



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie
Département des Sciences de la Matière

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine des Sciences de la Matière
Filière de Chimie
Spécialité Chimie des Matériaux

Réf. : Entrez la référence du document

Présenté et soutenu par :
Isra BEN SEBTI

Rania BEN KADDOUR

Le :

Etude théorique par DFT d'une série d'inhibiteurs de la corrosion

Jury :

DJOUAMA Hanane	MCB	Université de Biskra	Présidente
CHADLI Abdelhakim	MCB	Université de Biskra	Examineur
NEBBACHE Nadia	MCA	Université de Biskra	Rapporteur

Année universitaire : 2019/2020

REMERCIEMENT

Nos remerciements vont premièrement à dieu le tout puissant pour la volonté, la santé et la patience, qui nous a aidées à réaliser ce travail.

Nous tenons à exprimer notre profonde reconnaissance à **Mlle NEBBACHE Nadia** maître de conférences à l'université de Biskra pour avoir dirigé ce travail, pour nous avoir fait confiance, nous avoir encouragé et conseillé tout en nous laissant une grande liberté. Pour son soutien et sa grande générosité, qu'elle soit assurée de notre profonde gratitude.

Nos remerciements vont également à **Melle DJOUAMA Hanane**, maître de conférences à l'université de Biskra, pour l'honneur qu'elle nous fait en acceptant de présider le jury de ce mémoire de fin d'études.

Nos vifs remerciements vont également au **Docteur CHADLI Abdelhakim** maître de conférences à l'université de Biskra pour avoir bien voulu être l'examineur de notre travaux.

Un grand merci à **Imane SEGHIR** pour son aide précieuse et sa disponibilité et pour ses conseils et encouragements.

Nos profonds remerciements vont également à toutes les personnes qui nous ont aidés et soutenu de près ou de loin.

TABLE DES MATIERES

Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des abréviations	
Introduction générale.....	1

Chapitre I: Introduction aux méthodes de calcul quantiques

Introduction.....	4
II. Généralités sur les méthodes de chimie quantique.....	4
II.1.L'équation de Schrödinger.....	4
II.2.Approximation de Born-Oppenheimer	6
II.3.Approximation de Hartree	7
II.4.Approximation de Hartree-Fock.....	8
III.La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité(DFT)	10
III.1.Origine de la DFT.....	10
III.2.Cadre de la DFT.....	10
III.3.Théorèmes de Hohenberg et Kohn(1964).....	11
III.4. Les équations de Kohn et Sham.....	13
III.5.Différents types de fonctionnelles.....	14
III.5.1.Approximation de la densité locale (LDA)	15
III.5.2.Approximation du Gradient Généralisé (GGA).....	16
IV. Conclusion.....	17
Références.....	18

Chapitre II: Généralités sur la corrosion

I. Introduction.....	21
II.Généralités sur la corrosion des métaux.....	21
II.1. Définitions	21
II.1.1. Métaux	21

II.1.2. Corrosion	22
II.2. Réaction de corrosion	22
II.2.1. Les agents oxydants (Ox).....	24
II.2.2. Les agents réducteurs (Red)	24
II.2.3. Réaction d'oxydoréduction (Redox)	24
II.2.4. La Vitesse de corrosion.....	25
II.3. Les types de corrosion	25
II.3.1. Corrosion chimique (sèche).....	25
II.3.2. Corrosion biochimique.....	25
II.3.3. Corrosion par frottement ou par cavitation.....	26
II.3.4. Corrosion électrochimique.....	26
II.4. Les formes de corrosion.....	26
II.4.1. La corrosion uniforme.....	26
II.4.2. La corrosion galvanique.....	26
II.4.3. La corrosion caverneuse.....	27
II.4.4. La corrosion par piqûres.....	27
II.4.5. La corrosion intergranulaire.....	27
II.4.6. La corrosion sélective.....	27
II.4.7. La corrosion érosion	27
II.4.8. La corrosion sous contrainte.....	27
II.5. Catégories d'alliages et domaines d'emploi.....	28
II.5.1. Aciers inoxydables.....	28
II.5.2. Alliages de nickel.....	28
II.5.3. Alliages de cuivre.....	28
II.5.4. Alliages d'aluminium.....	28
II.5.5. Alliages de titane.....	28
III. Protection contre la corrosion.....	29
III.1. protection par revêtements.....	29
III.2. Protection électrochimique.....	29
III.3. Protection par inhibiteurs.....	30
III.3.1. Définition d'un inhibiteur.....	30
III.3.2. Classement des inhibiteurs	31
III.3.2.1. Par domaine d'application.....	31
III.3.2.2. Par réaction électrochimique partielle.....	32
III.3.2.3. Par mécanisme réactionnel.....	34

