaques immergées en présence de MBT sont moins ternies que les plaques de référence ou celles en présence de MBI. La légère coloration observable après 14 jours d'exposition traduit néanmoins une certaine inefficacité dans le temps.

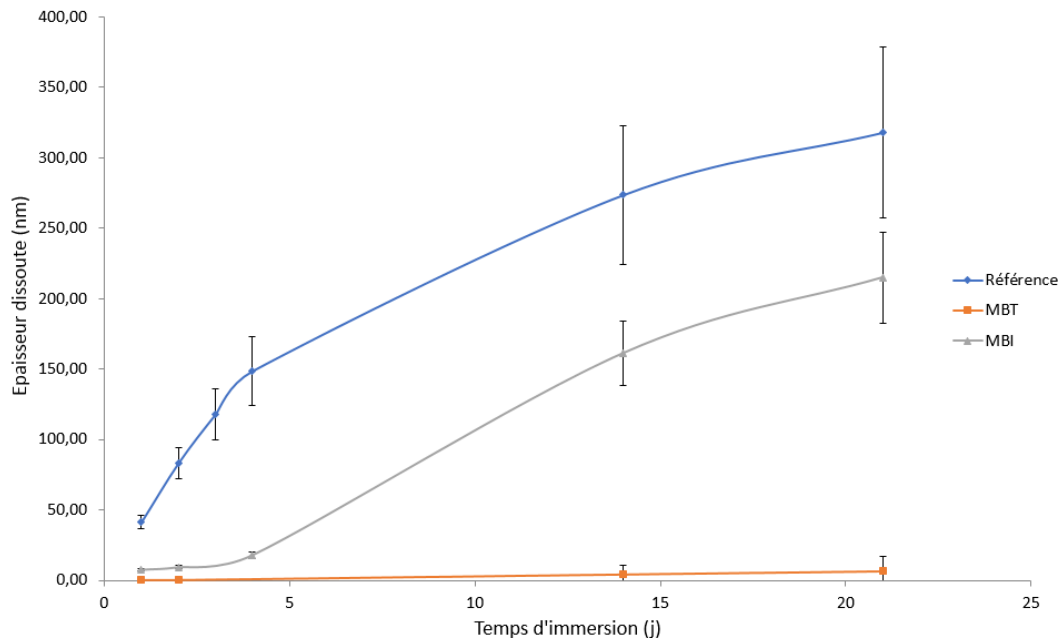


Figure 4.3 : Evolution de la quantité d'aluminium dissout dans une solution de NaCl 0,05 mol/L à 25°C

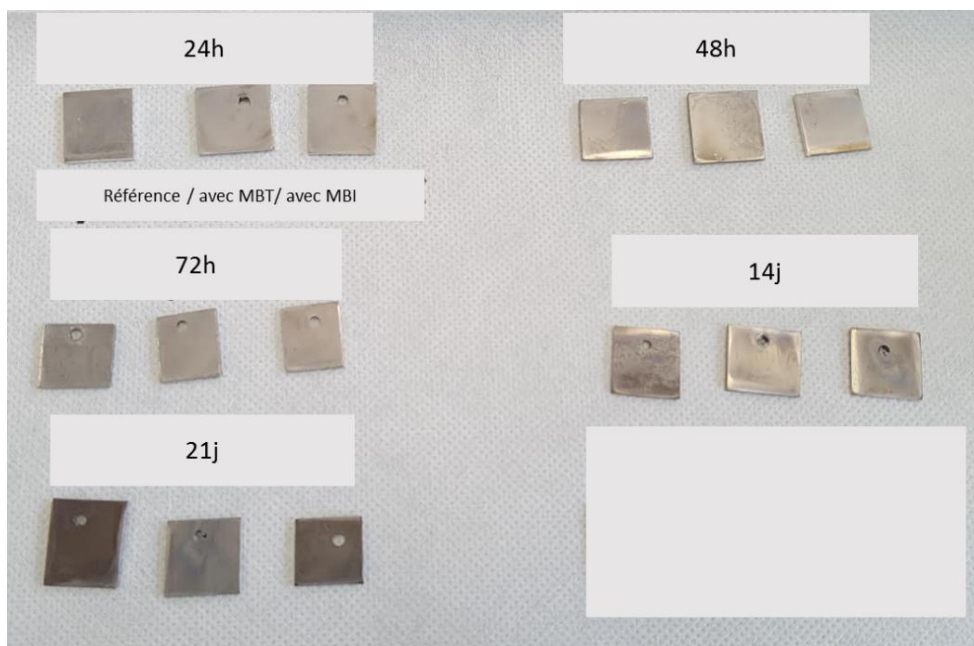


Figure 4.4 : Aspect des plaques d'aluminium après immersion dans une solution de NaCl 0,05 mol/L

Afin de compléter ces tests de corrosion, des mesures de potentiel de circuit ouvert (notées OCP pour Open Circuit Potential) ainsi que des courbes de polarisation ont été réalisées.

IV.1.2. Mesures électrochimiques

Les mesures électrochimiques sont très souvent utilisées pour caractériser la résistance à la corrosion des métaux et évaluer le pouvoir inhibiteur de molécules organiques. Des mesures de potentiel à circuit ouvert (OCP – Open Circuit Potential) et de voltampérométrie linéaire ont été effectuées dans le cadre de ces travaux. Ces mesures permettent d'évaluer l'impact de l'ajout de molécules organiques sur le potentiel de corrosion des échantillons et sur la vitesse des réactions cathodiques et anodiques.

Comme décrit dans le chapitre 2, le montage utilisé pour réaliser ces mesures est constitué de trois électrodes (une électrode de travail correspondant à l'échantillon analysé, une électrode au Calomel saturée utilisée comme électrode de référence et une contre-électrode en platine). Les échantillons, dont la surface immergée est égale à 3,85 cm², ont été polis miroir et nettoyés avant d'être immergés.

IV.I.2.1. Mesures de potentiel de circuit ouvert (OCP)

La première mesure électrochimique réalisée est l'évolution du potentiel en circuit ouvert (OCP) également appelé potentiel d'abandon ou de corrosion E_{corr} en fonction du temps d'immersion.

- **Résultats sur cuivre**

L'évolution du potentiel de corrosion d'échantillons de cuivre immergés dans une solution aqueuse de NaCl 0,05 mol/L, en présence ou non des molécules étudiées, a été suivi pendant 1h. Une décroissance rapide du potentiel observée dès les premiers instants d'immersion traduit généralement la dissolution de la couche d'oxyde natif. Le déplacement du potentiel ensuite vers des valeurs plus positives est généralement associé à la formation d'un film protecteur sur la surface. Les résultats présentés en figure 4.5 montrent qu'après plusieurs dizaines de minutes, les valeurs se stabilisent autour d'une valeur moyenne égale à -123 mV vs ECS pour l'échantillon de référence et -125 mV vs ECS pour l'échantillon en présence de MBT. Le potentiel de l'échantillon en présence de MBI semble plus long à se stabiliser et atteint une valeur d'environ 98 mV après 1h. On constate alors que le MBT a peu d'influence sur la valeur de l'OCP contrairement au MBI qui augmente la valeur du potentiel. Le déplacement du potentiel vers des valeurs plus nobles est régulièrement interprété dans la littérature comme un indicateur mettant en évidence une meilleure résistance à la corrosion. En effet, cela traduit une atténuation des réactions anodiques à la surface et notamment l'atténuation de la réaction d'oxydation du métal. Cependant, des interprétations inverses sont également émises. En effet, des déplacements vers des valeurs plus cathodiques peuvent indiquer l'inhibition plus importante des réactions cathodiques à la surface et donc ralentir la vitesse de corrosion. Ainsi, la mesure seule de l'OCP ne permet pas de conclure sur la meilleure résistance à la corrosion d'une surface par rapport à une autre et c'est pour cela qu'il est nécessaire de la compléter par des mesures de courbes de polarisation par exemple.

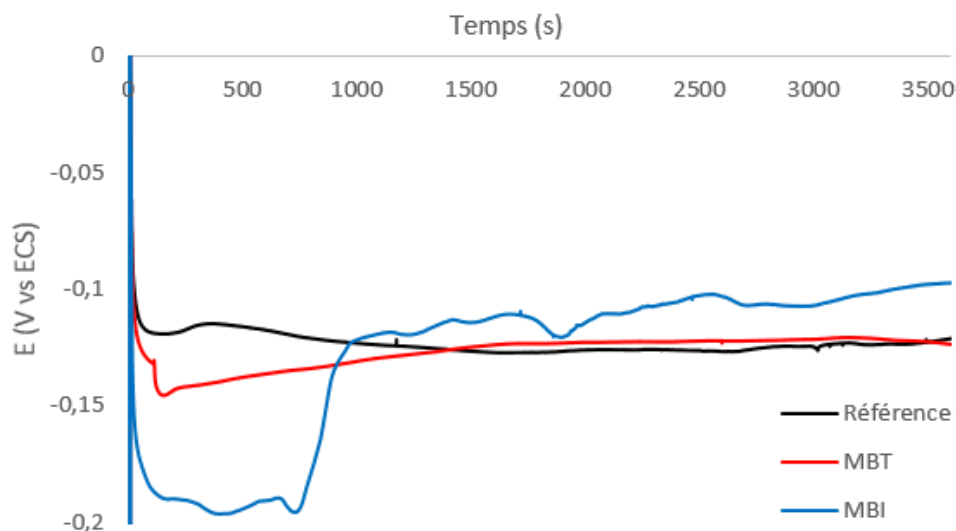


Figure 4.5 : Evolution de l'OCP en fonction du temps d'un échantillon de cuivre immergé dans a) NaCl 0,05 mol/L, b) NaCl 0,05 mol/L + 1,0 mmol/L MBT, c) NaCl 0,05 mol/L + 1,0 mmol/L MBI

• Résultats sur aluminium

De même que pour le cuivre, le potentiel de corrosion d'échantillons d'aluminium immergés dans NaCl 0,05 mol/L a été suivi pendant 1h. Les courbes acquises sont reportées en figure 4.5. Les valeurs se stabilisent après 30 minutes d'acquisition environ. Pour l'échantillon de référence, la valeur d'OCP se stabilise autour de -780 mV vs ECS ce qui est en accord avec les données de la littérature généralement comprises entre -0,70 et -0,78 V vs ECS [145]. En comparant cette valeur à celle obtenue pour les échantillons immergés en présence de MBT et de MBI, il semble que les deux molécules aient un impact différent sur le potentiel de corrosion (figure 4.6). En effet, en contact avec le MBI, le potentiel de corrosion de l'aluminium se stabilise autour de -970 mV vs ECS soit vers un potentiel plus cathodique. A l'inverse, l'échantillon immergé en présence de MBT a un potentiel de corrosion d'environ -750 mV vs ECS soit vers des valeurs légèrement plus anodiques. Les fluctuations de potentiel observées après 240s et 3500s d'immersion sur l'échantillon de référence sont un exemple illustrant la formation de piqûres durant le temps d'acquisition. Pour compléter ces premières observations, des courbes de polarisation ont été réalisées.

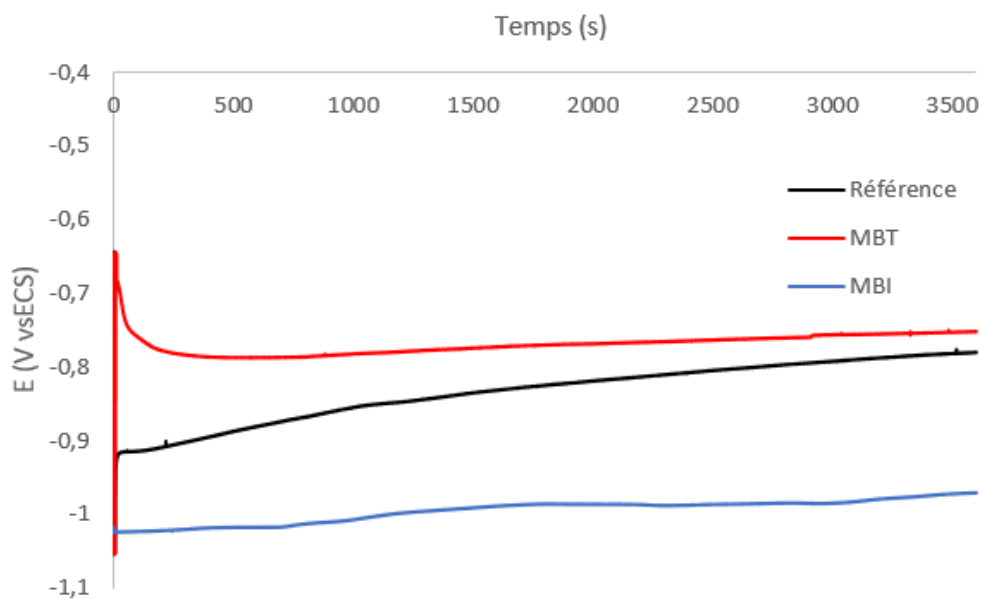


Figure 4.6 : Evolution de l'OCP en fonction du temps d'un échantillon d'aluminium immergé dans a) NaCl 0,05 mol/L, b) NaCl 0,05 mol/L + 1,0 mmol/L MBT, c) NaCl 0,05 mol/L + 1,0 mmol/L MBI

IV.I.2.2. Courbes de polarisation

Suite aux mesures d'OCP, des courbes de polarisation ont été réalisées en partant du potentiel cathodique vers le potentiel anodique. La vitesse de balayage a été fixée à 1 mV/s et le potentiel a été balayé entre ($E_{\text{corr}} - 0,5 \text{ V}$) et ($E_{\text{corr}} + 1,0 \text{ V}$), soit une gamme de potentiel de 1,5 V.

- **Résultats sur cuivre**

Les courbes de polarisation acquises pour le cuivre en présence de MBI et MBT sont reportées en figure 4.7. Dans ces conditions, la réaction majoritaire dans le domaine cathodique est la réaction de réduction de l'oxygène [146] [147]. D'après ces courbes, le MBI a nettement plus d'effets sur le cuivre que le MBT avec notamment une diminution de la densité de courant cathodique. De plus, alors qu'un palier de diffusion (courant limite) est observé dans les cas de l'échantillon de référence et en présence du MBT (indiquant que les systèmes sont sous contrôle diffusionnel), ce palier n'est pas visible en présence de MBI. Cela montre que le MBI inhibe la réaction cathodique soit en limitant la diffusion de l'oxygène soit en diminuant le nombre de sites actifs de la réaction de réduction. Au vu de ces résultats, il semblerait donc que le MBI soit un meilleur inhibiteur cathodique pour le cuivre que le MBT confirmant les résultats obtenus par ICP-OES. Sur la branche anodique, les effets du MBI sont moins notables que dans

le domaine cathodique mais on note tout de même une baisse de la densité de courant comparativement à l'échantillon de référence.

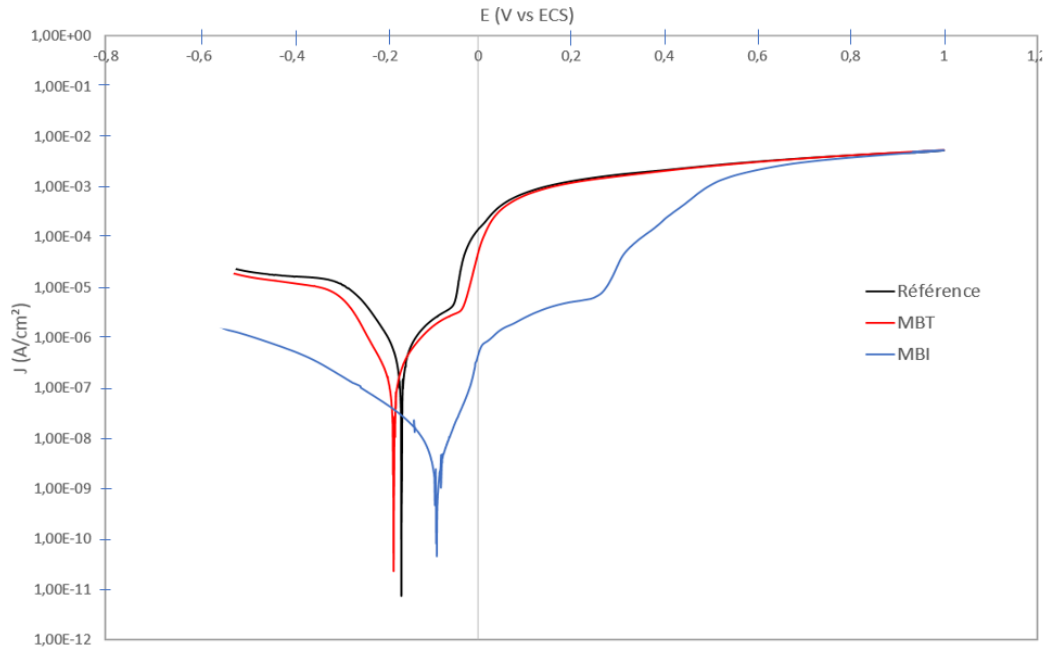


Figure 4.7: Courbes de polarisation d'un échantillon de cuivre immergé dans a) NaCl 0,05mol/L, b) NaCl 0,05 mol/L + 1,0 mmol/L MBT, c) NaCl 0,05 mol/L + 1,0 mmol/L MBI

- **Résultats sur aluminium**

Des courbes similaires ont été acquises pour les échantillons d'aluminium. Dans ces conditions, la réaction cathodique majoritaire est la réduction de l'oxygène dissout [1]. En milieu chloruré (figure 4.8), les molécules semblent avoir peu d'effet sur la protection de l'aluminium et les courbes obtenues apportent peu de réponse quant au caractère protecteur des molécules.

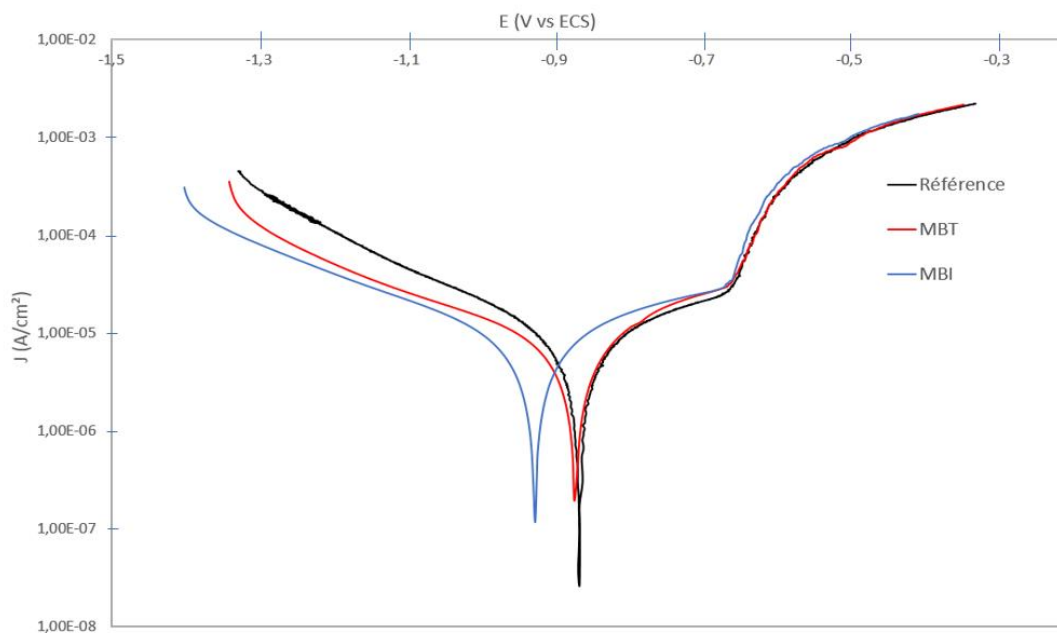


Figure 4.8 : Courbes de polarisation d'un échantillon d'aluminium immergé dans a) NaCl 0,05mol/L, b) NaCl 0,05 mol/L + 1,0 mmol/L MBT, c) NaCl 0,05 mol/L + 1,0 mmol/L MBI

Contrairement aux résultats obtenus sur cuivre, les mesures électrochimiques ne sont pas représentatives des résultats obtenus par ICP-OES qui montrent un effet protecteur du MBT plus marqué qu'en présence de MBI. Cependant la répétabilité des mesures électrochimiques a montré le peu de reproductibilité des résultats obtenus rendant les conclusions difficiles même si les tendances générales observées étaient similaires pour l'ensemble des mesures. Des analyses complémentaires telles que des mesures de résistance de polarisation ou d'impédance auraient permis de compléter ces premiers résultats.

IV.1.3. Conclusions

Les tests de corrosion par immersion associés aux mesures ICP-OES et les mesures électrochimiques ont mis en évidence la meilleure efficacité du MBI sur la protection du cuivre comparativement au MBT en milieu chloruré. A noter tout de même que le pouvoir inhibiteur de ce dernier n'est pas négligeable. Alors que le MBI semble agir comme un inhibiteur mixte (agissant à la fois sur les réactions cathodiques et anodiques), le MBT ne semble agir qu'à moindre mesure sur la branche anodique (avec l'observation d'une faible diminution de la densité de courant comparativement à l'échantillon de référence).

Sur aluminium, la corrélation entre les résultats obtenus par ICP-OES et les mesures électrochimiques est moins nette. En effet, alors que les tests de corrosion par immersion mettent en avant un réel apport du MBT pour la protection de l'aluminium en milieu chloruré, les mesures électrochimiques ne montrent pas un tel effet. En effet, les mesures d'OCP et les courbes de polarisation sont quasiment similaires pour l'échantillon de référence et l'échantillon immergé en présence de MBT ce qui traduirait le peu d'effet du MBT sur la protection de l'aluminium.

Les analyses de surface permettront de compléter ces résultats et de vérifier si la présence de MBT et de MBI empêche l'adsorption de chlorures sur les surfaces étudiées.

IV.II. Analyses de surface

IV.II.1. Caractérisation des surfaces de cuivre

IV.II.1.1. Etude du MBT

- **Analyses XPS**

La préparation des échantillons analysés par XPS a consisté à immerger des échantillons polis miroir de 1cm² dans 200 mL d'une solution de NaCl concentrée à 0,05 mol/L préparée à partir d'eau ultra pure et contenant les molécules étudiées. Après immersion, les échantillons ont été rincés à l'eau ultra pure à l'aide d'une pissette puis séchés à l'air comprimé avant d'être analysés.

A noter que pour l'ensemble des spectres, les énergies de liaison des pics observés ont été corrigées en fixant l'énergie de la liaison C-C à 285,0 eV dans l'objectif de pouvoir comparer l'ensemble des résultats entre eux.

La figure 4.9 présente les spectres généraux d'un échantillon poli, d'un échantillon immergé 1h dans une solution de NaCl 0,05 mol/L, tous deux définis comme échantillons de référence, et des échantillons immergés 1h et 24h dans une solution de NaCl 0,05 mol/L contenant 1,0 mmol/L de MBT. La comparaison de ces quatre spectres met en évidence la présence de soufre et d'azote sur les échantillons immergés avec le MBT. On constate également que l'intensité du pic de carbone est plus importante sur ces deux échantillons. Ces observations suggèrent que le MBT s'est adsorbé sur les surfaces de cuivre. A noter également qu'après analyse des spectres généraux, le chlore ne semble pas être présent en surface. Les analyses des

spectres haute résolution du niveau de cœur Cl2p permettront de vérifier ce point. A noter que les spectres ont volontairement été décalés en intensité afin de faciliter leur comparaison.

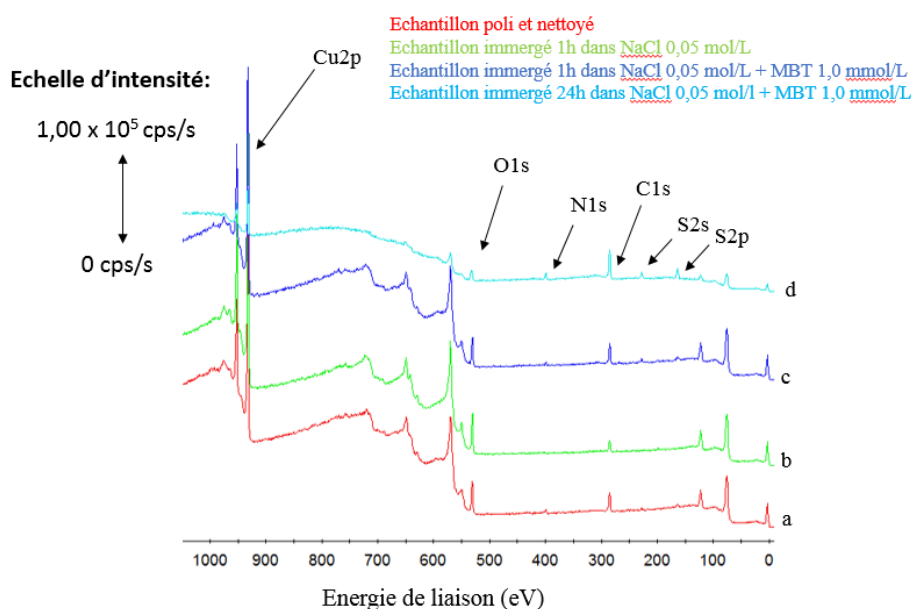


Figure 4.9 : Spectres généraux d'un échantillon de cuivre a) poli et nettoyé, b) immergé 1h dans NaCl 0,05 mol/L, c) immergé 1h dans NaCl 0,05 mol/L en présence de MBT, d) immergé 24h dans NaCl 0,05 mol/L en présence de MBT

- Cuivre Cu2p

La figure 4.10 présente les spectres des niveaux de cœur Cu2p des quatre échantillons. Les spectres sont constitués de deux pics aux énergies de liaison égales à 932,7 et 952,4 eV associées aux composantes Cu2p_{3/2} et Cu2p_{1/2} du cuivre. Pour ces énergies le cuivre peut être à l'état métallique ou sous forme d'oxyde Cu₂O [126]–[128]. L'analyse des spectres Auger CuLMM permettra de distinguer les deux composantes. On note également l'absence de pics satellites sur les spectres, pics satellites qui auraient traduit la présence de Cu (II) [126]–[128]. L'immersion dans NaCl n'entraîne donc pas la formation de composés contenant de cuivre sous sa forme Cu (II). En comparant l'intensité des pics, on observe une atténuation marquée des pics Cu2p des échantillons immergés avec le MBT suggérant que la surface se recouvre d'une couche organique.

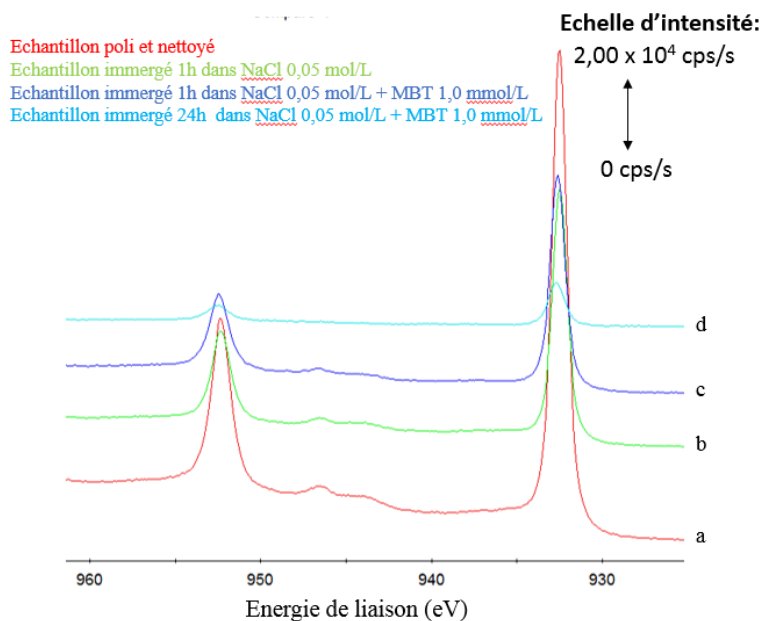


Figure 4.10 : Spectres haute résolution du niveau de cœur Cu2p d'un échantillon de cuivre a) poli et nettoyé, b) immergé 1h dans NaCl 0,05 mol/L, c) immergé 1h dans NaCl 0,05 mol/L en présence de MBT, d) immergé 24h dans NaCl 0,05 mol/L en présence de MBT

- Auger du cuivre CuLMM

La décomposition des spectres Auger pour distinguer le cuivre Cu (0) du cuivre Cu (I) a été réalisée en utilisant la même méthode que celle décrite dans le chapitre 3 (partie III.II.3.1.) [129]. En comparant l'intensité des pics, on constate que la composante associée au cuivre métallique Cu (0) est nettement moins intense pour l'échantillon immergé sans MBT (figure 4.11). Comme pour l'étude réalisée dans l'eau ultra pure, ce constat peut traduire que la croissance de l'oxyde Cu₂O formé durant l'immersion est stoppée par le MBT. Pour confirmer ce constat, le rapport d'intensité Cu (I) / Cu (0) a été calculé pour les échantillons de référence et les échantillons immergés en présence de MBT. Les valeurs reportées dans le tableau 4.1 montrent en effet, que le rapport d'intensité Cu (I) / Cu (0) est nettement plus important pour l'échantillon de référence immergé 1h dans NaCl suggérant que la présence de MBT ralentit (voire empêche) la croissance de l'oxyde en milieu aqueux.

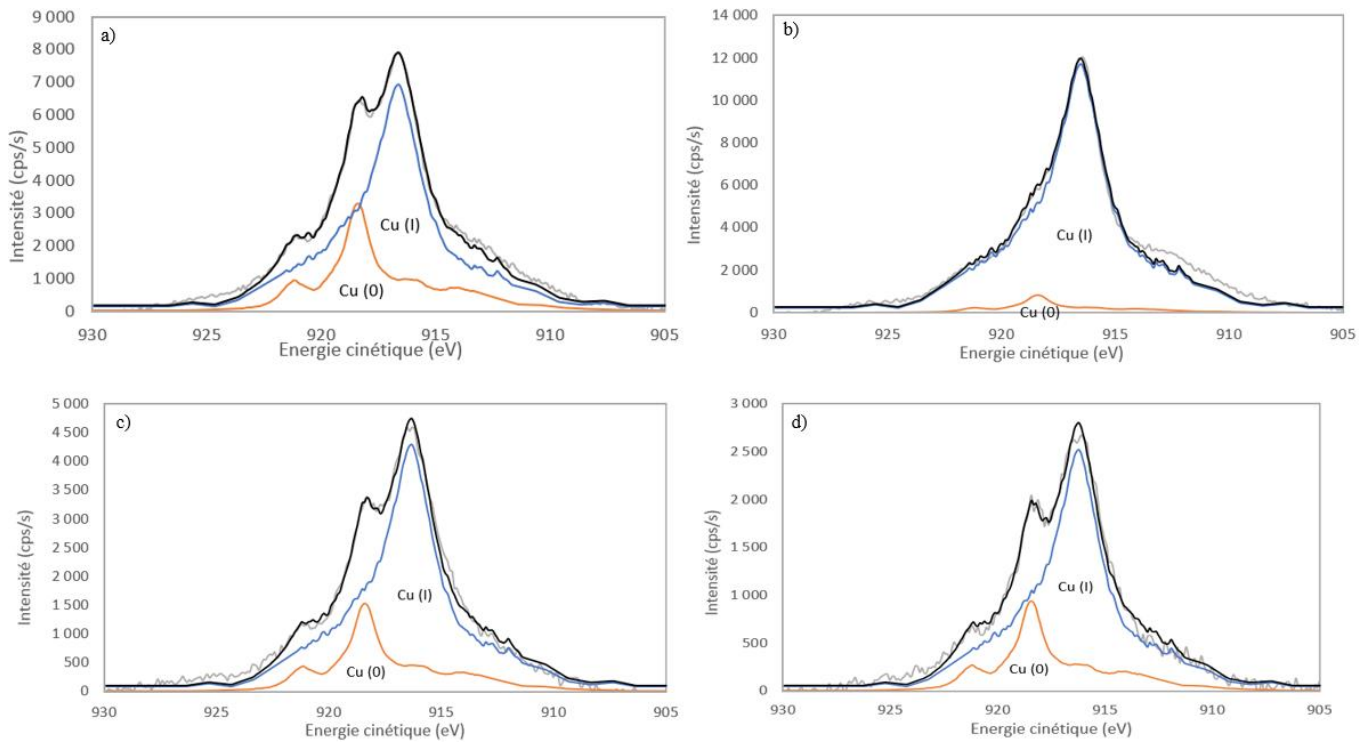


Figure 4.11 : Spectres AUGER CuLMM d'un échantillon de cuivre a) poli et nettoyé, b) immergé 1h dans NaCl 0,05 mol/L, c) immergé 1h dans NaCl 0,05 mol/L en présence de MBT, d) immergé 24h dans NaCl 0,05 mol/L en présence de MBT

Tableau 4.1 : Valeurs du rapport d'intensité Cu (I) / Cu (0) des échantillons de cuivre de référence et immergés 1h et 24h dans NaCl 0,05 mol/L + MBT

Rapports d'intensité	Valeur échantillon poli	Valeur échantillon immergé 1h dans NaCl	Valeur dans échantillon immergé 1h dans MBT	Valeur dans échantillon immergé 24h dans MBT
Cu (I) / Cu (0)	3,9	27	4,1	4,4

- Oxygène O1s

L'analyse des spectres des niveaux de cœur Cu2p a permis d'exclure la présence en surface d'un oxyde CuO. Ainsi, la présence d'oxygène en surface peut être associée à la formation d'une couche d'oxyde Cu₂O, la présence de contaminations, de groupements hydroxyles ou de molécules d'eau adsorbées sur la surface. Le pic dont l'énergie de liaison est comprise entre 530,6 et 530,8 eV est attribué à l'oxyde de cuivre Cu₂O. Les deux autres pics observés respectivement aux énergies de liaisons comprises entre 531,9 et 532,0 eV d'une part et 532,6 et

532,7 eV d'autre part peuvent être associés à la présence de contaminations oxygénées ou de groupements hydroxyles et de molécules d'eau adsorbées sur la surface (figure 4.12). On constate que l'allure générale du spectre de l'échantillon immergé 24h (noté d sur la figure) est différente des autres échantillons. Comme expliqué dans le chapitre 3, cette différence s'explique par une atténuation du signal associé à l'oxyde qui se recouvre d'une couche organique et d'une augmentation des pics à plus haute énergie et associés à de la contamination.