Références35

Chapitre III:Etude théorique par DFT d'une série d'inhibiteurs

I.Introduction.....37
II.Etude comparative de différentes méthodes de calculquantique.....40
II.1. Énergies des orbitales moléculaires HOMO et LUMO.....41
II.2.Moment dipolaire.....44
II.3. Dureté et Mollesse.....44
II.4.Nombre d'électrons transférés (ΔN).....45
III.Etude DFT de l'effet inhibiteur dans les dérivés diathiazoles.....46
IV.Conclusion49
Références.....50

Conclusion générale

Annexe

Liste des figures

Figure II.1: Corrosion du fer en milieu acide.....	23
Figure II.2:Le principe de la protection cathodique.....	29
Figure II.3: Principe de la protection anodique d'un métal passivable	30
Figure II.4: Classement des inhibiteurs de corrosion.....	31
Figure II.5: formules chimiques de quelques inhibiteurs de corrosion.....	33
Figure II.7: Diagramme d'Evans montrant le déplacement du potentielle de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur anodique, cathodique ou mixte.....	33
Figure III.1: Structure optimisée, HOMO, LUMO et potentiel électrostatique moléculaire MEP pour l'inhibiteurAMT.....	44
Figure III.2:Structures optimisées, HOMO, LUMO et potentiel électrostatique moléculaire MEP des composés de thiadiazolesau niveau de calcul DFT.....	47

Liste du tableaux

Tableau III.1: Structure et masse moléculaire de la série d'inhibiteur étudiés.....	39
Tableau III.2 :Données cristallographiques et détails expérimentaux.....	41
Tableau III.3: Les paramètres orbitales: E, E _{HOMO} , E _{LUMO} , ΔE etΔt calculés pour l'inhibiteur AMT.....	42
Tableau III.4 :Paramètres électroniques des différents inhibiteurs.....	47
Tableau III.5:descripteurs de réactivité des différents inhibiteurs.....	48

Liste des abréviations

MP2:Moller Pesset d'ordre 2.

HF:Hartee Fock.

DFT:Density Functional Theory.

LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital.

HOMO:Highest Occupied Molecular Orbital.

LDA:Local Density Approximation.

GGA: Generalized Gradient Approximation.

LSDA: Local Spin Density Approximation.

MEP:Molecular Electrostatic Potential

AMT: 2-Amino-5-methyl-1,3,4thiadiazole.

AET: 2-Amino-5-ethyl-1,3,4thiadiazole.

APrT: 2-Amino-5-n-propyl-1,3,4thiadiazole.

AHT: 2-Amino-5-heptyl-1,3,4-thiadiazole.

AUT: 2-Amino-5-undecyl-1,3,4thiadiazole.

ATT: 2-Amino-5-tridecyl-1,3,4- thiadiazole.

ΔE :l'énergie du gap.

I:l'énergie d'ionisation

A: l'affinité électronique

ΔN :La fraction d'électrons transférés.

μ :Moment dipolaire.

σ : La mollesse.

η :La dureté.

ω : L'indice d'électrophilie

H: L'opérateur hamiltonien du système.

Ox: Oxydant.

Red: Réducteur

E_{cor} : Potentiel de corrosion.

E_p : Potentiel d'un métal passivable.

U_0 : Vitesse de la corrosion en absence de l'inhibiteur.

U: Vitesse de la corrosion en présence de l'inhibiteur.

Introduction générale

Introduction générale

La corrosion est un phénomène chimique qui détruit un quart de la production annuelle mondiale d'acier, ce qui représente environ 150 millions de tonnes par an ou encore 5 tonnes par seconde ce qui cause des pertes financières énormes induisant ainsi un problème économique très important[1].

La corrosion des métaux est, dans la grande majorité des cas, une réaction électrochimique (oxydo-réduction) qui fait intervenir le métal et son environnement. Les matériaux métalliques sont souvent en contact avec un milieu agressif liquide ou gazeux, donc le phénomène de corrosion résulte d'un contact de surfaces ou plus précisément d'interface entre un métal et un milieu agressif liquide ou gazeux. Pour remédier à ce problème, plusieurs chercheurs à travers le monde sont constamment à la recherche d'inhibiteurs de corrosion.