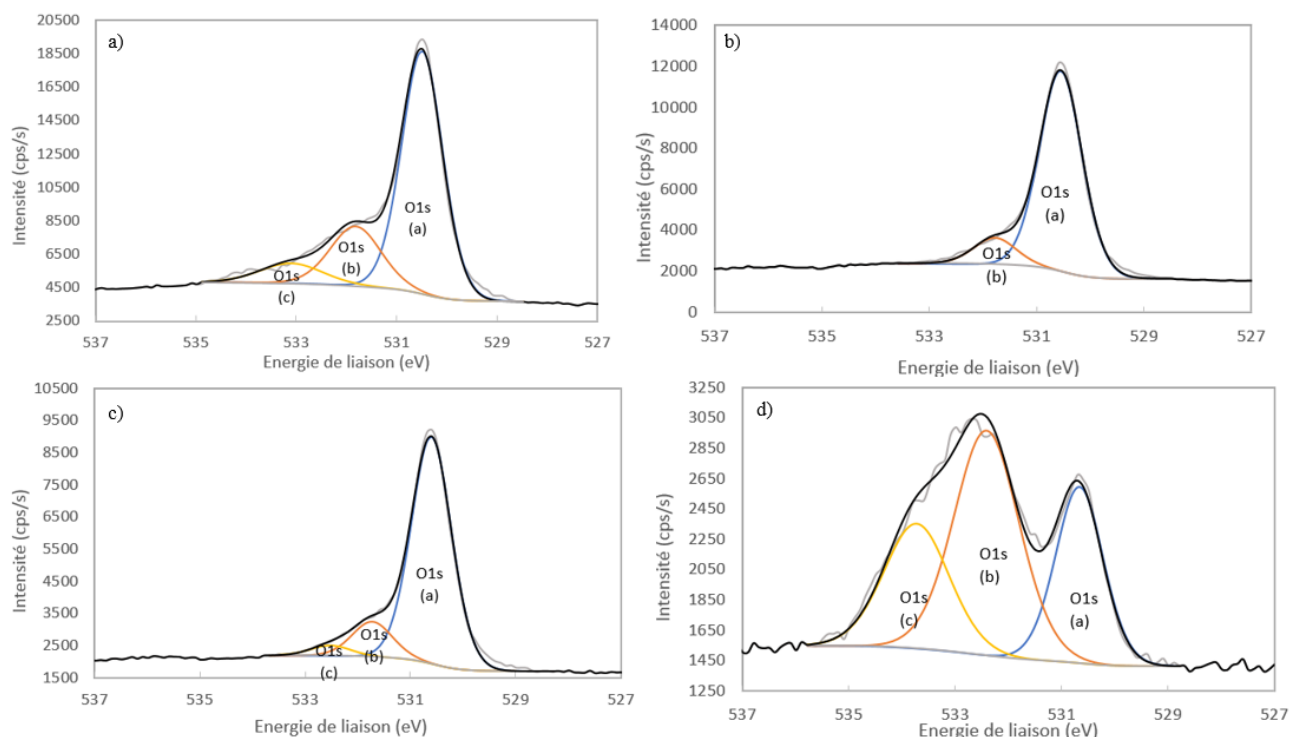


Figure 4.12: Décomposition du spectre haute résolution du niveau de cœur O1s d'un échantillon de cuivre a) poli et nettoyé, b) immergé 1h dans NaCl 0,05 mol/L, c) immergé 1h dans NaCl 0,05 mol/L en présence de MBT, d) immergé 24h dans NaCl 0,05 mol/L en présence de MBT

- Carbone C1s

Un exemple de décomposition réalisée sur les spectres C1s est présenté en figure 4.13. Afin de s'affranchir des effets de charge et de pouvoir calibrer les spectres et les résultats obtenus, le premier pic correspondant aux liaisons C-C et C-H est fixé à une énergie de liaison égale à 285,0 eV. Un second pic est observé à une énergie de liaison égale à 286,4 eV et correspond aux liaisons C-O et C-N. Selon les contaminations présentes en surface il est possible d'observer également deux pics supplémentaires : un dont l'énergie de liaison est égale à environ 288,1 eV et correspondant aux liaisons O-C-O et C=O et un second dont l'énergie de

liaison est environ égale à 289,1 eV et correspondant aux liaisons O-C=O. La présence d'électrons délocalisés dans le cycle aromatique du MBT peut également entraîner l'apparition d'un pic satellite à environ + 6 eV du pic principal. Etant donné qu'il n'est pas possible dans notre cas de distinguer le carbone de contamination du carbone associé à la molécule, aucune analyse quantitative n'a été réalisée sur le carbone.

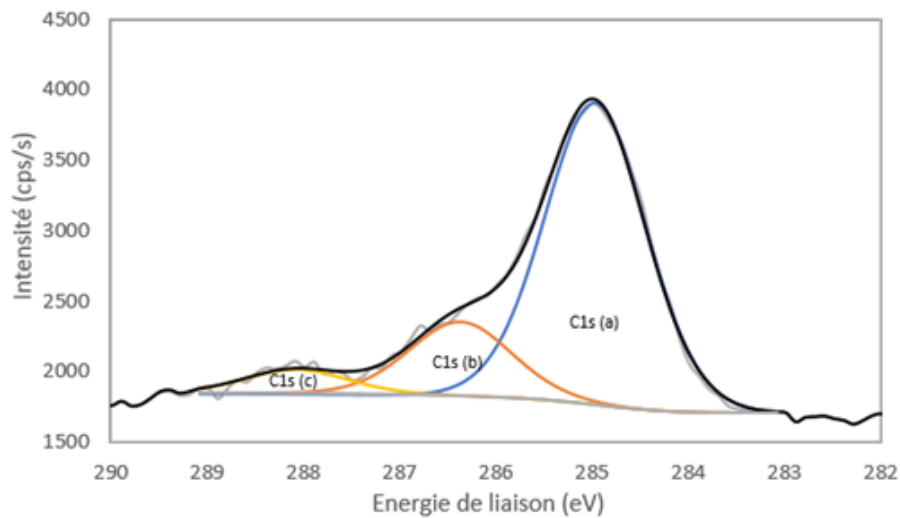


Figure 4.13 : Exemple de décomposition du spectre du niveau de cœur C1s

- Soufre S2p

En comparant les spectres haute résolution du niveau de cœur S2p des échantillons de cuivre immergés dans NaCl, on constate la présence de soufre que pour les échantillons immergés en présence de la molécule (figure 4.14). De plus, les énergies de liaison des pics observés correspondent aux énergies de liaison des pics observés sur le spectre du MBT. Ces constats confirment que le MBT s'est bien adsorbé sur les surfaces de cuivre malgré la présence d'ions chlorures dans le milieu.

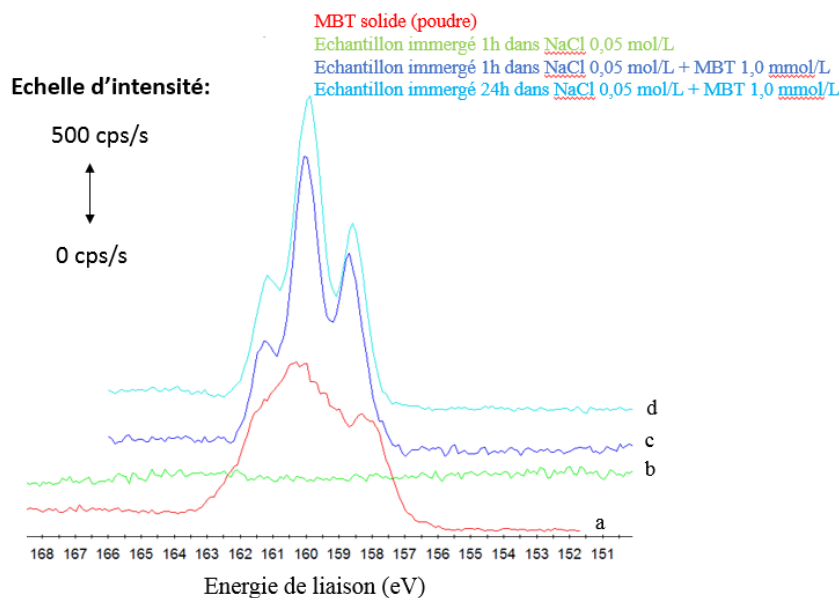


Figure 4.14: Spectres haute résolution du niveau de cœur S2p a) du MBT, b) d'un échantillon de cuivre immergé 1h dans NaCl 0,05 mol/L, c) d'un échantillon de cuivre immergé 1h dans NaCl 0,05 mol/L en présence de MBT, d) d'un échantillon de cuivre immergé 24h dans NaCl 0,05 mol/L en présence de MBT

Une méthode de décomposition similaire à celle effectuée pour les spectres XPS de la poudre et des échantillons immergés dans l'eau ultra pure (cf chapitre 3) a été appliquée sur ces échantillons (figure 4.15). Les spectres sont constitués de deux doublets associés au soufre exocyclique et au soufre endocyclique du MBT. Pour rappel, le pic caractérisant le soufre est composé de deux composantes séparées par 1,2 eV. Le pic $S2p_{3/2}$, dont l'énergie de liaison est plus basse, a une aire deux fois supérieure à celle du pic $S2p_{1/2}$. En comparant les énergies de liaison obtenues par rapport à celles du MBT, on constate un décalage sur la valeur à faible énergie de liaison du soufre : 162,4 eV sur MBT et 162,9 eV après adsorption du MBT en milieu chloruré. Pour rappel, l'énergie de liaison du soufre après adsorption du MBT dans l'eau ultra pure est de 162,8 eV. Il semblerait donc que la présence d'ions chlorures n'ait pas d'impact sur la formation de la liaison soufre-cuivre identifiée au chapitre 3. En étudiant les pics associés au soufre endocyclique, on constate une variation des énergies de liaison. En effet, cette énergie est égale à 164,6 eV dans le cas du MBT, à 164,1 eV après adsorption du MBT dans l'eau ultra pure et à 164,3 eV après adsorption du MBT sur cuivre en milieu chloruré. Dans les deux cas où la molécule est adsorbée, on constate un décalage de l'énergie de liaison vers les plus basses

énergies. Dans le chapitre 3, il a été démontré que ce décalage est associé à la formation d'interactions S-Cu.

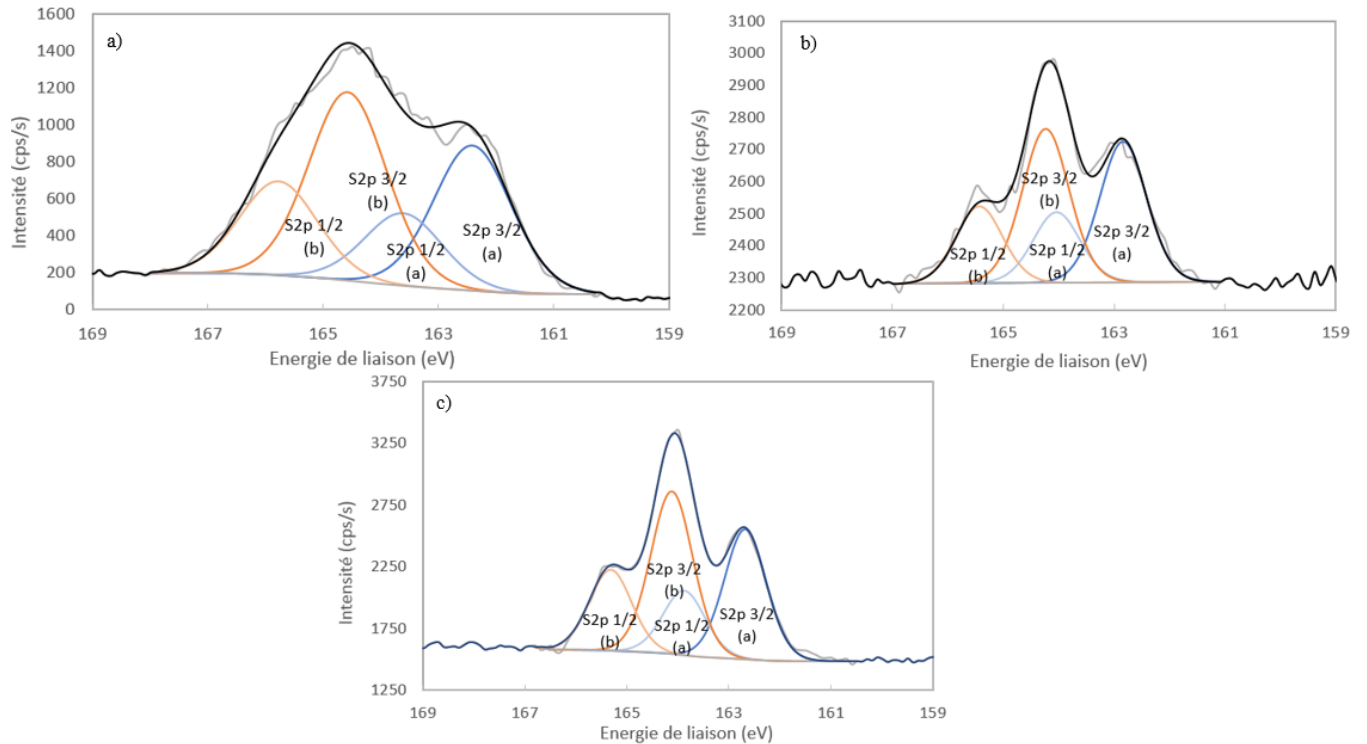


Figure 4.15 : Décomposition du spectre haute résolution du niveau de cœur S2p a) du MBT, b) d'un échantillon de cuivre immergé 1h dans NaCl 0,05 mol/L + MBT, c) d'un échantillon de cuivre immergé 24h dans NaCl 0,05 mol/L en présence de MBT

- Azote N1s

L'analyse des spectres haute résolution du niveau de cœur N1s montre des traces d'azote sur l'échantillon de référence immergé 1h dans NaCl (figure 4.16). Pour rappel, la présence d'azote a également été observée sur l'échantillon de référence juste poli et nettoyé. Ces pics ont été associés à la présence de contaminations en surface.

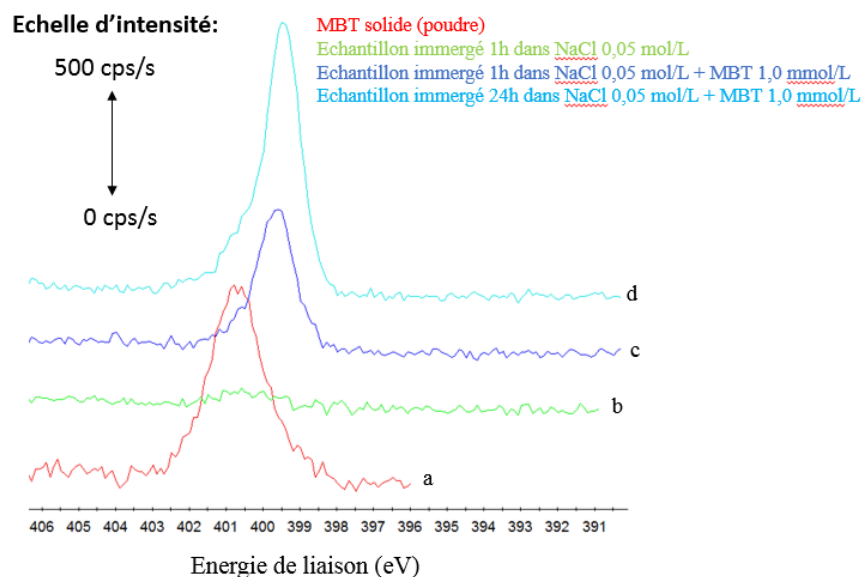


Figure 4.16 : Spectres haute résolution du niveau de cœur N1s a) du MBT, b) d'un échantillon de cuivre immergé 1h dans NaCl 0,05 mol/L, c) d'un échantillon de cuivre immergé 1h dans NaCl 0,05 mol/L en présence de MBT, d) d'un échantillon de cuivre immergé 24h dans NaCl 0,05 mol/L en présence de MBT

Les pics des échantillons immergés en présence de MBT montrent une légère asymétrie aux plus hautes énergies ce qui traduit la présence d'une seconde composante. La décomposition détaillée de ces pics confirme ce constat (figure 4.17). Un premier pic dont l'énergie de liaison est comprise entre 399,4 et 399,6 eV est attribué à la molécule de MBT. En effet, l'étude décrite dans le chapitre 3 a montré que lorsque la molécule est absorbée sur la surface, l'énergie de liaison de l'azote diminue d'environ 1,4 eV par rapport à celle de la molécule seule, c'est ce qu'on observe ici. L'énergie de liaison du second pic est comprise entre 400,5 et 400,7 eV. Pour déterminer si ce second pic est associé à la molécule, une analyse quantitative sur l'azote et le soufre a été réalisée. Les résultats décrits dans le tableau 4.2 montre que les rapports atomiques se rapprochant le plus de ceux calculés pour la molécule sont ceux considérant que le seul pic (a) est associé au MBT. Le second serait donc associé à la présence de contaminations comme observé sur les échantillons de référence. De plus, l'énergie de liaison associée à ce pic est en adéquation avec espèce azotée de contamination (les valeurs sont reportées dans le tableau 4.3).

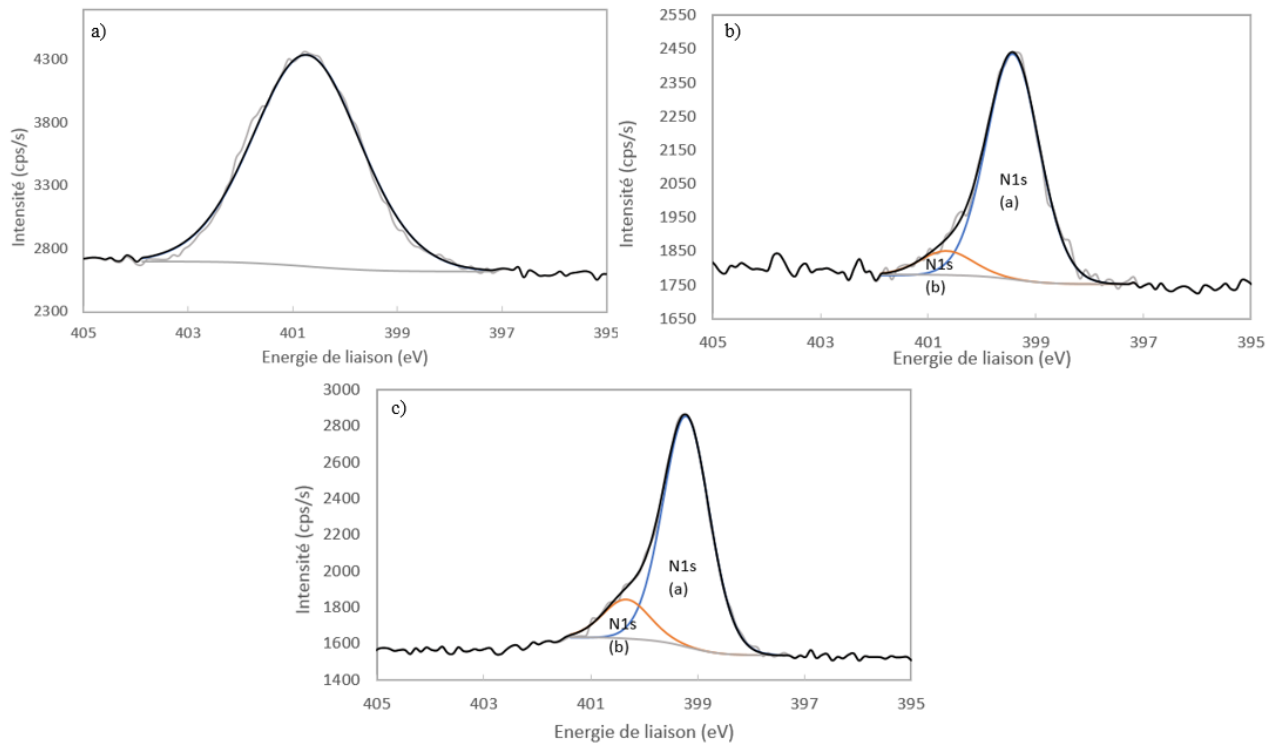


Figure 4.17 : Décomposition du spectre haute résolution du niveau de cœur N1s a) du MBT, b) d'un échantillon de cuivre immergé 1h dans NaCl 0,05 mol/L + MBT, c) d'un échantillon de cuivre immergé 24h dans NaCl 0,05 mol/L en présence de MBT

Tableau 4.2 : Valeur des rapports atomiques S_{thiol}/S_{cycle} , et S_{total}/N du MBT et des échantillons de cuivre immergés 1h et 24h dans NaCl 0,05 mol/L + MBT

Rapports atomiques	Valeur dans MBT	Valeur dans échantillon immergé 1h dans MBT		Valeur dans échantillon immergé 24h dans MBT	
		En considérant la totalité d'azote	En ne considérant que le pic (a)	En considérant la totalité d'azote	En ne considérant que le pic (a)
S_{thiol}/S_{cycle}	0,7	0,9		0,8	
S_{total}/N	2,3	1,7	1,9	1,9	2,2

Tableau 4.3 : Attribution des pics et énergies de liaison des niveaux de cœur S2p et N1s de la molécule de MBT

Pic	Attribution	Energie de liaison référence poudre en eV (largeur à mi-hauteur en eV)	Energie de liaison échantillon immergé 1h en eV (largeur à mi-hauteur en eV)	Energie de liaison échantillon immergé 24h en eV (largeur à mi-hauteur en eV)
S2p (a)	MBT : fonction thiol	162,4 (1,6)	163,0 (1,0)	162,8 (1,0)
S2p (b)	MBT : soufre endo cyclique	164,6 (1,6)	164,4 (1,0)	164,3 (1,0)
N1s (a)	MBT	400,6 (1,7)	399,6 (1,2)	399,4 (1,0)
N1s (b)	Contamination	-	400,7 (1,2)	400,5 (1,0)

Afin de déterminer si la quantité de molécules adsorbées augmentent entre 1h et 24h d'immersion, comme cela a été constaté dans l'eau ultra pure, le rapport atomique soufre sur cuivre total a été calculé pour les deux échantillons. Les valeurs reportées dans le tableau 4.4 montrent effectivement qu'après 24h davantage de molécules sont détectées sur la surface et cet effet semble plus marqué dans NaCl que dans l'eau.

Tableau 4.4 : Valeurs du rapport atomique $S_{\text{molécule}} / Cu_{\text{total}}$ des échantillons de cuivre immergés 1h et 24h dans NaCl 0,05 mol/L + MBT et dans l'eau ultra pure + MBT

Rapports atomiques	Valeur dans échantillon immergé 1h dans MBT	Valeur dans échantillon immergé 24h dans MBT
$S_{\text{molécule}} / Cu_{\text{total}}$ dans NaCl	0,1	1,3
$S_{\text{molécule}} / Cu_{\text{total}}$ dans eau	0,9	1,9

Afin d'estimer l'évolution de l'épaisseur de la couche de molécules (notée d') au cours du temps, nous avons repris les hypothèses établies au chapitre 3 à savoir que la couche de MBT empêche la croissance de l'oxyde lors de l'immersion et que la couche de MBT est homogène et continue. Ainsi, l'oxyde aurait une épaisseur fixe (notée d) et égale à l'épaisseur de l'oxyde

de l'échantillon poli. On peut alors écrire les équations suivantes constituant un système à deux inconnus avec une seule inconnue d' :

$$I_{Cu(0)Auger}^{Métal} = K \lambda_{Cu Auger}^{Cu} \sigma_{Cu Auger} T_{Cu Auger} D_{Cu}^{Cu} \sin\theta \exp\left(\frac{-d}{\lambda_{Cu Auger}^{Oxyde} \sin\theta}\right) \exp\left(\frac{-d'}{\lambda_{Cu Auger}^{MBT} \sin\theta}\right) \quad (4.2)$$

$$I_S^{MBT} = K \lambda_S^{MBT} \sigma_S T_S D_S^{MBT} \sin\theta [1 - \exp\left(\frac{-d'}{\lambda_S^{MBT} \sin\theta}\right)] \quad (4.3)$$

La résolution de ce système nous permet d'estimer que la couche de MBT a une épaisseur d'environ 0,5 nm après 1h d'immersion et 2,8 nm après 24h. Pour rappel, lorsque la molécule de MBT est orientée en pont, sa hauteur est d'environ 0,6 nm. Les valeurs obtenues suggèrent qu'il a un peu moins d'une monocouche de molécules adsorbées après 1h d'immersion et qu'entre 4 et 5 couches sont présentes sur la surface après 24h d'immersion. Pour rappel, dans l'eau ultra pure les valeurs obtenues sont égales à 2,1 nm après 1h d'immersion et 3,0 nm après 24h. Il semble donc que la présence d'ions chlorures n'empêchent pas l'adsorption de MBT sur la surface de cuivre mais la ralentisse.

- Chlore Cl2p

Afin de vérifier si l'adsorption du MBT sur les surfaces de cuivre empêche l'adsorption des ions chlorures, nous avons analysé les spectres du niveau de cœur Cl2p. Les résultats présentés en figure 4.18 montrent qu'aucune trace de chlore n'est détectée sur les échantillons en présence de MBT après 24h contrairement à l'échantillon de référence. Après 1h d'immersion en présence de MBT la quantité de chlore adsorbé est plus faible que sur l'échantillon de référence mais elle n'est pas totalement nulle. Le pic caractérisant le chlore est composé de deux composantes séparées par 1,6 eV. Le pic Cl2p_{3/2}, dont l'énergie de liaison est plus basse, a une aire deux fois supérieure à celle du pic Cl2p_{1/2}. Afin de s'assurer qu'il s'agissait bien d'ions chlorures adsorbés en surface et pas de résidus de sel NaCl déposés sur la surface, nous avons vérifié sur le spectre du niveau de cœur Na1s que la quantité de sodium était nulle, ce qui est effectivement le cas. L'analyse quantitative montre que la quantité de chlore adsorbé sur la surface de référence équivaut à 2,9% atomique de la surface analysée et 0,5% atomique pour l'échantillon immergé 1h en présence de MBT. Cette analyse nous permet de dire que l'adsorption du MBT sur cuivre réduit l'adsorption d'ions chlorures sur la surface.

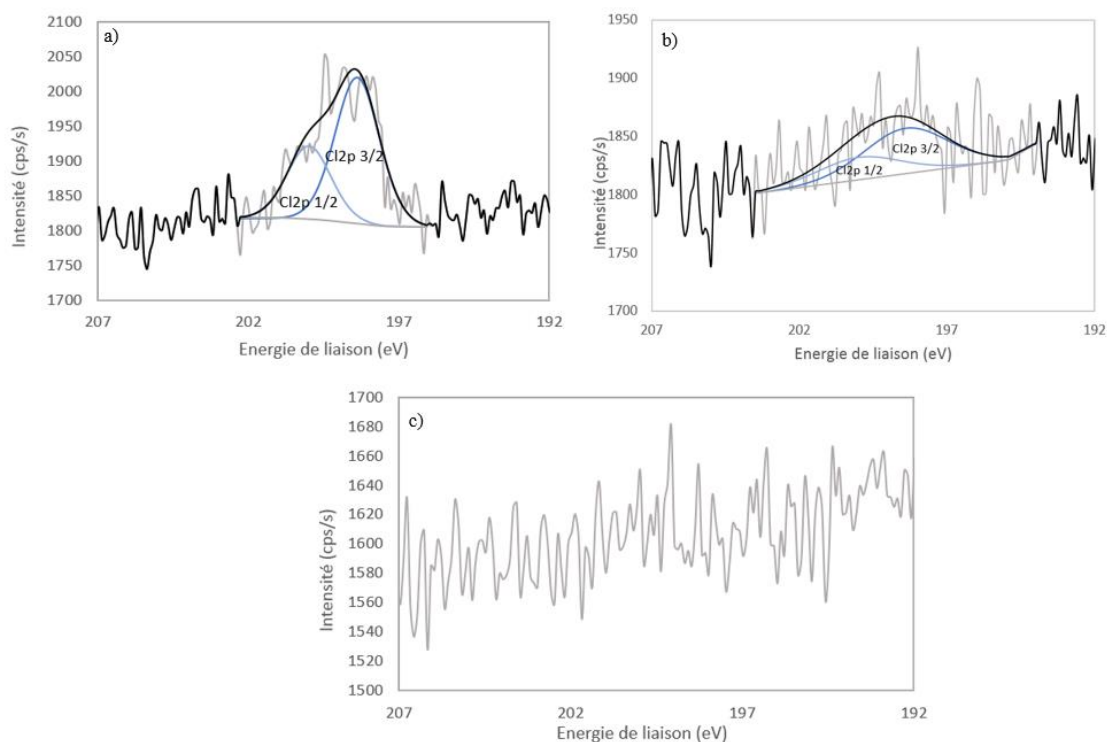


Figure 4.18: Décomposition du spectre haute résolution du niveau de cœur Cl2p d'un échantillon de cuivre immergé a) 1h dans NaCl 0,05 mol/L, b) 1h dans NaCl 0,05 mol/L + MBT, c) immergé 24h dans NaCl 0,05 mol/L en présence de MBT

• Discussion des résultats obtenus

Les résultats XPS confirment l'adsorption du MBT sur les surfaces de cuivre en milieu chloruré. Les spectres obtenus sont similaires à ceux décrits dans le chapitre 3 et ayant permis de définir le mode d'adsorption du MBT sur les surfaces de cuivre. L'ajout d'ions chlorures dans le milieu ne semble donc pas modifier ce mécanisme. Pour rappel, les analyses XPS et ToF-SIMS décrits dans le chapitre 3 ont permis de conclure que le MBT s'adsorbe *via* ses deux atomes de soufre, formant un pont sur la surface dans nos conditions expérimentales. Après 24h d'immersion, l'analyse des spectres du niveau de cœur Cl2p montre que l'adsorption du MBT empêche l'adsorption des ions chlorures sur la surface. Après 1h, la quantité de chlore en surface est nettement plus faible que sur l'échantillon de référence mais pas totalement nulle. Les résultats des tests de corrosion par immersion et les mesures ICP-OES confirment le rôle protecteur du MBT contre la corrosion du cuivre en milieu chloruré. Cependant, cette protection ne semble pas parfaitement efficace puisqu'on mesure une quantité de cuivre dissout non nulle *via* les mesures ICP-OES et sur l'échantillon immergé 1h des ions chlorures sont présents sur la

surface. On peut supposer que le mode d'adsorption en pont de la molécule ne permet pas de former un film compact en surface notamment à cause de l'effet stérique engendré par cette orientation. La formation d'un tel film permettrait alors de stopper localement l'insertion des chlorures mais pas sur la totalité de la surface expliquant une protection partielle de la surface. Cependant, un tel modèle supposerait la présence de chlorures sur la surface y compris sur l'échantillon immergé 24h que l'analyse XPS ne permet pas de détecter. On peut alors supposer que sur l'échantillon de 24h, la quantité d'ions chlorures adsorbés localement est insuffisante pour être détectée par XPS (pour rappel le seuil de détection de l'XPS est compris entre 0,1 et 0,5% atomique). Une autre hypothèse serait que le MBT s'adsorbe selon deux orientations comme le suggèrent les calculs DFT décrits en chapitre 3. La coexistence de ces deux orientations entrainerait alors une hétérogénéité du film protecteur ce qui diminuerait son caractère protecteur.

Chadwick *et al* [46] et plus tard Li *et al* [6] affirment dans leurs travaux que le film de MBT perd progressivement ses propriétés protectrices au cours du temps du fait de la présence de dioxygène dans le milieu entraînant l'oxydation progressive des molécules qui forment alors des dimères *via* la formation d'un pont disulfure. L'adsorption des molécules sur la surface se faisant *via* leurs atomes de soufre, la formation de tels dimères entrainerait la dégradation du film protecteur. Dans notre cas, cette dégradation du film n'a pas été observé que cela soit par XPS ou *via* les mesures d'ICP-OES qui montrent une dissolution du cuivre constante au cours du temps.

IV.II.1.2. Etude du MBI

- **Analyses XPS**

Les échantillons ont été préparés et analysés de façon identique à ceux étudiés avec le MBT. Les spectres généraux présentés en figure 4.19 montrent la présence de soufre et d'azote sur les échantillons immergés en présence de MBI comparativement aux échantillons de référence, nous permettant d'affirmer que le MBI s'adsorbe sur les surfaces de cuivre y compris en milieu chloruré.

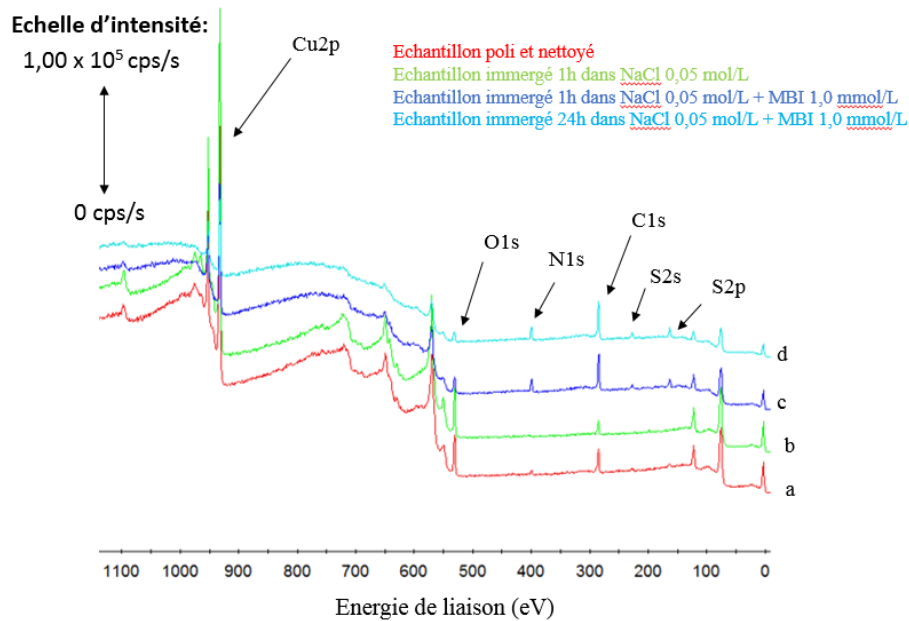


Figure 4.19 : Spectres généraux d'un échantillon de cuivre a) poli et nettoyé, b) immergé 1h dans NaCl 0,05 mol/L, c) immergé 1h dans NaCl 0,05 mol/L en présence de MBI, d) immergé 24h dans NaCl 0,05 mol/L en présence de MBI

- Cuivre Cu2p

L'analyse des spectres du niveau de cœur Cu2p permet de conclure à l'absence de Cu (II) sur les surfaces analysées étant donné qu'aucun pic satellite n'est observé (figure 4.20). Les deux pics présents à 932,7 et 952,4 eV ne permettant pas de distinguer le cuivre métallique Cu (0) du cuivre oxydé Cu (I), une analyse des spectres Auger CuLMM a été réalisée. A noter que comme pour le cas du MBT, l'atténuation des pics des échantillons immergés en présence de MBI suggère la formation d'une couche organique qui recouvre la surface.

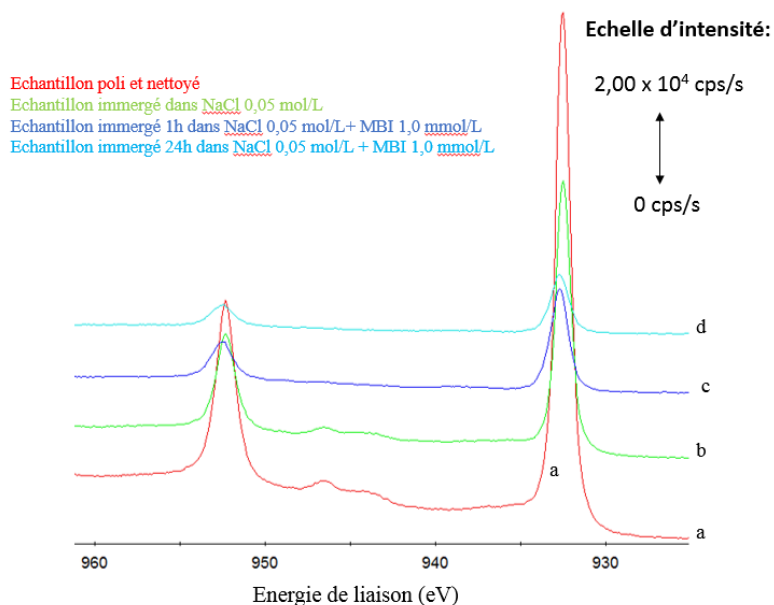


Figure 4.20 : Spectres haute résolution du niveau de cœur Cu2p d'un échantillon de cuivre a) poli et nettoyé, b) immergé 1h dans NaCl 0,05 mol/L, c) immergé 1h dans NaCl 0,05 mol/L en présence de MBI, d) immergé 24h dans NaCl 0,05 mol/L en présence de MBI

- Auger du cuivre CuLMM

Les spectres Auger ont été décomposés afin de distinguer la composante Cu (0) de la composante Cu (I) ce qui n'est pas réalisable avec les spectres du niveau de cœur Cu2p (figure 4.21). En comparant l'intensité de chacune de ces composantes, on constate que pour l'échantillon immergé 1h dans NaCl sans inhibiteur, l'intensité de la composante métallique est faible et l'intensité de la composante Cu (I) est plus importante par rapport aux trois autres échantillons. Comme nous l'avons vu dans le cas du MBT, cette observation indique que l'adsorption du MBI sur les surfaces de cuivre empêche la croissance de l'oxyde lorsque les échantillons sont immergés dans NaCl. Le calcul du rapport d'intensité Cu (I) / Cu (0) confirme ce constat (tableau 4.5).