Les inhibiteurs de corrosion sont des composés chimiques que l'on ajoute, en faible quantité, au milieu pour diminuer la vitesse de corrosion des matériaux. L'étude de la corrosion et de son inhibition par des inhibiteurs est un champ de recherche très actif. L'effet d'inhibition dépend principalement des propriétés physico-chimiques et électroniques des inhibiteurs (groupements fonctionnels, effets stériques, densité électronique des atomes donneurs, ...etc). Le mécanisme inhibant est généralement lié à l'adsorption physique et/ou chimique d'un film à la surface métallique[2,3]. Notons que les composés organiques qui agissent en tant qu'inhibiteurs sont riches en hétéroatomes tels que le soufre, l'azote et l'oxygène [4,5].

Récemment, la prévision théorique de l'efficacité des inhibiteurs de corrosion a connu un grand essor parallèlement aux progrès informatiques et au développement courant des calculs quantiques [6]. Notre travail présente une étude théorique de l'effet inhibiteur d'une série de dérivés thiadiazoles.

Le présent manuscrit s'articule autour de trois chapitres dont le premier constitue une introduction aux méthodes de calculs quantiques en particulier la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT. Le second chapitre a trait au phénomène de corrosion présentant les différents types et les multiples réactions qui les accompagnent ainsi que les variétés d'inhibiteurs connus.

Introduction générale

Le troisième chapitre est consacré à la description quantique de la série d'inhibiteurs choisis à l'aide de différentes méthodes de calcul en particulier la DFT. Le logiciel GAUSSIEN utilisé dans nos calculs est présenté en annexe.

Introduction générale

Références

- [1] D. Landolt, Corrosion et chimie de surfaces des matériaux, Presse polytechniques et universitaires Romandes, première édition. **1993**.
- [2] F. Touhami, A. Aouniti, Y. Abed, B. Hammouti, S. Kertit, A. Ramdani, K. Elkacemi, Corrosion inhibition of Armcoironin 1 M HCl media by new bipyrazolicderivatives, Corros. Sci. 42. **2000**, 929-940.
- [3] L. Tang, X. Li, L. Li, G. Mu, G. Liu, Interfacialbehavior of 4-(2pyridylazo) resorcinbetweensteel and hydrochloricacid, Surf. Coat. Technol. 201. **2006**, 384-388.
- [4] M. Hosseini, S.F.L. Mertens, M. Ghorbani, M.R. Arshadi, Asymmetrical Schiff bases as inhibitors of mildsteel corrosion in sulphuricacid media, Mater. Chem. Phys. 78. **2003**, 800-808.
- [5] N.C. Subramanyam, B.S. Sheshardi, S.A. Mayanna, Thiourea and substituted thioureas as corrosion inhibitors for aluminium in sodium nitrite solution. Corros. Sci. 34. **1993**, 563-571.
- [6] A. Domenicano, I. Hargittai, Accurate Molecular S tructures. Their Determination and importance, Oxford UnivercityPress. New York. **1992**. 3.

Chapitre I :
Introduction aux méthodes de calcul
quantique

Chapitre I : Introduction aux méthodes de calcul quantiques

I. Introduction

Depuis l'avènement de la mécanique quantique, la description d'un système de particules en interactions (ou problème à N corps) a fait l'objet d'incessantes recherches, qui sont d'une importance extrême lorsque l'on veut décrire le plus fidèlement la structure électronique d'un solide. Le problème à N corps n'admettant pas de solution analytique, plusieurs méthodes ont été proposées afin de résoudre l'équation de Schrödinger.

Le nombre des études théoriques a augmenté ces dernières années grâce aux procédures de calculs très poussées et au développement des outils informatiques de plus en plus puissants. L'utilisation de multiples codes de calcul disponibles n'est plus réservée aux chimistes et physiciens théoriciens, mais intéresse maintenant un large public de scientifiques, y compris expérimentateurs.

Dans ce chapitre, nous allons développer les outils théoriques, nous commençons par décrire brièvement l'approximation de Born-Oppenheimer, la théorie de Hartree et de Hartree-Fock, par la suite nous présentons la théorie de la fonctionnelle de la densité.

II. Généralités sur les méthodes de chimie quantique

II.1. L'équation de Schrödinger

Considérons un système matériel constitué par n électrons et N noyaux atomiques. Toute l'information est contenue dans la fonction d'onde, dont l'évolution est régie par l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$H\Psi(\{\mathbf{r}_i\},\{\mathbf{R}_j\}) = E\Psi(\{\mathbf{r}_i\},\{\mathbf{R}_j\}) \quad (\text{I.1})$$

Où

H: L'opérateur hamiltonien du système.