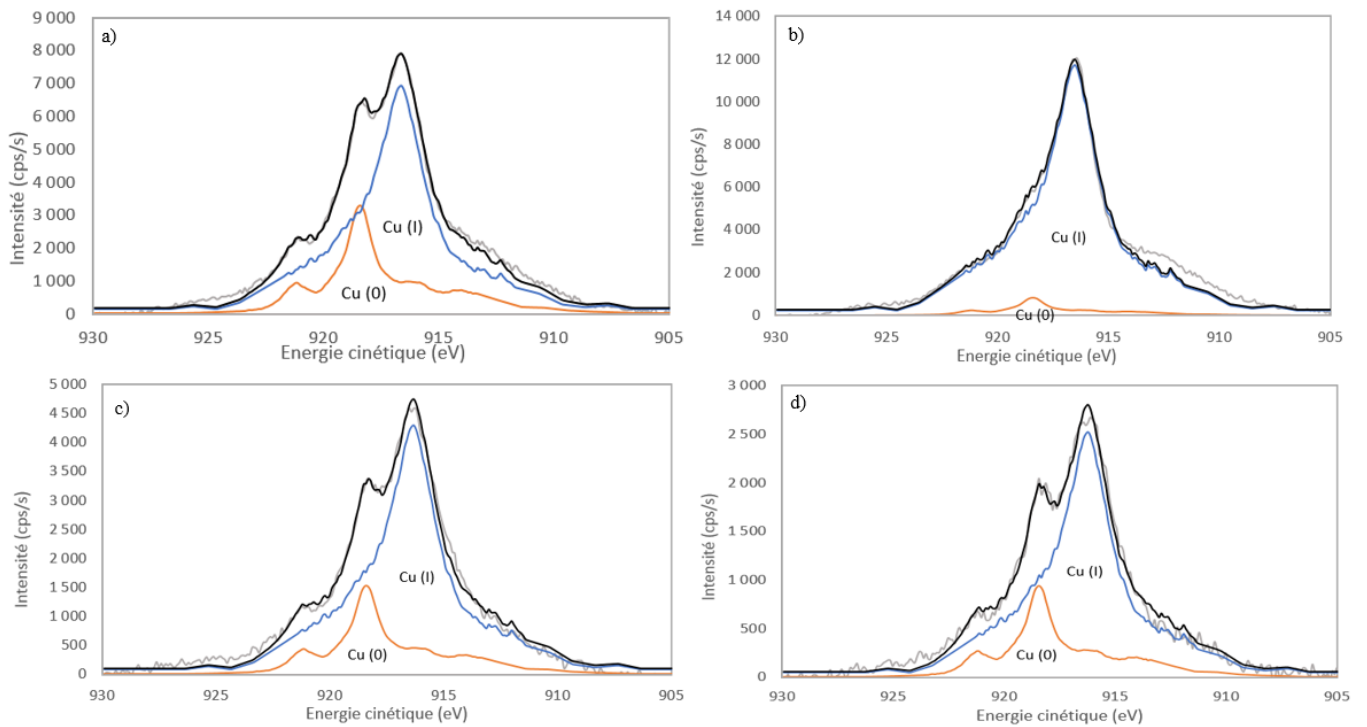


Figure 4.21 : Spectres AUGER CuLMM d'un échantillon de cuivre a) poli et nettoyé, b) immergé 1h dans NaCl 0,05 mol/L, c) immergé 1h dans NaCl 0,05 mol/L en présence de MBI, d) immergé 24h dans NaCl 0,05 mol/L en présence de MBI

Tableau 4.5 : Valeurs du rapport d'intensité Cu (I) / Cu (0) des échantillons de cuivre de référence et immergés 1h et 24h dans NaCl 0,05 mol/L + MBI

Rapports d'intensité	Valeur échantillon poli	Valeur échantillon immergé 1h dans NaCl	Valeur dans échantillon immergé 1h dans MBI	Valeur dans échantillon immergé 24h dans MBI
Cu (I) / Cu (0)	3,9	27	5,2	5,0

- Oxygène O1s

Les spectres haute résolution du niveau de cœur O1s sont présentés en figure 4.22 et peuvent être décomposés en trois pics. Le premier dont l'énergie de liaison est comprise entre 530,8 et 531,1 eV est associé à l'oxygène formant l'oxyde de cuivre Cu₂O. Les deux autres pics à plus haute énergie sont associés à la présence de contamination ou de groupements hydroxyles et de molécules d'eau adsorbées sur la surface. Comme pour les cas précédents, l'allure générale du

spectre de l'échantillon immergé 24h peut s'expliquer par un recouvrement de l'oxyde par une couche de molécules et la présence de contamination.

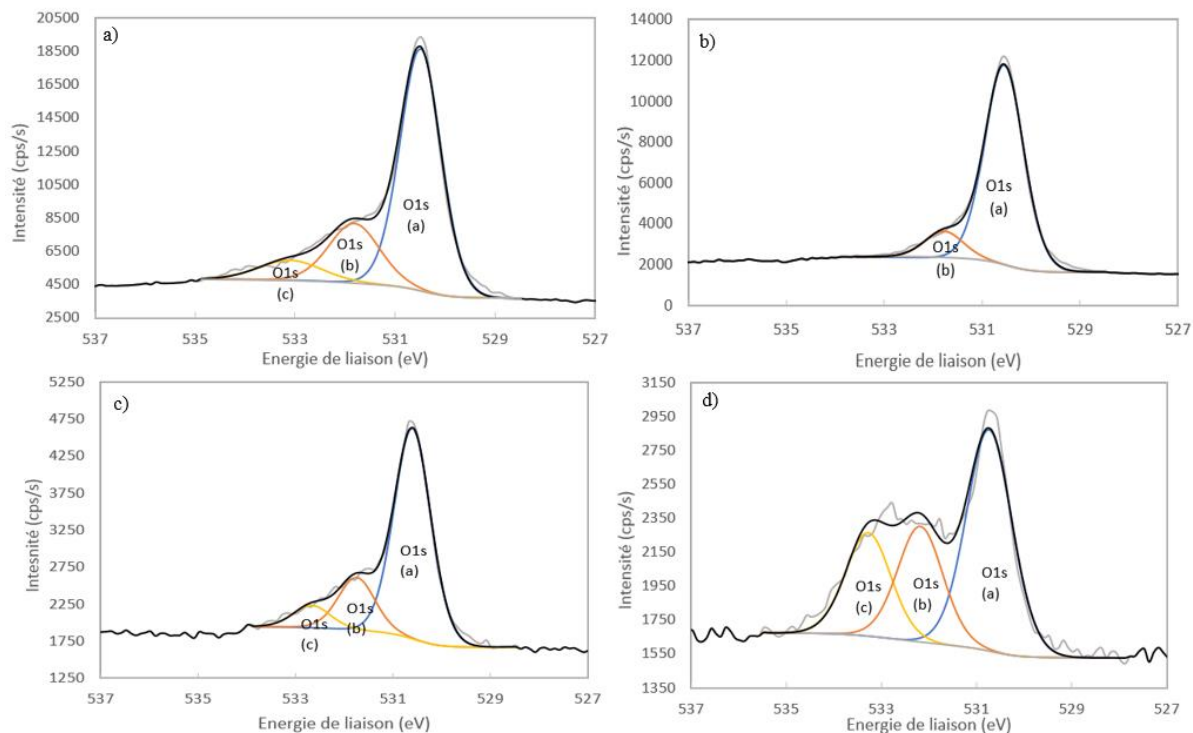


Figure 4.22 : Décompositions du spectre haute résolution du niveau de cœur O1s d'un échantillon de cuivre a) poli et nettoyé, b) immergé 1h dans NaCl 0,05 mol/L, c) immergé 1h dans NaCl 0,05 mol/L en présence de MBI, d) immergé 24h dans NaCl 0,05 mol/L en présence de MBI

- Carbone C1s

Etant donné qu'il n'est pas possible dans notre cas de distinguer le carbone de contamination du carbone associé à la molécule, aucune analyse quantitative n'a été réalisée sur le carbone. A noter tout de même, que l'énergie de liaison associée aux liaisons C-C et C-H a été fixée à 285,0 eV afin de calibrer les spectres et les résultats obtenus.

- Soufre S2p

La comparaison du spectre S2p de la molécule de MBI et des spectres S2p de la molécule adsorbée sur cuivre montre un décalage sur l'énergie de liaison du soufre : 162,6 eV pour le

MBI et 163,1 eV après adsorption. Ce décalage en énergie traduit un changement d'environnement pour l'atome de soufre qui pourrait s'expliquer par la formation d'une liaison S-Cu. La décomposition détaillée des spectres (figure 4.23) montre qu'un second doublet est présent sur le spectre de l'échantillon immergé 1h. Le pic S2p_{3/2} de ce second doublet se situe à une énergie de liaison égale à 164,4 eV. Comme dans le cas de l'étude de l'adsorption du MBI dans l'eau ultra pure, ce second doublet peut être associée à la présence d'une contamination ou traduire des environnements chimiques différents pour les atomes de soufre des molécules de MBI ce qui signifierait que l'ensemble des molécules constituant le film ne sont pas toutes orientées de façon identique. L'analyse quantitative réalisée sur le soufre et l'azote permettra de vérifier ce point. A noter que le soufre associé à ce second doublet représente 1,5% atomique de la surface.

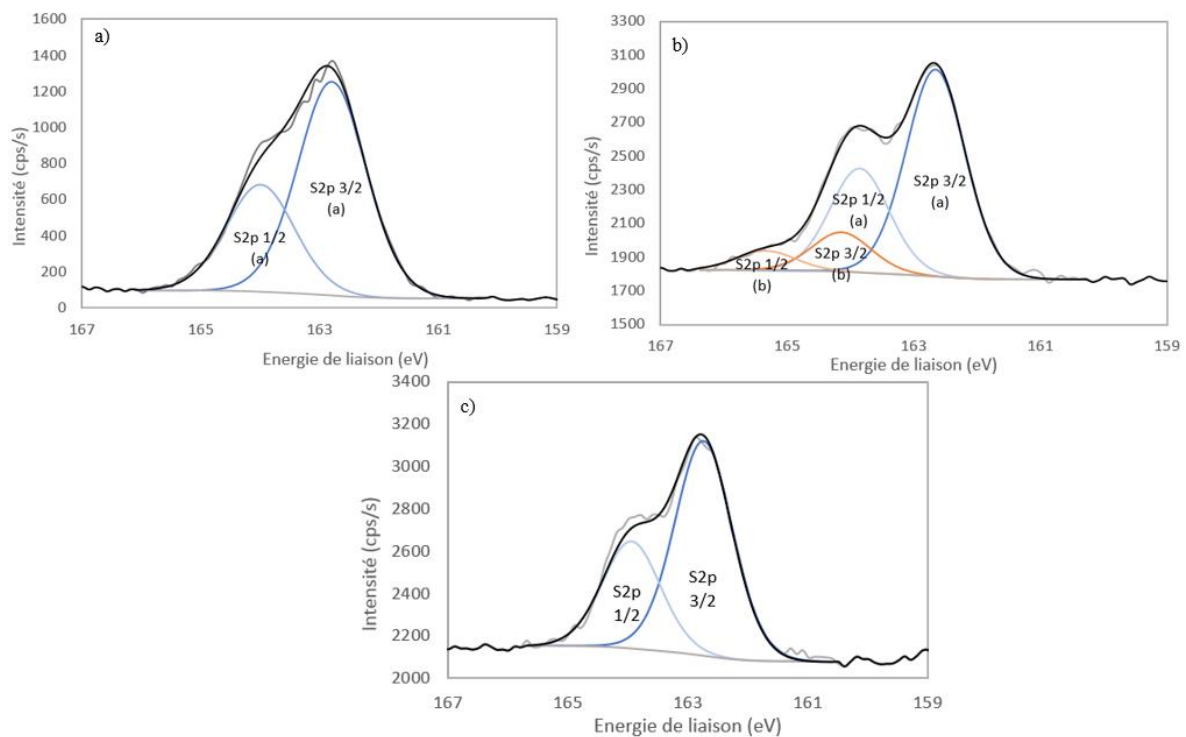


Figure 4.23 : Décomposition du spectre haute résolution du niveau de cœur S2p a) du MBI, b) d'un échantillon de cuivre immergé 1h dans NaCl 0,05 mol/L + MBI, c) d'un échantillon de cuivre immergé 24h dans NaCl 0,05 mol/L en présence de MBI

- Azote N1s

Alors que le spectre du niveau de cœur N1s de la molécule ne présente qu'un seul pic, les spectres des échantillons immergés en présence de MBI se décomposent en deux pics : un dont l'énergie de liaison est comprise entre 399,3 et 399,4 eV (noté a) et un second dont l'énergie de liaison est comprise entre 400,6 et 400,8 eV (noté b) (figure 4.24). Cela peut traduire que les atomes d'azote constituant le MBI ont deux environnements chimiques différents ou la présence d'azote de contamination en surface. L'analyse quantitative montre que le rapport atomique entre les deux atomes est égal à 1,5 pour l'échantillon immergé 1h et 1,1 pour l'échantillon immergé 24h. L'analyse du spectre S2p réalisé précédemment a montré que l'échantillon immergé 1h pouvait être contaminé par des traces de MBT. En considérant cette hypothèse et en corrigeant la quantité d'azote sur le pic à plus basse énergie (pic dont l'énergie de liaison est similaire à celle du MBT adsorbé), le rapport atomique entre les atomes d'azote descend à 1,2 ce qui semble confirmer la présence de MBT sur l'échantillon (tableaux 4.6 et 4.7).

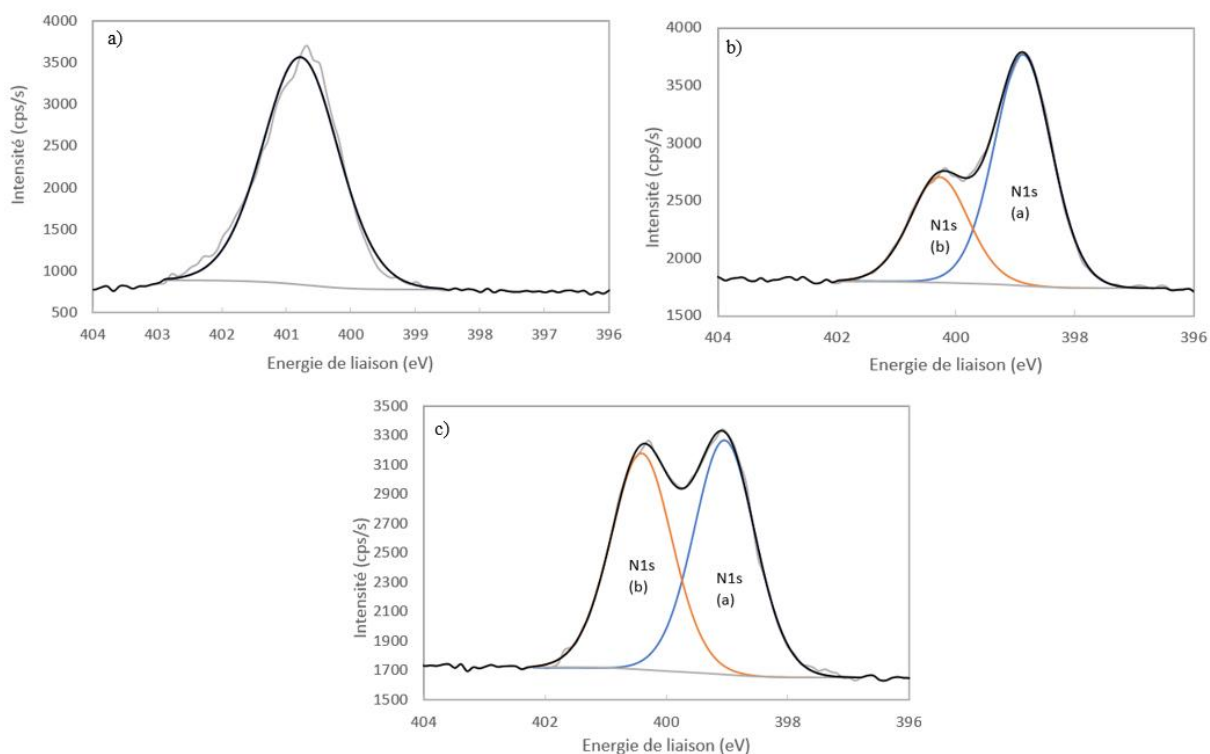


Figure 4.24 : Décomposition du spectre haute résolution du niveau de cœur N1s a) du MBI, b) d'un échantillon de cuivre immergé 1h dans NaCl 0,05 mol/L + MBI, c) d'un échantillon de cuivre immergé 24h dans NaCl 0,05 mol/L en présence de MBI

Tableau 4.6 : Attribution des pics et énergies de liaison des niveaux de cœur S2p et N1s de la molécule de MBI

Pic	Attribution	Energie de liaison référence poudre en eV (largeur à mi-hauteur en eV)	Energie de liaison échantillon immergé 1h en eV (largeur à mi-hauteur en eV)	Energie de liaison échantillon immergé 24h en eV (largeur à mi-hauteur en eV)
S2p (a)	MBI + contamination MBT : fonction thiol	162,6 (1,4)	163,1 (1,1)	163,1 (1,1)
S2p (b)	Contamination MBT : soufre endo cyclique	-	164,3 (1,1)	-
N1s (a)	MBI + contamination MBT	-	399,3 (1,1)	399,4 (1,2)
N1s (b)	MBI	400,6 (1,4)	400,6 (1,1)	400,8 (1,2)

Tableau 4.7 : Valeur des rapports atomiques S/N et N_(a)/N_(b) du MBI comparativement aux échantillons de cuivre immergés 1h et 24h dans NaCl 0,05 mol/L + MBI

Rapports atomiques	Valeur dans MBI	Valeur dans échantillon immergé 1h dans MBI		Valeur dans échantillon immergé 24h dans MBI
		Sans contamination	Contamination avec MBT	Sans contamination
S/N	0,5	0,6	0,5	0,5
N _(a) /N _(b)	-	1,5	1,2	1,1

Afin de déterminer si la quantité de molécules adsorbées augmentent entre 1h et 24h d'immersion, comme cela a été constaté pour le MBT, le rapport atomique soufre sur cuivre total a été calculé pour les deux échantillons. Les valeurs reportées dans le tableau 4.8 montrent une légère augmentation du rapport après 24h mais cette augmentation est moins marquée que dans le cas du MBT. Pour rappel, dans l'eau ultra pure, le rapport $S_{\text{molécule}}/Cu_{\text{total}}$ pour le MBI était constant. Pour expliquer cette différence, on peut supposer que l'adsorption du MBI est plus rapide que celle du MBT permettant la formation d'un film compact après 1h d'immersion

contrairement au MBT pour lequel la formation d'un film compact serait plus lente. Une autre hypothèse est que l'orientation des molécules à la surface favoriserait l'empilement de molécules dans le cas du MBT mais pas (ou à moindre mesure) dans le cas du MBI.

Tableau 4.8 : Valeurs du rapport atomique $S_{\text{molécule}} / Cu_{\text{total}}$ des échantillons de cuivre immergés 1h et 24h dans NaCl 0,05 mol/L + MBI et dans l'eau ultra pure + MBI

Rapports atomiques	Valeur dans échantillon immergé 1h dans MBI	Valeur dans échantillon immergé 24h dans MBI
$S_{\text{molécule}} / Cu_{\text{total}}$ dans NaCl	0,3	0,6
$S_{\text{molécule}} / Cu_{\text{total}}$ dans eau	0,4	0,4

De plus, en appliquant les mêmes hypothèses que celles émises précédemment dans le cas du MBT, à savoir que la croissance de l'oxyde est bloquée en présence de molécules et que le film formé par ces dernières est homogène et continu, on estime alors que l'épaisseur de MBI est égale à 1,6 nm après 1h d'immersion et 2,3 nm après 24 d'immersion. En position verticale, la molécule de MBI a une hauteur d'environ 0,8 nm ce qui signifie qu'approximativement deux couches de MBI sont adsorbées après 1h et trois après 24h. Pour rappel, dans l'eau ultra pure l'épaisseur de la couche de molécules ne varie pas entre 1h et 24h d'immersion et est environ égale à 2,5 nm. De même que déjà observé dans le cas du MBT, la présence d'ions chlorures n'empêchent pas l'adsorption de MBI mais semble la ralentir.

- Chlore Cl2p

Les spectres haute résolution du niveau de cœur Cl2p montrent que l'adsorption du MBI réduit l'adsorption des ions chlorures. En effet, aucune trace de chlore n'est détectée sur l'échantillon immergé 1h en présence de MBI et seulement une faible quantité est détectée après 24h contrairement à l'échantillon de référence analysé (figure 4.25). Qualitativement, les ions chlorures représentent 2,9 at.% de la surface de référence analysée et 0,3 at.% de la surface de cuivre immergée 24h en présence de MBI analysée.

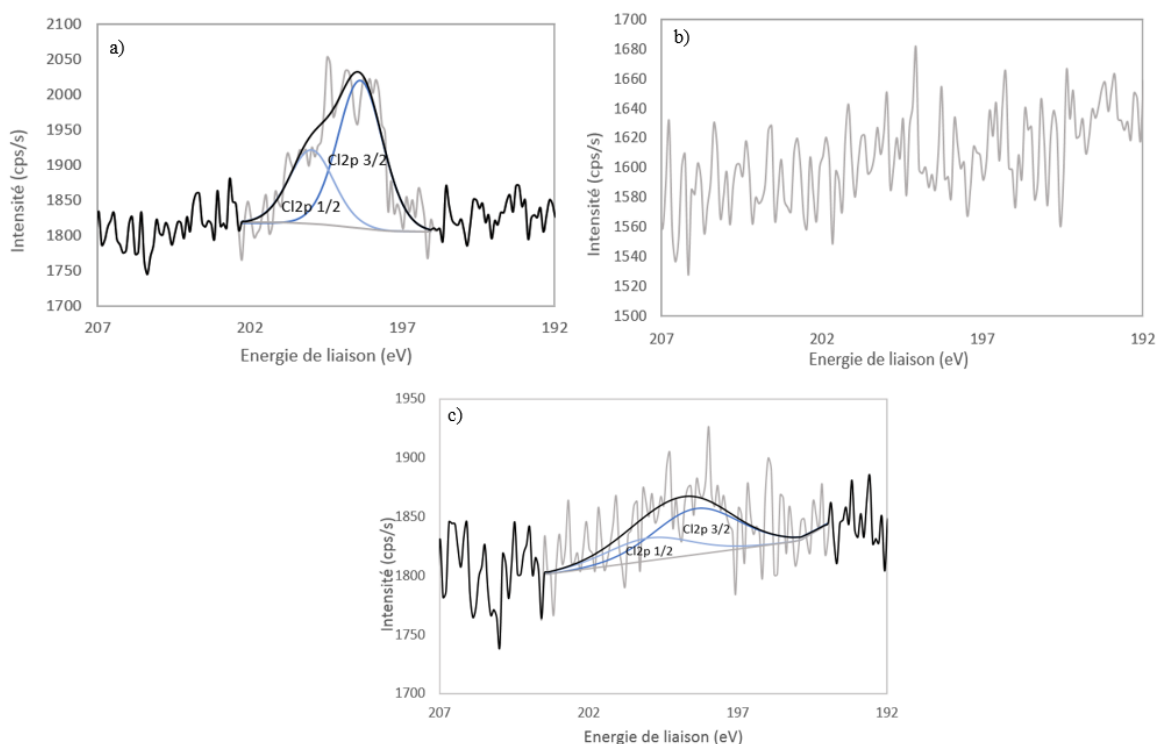


Figure 4.25 : Décomposition du spectre haute résolution du niveau de cœur Cl2p d'un échantillon de cuivre immergé a) 1h dans NaCl 0,05 mol/L, b) 1h dans NaCl 0,05 mol/L + MBI, c) immergé 24h dans NaCl 0,05 mol/L en présence de MBI

- **Discussion des résultats obtenus**

Comme pour le cas du MBT, les résultats XPS ont permis de confirmer l'adsorption du MBI sur les surfaces de cuivre en milieu chloruré. La similitude avec les spectres décrits dans le chapitre 3 permet d'affirmer que le mode d'adsorption du MBI n'est pas impacté par la présence d'ions chlorures. Pour rappel, les analyses XPS et ToF-SIMS associées aux calculs quantiques décrits dans le chapitre 3 ont permis de conclure que le MBI s'adsorbe *via* son atome de soufre, soit perpendiculairement à la surface. L'analyse des spectres Cl2p a permis de confirmer que l'adsorption du MBI réduit l'adsorption des ions chlorures après 24h d'immersion. Les tests de corrosion par immersion et les mesures ICP-OES confirment ce rôle protecteur du MBI. De plus, en comparant les résultats avec ceux obtenus pour le MBT, la protection assurée par le MBI semble plus efficace. Cela peut s'expliquer par le mode d'adsorption de la molécule qui permet la formation d'un film plus dense et homogène sur la surface comparativement au film formé par le MBT et donc d'assurer un meilleur effet barrière.

A noter que lors des analyses XPS, des traces de MBT ont été retrouvées sur les échantillons. Il semblerait donc que la surface soit davantage réactive avec le MBT qu'avec le MBI. Pour confirmer ce point, un échantillon de cuivre a été immergé 1h dans une solution contenant les deux molécules et analysé par ToF SIMS. Les résultats décrits dans la figure 4.26 montrent qu'en effet, il semblerait qu'il y ait davantage de MBT sur la surface que de MBI, les pics correspondants au MBT étant deux fois plus intenses. Ce résultat est cependant à nuancer car il est également possible que la molécule de MBI se fragmente plus facilement sous le faisceau de césium. Ce dernier point est difficilement vérifiable, la majorité des fragments organiques étant commune aux deux molécules. Pour rappel, il a également été constaté que la quantité de MBT en surface dans l'eau augmente au cours du temps contrairement à la quantité de MBI. Deux hypothèses ont été émises pour expliquer ce point, la première étant que la vitesse d'adsorption du MBT serait plus faible que celle du MBI et donc que la formation d'un film compact serait plus longue. Néanmoins, si le constat réalisé à l'aide des mesures ToF-SIMS est exact, cela signifierait que l'hypothèse la plus probable pour expliquer que la quantité de MBT augmente au cours du temps, contrairement à la quantité de MBI, n'est pas celle liée à la vitesse d'adsorption de deux molécules mais celle supposant que l'orientation du MBT sur la surface favorise davantage l'empilement de molécules.

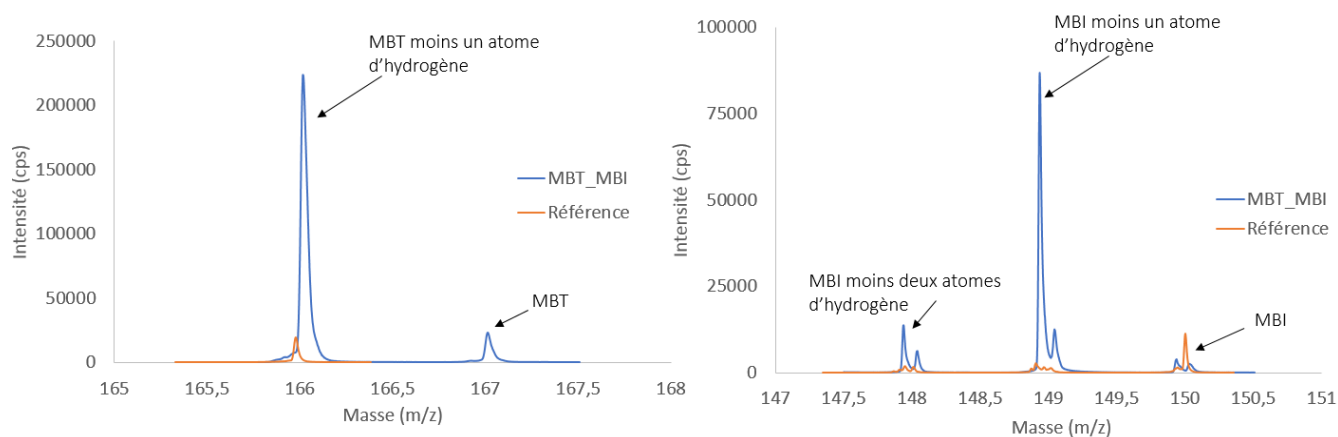


Figure 4.26 : Comparaison de l'intensité des pics associés au MBT et au MBI sur une surface de cuivre polie (référence) et sur une surface de cuivre immergée 1h en présence de MBT et de MBI à $5,0 \times 10^{-4}$ mol/L

IV.II.2. Caractérisation des surfaces d'aluminium

IV.II.2.1. Etude du MBT

- **Analyses XPS**

L'étude décrite dans le chapitre 3 a démontré que le facteur temps avait une influence sur l'adsorption du MBT sur les surfaces d'aluminium. Ainsi, dans le cas de cette étude des temps d'immersion plus longs ont été étudiés. Des échantillons d'aluminium polis ont été immergés entre 1h et 14j dans une solution de NaCl 0,05 mol/L contenant 1,0 mmol/L de MBT. Ces échantillons ont été comparés à des échantillons de référence immergés dans NaCl sans MBT.

- Aluminium Al2p

La décomposition détaillée des spectres Al2p présentée en figure 4.27 montre que ces derniers sont généralement constitués de deux pics : le pic à plus faible énergie de liaison (comprise entre 73,0 et 73,1 eV) correspond à l'aluminium métallique Al (0) [132] [133] et le second pic à plus haute énergie de liaison (comprise entre 74,4 et 74,6 eV) correspond à l'aluminium oxydé Al (III) [132] [134]. Lorsque le pic de l'aluminium métallique n'est pas visible, cela signifie que l'épaisseur de l'oxyde formé en surface est trop importante pour que le métal soit détecté. Pour rappel, on estime que 95% du signal XPS provient des photoélectrons situés à une profondeur inférieure à trois fois leur libre parcours moyen soit environ 10 nm. En supposant que la couche d'oxyde formée est uniforme et continue, il est alors possible d'appliquer l'équation 2.15 décrite au chapitre 2 pour déterminer son épaisseur. Les résultats présentés dans le tableau 4.9 montrent que pour des temps d'immersion supérieurs à 1h, l'ajout de MBT entraîne une diminution de l'épaisseur de la couche d'oxyde. La présence de MBT semble donc ralentir légèrement la croissance de l'oxyde.

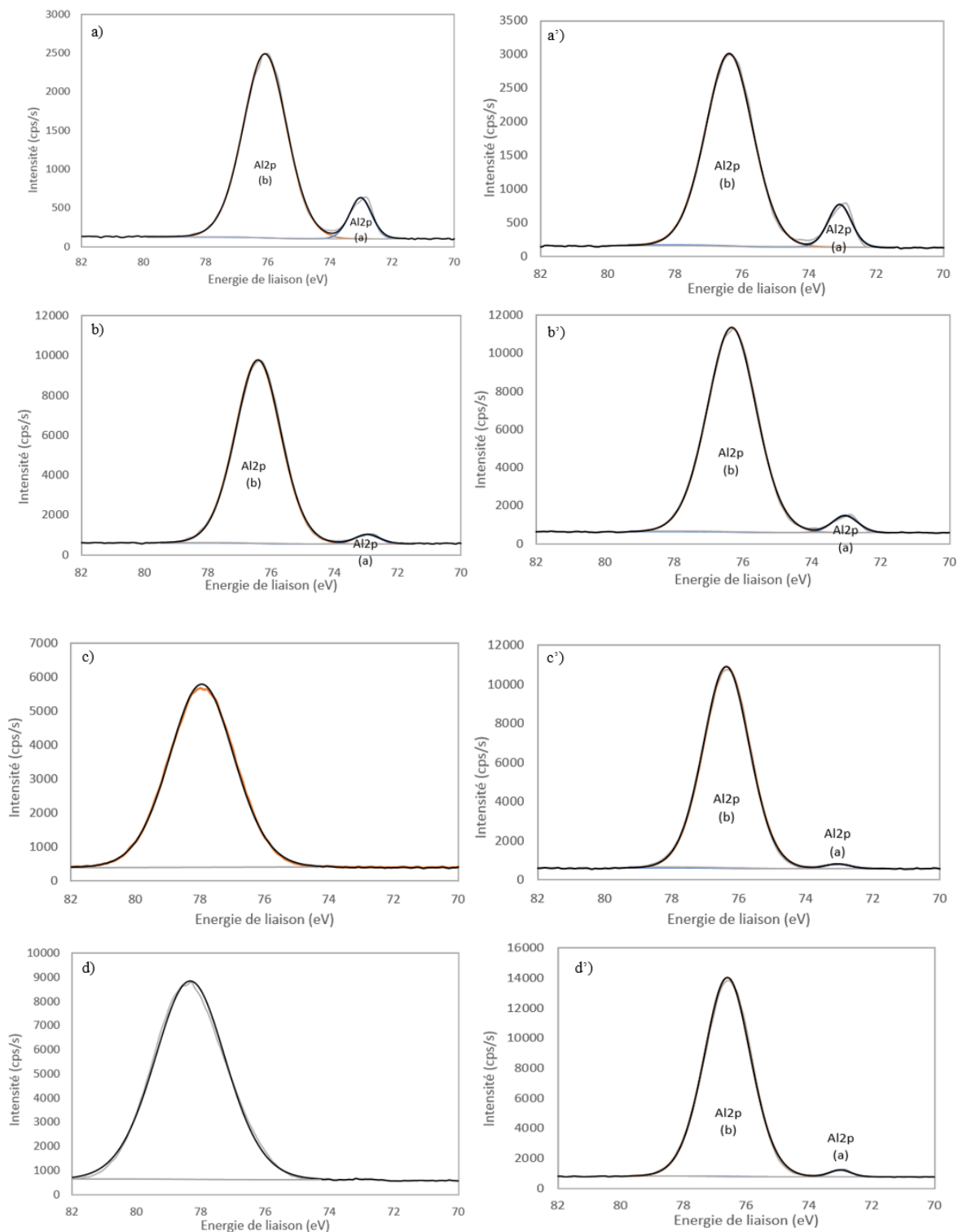


Figure 4.27 : Décomposition des spectres du niveau de cœur Al2p des échantillons d'aluminium immergés dans NaCl 0,05 mol/L a) 1h, a') 1h avec MBT, b) 24h, b') 24h avec MBT, c) 72h, c') 72h avec MBT, d) 14j, d') 14j avec MBT

Tableau 4.9 : Epaisseurs des couches d'oxyde formées sur les échantillons d'aluminium immergés dans NaCl 0,05 mol/L avec et sans MBT

Temps d'immersion / Description	1h	24h	72h	14j
Sans inhibiteur	5,3 nm	8,2 nm	> 10 nm	> 10 nm
Avec 1,0 mmol/L MBT	5,3 nm	7,3 nm	9,9 nm	9,3 nm

- Oxygène O1s

Les spectres haute résolution du niveau de cœur O1s (figure 4.28) se composent de deux pics associés à l'oxygène O^{2-} présent dans l'alumine Al_2O_3 (pic a) et à l'oxygène OH^- présent dans la couche d'hydroxyde $Al(OH)_3$ (pic b). L'énergie de liaison du pic a est comprise entre 531,1 et 531,3 eV et celle du pic b entre 532,2 et 532,4 eV ce qui est en accord avec la littérature [132] [134] [140]. Après décomposition des spectres, on observe que la quantité d'oxygène OH^- augmente comparativement à l'oxygène O^{2-} . On peut supposer que l'épaisseur de la couche d'hydroxyle croît au cours du temps. En comparant les échantillons de référence avec les échantillons immergés en présence de MBT, il semblerait que la présence de MBT atténue ce phénomène.

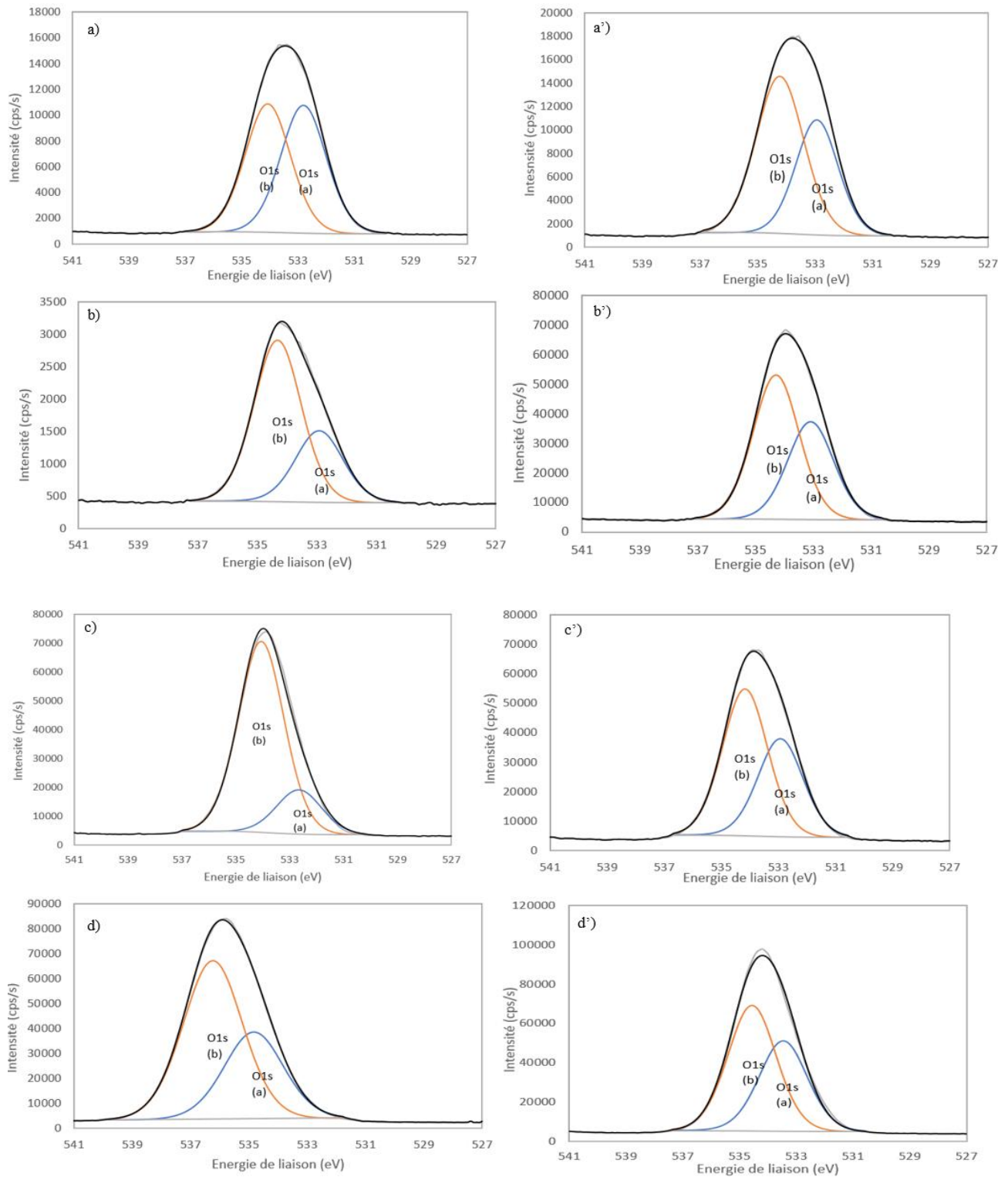


Figure 4.28 : Décomposition des spectres du niveau de cœur O1s des échantillons d'aluminium immergés dans NaCl 0,05 mol/L a) 1h, a') 1h avec MBT, b) 24h, b') 24h avec MBT, c) 72h, c') 72h avec MBT, d) 14j, d') 14j avec MBT

- Carbone C1s

Un exemple de décomposition détaillée du spectre du niveau de cœur C1s est présenté en figure 4.29. Dans le cas de l'aluminium, la formation de l'oxyde isolant en surface crée un effet de charge important sur les énergies mesurées, l'énergie de liaison de la liaison C-C étant alors égale à environ 286,5 eV. Néanmoins, pour calibrer les spectres et comparer les valeurs obtenues avec les valeurs précédentes, la liaison C-C a été fixée à 285,0 eV. Trois pics supplémentaires ont permis la décomposition du spectre : un premier dont l'énergie corrigée est égale à environ 286,4 eV qui correspond aux liaisons C-O, C-N, un deuxième dont l'énergie corrigée est égale à environ 288,1 eV et correspondant aux liaisons O-C-O et C=O et un troisième correspond aux liaisons O-C=O et dont l'énergie est égale à environ 289,1 eV. De plus, la présence d'électrons délocalisés dans le cycle aromatique du MBT peut entraîner la formation d'un pic satellite à environ + 6 eV du pic principal. Etant donné qu'il n'est pas possible dans notre cas de distinguer le carbone de contamination du carbone associé à la molécule, aucune analyse quantitative n'a été réalisée sur le carbone.

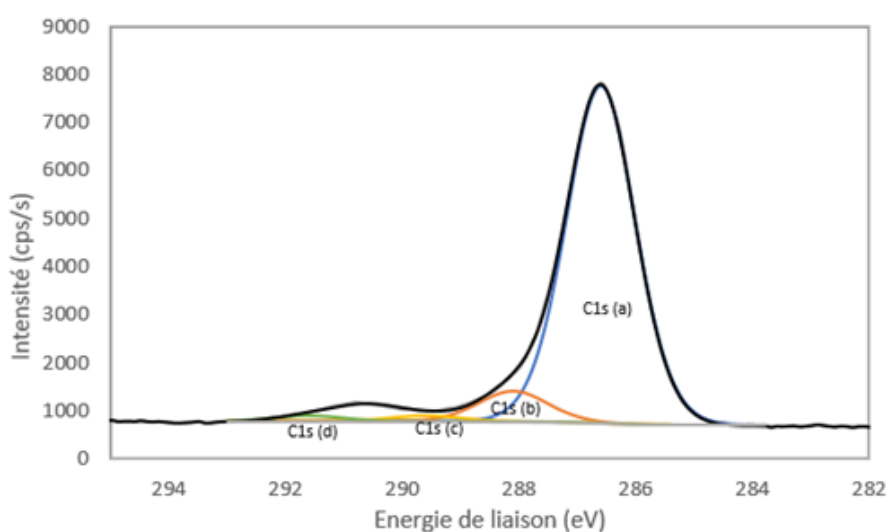


Figure 4.29 : Exemple de décomposition du spectre du niveau de cœur C1s

- Soufre S2p

En comparant les spectres du niveau de cœur S2p des échantillons de référence avec ceux immergés en présence de MBT, on constate la présence de contamination pour l'ensemble des échantillons (figure 4.30). Le pic associé à cette contamination a une énergie de liaison comprise entre 168,5 et 168,9 eV et sa quantité est comprise entre 0,1 et 1,0 at.%. Ce pic est

associé à la présence de sulfates en surface. La présence de cette contamination a également été observée lors des travaux décrits dans le chapitre 3 (partie III.IV.1.) sans en déterminer l'origine précisément. Ainsi, ce pic commun à tous les échantillons n'est pas associé à l'adsorption du MBT. On observe sur les spectres des échantillons immergés en présence de MBT, deux doublets supplémentaires qui eux ne sont pas présents sur les spectres de référence. Le premier, de faible intensité, a une énergie de liaison pour la composante $S2p_{3/2}$ comprise entre 161,8 et 162,0 eV (pic a). Le second a une énergie de liaison comprise entre 163,7 et 164,0 eV (pic b). Le rapport atomique entre ces deux doublets est compris entre 0,2 et 0,3. Ces valeurs sont similaires à celles obtenues dans le cadre de l'étude du mode d'adsorption du MBT sur aluminium dans l'eau ultra pure, il semblerait donc que la présence de chlorures ne modifie pas le mode d'adsorption de la molécule. A noter cependant, que contrairement à l'étude réalisée dans l'eau ultra pure, on détecte la présence de MBT dès 1h immersion, ce qui n'est pas le cas en l'absence de NaCl.

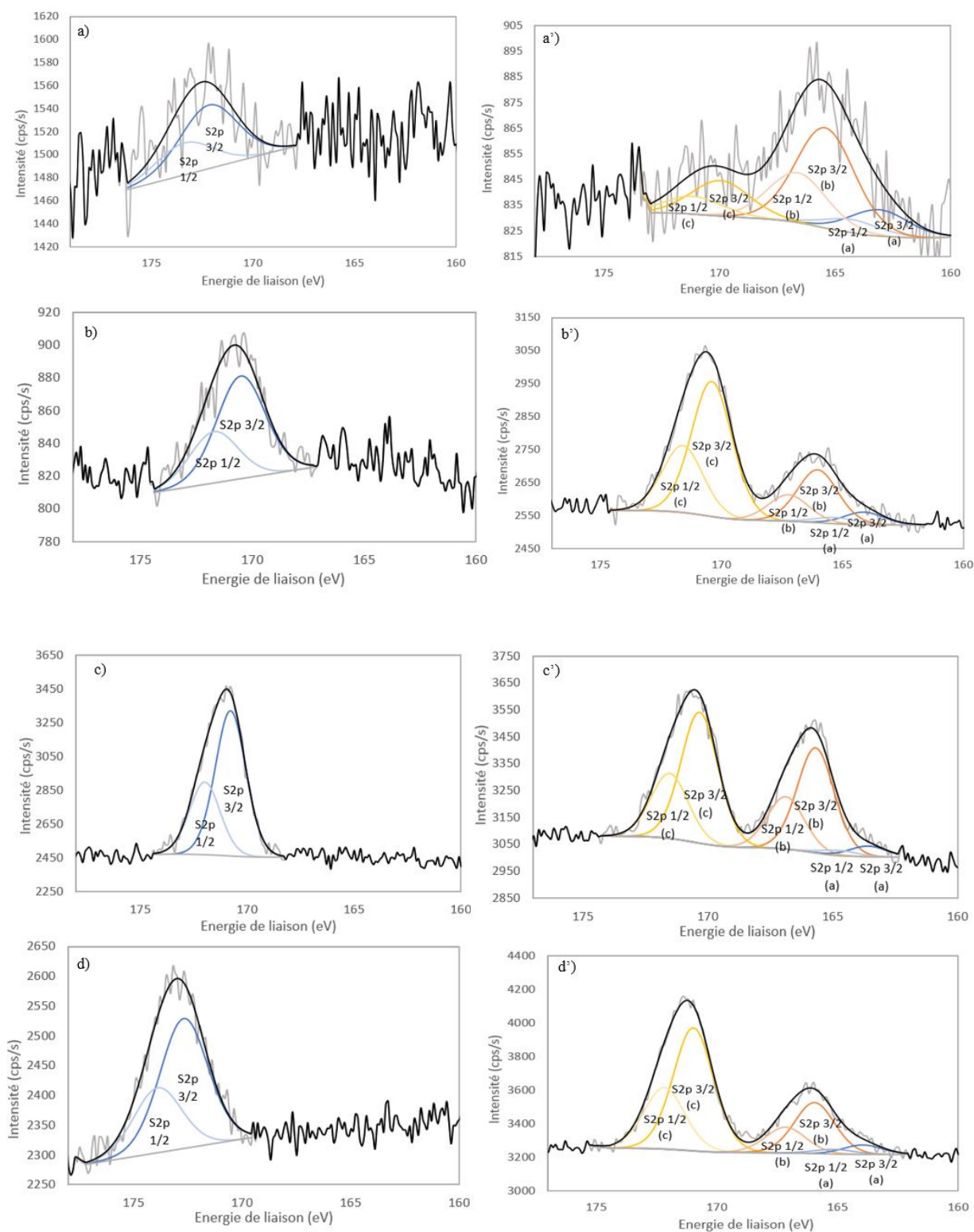


Figure 4.30 : Décomposition des spectres du niveau de cœur S2p des échantillons d'aluminium immergés dans NaCl 0,05 mol/L a) 1h, a') 1h avec MBT, b) 24h, b') 24h avec MBT, c) 72h, c') 72h avec MBT, d) 14j, d') 14j avec MBT

- Azote N1s

Comme pour le soufre, l'analyse des spectres haute résolution du niveau de cœur N1s, montre la présence d'azote sur l'ensemble des échantillons y compris sur les échantillons de référence, traduisant la présence de contamination. L'ensemble des spectres est constitué d'un seul pic dont l'énergie de liaison est comprise entre 399,9 et 400,1 eV (figure 4.31). La largeur à mi-hauteur élevée de ces pics (supérieure à 2,1 eV) suggère que ces derniers sont constitués de deux composantes mais la résolution de la mesure ne permet pas de les distinguer. En comparant le pourcentage atomique d'azote sur les échantillons de référence comparativement aux échantillons immergés en présence de MBT, on constate que pour ces derniers il est environ 1,5 fois supérieur. Ce surplus d'azote pourrait être associé à la présence de MBT adsorbé en surface. En comparant ces résultats à ceux décrits dans le chapitre 3 pour l'étude du mode d'adsorption du MBT, on constate qu'ils sont similaires, suggérant une nouvelle fois que la présence de chlorures ne modifie pas le mode d'adsorption du MBT. Cependant, de même que pour le constat effectué pour l'étude des spectres S2p, il semblerait que la molécule soit adsorbée dès 1h immersion, contrairement à ce qui est observé dans l'eau ultra pure.

En considérant les contaminations observées sur les échantillons de référence, les valeurs des rapports atomiques S/N ont été calculées et reportés dans le tableau 4.12. Ces dernières sont comprises entre 1,6 et 2,2 alors que la valeur calculée pour la molécule est de 2,2. L'incertitude liée à la présence de contaminations non maîtrisée peut expliquer ces écarts.

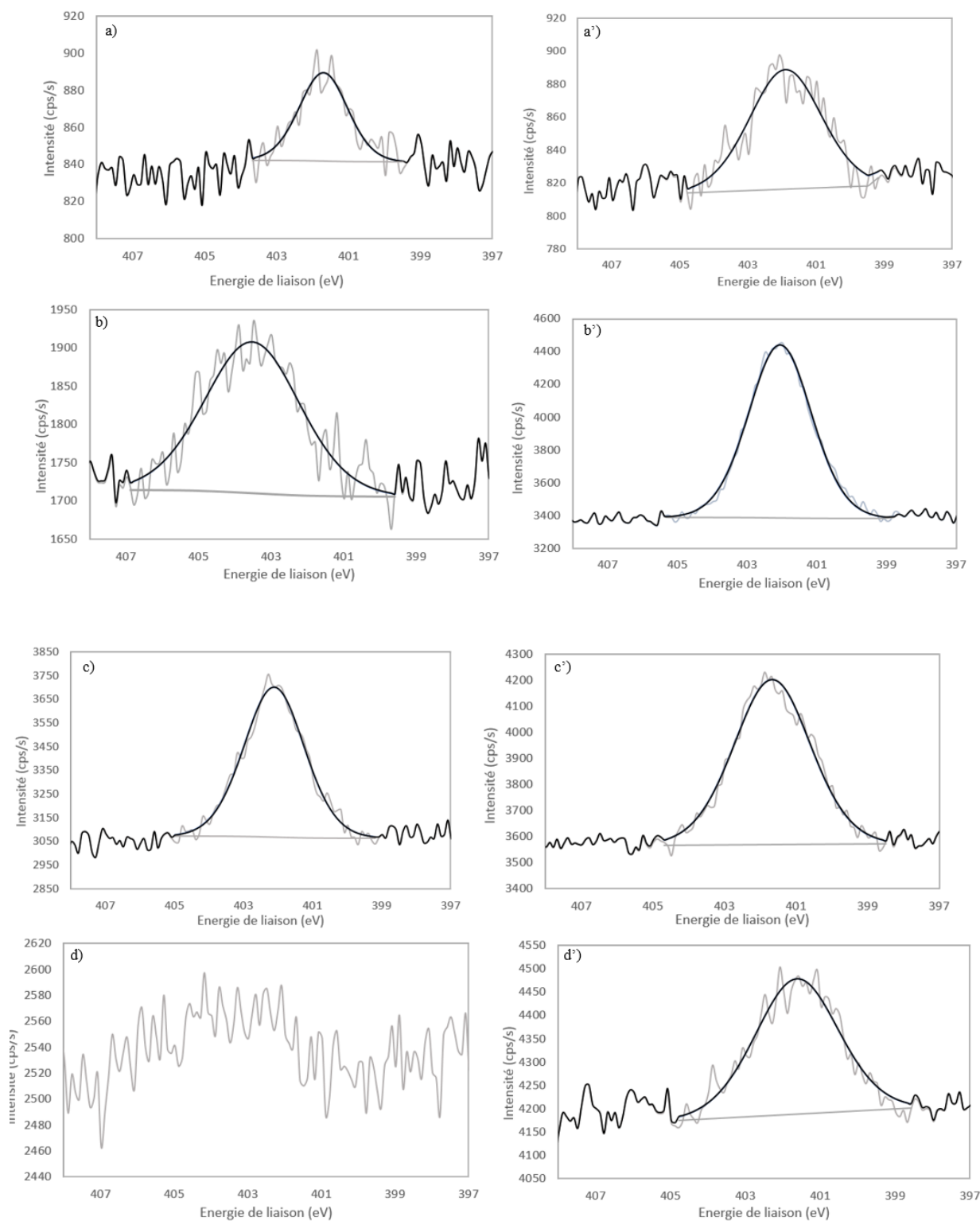


Figure 4.31 : Décomposition des spectres du niveau de cœur N1s des échantillons d'aluminium immergés dans NaCl 0,05 mol/L a) 1h, a') 1h avec MBT, b) 24h, b') 24h avec MBT, c) 72h, c') 72h avec MBT, d) 14j, d') 14j avec MBT

- Chlore Cl2p

L'analyse des spectres haute résolution du niveau de cœur Cl2p montre que la présence de MBT ne suffit pas à stopper complètement l'adsorption des ions chlorures sur la surface d'aluminium (figure 4.32). L'analyse quantitative montre cependant qu'au-delà de 24h d'immersion, la quantité d'ions chlorures continue d'augmenter pour les échantillons de référence, ce qui n'est pas le cas pour les échantillons immergés en présence de MBT (tableau 4.10). Il semblerait donc qu'après 24h d'immersion, l'adsorption de molécules de MBT empêche ou ralentisse l'adsorption des chlorures sur les surfaces d'aluminium.

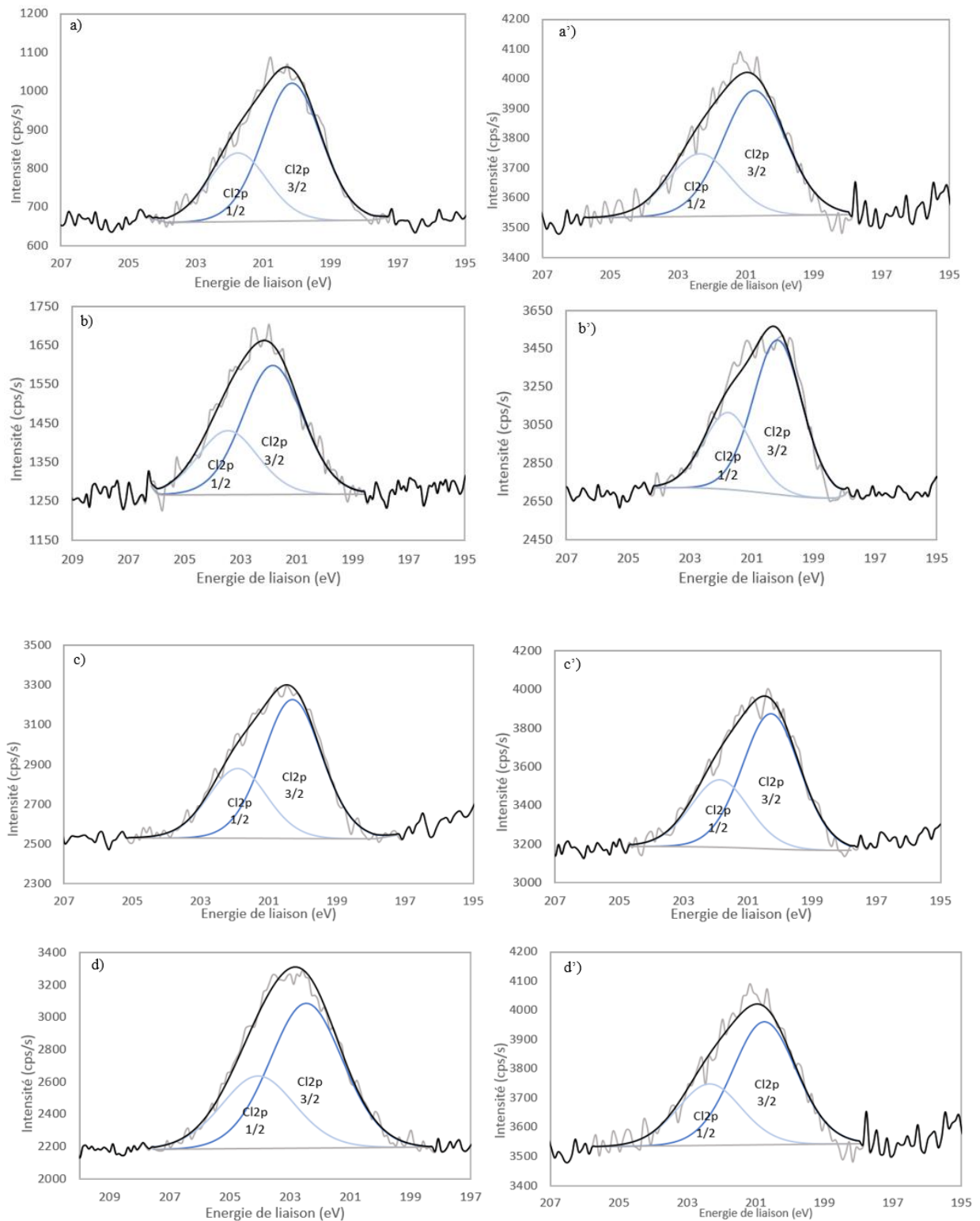


Figure 4.32 : Décomposition des spectres du niveau de cœur Cl2p des échantillons d'aluminium immergés dans NaCl 0,05 mol/L a) 1h, a') 1h avec MBT, b) 24h, b') 24h avec MBT, c) 72h, c') 72h avec MBT, d) 14j, d') 14j avec MBT

Tableau 4.10 : Bilan de l'analyse quantitative sur les échantillons d'aluminium immergés dans NaCl 0,05 mol/L avec et sans MBT

Analyse Echantillon	% atomique Cl	Rapport atomique S/N	Rapport atomique $S_{\text{molécule}}/Al_{\text{total}}$
Référence 1h	0,4	-	-
MBT 1h	0,4	1,8	0,01
Référence 24h	0,5	-	-
MBT 24h	0,5	1,6	0,01
Référence 72h	0,7	-	-
MBT 72h	0,4	2,2	0,02
Référence 14j	0,7	-	-
MBT 14j	0,3	1,8	0,02

- **Analyses ToF-SIMS**

Suite aux analyses XPS, les échantillons immergés 24h et 72h avec et sans MBT ont été analysés par ToF-SIMS. Ces temps d'immersion ont été spécifiquement choisis car ils sont suffisamment longs pour que la molécule se soit adsorbée sur la surface d'après les résultats XPS et relativement courts pour que la rugosité de surface engendrée par la corrosion avec NaCl ne soit pas trop importante. Dans un premier temps, des spectres de masse des quatre surfaces ont été réalisés sans aucun décapage au préalable. La figure 4.33 et le tableau 4.11 montrent l'intensité des pics caractéristiques de la molécule de MBT identifiés en chapitre 3 (partie III.II.2.2.) pour les quatre échantillons. On constate alors que pour les masses correspondant au MBT, au MBT moins un atome d'hydrogène et au groupement C₂N, l'intensité des pics, bien que restante très faible, est plus importante pour les échantillons immergés en présence de MBT comparativement aux échantillons de référence dont l'intensité des pics est quasi nulle. Ce constat confirme les résultats XPS, à savoir que la molécule de MBT s'adsorbe sur les surfaces d'aluminium en milieu chloruré. Pour vérifier le caractère protecteur contre la corrosion des molécules adsorbées, l'intensité du pic de l'isotope 18 de l'oxygène et l'intensité du pic du chlore ont également été comparées. Bien que le ToF-SIMS ne soit pas une technique d'analyse quantitative, en comparant l'intensité du pic associé au chlore des différents échantillons, on constate que la quantité de chlore adsorbé en surface est plus

importante pour l'échantillon d'aluminium immergé 72h sans MBT que pour les autres échantillons dont les pics ont une intensité similaire. Il semblerait donc que le MBT ne soit efficace qu'après 24h d'immersion, en ralentissant l'adsorption des chlorures. Le facteur temps semble donc être un paramètre influant pour expliquer le rôle protecteur du MBT contre la corrosion de l'aluminium. Ce point a déjà été relevé dans le mode d'adsorption du MBT décrit en chapitre 3 (partie III.IV.1.3.). En étudiant le pic de l'isotope ^{18}O , on constate également que la quantité d'oxygène semble moins élevée pour les échantillons immergés en présence de MBT. Une explication pour justifier ce constat serait qu'une partie de la surface serait couverte de molécules atténuant le signal de l'oxygène, caractéristique de la couche d'oxyde, contrairement aux échantillons de référence.

Afin de compléter ce résultat, des analyses profils ont été réalisées. Cependant, la faible quantité de molécules adsorbées et la rugosité de surface ont rendu les résultats difficilement exploitables et ne sont donc pas présentés ici.

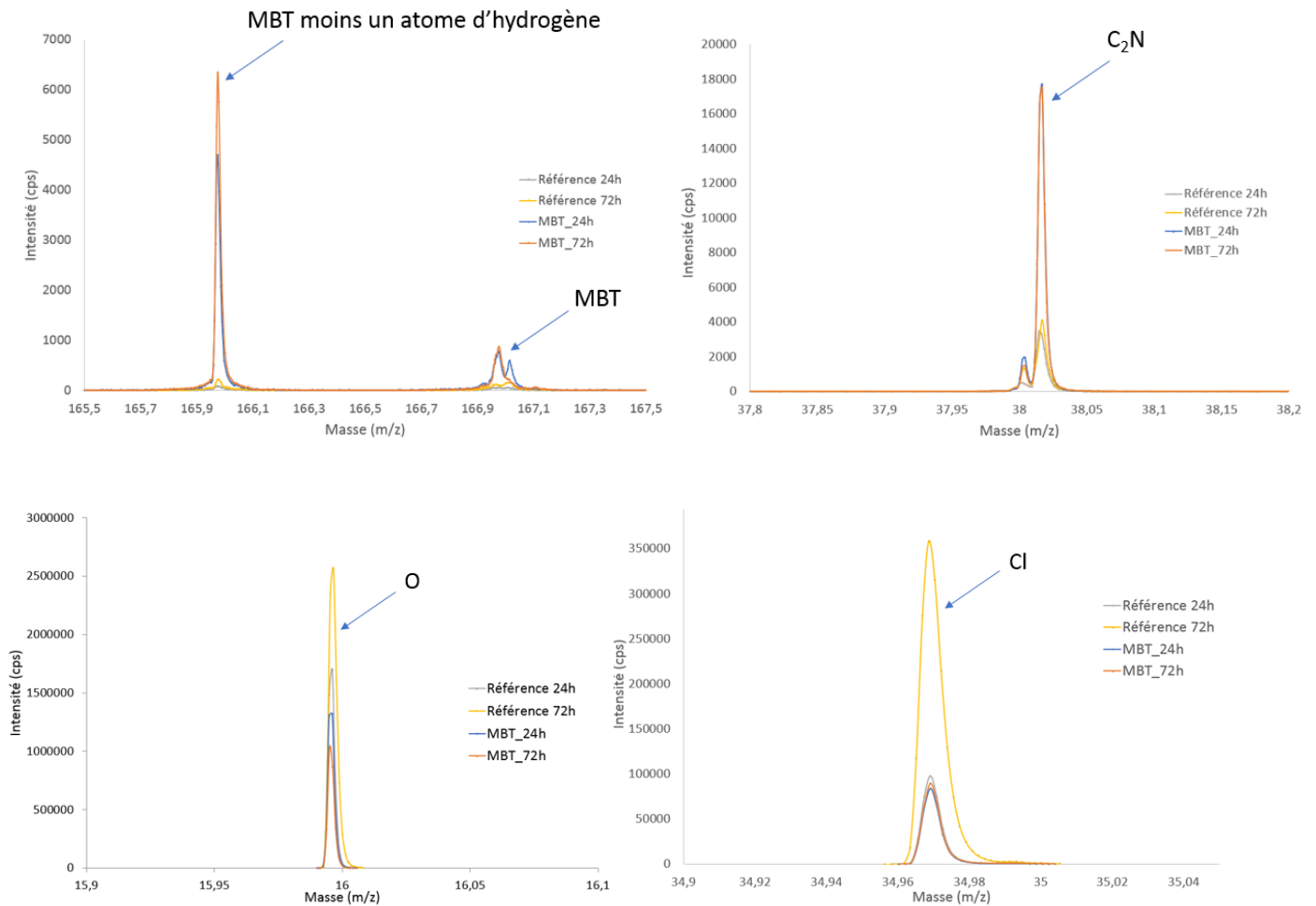


Figure 4.33 : Spectres de masse caractéristiques du MBT et de la surface d'aluminium (O^- et Cl^-) des échantillons d'aluminium immergés 24h et 72h dans NaCl 0,05 mol/L avec et sans MBT

Tableau 4.11 : Tableau récapitulatif des masses correspondant aux pics du MBT et des pics $^{18}O^-$ et Cl^- des échantillons d'aluminium immergés 24h et 72h dans NaCl 0,05 mol/L avec et sans MBT

Masse (m/z)	Fragment associé	Intensité (%)					
		Référence 24h (I_{ref24h})	Avec MBT 24h (I_{MBT24h})	Rapport I_{MBT24h} / I_{ref24h}	Référence 72h (I_{ref72h})	Avec MBT 72h (I_{MBT72h})	Rapport I_{MBT72h} / I_{ref72h}
166,98	$C_7H_5NS_2$	$0,0 \times 10^{-7}$	$8,7 \times 10^{-7}$	-	$0,0 \times 10^{-7}$	$1,2 \times 10^{-6}$	-
165,97	$C_7H_4NS_2$	$1,2 \times 10^{-7}$	$6,5 \times 10^{-6}$	54	$5,4 \times 10^{-7}$	$7,2 \times 10^{-6}$	13
38,00	C_2N	$4,3 \times 10^{-6}$	$2,4 \times 10^{-5}$	6	$4,6 \times 10^{-6}$	$2,1 \times 10^{-5}$	5
16,00	O	$3,6 \times 10^{-3}$	$1,7 \times 10^{-3}$	0,5	$3,6 \times 10^{-3}$	$1,4 \times 10^{-3}$	0,5
34,97	Cl	$1,1 \times 10^{-4}$	$7,2 \times 10^{-5}$	1	$4,3 \times 10^{-4}$	$1,3 \times 10^{-4}$	0,5

- **Discussion des résultats obtenus**

L'analyse et la comparaison des différents spectres XPS avec ceux obtenus pour l'étude du mode d'adsorption du MBT sur aluminium décrits dans le chapitre 3 nous permettent d'affirmer que ce mécanisme n'est pas modifié par la présence d'ions chlorures dans le milieu. Cependant, contrairement à ce qui a été observé dans l'eau ultra pure, il semblerait qu'en milieu chloruré le MBT s'adsorbe sur la surface dès 1h d'immersion. Les calculs quantiques décrits dans le chapitre précédent, nous ont permis de montrer que l'adsorption du MBT était plus forte sur l'aluminium métallique que sur l'aluminium oxydé. En effet, alors que les molécules ne sont que physisorbées lorsque la surface est oxydée, et forment un film non stable, elles créent des liaisons fortes *via* leurs atomes de soufre lorsque la surface est métallique. L'énergie d'adsorption calculée pour cette orientation est alors plus élevée que lorsque les molécules sont physisorbées sur l'oxyde. Recloux *et al* dans le cadre de leurs travaux avaient d'ailleurs confirmé que la formation d'un tel film sur une surface oxydée n'était pas stable [143]. Une hypothèse alors pour expliquer l'impact du temps et des ions chlorures sur la quantité de molécules adsorbées serait que les molécules détectées soient uniquement celles qui sont adsorbées sur le métal et dont l'énergie d'adsorption est suffisante pour rester sur la surface après rinçage et analyse sous ultravide. Ainsi, les molécules de MBT n'auraient pas un effet barrière sur l'ensemble de la surface mais s'adsorbent localement là où l'oxyde présente un défaut ou est localement dissout. Pour vérifier cette hypothèse, des expériences complémentaires ont été réalisées.

La première d'entre elle a consisté à remplacer la solution de chlorure de sodium par une solution acide (acide chlorhydrique à 0,1 mol/L) permettant d'être dans un milieu dans lequel le film passif peut être dissout. Les spectres haute résolution des niveaux de cœur Al2p, O1s, S2p et N1s sont reportés en figure 4.34. L'attribution de chaque pic ainsi que le pourcentage atomique lié à chaque composante sont reportés dans le tableau 4.12. Le rapport atomique $\frac{S_{molécule}}{N_{molécule}}$ est égal à 2,0 ce qui est un bon indicateur pour valider l'attribution des pics. Bien que la rapport atomique $\frac{Al_{métal}}{Al_{oxydé}}$ soit plus important que pour un échantillon immergé 1h dans NaCl (0,18 contre 0,11 dans NaCl), on note tout de même une quantité importante d'oxygène sur la surface. L'analyse des spectres des niveaux de cœurs N1s et S2p permettent de confirmer la présence de molécule adsorbée. En comparant les rapports atomiques $\frac{S_{molécule}}{Al_{total}}$ pour cet échantillon et l'échantillon immergé dans NaCl, on constate qu'ils sont similaires. Bien que le changement de milieu ait permis une légère attaque de l'oxyde, cela n'a pas permis d'adsorber

avantage de molécules sur la surface. Pour s'affranchir de l'incertitude liée à l'impact du changement de milieu et notamment du changement de pH avec cette expérience, deux manipulations complémentaires ont été réalisées.