$\Psi(\{\mathbf{r}_i\},\{\mathbf{R}_j\})$: La fonction d'onde à plusieurs particules, ou l'ensemble ($\{\mathbf{r}_i\}$) contient les variables décrivant les électrons et ($\{\mathbf{R}_j\}$) celles décrivant les noyaux.

E: L'énergie de l'état fondamental décrit par la fonction d'onde $\Psi(\{\mathbf{r}_i\},\{\mathbf{R}_j\})$.

L'opérateur Hamiltonien du système s'écrit :

Chapitre I : Introduction aux méthodes de calcul quantiques

$$H = T_e + T_N + V_{e-e} + V_{N-N} + V_{e-N} \quad (I.2)$$

- L'énergie cinétique des électrons.

$$T_e = \sum_{i=1}^n \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \quad (I.3)$$

- L'énergie cinétique des noyaux.

$$T_N = \sum_{\alpha}^N \frac{-\hbar^2}{2M} \nabla_{\alpha}^2 \quad (I.4)$$

- L'énergie de répulsion entre des électrons (deux par deux).

$$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i,i \neq j} \frac{ke^2}{|r_i - r_j|} \quad (I.5)$$

- L'énergie d'interaction entre des noyaux (deux par deux).

$$V_{N-N} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} ke^2}{|R_{\alpha} - R_{\beta}|} \quad (I.6)$$

- L'énergie d'attraction noyaux – électrons.

$$V_{e-N} = - \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_{\alpha} ke^2}{|r_i - R_{\alpha}|} \quad (I.7)$$

Alors:

$$\left[\sum_{i=1}^n \frac{-\hbar^2}{2m} (\nabla_i^2) + \sum_{\alpha}^N \frac{-\hbar^2}{2M} (\nabla_{\alpha}^2) + \frac{1}{2} \sum_{i,i \neq j} \frac{ke^2}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} ke^2}{|R_{\alpha} - R_{\beta}|} - \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_{\alpha} ke^2}{|r_i - R_{\alpha}|} \right] \Psi(r_1 \dots r_n, R_1 \dots R_N) \\ = E \Psi(r_1 \dots r_n, R_1 \dots R_N) \quad (I.8)$$

Avec :

e : la charge de l'électron.

m : la masse de l'électron.

M : la masse de noyau.

Z_α et **Z_β** sont les charges des noyaux **α** et **β**.

Généralement, pour une molécule donnée, il y a plusieurs fonctions propres Ψ acceptables caractérisées par les différentes valeurs propres E associés.

Chapitre I : Introduction aux méthodes de calcul quantiques

Le calcul de l'énergie de l'état fondamental du système, c'est-à-dire le minimum global de l'énergie est analytiquement très difficile pour la plupart des systèmes.

II.2. Approximation de Born-Oppenheimer

Selon Born-Oppenheimer(Max Born(1882-1970) et Robert Oppenheimer(1904-1967)), le traitement des électrons et des noyaux d'une façon séparé est la seule possibilité qui permet la simplification de ce problème et la résolution de l'équation de Schrödinger, c'est-à-dire une partie nucléaire et une partie électronique. Cette approximation est basé sur l'approximation adiabatique connu sous le nom «approximation adiabatique de BO» [1] qui base sur la grande différence de masse entre les électrons et noyaux [2].

Les noyaux sont très lourds par rapport aux électrons (environ 2000 fois) ainsi les électrons peuvent de se déplacer dans le solide beaucoup plus rapide que les noyaux. Donc, le mouvement de noyaux est négligeable alors leur énergie cinétique est nul ($T_{N-N} = 0$) et l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux devient constante ($V_{N-N} = Cte$)[3]. Cette approche conduit à un Hamiltonien pour lequel les électrons se déplacent dans un champ créé par une configuration statique des noyaux [4].

Le hamiltonien électronique H_e s'écrit de la forme

$$H_e = T_e + V_e + V_{e-n} = \sum_{i=1}^n \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j,i \neq j} \frac{ke^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_\alpha ke^2}{|r_i - R_\alpha|} \quad (I.9)$$

Avec

T_e: L'énergie cinétique des électrons.

V_e: L'énergie de répulsion entre des électrons.

V_{e-n}: L'énergie d'attraction noyaux – électrons.

L'équation de Schrödinger des électrons :

$$H_e \Psi_e(r_i, R_j) = [T_e + V_{e-e} + V_{e-N}] \Psi_e(r_i, R_j) = E_e \Psi_e \quad (I.10)$$

La fonction d'onde s'écrit de la forme suivante :

$$\Psi(r_i ; R_j) = \chi(R) \phi(r_i ; R_j) \quad (I.11)$$

Chapitre I : Introduction aux méthodes de calcul quantiques

Où:

$\chi(\mathbf{R})$: La fonction d'onde nucléaire.