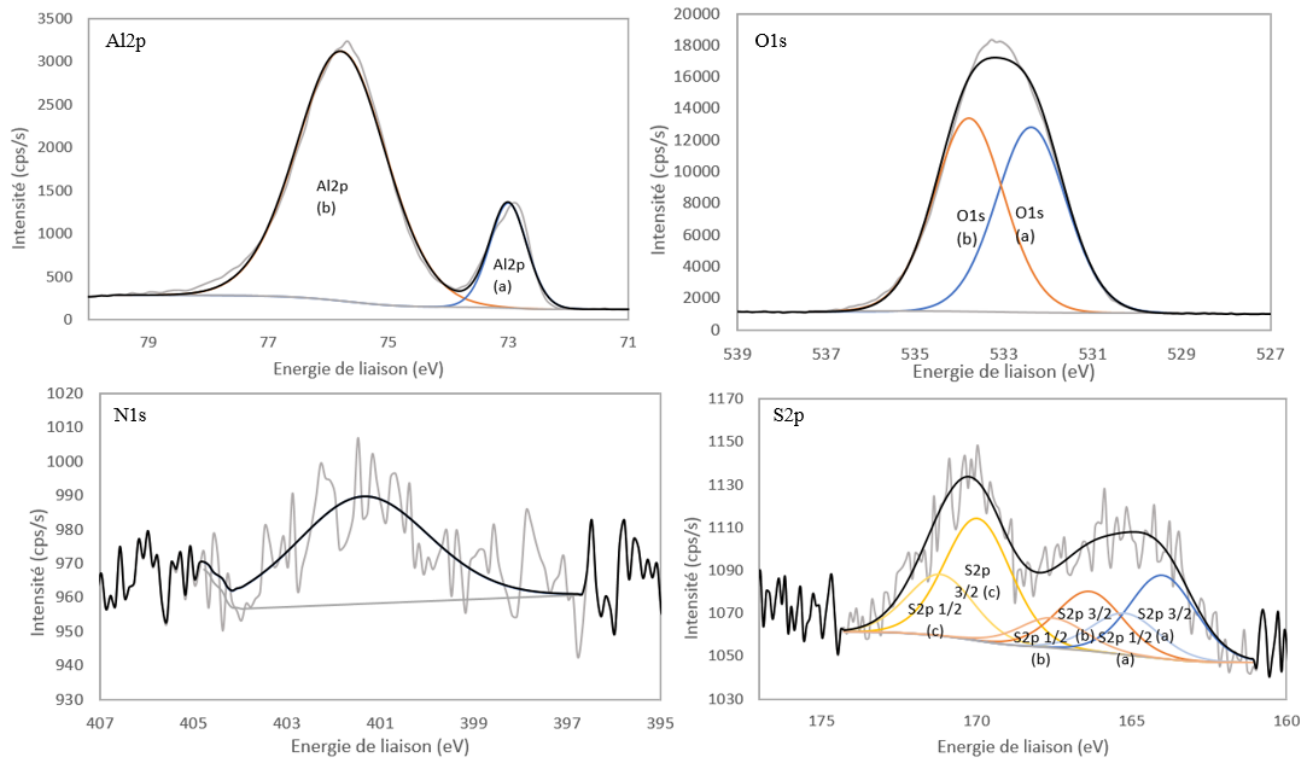


Figure 4.34 : Spectres haute résolution de l'échantillon d'aluminium immergé 1h dans HCl 0,10 mol/L + 1,0 mmol/L de MBT

Tableau 4.12 : Attribution et pourcentage atomique des éléments présents en surface de l'échantillon d'aluminium immergé 1h dans l'isopropanol + 1,0 mmol/L de MBT

Elément	Energie de liaison corrigée (eV)	Attribution	Pourcentage atomique (% at)
Al2p (a)	73,0	Aluminium métallique Al ⁰	4,8
Al2p (b)	74,3	Aluminium oxyde Al ³⁺	27,4
O1s (a)	530,9	Al ₂ O ₃ / AlO(OH)	25,4
O1s (b)	532,3	Al(OH) ₃ / AlO(OH)	26,6
N1s	399,9	MBT	0,2
S2p (a)	162,5	MBT	0,2
S2p (b)	164,9	MBT	0,2
S2p (c)	168,5	Contamination	0,4
C1s	-	MBT + contamination	qsp 100

La deuxième expérience a consisté à décaper la surface d'aluminium grâce au canon de décapage dont est équipé l'XPS. Il s'agit d'un canon à argon permettant d'éliminer in situ la couche d'oxyde formée en surface. Les spectres haute résolution des niveaux de cœurs Al2p, O1s et C1s présentés en figure 4.35 mettent en avant l'impact du décapage sur l'état de la surface. On constate que l'intensité du pic associé à l'aluminium oxydé après décapage est pratiquement nulle, la quantité d'oxygène en surface a été fortement réduite et la contamination carbonée éliminée.

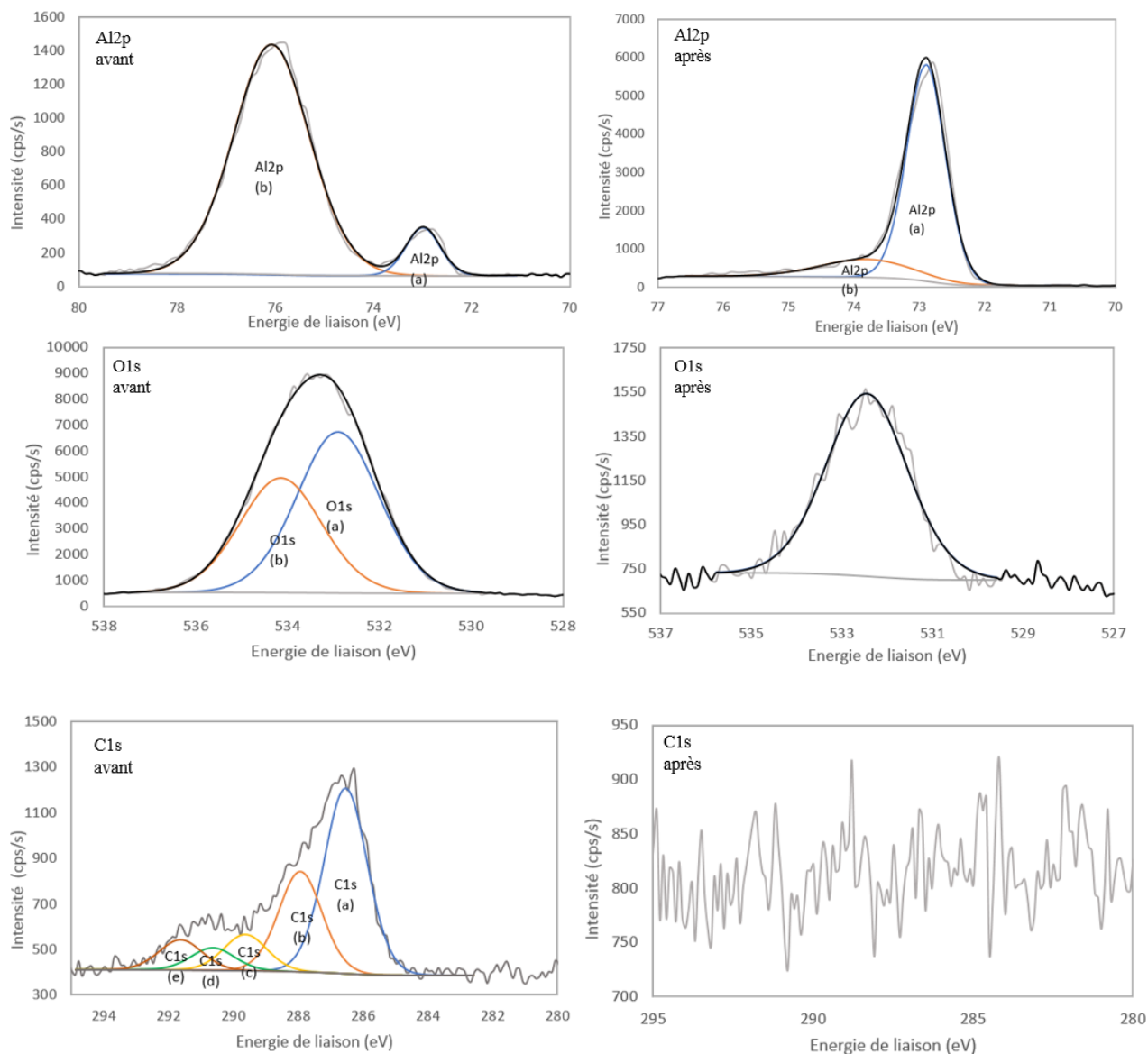


Figure 4.35 : Spectres haute résolution des niveaux de cœur Al₂p, O1s et C1s d'un échantillon d'aluminium avant et après décapage à l'argon dans la chambre XPS

L'analyse de ces spectres haute résolution a permis de confirmer l'élimination de la quasi-totalité de l'oxyde. Cependant, une telle surface est très réactive et le transfert en boîte à gants où l'oxygène n'est présent qu'à l'état de trace a suffi à la réoxyder comme le montre la figure 4.36. En effet, après 10 minutes en boîte à gants, la surface métallique se recouvre d'une couche d'oxyde (d'environ 1,3 nm d'épaisseur) et de contaminations carbonées comme le montrent les spectres haute résolution des niveaux de cœur Al₂p et C1s. Ainsi, même si le décapage à l'argon permet d'obtenir une surface quasiment métallique, les transferts dans les différentes chambres de l'XPS et le passage en boîte à gants suffisent à l'oxyder légèrement et à la contaminer de

nouveau. Cette surface a ensuite été immergée pendant 1h, toujours en boîte à gants, dans une solution d'isopropanol contenant $1,0 \times 10^{-3}$ mol/L de MBT mais l'analyse des spectres des niveaux de cœur N1s et S2p a montré que l'adsorption du MBT n'était pas plus favorisée.

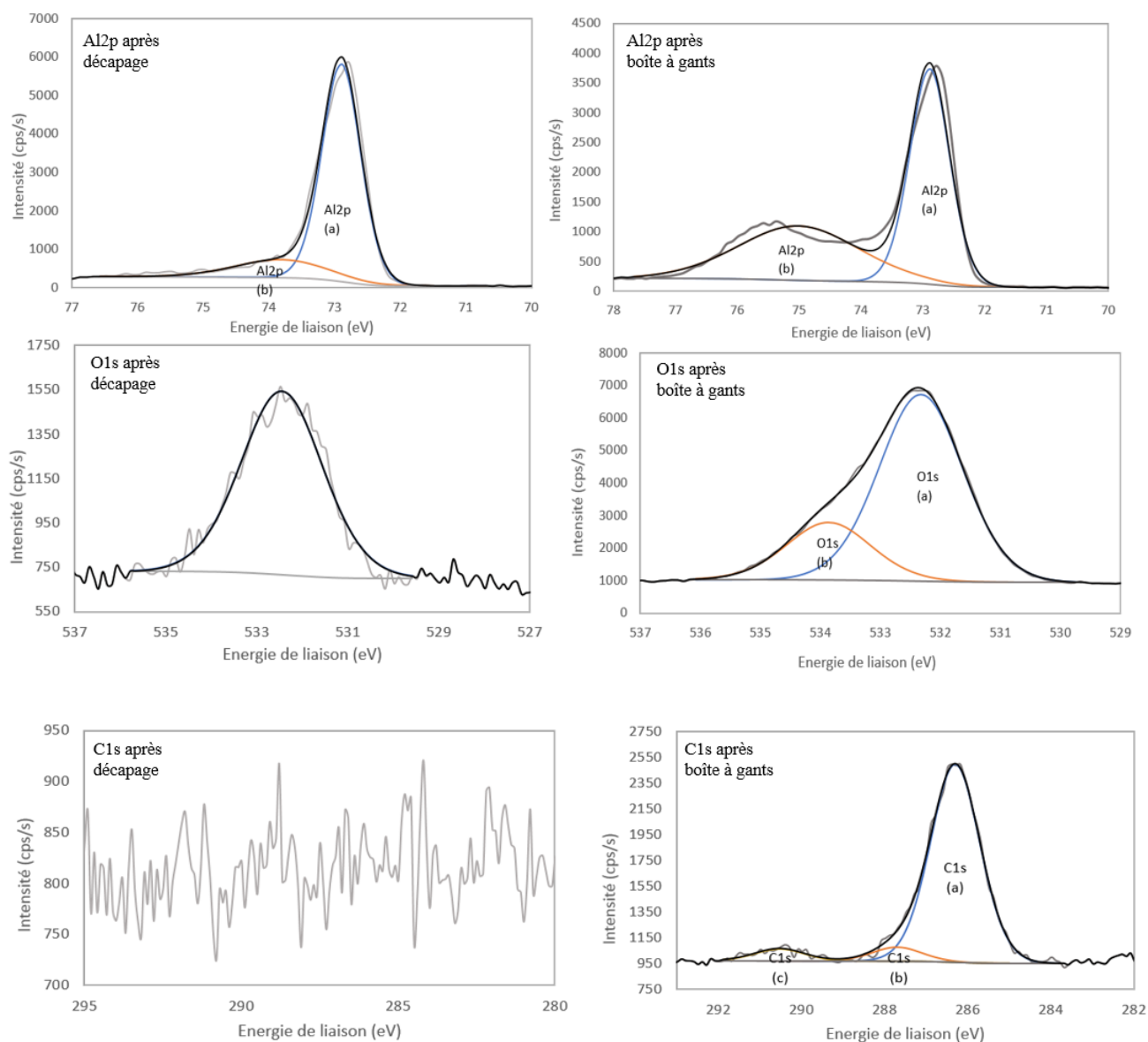


Figure 4.36 : Spectres haute résolution des niveaux de cœur Al2p, O1s et C1s d'un échantillon d'aluminium décapé à l'argon avant et après passage en boîte à gants

Afin d'obtenir une surface métallique qui pourrait être en contact avec la molécule sans risque de contamination, une troisième expérience a consisté à éliminer « physiquement » l'oxyde en rayant la surface directement dans la solution contenant la molécule. L'échantillon « rayé » a

ainsi été immergé pendant 15 minutes dans une solution d'eau ultra pure contenant 1,0 mmol/L de MBT. Les spectres haute résolution des niveaux de cœur Al2p, O1s, N1s et S2p obtenus sont présentés en figure 4.37. L'attribution des pics et les pourcentages atomiques associés à chaque élément sont eux reportés dans le tableau 4.13. Bien que la surface analysée ne soit pas totalement métallique, le rapport atomique $\frac{Al_{m\acute{e}tal}}{Al_{oxyde}}$ est plus élevé que pour un échantillon poli ou un échantillon immergé 1h dans une solution d'eau ultra pure (tableau 4.14). La décomposition des spectres des niveaux de cœur N1s et S2p permet de montrer la présence de molécules de MBT adsorbées en surface. Le rapport atomique $\frac{S_{mol\acute{e}cule}}{N_{mol\acute{e}cule}}$ est égal à 2,5 ce qui est proche du rapport atomique calculé pour le MBT non adsorbé qui est égal à 2,3. Le rapport atomique $\frac{S_{mol\acute{e}cule}}{Al_{total}}$ est égal à 0,026 soit un peu plus élevé que sur les échantillons analysés précédemment. Ainsi, malgré un temps d'immersion plus court (15 minutes contre 1 heure minimum pour les autres échantillons), l'échantillon « rayé » est davantage recouvert localement de MBT ce qui semble confirmer notre hypothèse. A noter tout de fois, qu'il est possible que la rugosité de surface ait une influence sur l'adsorption de la molécule

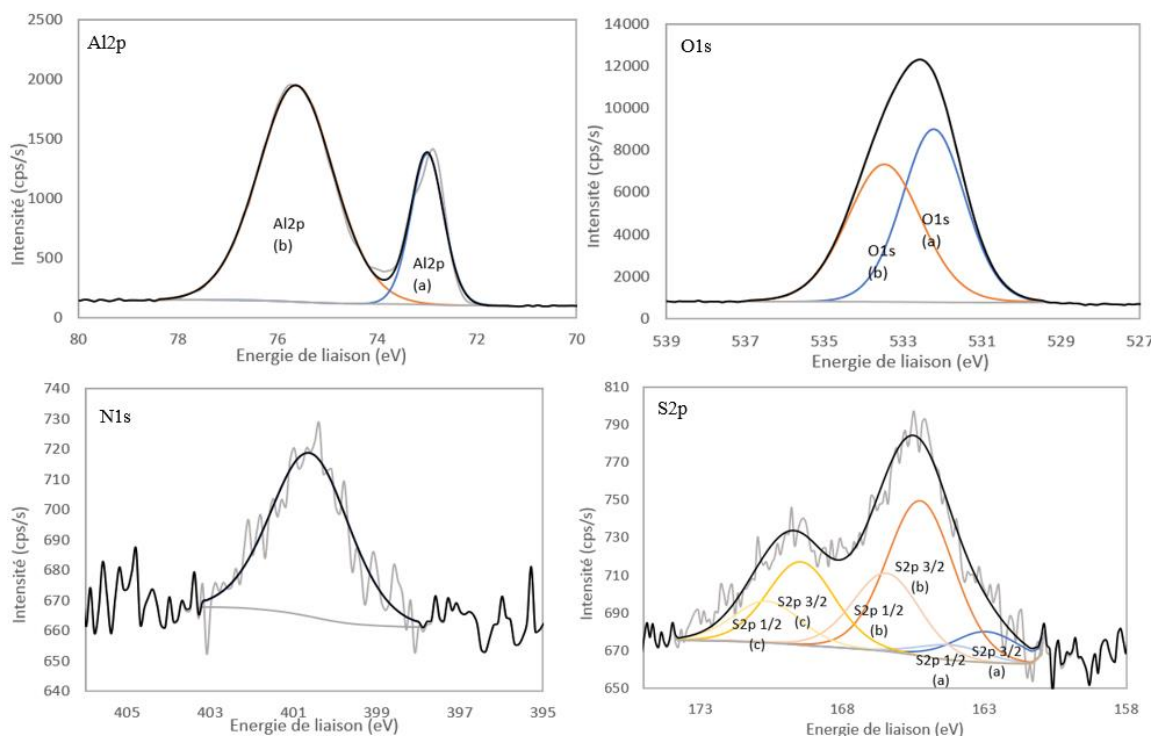


Figure 4.37 : Spectres haute résolution d'un échantillon d'aluminium rayé dans une solution d'eau ultra pure contenant 1,0 mmol/L de MBT

Tableau 4.13 : Attribution et pourcentage atomique des éléments présents en surface de l'échantillon d'aluminium immergé 1h dans l'isopropanol + 1,0 mmol/L de MBT

Elément	Energie de liaison corrigée (eV)	Attribution	Pourcentage atomique (% at)
Al2p (a)	73,0	Aluminium métallique Al ⁰	9,1
Al2p (b)	74,4	Aluminium oxyde Al ³⁺	29,8
O1s (a)	531,2	Al ₂ O ₃ / AlO(OH)	27,4
O1s (b)	532,4	Al(OH) ₃ / AlO(OH)	25,4
N1s	399,6	MBT	0,4
S2p (a)	161,9	MBT	0,2
S2p (b)	164,3	MBT	0,8
S2p (c)	168,4	Contamination	0,5
C1s	-	MBT + contamination	qsp 100

Tableau 4.14 : Rapports atomiques Al_{métal}/Al_{oxyde}, S_{molécule}/N_{molécule} et S_{molécule}/Al_{total} de l'échantillon d'aluminium « rayé », de l'échantillon immergé 1h en présence de MBT et de l'échantillon poli

Rapport atomique	Echantillon « rayé » immergé 15 min dans eau + MBT	Echantillon immergé 1h dans eau + MBT	Echantillon poli
Al _{métal} /Al _{oxyde}	0,3	0,1	0,1
S _{molécule} /N _{molécule}	2,5	Pas de molécule adsorbée	-
S _{molécule} /Al _{total}	0,03	Pas de molécule adsorbée	-

IV.II.2.2. Etude du MBI

- **Analyses XPS**

Une étude similaire à celle effectuée pour le MBT a été réalisée avec le MBI. L'analyse des spectres haute résolution des niveaux de cœurs N1s et S2p confirme les résultats obtenus dans le chapitre 3, à savoir qu'aucune trace de MBI n'est détectée sur les surfaces d'aluminium par XPS (figure 4.38). Les traces de soufre et d'azote détectées sont associées à la présence de contamination également présente sur les échantillons de référence. En effet, les énergies de

liaison (168,5 eV pour le soufre et 400,1 eV pour l'azote) ainsi que les pourcentages atomiques (0,2% pour le soufre et 1,0% pour l'azote) correspondent aux valeurs obtenues sur les échantillons de référence. De plus, la quantité de chlore en surface est également similaire à celle des échantillons de référence sans inhibiteur (1,1% atomique). Pour confirmer ce résultat, des analyses ToF-SIMS ont été réalisées.

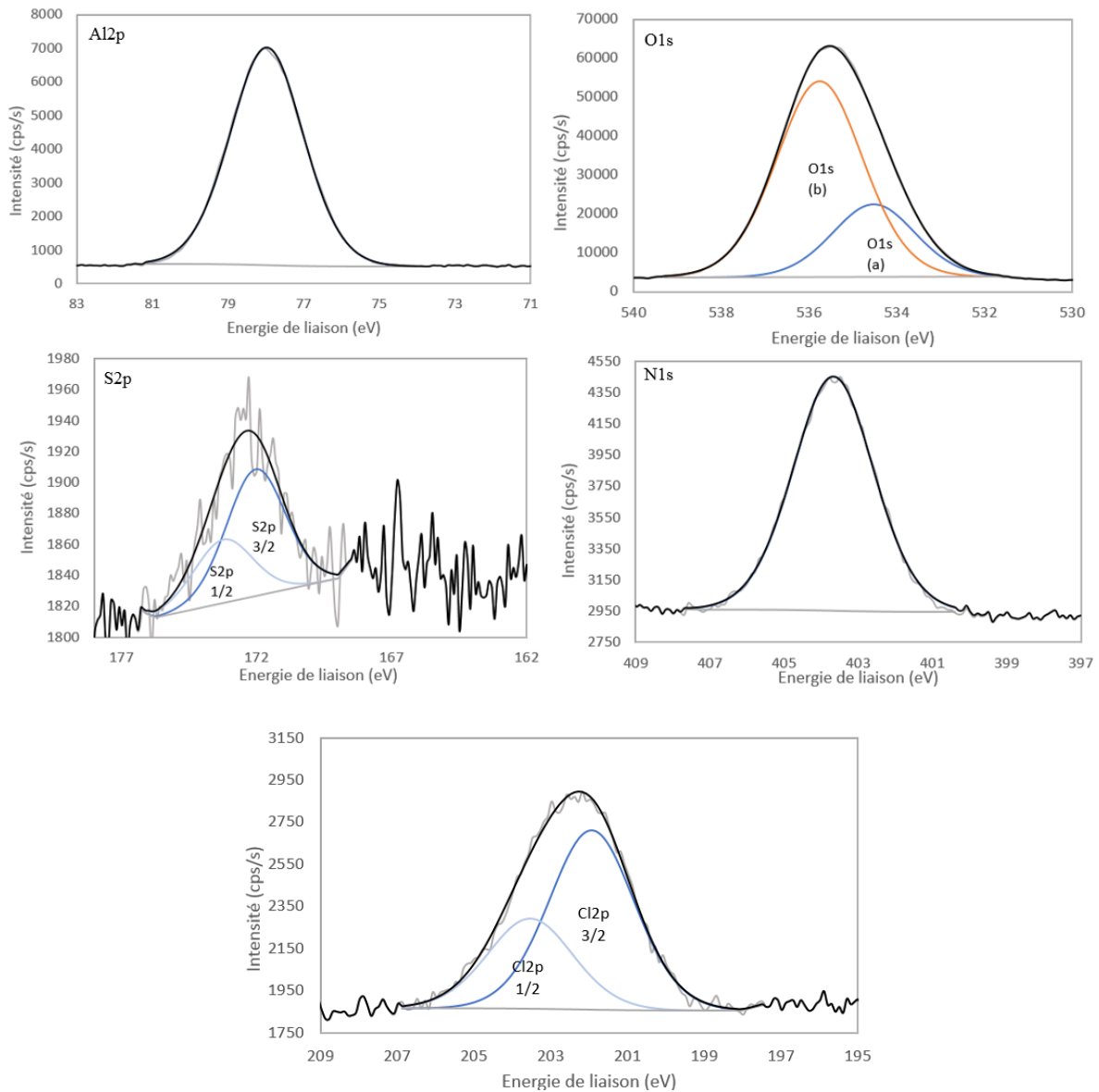


Figure 4.38 : Spectres haute résolution des niveaux de cœur Al2p, O1s, N1s, S2p, Cl2p d'un échantillon d'aluminium immergé 24h dans NaCl 0,05 mol/L + 1,0 mmol/L de MBI

- **Analyses ToF-SIMS**

Des échantillons d'aluminium immergés 24h et 72h en présence de MBI ont été analysés et comparés à des échantillons de référence préparés dans des conditions similaires. Un spectre de masse a été acquis pour chacune des surfaces sans décapage au préalable. Les résultats présentés en figure 4.39 et tableau 4.15 montrent que les surfaces immergées ne présentent que de légères traces de MBI, traces également présentes sur les échantillons de référence. On peut alors supposer que les traces détectées ne sont pas liées à l'immersion des échantillons en présence de MBI mais plutôt à des dépôts lors de leur préparation ou lors de leur analyse. La faible quantité détectée explique pourquoi aucune trace n'était visible sur l'XPS dont le seuil de détection est plus élevé. On constate également que l'intensité du pic associé au chlore est équivalente ou plus importante sur les échantillons ayant été immergés avec la molécule. L'ensemble de ces observations est encore avec le fait que le MBI ne protège pas les surfaces d'aluminium contre la corrosion.

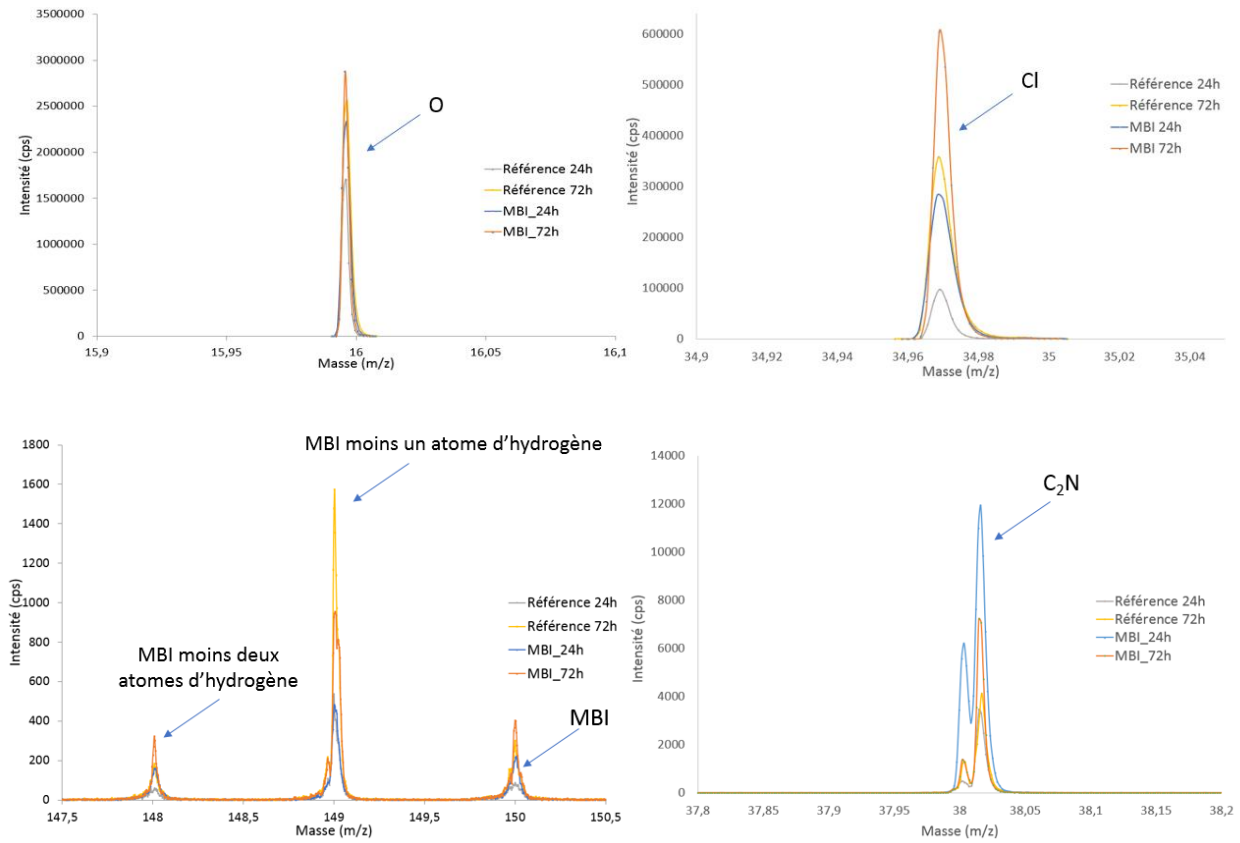


Figure 4.39 : Comparaison de l'intensité des pics caractéristiques du MBI et des pics $^{18}\text{O}^-$ et Cl^- des échantillons d'aluminium immergés 24h et 72h dans NaCl 0,05 mol/L avec et sans MBI

Tableau 4.15 : Tableau récapitulatif des masses correspondant aux pics du MBI et des pics O^- et Cl^- des échantillons d'aluminium immergés 24h et 72h dans NaCl 0,05 mol/L avec et sans MBI

Masse (m/z)	Fragment associé	Intensité (%)					
		Référence 24h ($I_{\text{ref}24\text{h}}$)	Avec MBI 24h ($I_{\text{MBI}24\text{h}}$)	Rapport $I_{\text{MBI}24\text{h}} / I_{\text{ref}24\text{h}}$	Référence 72h ($I_{\text{ref}72\text{h}}$)	Avec MBI 72h ($I_{\text{MBI}72\text{h}}$)	Rapport $I_{\text{MBI}72\text{h}} / I_{\text{ref}72\text{h}}$
150,00	$\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{S}$	$1,7 \times 10^{-7}$	$2,4 \times 10^{-7}$	1	$2,9 \times 10^{-7}$	$4,2 \times 10^{-7}$	1
149,00	$\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2\text{S}$	$5,7 \times 10^{-7}$	$5,7 \times 10^{-7}$	1	$1,7 \times 10^{-6}$	$1,0 \times 10^{-6}$	1
148,00	$\text{C}_7\text{H}_4\text{N}_2\text{S}$	$1,0 \times 10^{-7}$	$1,8 \times 10^{-7}$	2	$2,4 \times 10^{-7}$	$3,4 \times 10^{-7}$	1
38,00	C_2N	$2,6 \times 10^{-6}$	$1,3 \times 10^{-5}$	5	$3,6 \times 10^{-6}$	$7,7 \times 10^{-6}$	2
16,00	O	$2,0 \times 10^{-3}$	$2,4 \times 10^{-3}$	1	$2,7 \times 10^{-3}$	$3,1 \times 10^{-3}$	1
34,97	Cl	$1,1 \times 10^{-4}$	$3,0 \times 10^{-4}$	3	$3,8 \times 10^{-4}$	$6,4 \times 10^{-4}$	2

• **Discussion des résultats obtenus**

Les tests de corrosion par immersion associés aux mesures par ICP-OES ainsi que les analyses de surface réalisées par XPS et ToF-SIMS ont montré que le MBI n'assurait pas de protection

contre la corrosion sur les surfaces d'aluminium. Les calculs quantiques décrits en chapitre 3 ont montré que la configuration la plus stable pour le MBI sur les surfaces d'aluminium est lorsque la molécule est adsorbée *via* son atome de soufre sur l'aluminium métallique. En comparant l'énergie d'adsorption associée à cette configuration à celle calculée avec le MBT, on constate qu'elle est plus faible d'environ 1,0 eV/nm² ce qui peut expliquer que les molécules s'adsorbent moins fortement sur la surface et n'assurent pas de rôle protecteur face aux ions chlorures.

IV.III. Résultats théoriques

Plusieurs descripteurs, plus ou moins fiables, peuvent être étudiés pour évaluer le caractère protecteur d'une molécule adsorbée sur une surface. Dans le cadre de ces travaux, nous avons choisi d'étudier les propriétés électroniques des molécules et des films auto-assemblés les plus stables (déterminés en chapitre 3) et notamment la projection de leurs densités d'états.

IV.III.1. Analyses des propriétés électroniques des molécules

Plusieurs propriétés électroniques, généralement reliées à la réactivité des molécules avec la surface, ont été calculées pour le MBT et le MBI (énergie des orbitales frontières, gap énergétique, électronégativité, ...). Les principaux résultats obtenus sont détaillés en chapitre 3 et résumés dans le tableau 4.16 ci-dessous. Il est difficile de distinguer la réactivité du MBT et du MBI à partir de ces résultats, certains paramètres traduisant une plus grande réactivité du MBT, d'autres une plus grande réactivité du MBI.

Tableau 4.68 : Propriétés électroniques du MBT et du MBI calculées par DFT

	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	ΔE (eV)	χ (eV)	η	σ	ω	μ (D)
MBT	-5,70	-2,09	3,6	3,9	1,8	0,6	4,2	4,8
MBI	-5,31	-1,26	4,1	3,3	2,1	0,5	2,7	3,6

Afin de compléter cette analyse électronique effectuée sur les molécules seules, les densités d'états projetées sur le soufre exo cyclique du MBI et sur les deux soufres du MBT ont été

calculées (figure 4.40). Le choix s'est porté sur ces atomes car les essais expérimentaux et théoriques décrits précédemment nous ont permis de déterminer qu'il s'agissait des atomes pouvant interagir avec la surface. A partir de la figure 4.40, il est possible de déterminer graphiquement les valeurs de E_{HOMO} , E_{LUMO} et ΔE . Les résultats sont reportés dans le tableau 4.17 et comparés aux valeurs calculées pour les molécules entières. On constate alors que dans ce cas, les valeurs obtenues sont du même ordre de grandeur pour les molécules entières et les atomes impliqués dans les modes d'adsorption.

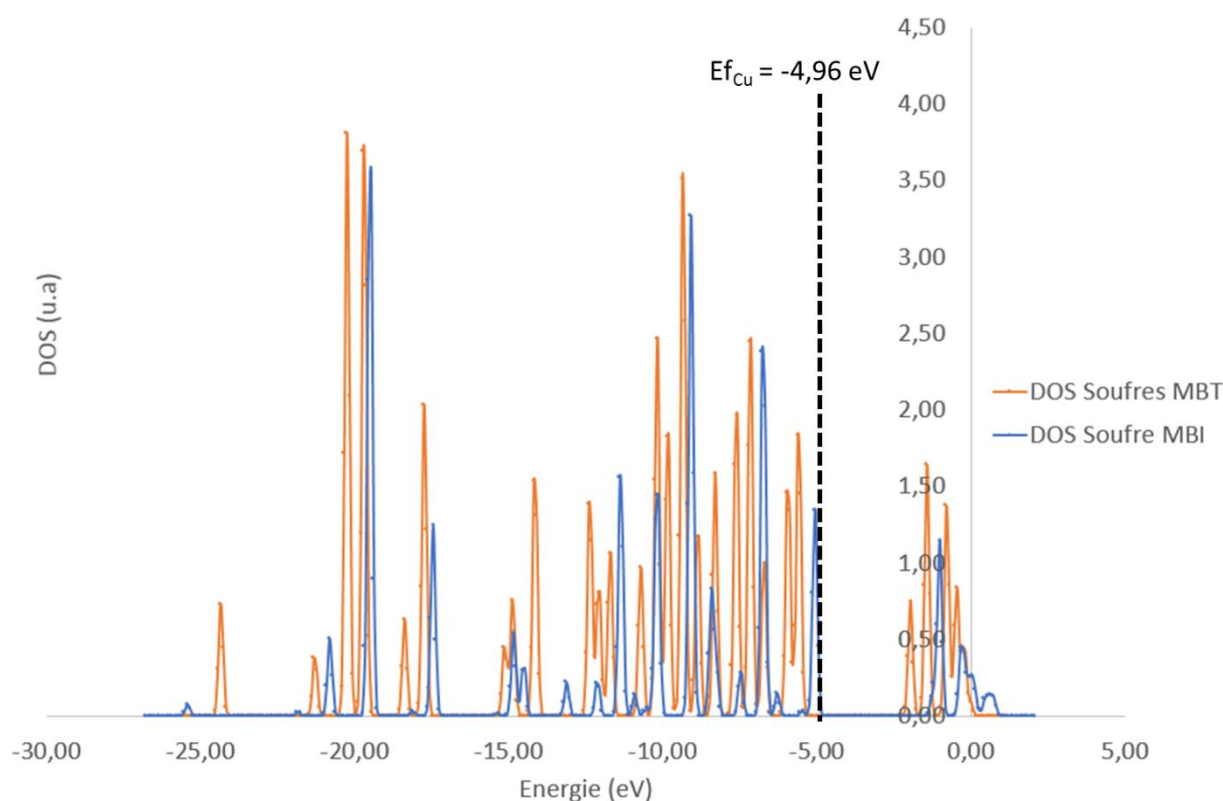


Figure 4.40 : Comparaison des densités d'états électroniques projetées sur les atomes de soufre du MBT et du MBI

Tableau 4.17 : Comparaison des valeurs E_{HOMO} , E_{LUMO} et ΔE calculés pour les molécules et calculés à partir des DOS projetées sur les atomes de soufre des molécules

	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	ΔE (eV)
MBT	-5,70	-2,09	3,6
Soufres adsorbés MBT	-5,62	-1,96	3,7
MBI	-5,31	-1,26	4,1
Soufre adsorbé MBI	-5,05	-1,01	4,0

IV.III.2. Analyses des propriétés électroniques des films auto-assemblés sur les surfaces de cuivre et d'aluminium

IV.III.2.1. Densités d'états projetées

Les figures 4.41 et 4.42 montrent les densités d'états électroniques projetées (DOS) des atomes de cuivre et d'aluminium en extrême surface et des atomes de soufre des molécules après adsorption des SAM les plus stables de MBT et de MBI. On observe un recouvrement des densités d'état entre les atomes des surfaces métalliques et les atomes de soufre des molécules indiquant la formation de liaisons covalentes (présence d'états au niveau de Fermi et au niveau de la bande de valence du métal). A noter également qu'en comparant les DOS des molécules seules (figure 4.40) avec les DOS des molécules adsorbées (figures 4.41 et 4.42), on constate un élargissement des pics sur les DOS des molécules adsorbées. Cet élargissement, traduisant le passage d'états discrets à des bandes, met également en avant la formation de liaisons fortes avec la surface.

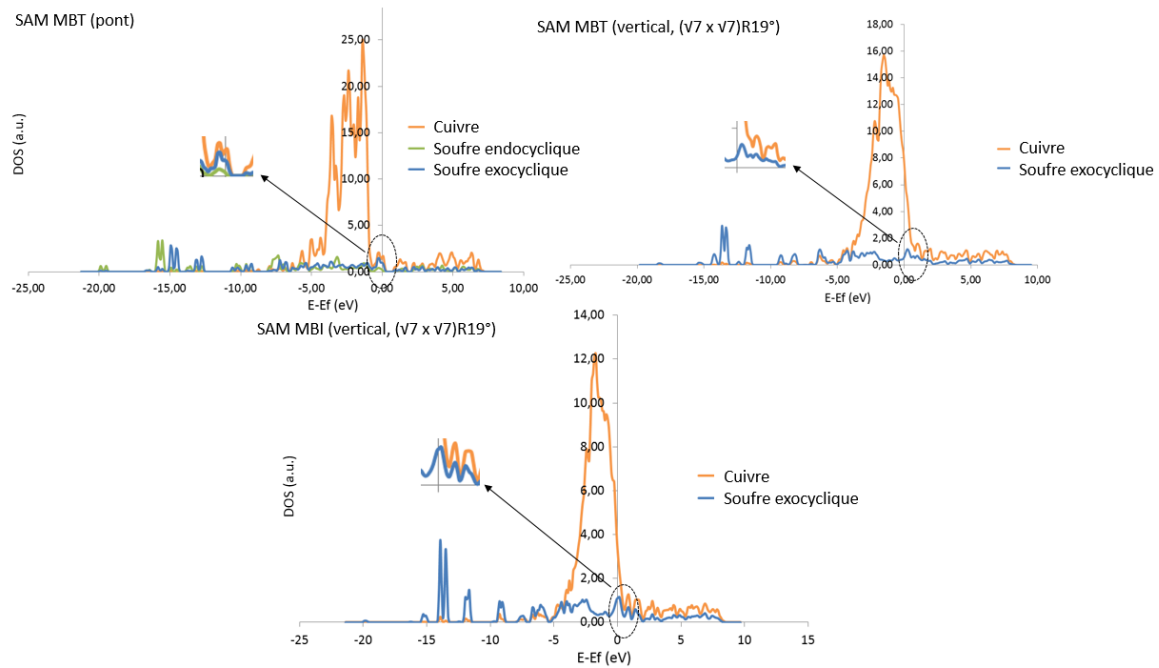


Figure 4.41 : Densités d'états électroniques projetées (DOS) des atomes de cuivre de surface et des atomes de soufre après adsorption des SAM de MBT et de MBI, l'origine étant le niveau de Fermi du métal

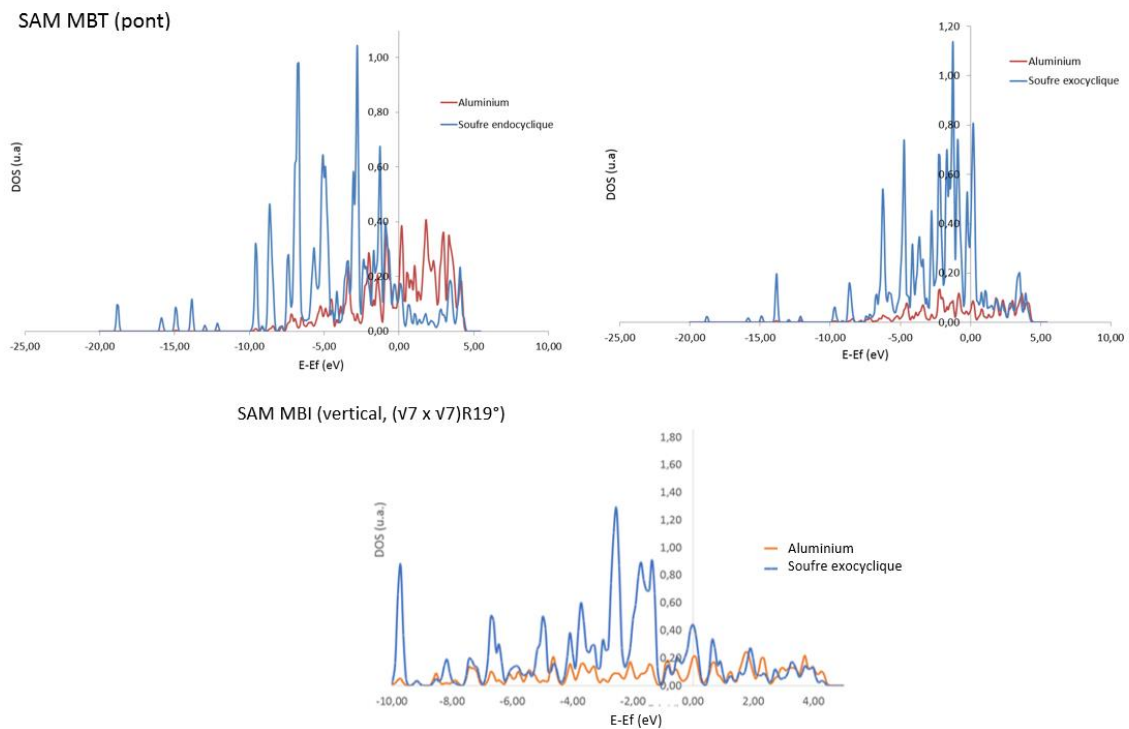


Figure 4.42 : Densités d'états électroniques projetées (DOS) des atomes d'aluminium de surface et des atomes de soufre après adsorption des SAM de MBT et de MBI, l'origine étant le niveau de Fermi du métal

IV.III.2.2. Impact de l'adsorption du MBT et du MBI sur le travail de sortie des électrons

Le travail de sortie est défini comme l'énergie minimum pour arracher un électron de la surface d'un métal, de son niveau de Fermi jusqu'au niveau du vide selon une direction donnée. Ainsi, lorsque le travail de sortie augmente, il devient plus difficile d'arracher un électron de la surface. L'augmentation du travail de sortie est généralement l'effet d'un transfert électronique du substrat vers l'adsorbat (et inversement en cas de diminution du travail de sortie). En traçant le potentiel électrostatique en fonction de la distance selon la direction z des systèmes molécules/substrat, il est possible de déterminer graphiquement la variation du travail $\Delta\Phi$ de sortie induite par l'adsorption des molécules sur les surfaces métalliques (en déterminant la variation du niveau du vide calculé à la sortie du métal et à la sortie du film organique). Le potentiel électrostatique en fonction de la distance selon la direction z a été tracé pour les films auto-assemblés les plus stables formés sur les surfaces métalliques de cuivre et d'aluminium. Les valeurs obtenues sont reportées dans le tableau 4.18. Dans le cas du cuivre, on constate qu'en présence de MBT le travail de sortie est légèrement modifié, $\Delta\Phi = +0,06$ eV. En présence de MBI, l'impact sur le travail de sortie est légèrement plus important mais reste faible, $\Delta\Phi = +0,2$ eV. Sur aluminium, l'effet des films formés par les deux molécules est presque nul, $\Delta\Phi = -0,02$ eV. Ainsi, ces modèles ne mettent pas en évidence une protection cathodique des surfaces de cuivre et d'aluminium par les molécules de MBT et de MBI contrairement aux résultats expérimentaux où notamment une protection cathodique assurée par le MBI a été mise en avant. Pour expliquer une telle différence, on peut supposer que le film de MBI formé de plusieurs couches de molécules (d'après les résultats XPS) assure une protection non démontrée à l'aide des calculs où seule une couche de molécules a été modélisée.

Tableau 4.18 : Variation du travail de sortie induit par l'adsorption du MBT et du MBI sur cuivre et aluminium

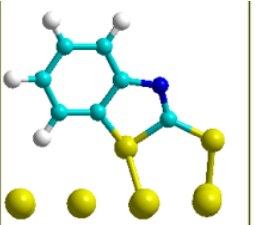
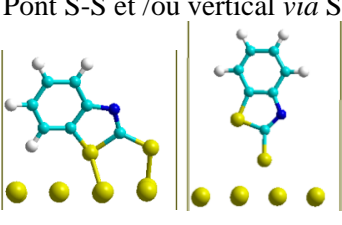
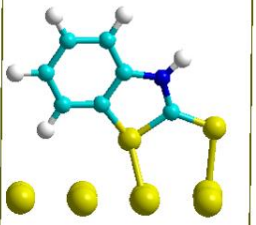
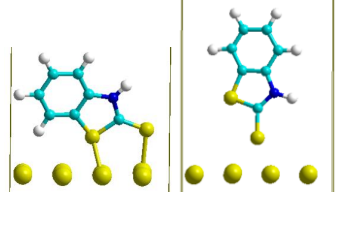
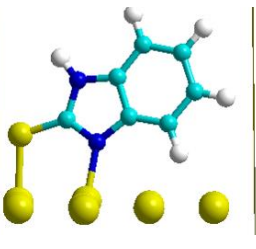
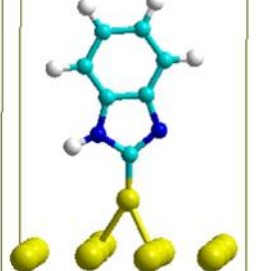
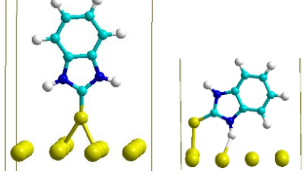
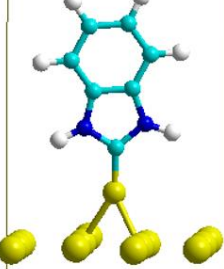
	MBT	MBI
Cuivre	SAM vertical : $\Delta\Phi = +0,06$ eV SAM pont : $\Delta\Phi = +0,07$ eV	SAM vertical : $\Delta\Phi = +0,2$ eV
Aluminium	SAM pont : $\Delta\Phi = -0,02$ eV	SAM vertical : $\Delta\Phi = -0,02$ eV

IV.IV. Conclusions

- Cuivre

Les analyses de surface montrent que la présence d'ions chlorures ne modifie pas le mode d'adsorption du MBT et du MBI sur cuivre. Les mesures XPS montrent qu'après 24h d'immersion, la quantité d'ions chlorures adsorbés sur la surface est nettement réduite en présence des molécules. De plus, les tests de corrosion montrent que le MBI assure une meilleure protection que le MBT, ce qui est confirmé par les mesures électrochimiques et les calculs quantiques. L'hypothèse émise pour expliquer cette meilleure efficacité du MBI est que, de par son orientation, le film formé par le MBI serait plus dense et homogène et pourrait donc assurer une meilleure protection de la surface contre l'environnement extérieur. Le tableau 4.19 résume les orientations les plus stables, calculées en chapitre 3, selon si la molécule est isolée sur la surface ou si elle forme un film auto-assemblé lorsque le soufre exo cyclique n'est pas lié à un atome d'hydrogène. Pour rappel, lorsque le soufre exo cyclique est lié à un atome d'hydrogène, le MBT et le MBI sont plus faiblement liés à la surface et s'orientent parallèlement à la surface (figure 4.43).

Tableau 4.19 : Rappel des orientations des molécules de MBT et de MBI adsorbées sur des surfaces de cuivre

	MBT (thiolate)		Remarque
	Molécule isolée	SAM	
Orientation	<p>Pont S-S</p> 	<p>Pont S-S et /ou vertical <i>via</i> S</p> 	Deux orientations, en pont et verticale, sont iso énergétiques ce qui engendrer du désordre lors de la formation du film
	MBT (thione)		Remarque
	Molécule isolée	SAM	
Orientation	<p>Pont S-S</p> 	<p>Pont S-S et /ou vertical <i>via</i> S</p> 	Deux orientations, en pont et verticale, sont iso énergétiques ce qui engendrer du désordre lors de la formation du film
	MBI (thiolate)		Remarque
	Molécule isolée	SAM	
Orientation	<p>Pont S-N</p> 	<p>Verticale <i>via</i> S</p> 	Effet du taux de recouvrement, la molécule se « redresse » et forme un film plus dense
	MBI (thione)		Remarque
	Molécule isolée	SAM	
	<p>Pont S-N et/ou verticale <i>via</i> S</p> 	<p>Verticale <i>via</i> S</p> 	A faible taux de recouvrement, deux orientations, en pont et verticale, sont iso énergétiques

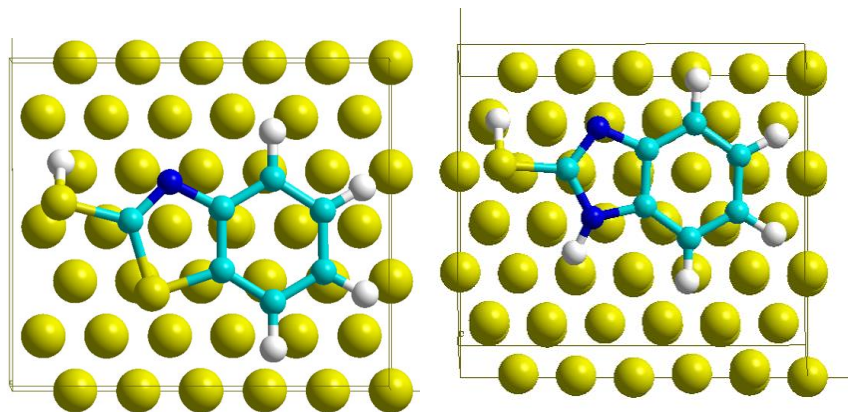


Figure 4.43 : Orientation du MBT et du MBI sur cuivre lorsque le soufre exo cyclique est lié à un atome d'hydrogène (thiol)

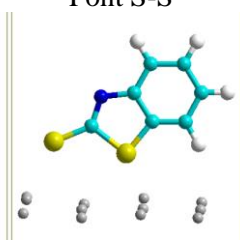
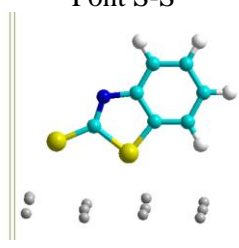
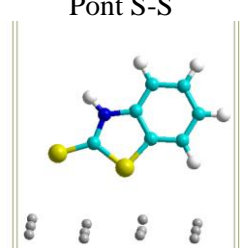
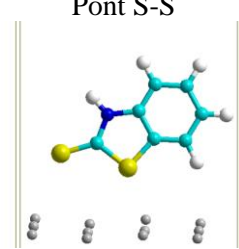
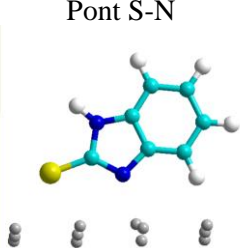
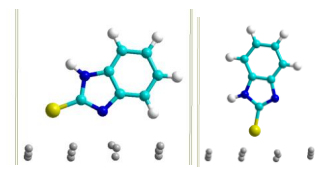
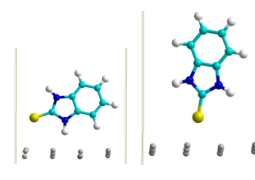
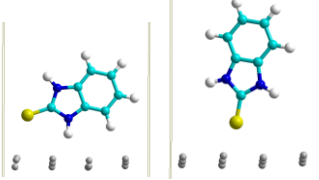
Comme déjà évoqué au chapitre 1, plusieurs travaux ont déjà été consacrés à l'étude de l'interaction du MBT et du MBI avec des surfaces de cuivre, certains basés sur des données expérimentales [40]–[46] [51]–[53], d'autres utilisant les calculs quantiques [72] [80] [81]. L'originalité de nos travaux est d'associer ces deux méthodes afin d'obtenir de nouvelles données. Nous avons ainsi pu montrer que, dans nos conditions expérimentales, les deux molécules s'adsorbent *via* leurs atomes de soufre. Le déplacement chimique observé par XPS sur les atomes d'azote, qui en première approximation aurait pu être associé à la formation d'une liaison entre ces derniers et la surface, semble s'expliquer davantage par le changement d'environnement chimique du soufre exo cyclique et l'adsorption des molécules sous leur forme thiolate. En effet, les mesures réalisées par ToF-SIMS ont montré que les atomes de soufre sont les atomes les plus proches de la surface et les calculs par DFT ont montré que le changement d'environnement du soufre entraînait également un déplacement chimique sur les atomes d'azote. Ainsi, dans cet exemple, les calculs quantiques nous ont permis de mieux interpréter les résultats expérimentaux.

- Aluminium

Les tests de corrosion par immersion montrent que, dans nos conditions, seul le MBT a un impact significatif sur la protection de l'aluminium en milieu chloruré. Ces résultats sont confortés par les analyses de surface. Dans le cas du MBI, aucune molécule n'est détectée par XPS et on observe la présence de chlore en quantité équivalente à celle détectée sur un échantillon de référence sans molécule inhibitrice. Dans le cas du MBT, des traces de la

molécule sont présentes sur les surfaces d'aluminium. Des analyses complémentaires indiquent que le MBT ne s'adsorbe que localement sur des parties métalliques de la surface où l'oxyde est dissout. Cette hypothèse expliquerait pourquoi le MBT n'est détecté que faiblement sur les surfaces mais qu'il assure tout de même un rôle protecteur. Afin de comprendre pourquoi le MBI et le MBT n'ont pas la même efficacité alors que leur structure moléculaire est très proche, les calculs quantiques ont apporté des éléments de réponse complémentaires. Le tableau 4.20 résume les configurations les plus stables déterminées par calcul lorsque le soufre exocyclique des molécules n'est pas lié à un atome d'hydrogène. Alors que dans le cas du MBT, la configuration est identique quel que soit le taux de recouvrement, entraînant la formation d'un film stable et ordonné, cela n'est pas le cas pour le MBI. En effet, lorsque le taux de recouvrement augmente, les orientations verticale et pont semblent coexister, on peut alors supposer que cela entraîne la formation d'un film désordonné et donc potentiellement moins stable et non protecteur. À noter que lorsque le soufre exocyclique des molécules est lié à un atome d'hydrogène, l'énergie d'adsorption diminue et les molécules s'orientent selon une seule orientation à savoir parallèlement à la surface (figure 4.44).

Tableau 4.20 : Rappel des orientations des molécules de MBT et de MBI adsorbées sur des surfaces de cuivre

	MBT (thiolate)		Remarque
	Molécule isolée	SAM	
Orientation	<p>Pont S-S</p> 	<p>Pont S-S</p> 	Pas d'effet du taux de recouvrement sur l'orientation de la molécule
	MBT (thione)		Remarque
	Molécule isolée	SAM	
Orientation	<p>Pont S-S</p> 	<p>Pont S-S</p> 	Pas d'effet du taux de recouvrement sur l'orientation de la molécule
	MBI (thiolate)		Remarque
	Molécule isolée	SAM	
Orientation	<p>Pont S-N</p> 	<p>Pont S-N et verticale <i>via</i> S</p> 	Impact du taux de recouvrement, la molécule se « redresse » partiellement → film potentiellement désordonné
	MBI (thione)		Remarque
	Molécule isolée	SAM	
Orientation	<p>Pont S-N et verticale <i>via</i> S</p> 	<p>Pont S-N et verticale <i>via</i> S</p> 	Deux orientations, en pont et verticale, sont iso énergétiques ce qui engendrer du désordre lors de la formation du film

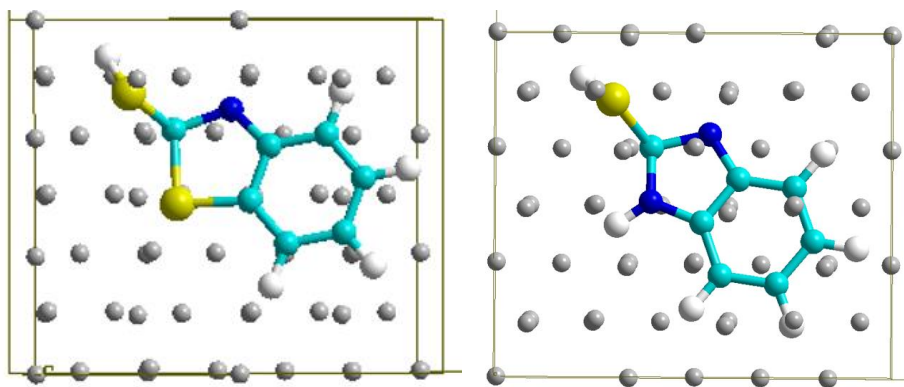


Figure 4.44 : Orientation du MBT et du MBI sur aluminium lorsque le soufre exo cyclique est lié à un atome d'hydrogène (thiol)

Chapitre V. Perspectives

L'association de techniques expérimentales et de calculs quantiques a permis, dans le cadre de ces travaux, d'étudier le mode d'adsorption du MBT et du MBI sur des surfaces d'aluminium et de cuivre et également d'évaluer les performances anti-corrosion de ces deux molécules. Nous avons pu montrer que le mode d'adsorption de ces deux molécules dépend de plusieurs paramètres qu'il est important de considérer afin d'obtenir des résultats fiables : la nature et l'état de la surface, le taux de recouvrement de la surface par les molécules, l'état de protonation des molécules. Ces différents paramètres peuvent être reliés de façon plus concrète (mais pas toujours directement) au pH du milieu, à la concentration des molécules en solution, à la préparation des surfaces. Dans une tentative d'interpréter plus précisément les résultats obtenus, plusieurs tests complémentaires ont été envisagés et sont décrits dans ce chapitre. Ces travaux ont également permis de mettre en avant les points forts et les points à améliorer de la démarche utilisée et de montrer que la modélisation moléculaire peut être envisagée comme un outil d'évaluation et de sélection de molécules dans le domaine de la protection contre la corrosion.

V.I. Essais complémentaires

V.I.1. Optimisation des modèles

V.I.1.1. Modélisation du milieu environnant

L'ensemble des calculs effectués dans le cadre de cette étude simule un système dans le vide à une température de 0K. Les résultats obtenus ont été comparés à des résultats expérimentaux réalisés en milieux aqueux (chloruré ou non) et à température ambiante ($23\pm 2^\circ\text{C}$). Bien que les résultats théoriques et expérimentaux obtenus soient en bon accord, il serait intéressant d'intégrer le milieu environnant et notamment l'impact du solvant sur le mode d'adsorption des molécules. Afin de simuler les effets du solvant, deux méthodes sont possibles : en le considérant de manière explicite ou en le considérant de manière implicite. Dans le premier cas, une cage de solvation est générée autour de la molécule étudiée en intégrant des molécules correspondant au solvant. Cette configuration engendre des cellules de taille importante et

surtout exige des temps de calculs particulièrement longs de façon à reproduire l'état liquide de l'eau comme solvant. Une alternative à cette méthode est de considérer uniquement les effets d'une cage de solvation diélectrique sur la molécule. En effet, le solvant peut être considéré comme un ensemble de molécules plus ou moins polaires caractérisé par une constante diélectrique. Dans ce cas, la molécule étudiée est placée dans une cavité au sein du solvant considéré comme un milieu continu diélectrique. Cette technique permet de réduire considérablement les temps de calculs et se base sur l'équation de Poisson-Boltzmann. Dans le cadre de ces travaux, l'effet implicite du solvant n'a pas été considéré pour l'ensemble des modèles. Néanmoins, des calculs ont été effectués sur les molécules seules en considérant un milieu continu possédant une constante diélectrique relative de 80 permettant de simuler un milieu aqueux. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau 5.1. Les effets de la solvation étant assez homogènes, il a donc été considéré dans un premier temps que les résultats obtenus à 0K dans le vide pouvaient être comparés aux résultats expérimentaux.

Tableau 5.1 : Comparaison des énergies des molécules isolées calculées dans le vide et en considérant le solvant implicite

	MBT		MBI	
	Forme thiol	Forme thione	Forme thiol	Forme thione
Dans le vide (eV)	-97,5	-97,9	-105,7	-106,3
Dans l'eau, solvant implicite (eV)	-97,7	-98,3	-106,1	-106,8
ΔE (eV)	0,2	0,4	0,4	0,5

Des calculs de dynamique moléculaire ou l'application de méthodes prenant en compte les champs de force réactifs pourraient aussi compléter la compréhension de la réactivité des surfaces. Les calculs de dynamique moléculaire consistent à simuler l'évolution d'un système au cours du temps avec des conditions de température et de pression connues. Il serait par exemple possible d'étudier l'adsorption des ions chlorures en présence ou non des molécules d'inhibiteurs.

Enfin, il serait intéressant d'étudier la réaction de réduction de l'oxygène sur la surface afin d'évaluer l'impact de la présence d'une monocouche formée par les deux molécules. Cette

étude permettrait de vérifier à l'aide de calculs quantiques si la couche de molécules limite voire bloque totalement les transferts électroniques et donc les réactions cathodiques en surface.

V.I.1.2. Insertion d'atomes de chlore

Une méthode pour mettre en avant l'effet barrière assuré par le film de molécules consiste à insérer des ions chlorures dans le système surface-molécules et de vérifier que la présence du film de molécules engendre une barrière énergétique sur la réaction d'adsorption de Cl^- signifiant alors que la réaction ne sera pas favorisée. Pour cela, nous pouvons introduire une paire d'ions Na^+ et Cl^- ainsi que le solvant implicite et effectuer plusieurs calculs pour différent modèle : l'un correspondant à la simulation d'un ion chlorure éloigné de la surface, un autre correspondant à un Cl^- adsorbé sur la surface et plusieurs états intermédiaires où Cl^- se situe entre ces deux positions (figure 5.1). Le chemin réactionnel peut être étudié par la méthode Nudged Elastic Band (NEB).

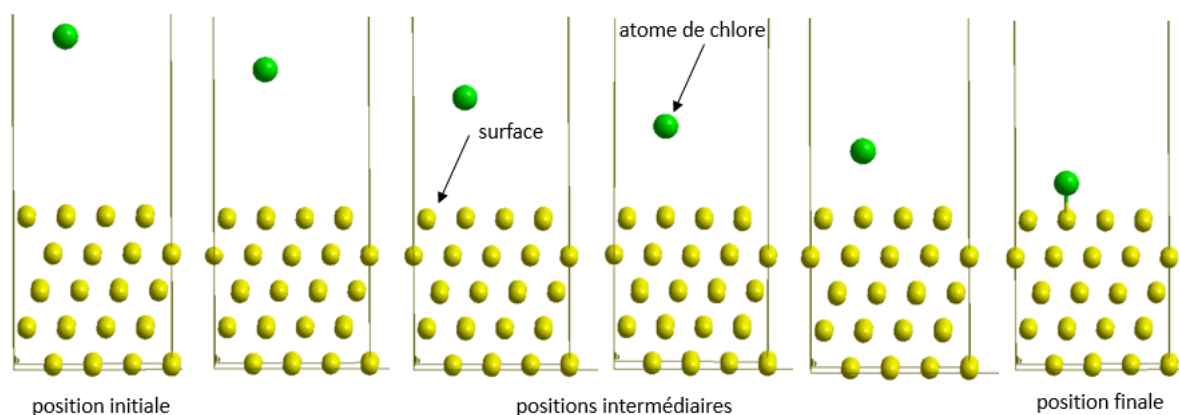


Figure 5.1 : Modèles simulant l'adsorption d'un atome de chlore sur une surface de cuivre

V.I.1.2. Optimisation des modèles de surfaces

Ces dernières années, de plus en plus de travaux ont été consacrés à la modélisation de molécules, mais peu d'entre eux ont porté sur l'optimisation des modèles de surface, or ce point est important. La majorité des études est réalisée à partir de modèles de surfaces métalliques alors que de nombreuses études expérimentales montrent que l'état de la surface est souvent oxydé et cela constitue un paramètre essentiel pour la compréhension du mode d'adsorption des

molécules. Les travaux réalisés dans le cadre de cette thèse confirment ce point. En effet, la réactivité des molécules sur surface d'aluminium métallique et sur surface recouverte d'un film d'oxyde ultra mince est différente et les calculs réalisés sur ces deux surfaces permettent de mettre ce point en évidence. Ainsi outre l'importance de bien choisir les méthodes de calculs et les approximations associées, il est également important de bien sélectionner et modéliser les surfaces étudiées.

Dans le cadre de ces travaux de thèse, plusieurs modèles de surface complémentaires ont été envisagés, le premier étant la surface de cuivre métallique couverte d'un oxyde de cuivre Cu_2O . Cependant, comme expliqué précédemment, la construction de ce modèle est complexe, l'épitaxie entre la surface métallique et la couche d'oxyde étant complexe et différente de celle de l'aluminium et de son oxyde. Un travail spécifique sur la construction d'un tel modèle est en cours au sein du laboratoire.

Un autre point envisagé pour compléter ces travaux est l'insertion de défauts sur les surfaces aussi bien métalliques par l'insertion d'« adatoms » (*atomes ajoutés*) ou sur les oxydes par la création de lacunes. Dans le cas d'insertion d'« adatoms », nous pouvons notamment citer les travaux de Kokalj *et al* [67] [75] [81] qui montrent que l'adsorption de triazoles sur les défauts d'une surface de cuivre est favorisée par la formation de complexes molécule-adatome protégeant la surface. Des travaux réalisés au sein du laboratoire PCS ont quant à eux été consacrés à l'impact de la présence de lacunes d'oxygène dans un film d'alumine recouvrant une surface d'aluminium (111) [116]. Les résultats obtenus montrent que la présence d'une lacune d'oxygène à l'interface métal-oxyde diminue les propriétés protectrices du film d'alumine y compris pour un film épais d'environ 10 Å. La modélisation de l'adsorption d'une monocouche d'acide carboxylé à 7 carbones a permis de mettre en avant l'effet protecteur de la molécule en atténuant l'effet néfaste de la lacune.

Enfin, afin de compléter les résultats obtenus, il serait intéressant d'étudier l'adsorption des deux molécules sélectionnées sur un modèle d'alliage aluminium-cuivre. En effet, comme énoncé précédemment, l'un des alliages les plus couramment utilisés dans l'industrie aéronautique est l'alliage d'aluminium 2024 dont l'élément d'alliage principal est le cuivre. Même si à ce jour aucun modèle d'alliage complexe n'a été réalisé, des études réalisées au sein du laboratoire ont permis de mettre un point un modèle d'alliage aluminium-cuivre recouvert par un film d'alumine [116]. Des simulations ont mis en avant la perte du caractère protecteur du film supporté par des intermétalliques Al_2Cu , zone préférentielle pour la corrosion localisée. Il serait donc intéressant d'utiliser ces modèles afin de vérifier si les molécules sélectionnées

s'adsorbent sur une telle surface et font barrière à la corrosion localisée fréquemment rencontrée dans le domaine aéronautique.

V.I.2. Mesures expérimentales

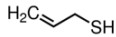
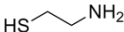
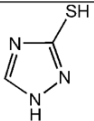
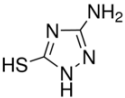
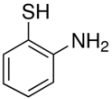
Expérimentalement, des mesures complémentaires ainsi que l'usage d'autres techniques peuvent également être envisagés. Sachant que la réactivité des molécules dépend fortement de leur structure, il serait intéressant d'étudier l'impact du pH sur la réactivité et le pouvoir inhibiteur des molécules et de vérifier la corrélation des résultats obtenus avec les résultats théoriques. De plus, au vu du mécanisme d'action supposé du MBT sur l'aluminium, le recours à des mesures électrochimiques locales pourrait apporter des éléments de réponse complémentaires. L'une des techniques les plus courantes dans ce domaine est la microscopie électrochimique à balayage (*SECM*). Cette méthode permet de caractériser la réactivité interfaciale ou de réaliser des modifications de surface à l'échelle nanométrique. Dans ce cas, une nanoélectrode est utilisée comme sonde locale. Toujours dans le cadre de la compréhension du mécanisme d'action du MBT sur aluminium, l'électrodéposition à partir de liquides ioniques permettant la formation de films minces métalliques a été envisagée. Un exemple est la réduction de l'aluminium à partir de la solution de $AlTFSI_3$ qui est irréversible et qui se produit par le biais d'un processus en une seule étape conduisant au dépôt de l'aluminium métallique. Cette technique pourrait être testée afin d'obtenir une surface d'aluminium métallique sans oxyde. Il faudrait néanmoins vérifier que les molécules peuvent être mises en contact avec la surface sans oxyder de nouveau cette dernière.

V.I.3. Evaluation de nouvelles molécules

Ces travaux de thèse ont mis en avant que deux molécules à la structure moléculaire proche peuvent avoir des modes d'adsorption et des réactivités différentes et en conséquence un impact différent sur l'inhibition de la corrosion. Ils peuvent également servir de base pour l'évaluation de nouvelles molécules. Pour cela, il serait intéressant d'étudier d'autres molécules en suivant la même démarche afin de déterminer différents descripteurs permettant de différencier un bon inhibiteur d'un inhibiteur moins performant. Pour cela différentes molécules ont été envisagées dont une partie est reportée dans le tableau 5.2. Parmi ces molécules, certaines peuvent être dangereuses à l'emploi (comme l'allyl mercaptan très facilement inflammable et toxique en cas

d'inhalation). Bien que certaines de ces molécules, de par leur dangerosité, ne puissent pas être utilisées dans l'industrie, les calculs quantiques permettraient d'évaluer leur réactivité avec les surfaces sélectionnées sans être en contact directement avec elles. Les résultats pourraient amener au développement de nouvelles molécules aux propriétés similaires mais à la dangerosité réduite voire nulle.

Tableau 5.2 : Exemples de molécules pouvant compléter l'étude réalisée avec le MBT et le MBI

	Allyl mercaptan
	2-Mercaptoethylamine
	Mercapto-1,2,4-triazole
	3-Amino-5-mercapto-1,2,4-triazole
	2-aminothiophenol

V.II. Vers des modèles toujours plus réalistes

V.II.1. Complexification des modèles

En même temps que les outils informatiques se développent, l'usage des calculs quantiques dans le domaine de la corrosion évolue. Les premiers travaux se consacraient notamment à l'étude des propriétés de molécules isolées, dans le vide et à 0 K. Cependant, les recherches ont vite montré la limite de cette technique négligeant la surface. Ainsi, les travaux incluant l'étude de la surface se sont multipliés en modélisant dans un premier temps des surfaces métalliques d'une part et des molécules d'autre part afin de comparer leurs propriétés énergétiques et déterminer leur réactivité possible. Il a alors été relevé que le point faible de cette démarche était le manque de description de l'interaction molécule-surface. Les travaux plus récents s'orientent donc vers la modélisation de système molécules-surface voire même, afin de simuler

des situations toujours plus réalistes, vers des systèmes plus complexes molécules-surface-solvant conduisant à la modélisation d'une interface solide-liquide. Outre les contributions du solvant, il est également dorénavant possible de modéliser un potentiel électrochimique par l'application d'un champ électrique externe [140] [141] l'objectif étant d'évaluer l'impact d'un tel champ (qui altère le potentiel) sur l'adsorption des molécules.

Les recherches se poursuivent en complexifiant toujours davantage les modèles existants, tout en gardant le meilleur compromis entre temps, coûts de calculs et précision des résultats obtenus. En effet, certains modèles, bien que plus réalistes, engendrent des coûts de calculs importants et l'usage de modèles plus simples peut s'avérer économiquement plus intéressant. Les travaux décrits dans ce manuscrit en sont un exemple. En effet, des modèles simples ont permis d'obtenir des résultats en bon accord avec les résultats expérimentaux tout en optimisant le temps de calculs.

L'objectif final de l'ensemble de ces travaux est d'établir une corrélation entre structure, réactivité et propriétés d'une molécule adsorbée sur une surface. L'établissement d'une telle corrélation permettra à partir de calculs d'évaluer des molécules y compris celles qui n'ont pas encore été synthétisées.

V.II.2. Méthodes de calculs

Différentes méthodes de calculs ont été développées au cours des dernières années : les méthodes *ab initio*, déjà présentées dans ce manuscrit, et les méthodes dites semi-empiriques, toutes basées sur l'équation de Schrödinger.

Les méthodes semi-empiriques sont des méthodes négligeant plusieurs intégrales afin de réduire le temps de calculs et donc les coûts associés. Pour réduire les erreurs liées à ces approximations, des paramètres empiriques sont introduits dans les intégrales restantes. Ces paramètres sont calibrés à partir de données expérimentales ou théoriques fiables. Les méthodes semi-empiriques permettent d'obtenir des résultats rapides sur de nombreuses propriétés et sont particulièrement adaptées pour établir des tendances sur une même famille de molécules. Néanmoins pour que ces méthodes soient fiables, il est nécessaire que les paramètres empiriques soient bien définis et représentatifs du système étudié. Ainsi, afin de confirmer la fiabilité de ces méthodes, il est important dans un premier temps d'effectuer plusieurs essais pour comparer les résultats issus de ces calculs avec des résultats expérimentaux et/ou issus de calculs *ab initio*. Les calculs *ab initio* représentent des références pour ces méthodes de type semi-empirique plus « légères » en temps et en coûts.

V.III. Les avantages de la modélisation moléculaire pour l'industrie

Aujourd'hui, l'un des axes de recherches principal dans l'industrie est le développement de produits dits « verts ». Derrière ce terme, plusieurs caractéristiques peuvent être associées : biodégradables, ne contenant pas de COV (composés organo-volatiles), non toxiques pour l'Homme et l'environnement, ... Lancé dans les années 1990, le concept de chimie « verte » repose sur 12 grands principes visant à protéger l'Homme et l'environnement (figure 5.2). A cet enjeu écologique s'ajoutent des critères économiques tels que le coût de fabrication et la facilité d'approvisionnement des matières premières utilisées. L'ensemble de ces critères s'applique bien entendu pour le marché aéronautique et la recherche d'inhibiteurs de corrosion. Ainsi, lorsque l'expérience est trop dangereuse, coûteuse voire irréalisable, la modélisation moléculaire s'impose comme une véritable alternative. Par exemple, dans la littérature, de nombreuses molécules sont présentées comme ayant des propriétés inhibitrices intéressantes et présentant des avantages économiques et écologiques. Cependant, l'évaluation de l'ensemble de ces molécules serait non seulement coûteuse mais également très longue à réaliser. L'usage des calculs quantiques est alors une solution permettant d'établir des lignes directrices pour effectuer une pré-sélection parmi l'ensemble des molécules que l'on souhaite évaluer. Aujourd'hui, dans le cadre de l'étude de la corrosion, la modélisation moléculaire est avant tout un outil pour aider à comprendre les mécanismes d'action mis en jeu entre une surface et des molécules connues. Cependant, le développement des outils informatiques et la poursuite des travaux de recherches pourront en faire un outil pour la sélection de nouvelles molécules. En effet, l'un des objectifs communs aux différents travaux de recherches en cours dans ce domaine, est la mise au point de descripteurs à l'échelle atomique permettant de prévoir la réactivité et le pouvoir inhibiteur de molécules non exploitées à ce jour. A l'heure où le remplacement du chrome (VI) reste un véritable challenge dans le milieu aéronautique, la meilleure compréhension, à échelle atomique, des mécanismes mis en jeu dans la protection contre la corrosion, est un réel atout afin de trouver des solutions alternatives.

Un tel outil permettra donc aux industriels de répondre à plusieurs principes fondamentaux de la chimie « verte » :

- conception de produits chimiques plus sûrs : mise au point de produits chimiques atteignant les propriétés recherchées tout en étant le moins toxiques possible.
- prévention : mieux vaut éviter de produire des déchets que d'avoir ensuite à les traiter ou s'en débarrasser.

- utilisation de ressources renouvelables : utiliser une ressource naturelle ou une matière première renouvelable plutôt que des produits fossiles, dans la mesure où la technique et l'économie le permettent.
- ...

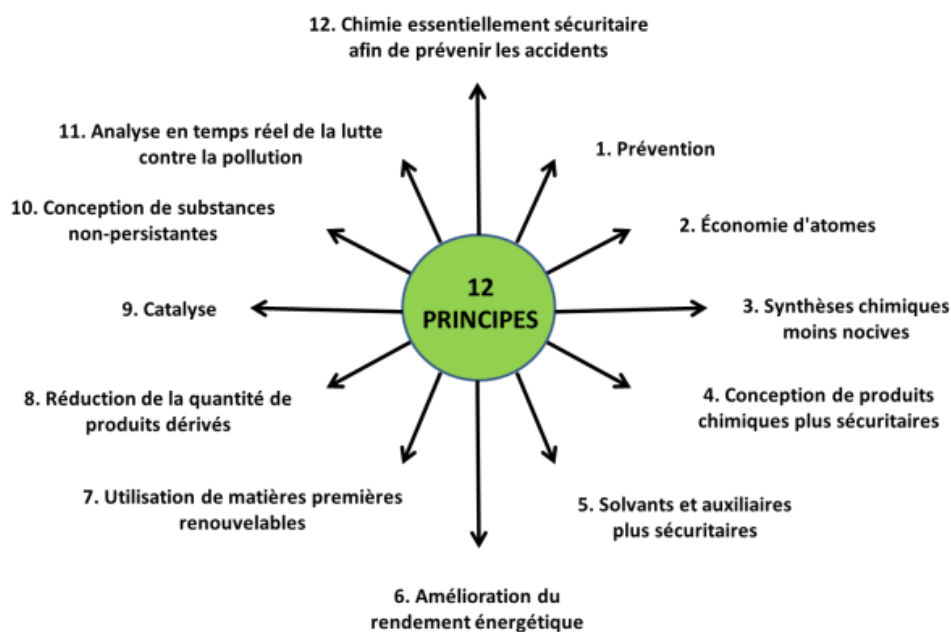


Figure 5.2 : Schéma synthétique présentant les 12 principes de la chimie « verte »

V.IV. Conclusions

L'amélioration des outils informatiques et la mise en place de fonctionnelles de plus en plus précises a permis le développement des techniques de calculs quantiques et notamment de techniques basées sur la DFT. Ces méthodes permettent à partir de calculs relativement rapides d'obtenir des résultats fiables sur des systèmes à plusieurs centaines d'atomes se rapprochant des systèmes réels, ce qui conduit à accroître leur utilisation. De plus en plus de travaux associent calculs quantiques et techniques expérimentales, deux modes de travail complémentaires comme l'ont montré ces travaux. Il est cependant important de garder à l'esprit que certains calculs peuvent être basés sur des approximations qu'il est important de bien définir afin d'éviter d'amener une incertitude sur les résultats obtenus. De même, le recours à des techniques expérimentales donnant des informations à la même échelle que la modélisation moléculaire, à savoir l'échelle atomique ou nanométrique, permet d'établir un

véritable dialogue expérience-théorie où les résultats expérimentaux permettent de valider les modèles théoriques, et les calculs, en retour, de mieux interpréter les résultats expérimentaux. On arrive ainsi à une vision raisonnée de l'interaction inhibiteur-surface. Il est ensuite plus aisé à la fois d'expliquer des différences macroscopiques comme des courants de corrosion, et de prévoir quelles sont les propriétés déterminées à échelle atomique ou nanométrique, requises pour l'optimisation des propriétés macroscopiques (échelle de distance et de temps). Nous avons montré dans ce travail combien en effet il est important de corréler conditions expérimentales et paramètres de calculs afin de comparer les résultats obtenus.

La modélisation moléculaire devient au fil des années un outil de plus en plus utilisé dans le secteur de la recherche publique mais également par les industriels, notamment aujourd'hui dans le domaine pharmaceutique ou celui de la pétrochimie. Le nombre croissant de travaux utilisant ces techniques de calculs est un indicateur révélant que ces dernières sont en voie de devenir une pratique courante dans le domaine de la chimie et plus particulièrement dans l'étude de la corrosion et de son inhibition.

Conclusion générale

Bien qu'étudiée depuis de nombreuses années, la corrosion des surfaces métalliques reste un sujet majeur dans l'industrie et notamment l'aéronautique. En effet, l'orientation vers une chimie plus responsable et donc moins dangereuse pour l'Homme et l'environnement amène à de nouveaux sujets de recherches. Les sels de chrome, dans lesquels le chrome est à l'état d'oxydation hexavalent, sont un parfait exemple illustrant les problématiques actuellement rencontrées. Bien qu'ayant des propriétés anti-corrosion remarquables, l'utilisation du chrome hexavalent est progressivement réduite pour être totalement interdite d'ici quelques années du fait de sa toxicité envers l'Homme et l'environnement. Il est donc indispensable d'affiner nos connaissances sur le mécanisme d'action des molécules déjà utilisées afin d'en identifier de nouvelles aux propriétés similaires voire plus performantes et en accord avec la nouvelle politique environnementale. Pour répondre à cette problématique, la modélisation moléculaire semble être un outil particulièrement intéressant permettant de compléter les données expérimentales déjà nombreuses dans la littérature.

Ce travail de thèse a été consacré à l'étude du 2-mercaptobenzothiazole et du 2-mercaptobenzimidazole à l'aide de ces deux approches complémentaires : une approche expérimentale basée notamment sur des techniques d'analyse fine des surfaces et une approche théorique basée sur des calculs quantiques *ab initio*.

La première étape de cette étude a consisté à déterminer le mode d'adsorption du MBT et du MBI sur des surfaces d'aluminium et de cuivre. Pour cela, des analyses de surface (XPS et ToF-SIMS) ont été effectuées sur des échantillons d'aluminium et de cuivre purs immergés en présence des deux molécules sélectionnées. En parallèle de cette étude expérimentale, des calculs quantiques ont été réalisés afin de confirmer les résultats obtenus mais également afin d'obtenir des données complémentaires et ainsi pouvoir valider les hypothèses émises à partir des analyses de surface. Nous avons pu ainsi montrer que les deux molécules, MBT et MBI, ont une forte affinité avec les surfaces de cuivre, notamment lorsqu'elles sont sous leur forme thiolate. Cependant, malgré leur structure moléculaire proche, leur mode d'adsorption n'est pas identique. En effet, alors que le MBT s'adsorbe sur la surface de cuivre *via* ses atomes de soufre

selon deux orientations, en pont et perpendiculairement à la surface formant une surstructure $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19^\circ$, le MBI a un mode d'adsorption dépendant du taux de recouvrement. A faible taux, c'est-à-dire inférieur à une monocouche, la molécule s'adsorbe en pont *via* son atome de soufre et un atome d'azote mais lorsque le taux de recouvrement atteint la monocouche, la molécule se « redresse » en s'adsorbant uniquement *via* son atome de soufre formant alors un film plus dense et homogène. Les calculs quantiques ont également permis de montrer que les atomes de soufre s'adsorbent préférentiellement sur les sites *hollow hcp* de la surface de cuivre. Cependant, l'auto-organisation du SAM et les contraintes stériques associées entraîne un décalage sur les sites d'adsorption du soufre.

Les mesures XPS nous ont également permis d'estimer l'épaisseur de la couche organique formée avec les deux molécules. Les valeurs obtenues ont montré qu'il y a formation de multicouches sur la surface dans les deux cas. Cependant, l'empilement des molécules ne semble pas très stable puisque les analyses ToF-SIMS n'ont pas permis de le caractériser, les molécules en extrême surface semblant se désorber dès les premières acquisitions des profils.

Dans le cas de l'aluminium, il a pu être montré que contrairement au MBI qui ne s'adsorbe que faiblement sur ce métal, le MBT s'adsorbe plus fortement sur la surface lorsque cette dernière n'est pas recouverte par une couche d'oxyde. Ainsi, dans le cas où le film d'oxyde protecteur d'une surface d'aluminium serait localement dissout, ce qui favoriserait la corrosion localisée, la présence de MBT permettrait de protéger la surface en s'adsorbant localement sur les zones présentant des défauts. Cela est en accord avec les tests de corrosion par immersion réalisés dans le cadre de ces travaux et qui ont montré que seul le MBT a un caractère protecteur sur de l'aluminium pur immergé dans une solution chlorurée. Le caractère protecteur du MBT sur cuivre et aluminium en fait un inhibiteur particulièrement efficace sur les alliages 2024 et donc très utilisé dans le milieu aéronautique.

La combinaison de l'approche théorique et de l'approche expérimentale a permis d'obtenir des informations plus précises quant aux réactions mises en jeu dans le mode d'adsorption du MBT et du MBI. Parmi les exemples illustrant la complémentarité existante entre l'étude théorique et l'étude expérimentale, on peut citer par exemple la réalisation de calculs quantiques permettant de simuler le déplacement chimique des niveaux de cœur des électrons induit par l'adsorption de molécules sur les surfaces étudiées afin de valider et compléter les décompositions des spectres XPS. On peut également rappeler que les modèles sont réalisés et validés à partir de données expérimentales. Cette étude a montré que l'utilisation de modèles

théoriques permet d'obtenir des résultats en bon accord avec les résultats expérimentaux si certains paramètres clés sont bien définis :

- la nature et l'état de la surface : en effet, comme déjà montré dans plusieurs travaux, l'étude des molécules seules n'est pas suffisante pour définir leur caractère protecteur contre la corrosion, l'interaction avec la surface doit être prise en compte.
- la structure des molécules : dans le cadre de ces travaux, il a été montré que l'adsorption des deux molécules dépend fortement de l'hydrogénation du soufre exo-cyclique.
- le taux de recouvrement : les calculs quantiques réalisés lors de cette thèse montrent que l'orientation des molécules sur la surface peut varier en fonction du taux de recouvrement, il est donc important d'étudier ce paramètre avant de conclure sur le mode d'adsorption.

Cette combinaison associant théorie et expérimental a été utilisée dans notre cas afin de déterminer le mode d'adsorption des deux molécules sur cuivre et aluminium mais également afin d'évaluer leur caractère protecteur contre la corrosion. Pour cela, des calculs et des analyses de surface complémentaires en présence d'ions chlorures ont été réalisées et associées à des mesures électrochimiques et analytiques. Ces mesures ont montré la meilleure efficacité du MBI sur cuivre comparativement au MBT ce qui peut s'expliquer par la formation d'un film plus dense et homogène assurant un meilleur effet barrière sur cette surface comme montré dans la première partie de l'étude. De même, sur aluminium, le MBT est plus performant que le MBI qui a une action très limitée de par sa plus faible affinité avec la surface.

L'évolution des outils informatiques et l'amélioration des algorithmes de calculs laissent présager que la précision et la rapidité des calculs quantiques ne vont faire qu'augmenter au cours des prochaines années. La démarche suivie dans le cadre de cette thèse pourra alors être appliquée à des surfaces plus complexes, présentant des défauts ou modélisant des alliages par exemple, avec différentes molécules et avec un temps de calculs réduit. De plus, bien qu'à l'heure actuelle il est encore difficile de déterminer les propriétés d'une molécule uniquement à partir de calculs quantiques, les informations qu'ils apportent sont un véritable atout en complément des données expérimentales dans le but d'améliorer les connaissances actuelles. La prochaine étape alors dans la modélisation moléculaire est la mise au point de modèles prédictifs qui permettront de définir la réactivité et le pouvoir inhibiteur de molécules non exploitées à ce jour.

Références bibliographiques

- [1] C. Vargel, M. Jacques, and M. Schmidt, *Corrosion of Aluminium*. Elsevier, 2004.
- [2] P. Héroult, “Procédé Electrolytique pour la préparation de l’aluminium,” 175711, 1886.
- [3] B. R. Strohmeier, “An ESCA Method for Determining the Oxide Thickness on Aluminum Alloys,” *Surf. Interface Anal.*, vol. 15, pp. 51–56, 1990.
- [4] P. Marcus, C. Hinnen, and I. Olefjord, “Determination of Attenuation Lengths of Photoelectrons in Aluminium and Aluminium Oxide by Angle-Dependent x-Ray Photoelectron Spectroscopy,” *Surf. Interface Anal.*, vol. 20, pp. 923–929, 1993.
- [5] E. McCafferty and J. P. Wightman, “Determination of the Concentration of Surface Hydroxyl Groups on Metal Oxide Films by a Quantitative XPS Method,” *Surf. Interface Anal.*, vol. 26, pp. 549–564, 1998.
- [6] R. K. Hart, “The formation of film on aluminium immersed in water,” *Trans. Faraday Soc.*, vol. 53, pp. 1020–1027, 1956.
- [7] M. Pourbaix, “Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous solutions.” Pergamon, London, 1996.
- [8] J. Zhang, M. Klasky, and B. C. Letellier, “The aluminum chemistry and corrosion in alkaline solutions,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 384, pp. 175–189, 2009.
- [9] J. P. Labbé and J. Pagetti, “Study of an Inhibiting Aluminosilicate Interface by Infrared Reflection Spectroscopy,” *Thin Solid Films*, vol. 82, pp. 113–119, 1981.
- [10] Z. Szklarska-Smialowska, “Pitting Corrosion of Aluminium,” *Corros. Sci.*, vol. 41, pp. 1743–1767, 1999.
- [11] G. S. Frankel, “Pitting corrosion,” in *Metals Handbook*, Cramer SD., 2003, pp. 1–6.
- [12] T. G. Harvey *et al.*, “The effect of inhibitor structure on the corrosion of AA2024 and AA7075,” *Corros. Sci.*, vol. 53, no. 6, pp. 2184–2190, 2011.
- [13] S. T. Pride, J. R. Scully, and J. L. Hudson, “Metastable Pitting of Aluminum and Criteria for the Transition to Stable Pit Growth,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 141, no. 11, pp. 3028–3040, 1994.

- [14] H. H. Strehblow and P. Marcus, “Fundamentals of Corrosion,” in *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice*, 3rd ed., P. Marcus, Ed. 2012, pp. 1–105.
- [15] R. L. Twite and G. P. Bierwagen, “Review of alternatives to chromate for corrosion protection of aluminum aerospace alloys,” *Progres*, vol. 33, pp. 91–100, 1998.
- [16] M. W. Kendig and R. G. Buchheit, “Corrosion Inhibition of Aluminum and Aluminum Alloys by Soluble Chromates , Chromate Coatings , and Chromate-Free Coatings,” *Corrosion*, vol. 59, no. 5, pp. 379–400, 2003.
- [17] P. O’Brien and A. Kortenkamp, “The chemistry underlying chromate toxicity,” *Transit. Met. Chem.*, vol. 20, pp. 636–642, 1995.
- [18] G. Bianchi and P. Longhi, “COPPER IN SEA-WATER , POTENTIAL-pH DIAGRAMS *,” *Corros. Sci.*, vol. 13, pp. 853–864, 1973.
- [19] H. H. Strehblow and B. Titze, “The Investigation of the Passive Behaviour of Copper in Weakly Acid and Alkaline Solutions and the Examination of the Passive Film by ESCA and ISS,” *Electrochim. Acta*, vol. 25, pp. 839–850, 1980.
- [20] U. Collisi and H. H. Strehblow, “A photoelectrochemical study of passive copper in alkaline solutions,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 210, pp. 213–227, 1986.
- [21] C. Fiaud, “Inhibiteurs de corrosion,” *Tech. l’ingénieur*, vol. M160, 1990.
- [22] 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,” *Corros. Sci.*, vol. 47, no. 12, pp. 3368–3383, 2005.
- [23] L. Garrigues, N. Pébère, and F. Dabosi, “An investigation of the corrosion inhibition of pure aluminium in neutral and acidic chloride solutions,” *Electrochim. Acta*, vol. 41, no. 7/8, pp. 1209–1215, 1996.
- [24] 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,” *Electrochim. Acta*, vol. 52, no. 25, pp. 7231–7247, 2007.
- [25] A. C. Balaskas, M. Curioni, and G. E. Thompson, “Effectiveness of 2-mercaptobenzothiazole, 8-hydroxyquinoline and benzotriazole as corrosion inhibitors on AA 2024-T3 assessed by electrochemical methods,” *Surf. Interface Anal.*, vol. 47, pp.

- 1029–1039, 2015.
- [26] G. T. Hefter, N. A. North, and S. H. Tan, “Organic Corrosion Inhibitors in Neutral Solutions ; Part 1 — Inhibition of Steel , Copper , and Aluminum by Straight Chain Carboxylates,” *Corrosion*, vol. 53, no. 8, pp. 657–667, 1997.
- [27] T. Iijima and K. Tadokoro, “Environmental-friendly anticorrosive coating compositions for protecting metal surface,” 4213857 B2, 2009.
- [28] K. Xhanari and M. Finšgar, “Organic corrosion inhibitors for aluminium and its alloys in acid solutions: a review,” *RSC Adv.*, vol. 6, no. 67, pp. 62833–62857, 2016.
- [29] K. Xhanari and M. Finsgar, “Organic corrosion inhibitors for aluminum and its alloys in chloride and alkaline solutions: A review,” *Arab. J. Chem.*, 2016.
- [30] M. Kendig, S. Jeanjaquet, R. Addison, and J. Waldrop, “Role of hexavalent chromium in the inhibition of corrosion of aluminium alloys,” *Surf. coatings Technol.*, vol. 140, pp. 58–66, 2001.
- [31] K. C. Emregül and A. A. Aksüt, “The effect of sodium molybdate on the pitting corrosion of aluminum,” *Corros. Sci.*, vol. 45, pp. 2415–2433, 2003.
- [32] C. Breslin, G. Treacy, and W. M. Carroll, “Studies on the Passivation of aluminium,” *Corros. Sci.*, vol. 36, no. 7, pp. 1143–1154, 1994.
- [33] J. Sinko, “Challenges of chromate inhibitor pigments replacement in organic coatings,” *Prog. Org. Coatings*, vol. 42, pp. 267–278, 2001.
- [34] H. Konno, S. K. Obayashi, H. Takahashi, and M. Nagayama, “The hydration of barrier oxide films on aluminium and its inhibition by chromate and phosphate ions,” *Corros. Sci.*, vol. 22, no. 10, pp. 913–923, 1982.
- [35] A. Kolics, A. S. Besing, P. Baradlai, and A. Wieckowski, “Cerium Deposition on Aluminum Alloy 2024-T3 in Acidic NaCl Solutions,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 150, no. 11, pp. 512–516, 2003.
- [36] K. A. Yasakau, M. L. Zheludkevich, S. V Lamaka, and M. G. S. Ferreira, “Mechanism of Corrosion Inhibition of AA2024 by Rare-Earth Compounds,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, pp. 5515–5528, 2006.
- [37] R. Woods, G. A. Hope, and K. Watling, “A SERS spectroelectrochemical investigation

- of the interaction of 2-mercaptobenzothiazole with copper , silver and gold surfaces,” *J. Appl. Electrochem.*, vol. 30, no. 11, pp. 1209–1222, 2000.
- [38] A. L. R. Silva and M. D. M. C. Ribeiro, “Energetic , structural and tautomeric analysis of 2-mercaptobenzimidazole: an experimental and computational approach,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 129, no. 3, pp. 1679–1688, 2017.
- [39] M. H. Whittaker, A. Marie, T. Clipson, and F. Hammer, “Human health risk assessment of 2-mercaptobenzothiazole in drinking water,” *Toxicol. Ind. Health*, vol. 20, pp. 149–163, 2004.
- [40] J. C. Marconato and L. O. Bulho, “A spectroelectrochemical study of the inhibition of the electrode process on copper by 2- mercaptobenzothiazole in ethanolic solutions,” *Electrochim. Acta*, vol. 43, no. 7, pp. 771–780, 1998.
- [41] T. Shahrabi, H. Tavakholi, and M. G. Hosseini, “Corrosion inhibition of copper in sulphuric acid by some nitrogen heterocyclic compounds,” *Anti-Corrosion Methods Mater.*, vol. 54, no. 5, pp. 308–313, 2007.
- [42] L. P. Kazansky, I. A. Selyaninov, and Y. I. Kuznetsov, “Adsorption of 2-mercaptobenzothiazole on copper surface from phosphate solutions,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 258, no. 18, pp. 6807–6813, 2012.
- [43] R. Subramanian and V. Lakshminarayanan, “Effect of adsorption of some azoles on copper passivation in alkaline,” *Corros. Sci.*, vol. 44, no. 3, pp. 535–554, 2002.
- [44] M. Finšgar and D. Kek Merl, “An electrochemical, long-term immersion, and XPS study of 2-mercaptobenzothiazole as a copper corrosion inhibitor in chloride solution,” *Corros. Sci.*, vol. 83, pp. 164–175, 2014.
- [45] J. Li, C. W. Du, Z. Y. Liu, X. G. Li, and M. Liu, “Inhibition Film Formed by 2-mercaptobenzothiazole on Copper Surface and Its Degradation Mechanism in Sodium Chloride Solution,” *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 11, pp. 10690–10705, 2016.
- [46] D. Chadwick and T. Hashemi, “Electron spectroscopy of corrosion inhibitors: Surface films formed by 2-mercaptobenzothiazole and 2-mercaptobenzimidazole on copper,” *Surf. Sci.*, vol. 89, no. 1–3, pp. 649–659, 1979.
- [47] H. Yang *et al.*, “2-Mercaptobenzothiazole monolayers on zinc and silver surfaces for

- anticorrosion,” *Corros. Sci.*, vol. 50, pp. 3160–3167, 2008.
- [48] M. M. Antonijevic and M. B. Petrovic, “Copper Corrosion Inhibitors . A review,” *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 3, pp. 1–28, 2008.
- [49] C. L. Gaworski, C. Aranyi, S. Vana, K. Abdo, B. S. Levine, and A. H. Iii, “Prechronic Inhalation Toxicity Studies of 2-Mercaptobenzimidazole in F344 / N Rats ’,” *Fundam. Appl. Toxicol.*, vol. 16, pp. 161–171, 1991.
- [50] L. Zheng, J. Landon, N. Koebecke, C. Payal, and L. Kunlei, “Suitability and stability of 2-mercaptobenzimidazole as a corrosion inhibitor in a post-combustion CO₂ capture system,” *Corrosion*, vol. 71, no. 6, pp. 692–702, 2015.
- [51] G. Xue, X. Y. Huang, J. Dong, and J. Zhang, “The formation of an effective anti-corrosion film on copper surfaces from 2-mercaptobenzimidazole solution,” *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, vol. 310, no. 1–2, pp. 139–148, 1991.
- [52] M. Finšgar, “2-Mercaptobenzimidazole as a copper corrosion inhibitor: Part II. Surface analysis using X-ray photoelectron spectroscopy,” *Corros. Sci.*, vol. 72, pp. 90–98, 2013.
- [53] D. Q. Zhang, L. X. Gao, and G. D. Zhou, “Synergistic effect of 2-mercapto benzimidazole and KI on copper corrosion inhibition in aerated sulfuric acid solution,” *Journaf Appl. Electrochem.*, vol. 33, no. 5, pp. 361–366, 2003.
- [54] S. A. M. Refaey, F. Taha, and A. M. A. El-malak, “Corrosion and Inhibition of 316L stainless steel in neutral medium by 2-Mercaptobenzimidazole,” *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 1, pp. 80–91, 2006.
- [55] D. Costa and P. Marcus, “Adsorption of Organic Inhibitor Molecules on Metal and Oxidized Surfaces Studied by Atomistic Theoretical Methods,” in *Molecular Modeling of Corrosion Processes*, C. D. Taylor and P. Marcus, Eds. Jonh Wiley & Sons, 2015, pp. 125–156.
- [56] G. Gece, “The use of quantum chemical methods in corrosion inhibitor studies,” *Corros. Sci.*, vol. 50, no. 11, pp. 2981–2992, 2008.
- [57] 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 1: An overview,” *Corros. Sci.*, vol. 99, pp. 1–30, 2015.

- [58] P. W. Atkins and J. de Paula, *Atkins' Physical Chemistry*, 7th ed. Oxford: Oxford University Press, 2002.
- [59] Z. Zhou and R. G. Parr, "Activation Hardness : New Index for Describing the Orientation of Electrophilic Aromatic Substitution," *Am. Chem. Soc.*, vol. 112, no. 15, pp. 5720–5724, 1990.
- [60] R. G. Parr, R. A. Donnelly, M. Levy, and W. E. Palke, "Electronegativity : The density functional viewpoint," *J. Chem. Phys.*, vol. 68, no. 8, pp. 3801–3807, 1978.
- [61] R. G. Parr and R. G. Pearson, "Absolute Hardness : Companion Parameter to Absolute Electronegativity," *Am. Chem. Soc.*, vol. 105, pp. 7512–7516, 1983.
- [62] W. Yang and R. G. Parr, "Hardness , softness , and the fukui function in the electronic theory of metals and catalysis," *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 82, no. October, pp. 6723–6726, 1985.
- [63] A. R. Jupp, C. Johnstone, T, and D. W. Stephan, "The Global Electrophilicity Index as a Metric for Lewis Acidity," *R. Soc. Chem.*, 2013.
- [64] P. M. Niamien, F. K. Essy, A. Trokourey, A. Yapi, H. K. Aka, and D. Diabate, "Correlation between the molecular structure and the inhibiting effect of some benzimidazole derivatives," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 136, pp. 59–65, 2012.
- [65] M. K. Awad, M. R. Mustafa, and M. M. Abouelnga, "Quantum chemical studies and atomistic simulations of some inhibitors for the corrosion of Al surface," *Prot. Met. Phys. Chem. Surfaces*, vol. 52, no. 1, pp. 156–168, 2016.
- [66] M. Finšgar, A. Lesar, A. Kokalj, and I. Milošev, "A comparative electrochemical and quantum chemical calculation study of BTAH and BTAOH as copper corrosion inhibitors in near neutral chloride solution," *Electrochim. Acta*, vol. 53, no. 28, pp. 8287–8297, 2008.
- [67] A. Kokalj, S. Peljhan, and I. Milos, "What Determines the Inhibition Effectiveness of ATA , BTAH , and BTAOH Corrosion Inhibitors on Copper ?," *JACS*, vol. 132, pp. 16657–16668, 2010.
- [68] A. Kokalj, "Is the analysis of molecular electronic structure of corrosion inhibitors sufficient to predict the trend of their inhibition performance," *Electrochim. Acta*, vol.

- 56, no. 2, pp. 745–755, 2010.
- [69] F. Schreiber, “Structure and growth of self-assembling monolayers,” *Prog. Surf. Sci.*, vol. 65, pp. 151–256, 2000.
- [70] F. P. Cometto, V. A. Macagno, and E. M. Patrito, “Density Functional Theory Study of the Adsorption of Alkanethiols on Cu (111), Ag (111), and Au (111) in the Low and High Coverage Regimes,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, pp. 21737–21748, 2005.
- [71] C. Vericat, M. E. Vela, G. Benitez, P. Carro, and R. C. Salvarezza, “Self-assembled monolayers of thiols and dithiols on gold : new challenges for a well-known system,” *R. Soc. Chem.*, vol. 39, pp. 1805–1834, 2010.
- [72] I. B. Obot, Z. M. Gasem, and S. A. Umoren, “Understanding the mechanism of 2-mercaptobenzimidazole adsorption on Fe (110), Cu (111) and Al (111) surfaces: DFT and molecular dynamics simulations approaches,” *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 9, no. 5, pp. 2367–2378, 2014.
- [73] J. Radilla, G. E. Negron-Silva, M. Palomar-Pardavé, M. Romero-Romo, and M. Galvan, “DFT study of the adsorption of the corrosion inhibitor 2-mercaptoimidazole onto Fe(100) surface,” *Electrochim. Acta*, vol. 112, pp. 577–586, 2013.
- [74] N. A. Wazzan, “DFT calculations of thiosemicarbazide, arylisothiocyanates, and 1-aryl-2,5-dithiohydrazodicarbonamides as corrosion inhibitors of copper in an aqueous chloride solution,” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 26, pp. 291–308, 2015.
- [75] A. Kokalj, “Ab initio modeling of the bonding of benzotriazole corrosion inhibitor to reduced and oxidized copper surfaces.,” *Faraday Discuss.*, vol. 180, pp. 415–438, 2015.
- [76] A. Kokalj and S. Peljhan, “Density Functional Theory Study of Adsorption of Benzotriazole on Cu₂O Surfaces,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 21, pp. 11625–11635, 2015.
- [77] K. F. Khaled, “Experimental and atomistic simulation studies of corrosion inhibition of copper by a new benzotriazole derivative in acid medium,” *Electrochim. Acta*, vol. 54, pp. 4345–4352, 2009.
- [78] L. T. Sein, Y. Wei, and S. A. Jansen, “Corrosion inhibition by aniline oligomers through charge transfer: A DFT approach,” *Synth. Met.*, vol. 143, no. 1, pp. 1–12, 2004.

- [79] D. Costa, T. Ribeiro, P. Cornette, and P. Marcus, “DFT Modeling of Corrosion Inhibition by Organic Molecules : Carboxylates as Inhibitors of Aluminum Corrosion,” *J. Phys. Chem. C*, 2016.
- [80] S. Sun, Y. Geng, L. Tian, S. Chen, Y. Yan, and S. Hu, “Density functional theory study of imidazole , benzimidazole and 2-mercaptobenzimidazole adsorption onto clean Cu (1 1 1) surface,” *Corros. Sci.*, vol. 63, pp. 140–147, 2012.
- [81] I. Milošev, N. Kovačević, J. Kovač, and A. Kokalj, “The roles of mercapto, benzene and methyl groups in the corrosion inhibition of imidazoles on copper: II. Inhibitor-copper bonding,” *Corros. Sci.*, vol. 98, pp. 107–118, 2015.
- [82] P. Hohenberg and W. Kohn, “Inhomogeneous electron gas,” *Phys. Rev.*, vol. 136, no. 3B, pp. B864–B871, 1964.
- [83] E. Schrödinger, “An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules,” *Phys. Rev.*, vol. 28, no. 6, pp. 1049–1070, 1926.
- [84] M. Born and R. Oppenheimer, “Zur Quantentheorie der Molekeln,” *Ann. Phys.*, vol. 84, no. 20, pp. 457–484, 1927.
- [85] D. R. Hartree, “The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field, part I, theory and methods,” *Math. Proc. cambridge Philos. Soc.*, vol. 24, no. 1, p. 1928, 1928.
- [86] D. R. Hartree, “The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field, part II, some results and discussion,” *Math. Proc. cambridge Philos. Soc.*, vol. 24, no. 01, pp. 111–132, 1928.
- [87] J. C. Slater, “The theory of complex spectra,” *Phys. Rev.*, vol. 34, no. 10, pp. 1293–1322, 1929.
- [88] L. H. Thomas, “The calculation of atomic fields,” *Math. Proc. cambridge Philos. Soc.*, vol. 23, no. 5, pp. 542–548, 1926.
- [89] E. Fermi, “Un metodo statistico per la determinazione di alcune proprietà dell’atome,” *Rend. Accad. Naz. Lincei*, vol. 6, pp. 602–607, 1927.
- [90] W. Kohn and L. J. Sham, “Self-consistent equations including exchange and correlation effects,” *Phys. Rev.*, vol. 140, no. 4A, pp. A1133–A1138, 1965.

- [91] S. Grimme, T. O. Chemie, and O. I. D. U. Münster, “Semiempirical GGA-Type Density Functional Constructed with a Long-Range Dispersion Correction,” *J. Comput. Chem.*, vol. 27, no. 15, pp. 1787–1799, 2006.
- [92] 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,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 108, no. 14, 2012.
- [93] H. Rydberg *et al.*, “Van der Waals Density Functional for Layered Structures,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 91, no. 12, 2003.
- [94] P. E. Blöchl, “Projector Augmented-Wave Method,” *Phys. Rev. B*, vol. 50, no. 24, pp. 17953–17979, 1994.
- [95] G. Kresse and D. Joubert, “From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method,” *Phys. Rev. B*, vol. 59, no. 3, pp. 11–19, 1999.
- [96] G. Kresse and J. Furthmüller, “Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set,” *Comput. Mater. Sci.*, vol. 6, pp. 15–50, 1996.
- [97] G. Kresse and J. Furthmüller, “Efficient iterative schemes for ab-initio total energy calculations using a plane-wave basis set,” *Phys. Rev.*, vol. 54, no. 16, pp. 11169–11186, 1996.
- [98] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized gradient approximation made simple,” *Phys. Rev.*, vol. 77, no. 18, pp. 3865–3868, 1996.
- [99] J. P. Perdew *et al.*, “Atoms , Molecules , Solids , and Surfaces : Applications of the Generalized Gradient Approximation for Exchange and Correlation,” *Phys. Rev.*, vol. 46, no. 11, pp. 6671–6687, 1992.
- [100] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, “Special points for Brillouin-zone integrations,” *Phys. Rev.*, vol. 13, no. 12, pp. 5188–5192, 1976.
- [101] M. Methfessel and A. T. Paxton, “High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals,” *Phys. Rev.*, vol. 40, no. 6, pp. 3616–3621, 1989.
- [102] G. Henkelman and H. Jonsson, “Improved Tangent Estimate in the Nudged Elastic Band Method for Finding Minimum Energy Paths and Saddle Points Improved tangent

- estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points,” *J. Chem. Phys.*, vol. 113, no. 22, pp. 9978–9985, 2000.
- [103] S. Tanuma, C. J. Powell, and D. R. Penn, “Calculations of electron inelastic mean free paths . IX . Data for 41 elemental solids over the 50 eV to 30 keV range,” *Surf. Interface Anal.*, vol. 43, no. March 2010, pp. 689–713, 2011.
- [104] U. Agarwala and P. Khullar, “Complexes of 2-Mercaptobenzothiazole with Cu(II), Ni(II), Co(II), Cd(II), Zn(II), Pb(II), Ag(I) and Ti (I),” *Can. J. Chem.*, vol. 53, pp. 1165–1174, 1975.
- [105] W. Qin, J. Wang, S. Xu, Q. Xie, and Z. Xu, “Selectivity of 2-mercaptobenzimidazole derivatives on metal ions studied by UV – vis spectrometry and DFT calculations,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 490, pp. 318–325, 2016.
- [106] F. Caprioli, F. Decker, A. G. Marrani, M. Beccari, and V. Di Castro, “Copper protection by self-assembled monolayers of aromatic thiols in alkaline solutions,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 12, pp. 9230–9238, 2010.
- [107] Y. I. Kuznetsov and L. P. Kazansky, “Physicochemical aspects of metal protection by azoles as corrosion inhibitors,” *Russ. Chem. Rev.*, vol. 77, no. 3, pp. 219–232, 2008.
- [108] G. Zerjav and I. Milosev, “Protection of copper against corrosion in simulated urban rain by the combined action of benzotriazole , 2-mercaptobenzimidazole and stearic acid,” *Corros. Sci.*, vol. 98, pp. 180–191, 2015.
- [109] R. Catubig, A. E. Hughes, I. S. Cole, B. R. W. Hinton, and M. Forsyth, “The use of cerium and praseodymium mercaptoacetate as thiol-containing inhibitors for AA2024-T3,” *Corros. Sci.*, vol. 81, pp. 45–53, 2014.
- [110] T. A. Mohamed, A. M. Mustafa, W. M. Zoghaib, M. S. Afifi, and R. S. Farag, “Reinvestigation of benzothiazoline-2-thione and 2-mercaptobenzothiazole tautomers : Conformational stability , barriers to internal rotation and DFT calculations,” *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, vol. 868, pp. 27–36, 2008.
- [111] S. Stoyanov, I. Petkov, L. Antonov, and T. Stoyanova, “Thione-thiol tautomerism and stability of 2- and 4-mercaptopyridines and 2-mercaptopyrimidines,” *Can. J. Chem.*, vol. 68, pp. 1482–1489, 1989.

- [112] N. Sandhyarani, G. Skanth, S. Berchmans, V. Yegnaraman, and T. Pradeep, “A Combined Surface-Enhanced Raman – X-Ray Photoelectron Spectroscopic Study of 2-mercaptobenzothiazole Monolayers on Polycrystalline Au and Ag Films,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 209, pp. 154–161, 1999.
- [113] A. A. A. Boraei and I. T. Ahmed, “Acid Dissociation Constants of Some Mercaptobenzazoles in Aqueous-Organic Solvent Mixtures,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 41, pp. 787–790, 1996.
- [114] W. O. Foye and J.-R. Lo, “Metal-binding abilities of antibacterial heterocyclic thiones,” *J. Pharm. Sci.*, vol. 61, no. 8, pp. 1209–1212, 1972.
- [115] A. Samide, P. Rotaru, B. Tutunaru, and A. Moant, “Thermal behaviour and adsorption properties of some benzothiazole derivatives,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 118, no. 2, pp. 651–659, 2014.
- [116] P. Cornette, “Approche expérimentale et théorique de l’inhibition de la corrosion de surfaces métalliques,” PSL, 2018.
- [117] 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,” *Phys. Rev. B*, vol. 57, no. 4, pp. 2134–2145, 1998.
- [118] J. L. F. Da Silva, C. Stampfl, and M. Scheffler, “Converged properties of clean metal surfaces by all-electron first-principles calculations,” *Surf. Sci.*, vol. 600, pp. 703–715, 2006.
- [119] S. Peljhan, J. Koller, and A. Kokalj, “The effect of surface geometry of copper on adsorption of benzotriazole and Cl. Part i,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 2, pp. 933–943, 2014.
- [120] T. Ribeiro, A. Motta, P. Marcus, M. Gageot, 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,” *J. Inorg. Biochem.*, vol. 128, pp. 164–173, 2013.
- [121] T. Ribeiro, “‘Green coating’ à l’échelle atomique,” Université Pierre et Marie Curie, 2013.

- [122] D. Costa, T. Ribeiro, F. Mercuri, G. Pacchioni, and P. Marcus, "Atomistic Modeling of Corrosion Resistance: A First Principles Study of O₂ Reduction on the Al (111) Surface Covered with a Thin Hydroxylated Alumina Film," *Adv. Mater. interfaces*, vol. 1, no. 3, pp. 1–12, 2014.
- [123] A. Abdureyim, K. K. Okudaira, Y. Harada, S. Masuda, M. Aoki, and K. Seki, "Characterization of 4-mercaptohydrocinnamic acid self-assembled film on Au (111) by means of X-ray photoelectron spectroscopy," *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 114–116, pp. 371–374, 2001.
- [124] Y. S. Tan, M. P. Srinivasan, S. O. Pehkonen, and S. Y. M. Chooi, "Self-assembled organic thin films on electroplated copper for prevention of corrosion," *J. vacuum Sci. Technol. a vacuum surfaces Film.*, vol. 22, no. 4, pp. 1917–1925, 2004.
- [125] D. Zerulla and T. Chasse, "X-ray Induced Damage of Self-Assembled Alkanethiols on Gold and Indium Phosphide," *Langmuir*, vol. 15, pp. 5285–5294, 1999.
- [126] N. S. McIntyre and M. G. Cook, "X-Ray Photoelectron Studies on Some Oxides and Hydroxides of Cobalt, Nickel, and Copper," *Anal. Chem.*, vol. 47, no. 13, pp. 2208–2213, 1975.
- [127] J. C. Klein, C. P. Li, D. M. Hercules, and F. James, "Decomposition of Copper Compounds in X-Ray Photoelectron Spectrometers," *Appl. Spectrosc.*, vol. 38, no. 5, pp. 729–734, 1984.
- [128] G. Deroubaix and P. Marcus, "X-ray Photoelectron Spectroscopy Analysis of Copper and Zinc Oxides and Sulphides," *Surf. Interface Anal.*, vol. 18, pp. 39–46, 1992.
- [129] B. E. T. Bautista *et al.*, "Influence of extracellular polymeric substances (EPS) from *Pseudomonas NCIMB 2021* on the corrosion behaviour of 70Cu-30Ni alloy in seawater," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 737, pp. 184–197, 2014.
- [130] C. J. Lee, S. Y. Lee, M. R. Karim, and M. S. Lee, "Comparison of the adsorption orientation for 2-mercaptobenzothiazole and 2-mercaptobenzoxazole by SERS spectroscopy," *Spectrochim. Acta Part A*, vol. 68, pp. 1313–1319, 2007.
- [131] R. K. Shervedani, A. Hatefi-mehrjardi, and M. K. Babadi, "Comparative electrochemical study of self-assembled monolayers of 2-mercaptobenzimidazole formed on polycrystalline gold electrode," *Electrochim. Acta*, vol. 52, pp. 7051–7060, 2007.

- [132] J. L. Domang and J. Oudar, "Structure et conditions de formation de la couche d'adsorption du soufre sur le cuivre," *Surf. Sci.*, vol. 11, pp. 124–142, 1968.
- [133] N. P. Prince, D. L. Seymour, M. J. Ashwin, C. F. Mcconville, D. P. Woodruff, and R. G. Jones, "A SEXAFS and X-RAY standing wave study of the Cu(111) ($\sqrt{7} \times \sqrt{7}$)R19° surface: adsorbate-substrate and adsorbate-adsorbate registry," *Surf. Sci.*, vol. 230, pp. 13–26, 1990.
- [134] L. Ruan, I. Stensgaard, F. Besenbacher, and E. Laegsgaard, "A scanning tunneling microscopy study of the interaction of S with the Cu (111) surface," *Ultramicroscopy*, vol. 42–44, pp. 498–504, 1992.
- [135] M. Foss *et al.*, "Sulfur induced Cu₄ tetramers on Cu (111)," *Surf. Sci.*, vol. 388, pp. 5–14, 1997.
- [136] D. Wang, Q. Xu, L. Wan, C. Wang, and C. Bai, "Atomic structures of adsorbed sulfur on Cu (1 1 1) in perchloric acid solution by in situ ECSTM," *Surf. Sci.*, vol. 499, pp. L159–L163, 2002.
- [137] M. R. Alexander, G. E. Thompson, and G. Beamson, "Characterization of the oxide / hydroxide surface of aluminium using x-ray photoelectron spectroscopy : a procedure for curve fitting the O 1s core level," *Surf. Interface Anal.*, vol. 29, pp. 468–477, 2000.
- [138] T. L. Barr, "An ESCA Study of the Termination of the Passivation of Elemental Metals," *J. Phys. Chem.*, vol. 82, no. 16, pp. 1801–1810, 1978.
- [139] O. Böse, E. Kemnitz, A. Lippitz, and W. E. S. Unger, "C 1s and Au 4f 7 / 2 referenced XPS binding energy data obtained with different aluminium oxides , -hydroxides and -fluorides," *J. Anal. Chem.*, vol. 358, pp. 175–179, 1997.
- [140] J. Van Den Brand, W. G. Sloof, H. Terryn, and J. H. W. De Wit, "Correlation between hydroxyl fraction and O / Al atomic ratio as determined from XPS spectra of aluminium oxide layers," *Surfac*, vol. 36, pp. 81–88, 2004.
- [141] M. Wahlqvist and A. Shchukarev, "XPS spectra and electronic structure of Group IA sulfates," *J. Electroanal. Chem. Relat. Phenom.*, vol. 156–158, pp. 310–314, 2007.
- [142] F. Debontridder, "Influence de l'acidité de surface sur les mécanismes précurseurs de formation d'une interphase dans les assemblages époxy-aluminium," Paris XI, U.F.R

Scientifique d'Orsay, 2001.

- [143] I. Recloux *et al.*, “Stability of benzotriazole-based films against AA2024 aluminium alloy corrosion process in neutral chloride electrolyte,” *J. Alloys Compd.*, vol. 735, pp. 2512–2522, 2018.
- [144] F. Chiter *et al.*, “DFT studies of the bonding mechanism of 8-hydroxyquinoline and derivatives on the (111) aluminum surface”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, no. 111, pp. 22243–22258, 2016.
- [145] K. P. Sherif and R. Narayan, “Electrochemical behaviour of Aluminium in 1m NaCl Solution,” *Br. Corros. J.*, vol. 24, no. 3, pp. 199–203, 1989.
- [146] C. Deslouis, B. Tribollet, G. Mengoli, and M. Musiani, “Electrochemical behaviour of copper in neutral aerated chloride solution . I . Steady-state investigation,” *J. Appl. Electrochem.*, vol. 18, pp. 374–383, 1988.
- [147] K. Balakrishnan and V. K. Venkatesan, “Cathodic reduction of oxygen on copper and brass,” *Electrochim. Acta*, vol. 24, pp. 131–138, 1979.
- [148] J. Bergmann Maronsson, “Theoretical Calculations of Electrochemical Systems,” University of Iceland, 2008.
- [149] L. D. Chen, M. Urushihara, K. Chan, and J. K. Norskov, “Electric Field Effects in Electrochemical CO₂ Reduction,” *ACS Catal.*, vol. 6, no. 10, pp. 7133–7139, 2016.

Annexes

Annexe 1 : Paramètres utilisés pour les études XPS

Annexe 2 : Etude XPS de l'échantillon d'aluminium immergé 1h dans une solution d'eau ultra pure + 1,0 mmol/L de MBT, immergé au préalable 10 min dans de l'eau chauffée à 90°C

Annexe 3 : Etude XPS de l'échantillon d'aluminium immergé 1h dans une solution d'isopropanol + 1,0 mmol/L de MBT

Annexe 4 : Spectres XPS de l'échantillon d'aluminium immergé 1h dans une solution d'eau ultra pure + 1,0 mmol/L de MBT préparée 24h en avance

Annexe 5 : Dimensions des cellules utilisées dans le cadre de ces travaux (selon x, y et z)

Annexe 1

- Paramètres utilisés pour les études XPS

Tableau 3.35 : Valeurs des paramètres utilisés pour les calculs d'épaisseur en XPS

Données	Valeurs
D_{Al}^{Al}	0,100 mol.cm ⁻³
D_{Cu}^{Cu}	0,141 mol.cm ⁻³
D_{Al}^{Al2O3}	0,078 mol.cm ⁻³
D_{Cu}^{Cu2O}	0,084 mol.cm ⁻³
D_S^{MBT}	0,024 mol.cm ⁻³
D_S^{MBI}	0,012 mol.cm ⁻³
λ_{Al2p}^{Al}	19,7 Å
λ_{Al2p}^{Al2O3}	21,9 Å
$\lambda_{CuAuger}^{Cu}$	14,5 Å
$\lambda_{CuAuger}^{Cu2O}$	17,6 Å
λ_{S2p}^{MBT}	32,6 Å
λ_{S2p}^{MBI}	33,2 Å
λ_{Al2p}^{MBT}	34,3 Å
$\lambda_{CuAuger}^{MBT}$	24,3 Å
$\lambda_{CuAuger}^{MBI}$	24,9 Å
σ_{Al2p}	0,574
$\sigma_{CuAuger}$	5,000
σ_{S2p}	1,677
T_{Al2p}	2832
$T_{CuAuger}$	3492
T_{S2p}	2931

Annexe 2

- Spectres XPS de l'échantillon d'aluminium immergé 1h dans une solution d'eau ultra pure + 1,0 mmol/L de MBT, immergé au préalable 10 min dans de l'eau chauffée à 90°C

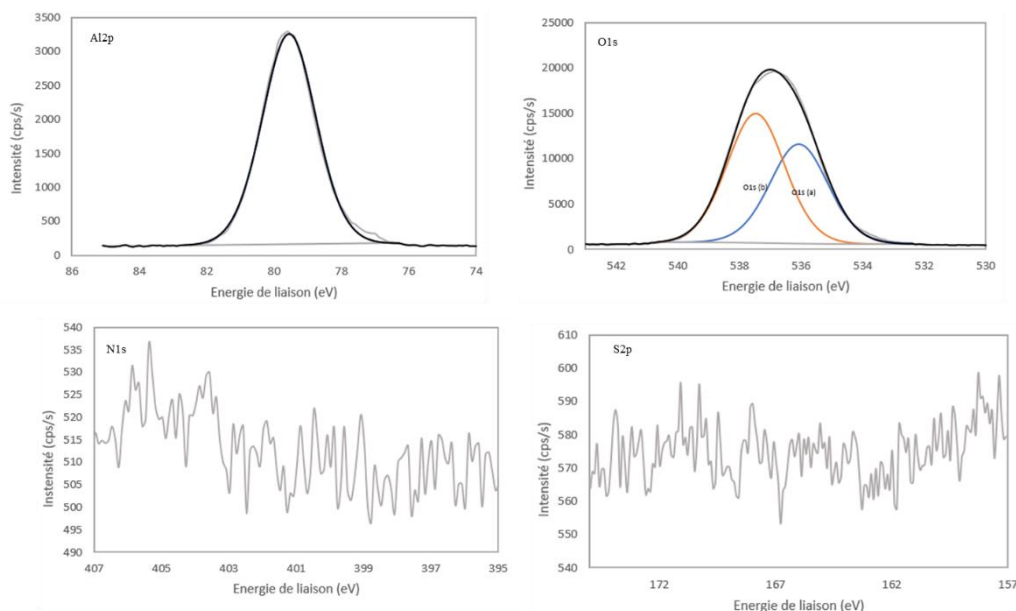


Figure 3.61 : Spectres haute résolution de l'échantillon d'aluminium immergé 1h dans une solution d'eau ultra pure + 1,0 mmol/L, immergé au préalable 10 min dans de l'eau chauffée à 90°C

Tableau 3.36 : Attribution et pourcentage atomique des éléments présents en surface de l'échantillon d'aluminium immergé 1h dans l'isopropanol + 1,0 mmol/L de MBT

Elément	Energie de liaison corrigée (eV)	Attribution	Pourcentage atomique (% at)
Al2p (a)	-	Aluminium métallique Al^0	0
Al2p (b)	74,1	Aluminium oxyde Al^{3+}	31,3
O1s (a)	530,9	Al_2O_3 / $AlO(OH)$	36,8
O1s (b)	532,3	$Al(OH)_3$ / $AlO(OH)$	28,3
N1s	-	-	0
S2p	-	-	0
C1s	-	Contamination	qsp 100

Epaisseur d'oxyde (en supposant une couche homogène et continue en surface) : < 10 nm

Annexe 3

- Spectres XPS de l'échantillon d'aluminium immergé 1h dans une solution d'isopropanol + 1,0 mmol/L de MBT

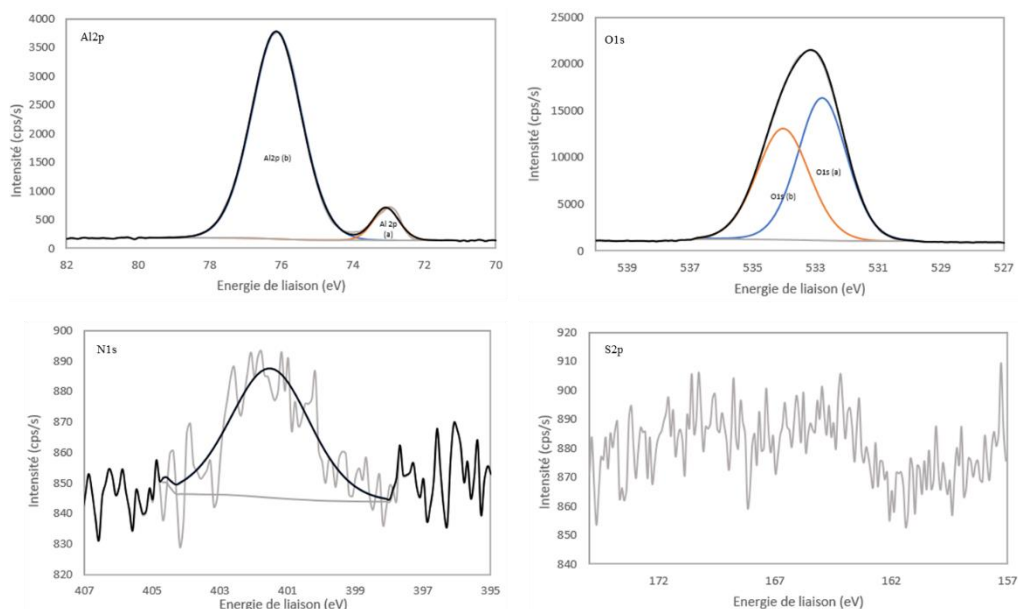


Figure 3.62 : Spectres haute résolution de l'échantillon d'aluminium immergé 1h dans l'isopropanol + 1,0 mmol/L de MBT

Tableau 3.37: Attribution et pourcentage atomique des éléments présents en surface de l'échantillon d'aluminium immergé 1h dans l'isopropanol + 1,0 mmol/L de MBT

Élément	Energie de liaison corrigée (eV)	Attribution	Pourcentage atomique (% at)
Al2p (a)	73,1	Aluminium métallique Al^0	2,5
Al2p (b)	74,4	Aluminium oxyde Al^{3+}	30,8
O1s (a)	531,1	Al_2O_3 / $AlO(OH)$	31,2
O1s (b)	532,3	$Al(OH)_3$ / $AlO(OH)$	26,0
N1s	399,8	Contamination	0,2
S2p	-	-	0
C1s	-	Contamination	qsp 100

Epaisseur d'oxyde (en supposant une couche homogène et continue en surface) : 5,9 nm

Annexe 4

- Spectres XPS de l'échantillon d'aluminium immergé 1h dans une solution d'eau ultra pure + 1,0 mmol/L de MBT préparée 24h en avance

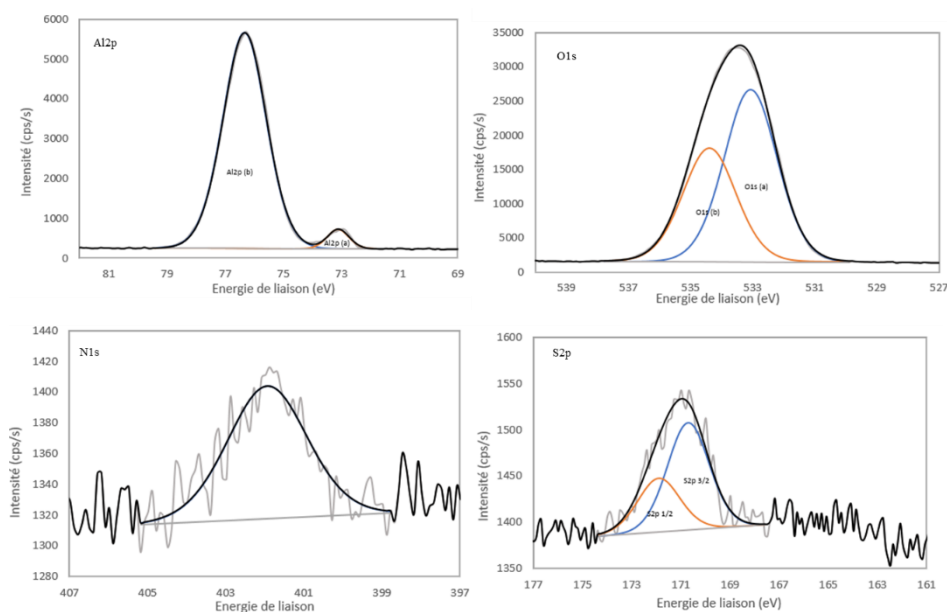


Figure 3.63 : Spectres haute résolution de l'échantillon d'aluminium immergé 1h dans une solution d'eau ultra pure + 1,0 mmol/L de MBT préparée 24h en avance

Tableau 3.38 : Attribution et pourcentage atomique des éléments présents en surface de l'échantillon d'aluminium immergé 1h dans l'isopropanol + 1,0 mmol/L de MBT

Elément	Energie de liaison corrigée (eV)	Attribution	Pourcentage atomique (% at)
Al2p (a)	73,1	Aluminium métallique Al^0	1,3
Al2p (b)	74,4	Aluminium oxyde Al^{3+}	28,9
O1s (a)	531,1	Al_2O_3 / $AlO(OH)$	33,2
O1s (b)	532,5	$Al(OH)_3$ / $AlO(OH)$	21,9
N1s	400,2	Contamination	0,2
S2p	168,8	Contamination	0,3
C1s	-	Contamination	qsp 100

Epaisseur d'oxyde (en supposant une couche homogène et continue en surface) : 7,0 nm

Annexe 5

- **Dimensions des cellules utilisées dans le cadre de ces travaux (selon x, y et z)**

- Modélisation des molécules seules

$$a = 15 \text{ \AA} ; b = 15 \text{ \AA} ; c = 20 \text{ \AA} ; \text{ hauteur du vide} = 10 \text{ \AA}$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

- Modélisation des films auto assemblés en position verticale

$$a = 4,6 \text{ \AA} ; b = 4,6 \text{ \AA} ; c = 35 \text{ \AA} ; \text{ hauteur du vide} = 25 \text{ \AA}$$

$$\alpha = \beta = 90^\circ ; \gamma = 60^\circ$$

- Modélisation des films auto assemblés en position horizontale

$$a = 8 \text{ \AA} ; b = 8 \text{ \AA} ; c = 30 \text{ \AA} ; \text{ hauteur du vide} = 25 \text{ \AA}$$

$$\alpha = \beta = 90^\circ ; \gamma = 90^\circ$$

- Modélisation des films auto assemblés en position pont

$$a = 4,6 \text{ \AA} ; b = 6,2 \text{ \AA} ; c = 30 \text{ \AA} ; \text{ hauteur du vide} = 25 \text{ \AA}$$

$$\alpha = \beta = 90^\circ ; \gamma = 60^\circ$$

- Modélisation d'une molécule isolée sur cuivre métallique

$$a = 9 \text{ \AA} ; b = 7,5 \text{ \AA} ; c = 35 \text{ \AA} ; \text{ hauteur du vide} = 20 \text{ \AA}$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

- Modélisation d'une molécule isolée sur aluminium métallique

$$a = 10 \text{ \AA} ; b = 8,5 \text{ \AA} ; c = 40 \text{ \AA} ; \text{ hauteur du vide} = 25 \text{ \AA}$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

- Modélisation d'une molécule isolée sur aluminium oxydée

$$a = 10 \text{ \AA} ; b = 8,5 \text{ \AA} ; c = 45 \text{ \AA} ; \text{ hauteur du vide} = 25 \text{ \AA}$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

- Modélisation d'un film auto assemblé vertical sur cuivre métallique

$$a = 9 \text{ \AA} ; b = 9 \text{ \AA} ; c = 35 \text{ \AA} ; \text{ hauteur du vide} = 20 \text{ \AA}$$

$$\alpha = \beta = 90^\circ ; \gamma = 60^\circ$$

- Modélisation d'un film auto assemblé vertical ($\sqrt{7} \times \sqrt{7}$)R19° sur cuivre métallique

$$a = 6,5 \text{ \AA} ; b = 6,5 \text{ \AA} ; c = 30 \text{ \AA} ; \text{ hauteur du vide} = 10 \text{ \AA}$$

$$\alpha = \beta = 90^\circ ; \gamma = 60^\circ$$

- Modélisation d'un film auto assemblé pont sur cuivre métallique

$$a = 7,5 \text{ \AA} ; b = 7,5 \text{ \AA} ; c = 30 \text{ \AA} ; \text{ hauteur du vide} = 10 \text{ \AA}$$

$$\alpha = \beta = 90^\circ ; \gamma = 60^\circ$$

- Modélisation d'un film auto assemblé horizontal sur cuivre métallique

$$a = 7,5 \text{ \AA} ; b = 7,5 \text{ \AA} ; c = 30 \text{ \AA} ; \text{ hauteur du vide} = 10 \text{ \AA}$$

$$\alpha = \beta = 90^\circ ; \gamma = 60^\circ$$

- Modélisation d'un film auto assemblé vertical sur aluminium métallique

$$a = 14 \text{ \AA} ; b = 14 \text{ \AA} ; c = 45 \text{ \AA} ; \text{ hauteur du vide} = 25 \text{ \AA}$$

$$\alpha = \beta = 90^\circ ; \gamma = 60^\circ$$

- Modélisation d'un film auto assemblé pont sur aluminium métallique

$$a = 6 \text{ \AA} ; b = 6 \text{ \AA} ; c = 35 \text{ \AA} ; \text{ hauteur du vide} = 20 \text{ \AA}$$

$$\alpha = \beta = 90^\circ ; \gamma = 60^\circ$$

- Modélisation d'un film auto assemblé horizontal sur aluminium métallique

$$a = 10 \text{ \AA} ; b = 10 \text{ \AA} ; c = 35 \text{ \AA} ; \text{ hauteur du vide} = 20 \text{ \AA}$$

$$\alpha = \beta = 90^\circ ; \gamma = 60^\circ$$

- Modélisation d'un film auto assemblé sur aluminium oxydé

$$a = 10 \text{ \AA} ; b = 10 \text{ \AA} ; c = 45 \text{ \AA} ; \text{ hauteur du vide} = 25 \text{ \AA}$$

$$\alpha = \beta = 90^\circ ; \gamma = 60$$

RÉSUMÉ

La corrosion des métaux est un phénomène universel ayant d'importants impacts économiques. De plus, elle représente un risque important à la fois pour l'Homme et l'environnement. Une solution utilisée couramment dans l'Industrie pour éviter ce phénomène est l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion. Cependant, ces derniers peuvent se révéler chers, instables voire dangereux et/ou extrêmement polluant. La compréhension des mécanismes d'inhibition est donc encore aujourd'hui un réel défi afin d'identifier et/ou synthétiser de nouvelles molécules aux propriétés protectrices remarquables et sans effet néfaste. Afin de compléter les connaissances déjà acquises dans ce domaine, de nouveaux outils se développent dont les calculs quantiques qui peuvent représenter un complément puissant aux techniques expérimentales.

Afin d'étudier les mécanismes d'action du 2-mercaptobenzothiazole et du 2-mercaptobenzimidazole, deux inhibiteurs fréquemment utilisés dans le monde industriel, ce travail de thèse s'appuie sur ces deux approches complémentaires en associant une approche théorique basée sur des calculs DFT et une approche expérimentale basée notamment sur des techniques d'analyse de surface (XPS, ToF-SIMS). Dans un premier temps, l'étude des modes d'adsorption du MBT et du MBI, deux molécules à la structure moléculaire similaire mais aux propriétés inhibitrices différentes, a été réalisée sur des surfaces d'aluminium et de cuivre purs. La seconde partie de ce projet a été consacrée à l'étude des effets inhibiteurs des molécules en milieu chloruré. L'évaluation et la compréhension du mécanisme d'action de ces molécules ainsi que la démarche suivie pourront ensuite aider au développement de nouveaux inhibiteurs de corrosion.

MOTS CLÉS

DFT, analyses de surface (ToF-SIMS, XPS), inhibition de la corrosion, alliage aluminium/cuivre, 2-mercaptobenzothiazole (MBT), 2-mercaptobenzimidazole (MBI).

ABSTRACT

Corrosion of metals is a universal phenomenon with huge economic impacts. It is a risk to both humans and the environment. Corrosion inhibitors are commonly used in industry to protect metals from corrosion. However, corrosion inhibitors can be expensive, unstable or dangerous, and extremely polluting. Understanding corrosion inhibition mechanisms is still a real challenge. However, it's necessary in order to identify and / or synthesize new molecules that have interesting protective properties, but won't have a negative impact on humans and the environment. New tools are being developed to increase the knowledge in this field, including quantum calculations that can be a powerful complement to experimental methods.

To study the action mechanisms of 2-mercaptobenzothiazole and 2-mercaptobenzimidazole, two corrosion inhibitors commonly used in industry, we used two complementary approaches: a theoretical approach based on DFT calculations and an experimental approach based on surface analysis methods (XPS, ToF-SIMS). First, we looked at the adsorption mechanisms of MBT and MBI, two molecules with similar molecular structure but with different properties, on aluminum and copper surfaces. The second part of the project was devoted to studying the inhibition effects of both molecules in chloride medium. The evaluation and understanding of the action mechanisms of these molecules and the methods used could facilitate the development of new corrosion inhibitors.

KEYWORDS

DFT, surface analyzes (ToF-SIMS, XPS), corrosion inhibition, aluminium/copper alloy, 2-mercaptobenzothiazole (MBT), 2-mercaptobenzimidazole (MBI).