$\phi(\mathbf{r}_i; \mathbf{R}_j)$: la fonction d'onde électronique correspondant aux positions des noyaux fixes, ou les positions \mathbf{R} sont des paramètres fixés.

Si on remplace les équations (I.9) et (I.11) dans l'équation (I.8), on obtient:

$$H_e \phi(\mathbf{r}_i; \mathbf{R}_j) = E_e(\mathbf{R}) \phi(\mathbf{r}_i; \mathbf{R}_j) \quad (\text{I.12})$$

L'énergie totale du système sera donc la somme de l'énergie électronique et l'énergie des noyaux:

$$E = E_e(\mathbf{R}) + E_N \quad (\text{I.13})$$

L'approximation adiabatique est le premier pas vers la résolution de l'équation de Schrödinger, elle découple le mouvement des électrons de celles des noyaux. Le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger se réduit à celui du comportement des électrons, mais il reste encore très complexe car l'équation de Schrödinger n'admet pas de solution analytique sauf dans des cas très simple comme celui de l'atome d'hydrogène. Par conséquent, des approximations supplémentaires sont nécessaires.

II.3. Approximation de Hartree

La complexité de résoudre l'équation (I.12) est due aux interactions électron-électron qui empêche la séparation de cette équation en n équations électroniques. Dans l'approximation de Hartree [5]. On considère les électrons comme indépendants, dans lequel chaque électron se déplace dans un champ moyen créé par les noyaux et les autres électrons; désignant par Ω l'énergie potentielle de l'électron dans ce champ, à chaque électron correspond une orbitale et la fonction d'onde totale s'écrit comme un produit de fonction d'onde mono-électronique, de sorte que [2] :

$$\phi(r_1, r_2, \dots, r_n) = \phi_1(r^1) \phi_2(r^2) \dots \dots \phi_n(r_n) \quad (\text{I.14})$$

Chapitre I : Introduction aux méthodes de calcul quantiques

L'énergie d'interaction de toutes ces paires d'électrons du cristal peut être mise sous la forme d'une somme des termes d'énergie Ω .

$$\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{ke^2}{|r_i - r_j|} \rightarrow \sum_{i=1}^n \Omega_i(r_i) \quad (\text{I.15})$$

L'Hamiltonien électronique s'écrit de la forme suivante :

$$H_e = \sum_{i=1}^n \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{ke^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_\alpha ke^2}{|r_i - R_{\alpha}|} = \sum_{i=1}^n \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^n \Omega_i(r_i) - \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_\alpha ke^2}{|r_i - R_{\alpha}|} = \sum_{i=1}^n H_i \quad (\text{I.16})$$

L'énergie potentielle $\Omega_i(r_i)$ d'un électron i dépend non seulement des mouvements de tous les autres électrons, mais aussi indirectement de son propre mouvement. L'équation de Schrödinger à un électron s'écrit de la forme suivante:

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \phi_i(r) + \left[\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} |\phi_j(r_j)|^2 \frac{ke^2}{r_{ij}} \right] \phi_i(r) + \left(\sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_\alpha ke^2}{|r_i - R_{\alpha}|} \right) \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \quad (\text{I.17})$$

Le premier terme correspond à l'énergie cinétique de l'électron et le second représente le potentiel que subit l'électron (potentiel de Hartree), le troisième terme est le potentiel créé par les noyaux.

II.4. Approximation de Hartree-Fock

Le système électronique dans l'approximation de Hartree est non complètement décrit. En 1930, Fock[7] a montré que la fonction d'onde de Hartree (**I.8**) viole le principe d'exclusion de Pauli parce qu'elle n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange de deux électrons. Il a remplacé la fonction d'onde $\phi(r_1, r_2, \dots, r_n)$ par un déterminant de Slater [6].

$$\phi(r_1, r_2, \dots, r_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(r_1) & \phi_2(r_1) & \dots & \phi_n(r_1) \\ \phi_1(r_2) & \phi_2(r_2) & \dots & \phi_n(r_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(r_n) & \phi_2(r_n) & \dots & \phi_n(r_n) \end{vmatrix} \quad (\text{I.18})$$

Ce déterminant comprend des fonctions d'onde mono-électroniques comme combinaison linéaire de toutes les fonctions de Hartree, qui sont antisymétriques par rapport à l'échange. En utilisant ce déterminant, nous trouvons l'expression de l'énergie suivante :

Chapitre I : Introduction aux méthodes de calcul quantiques

$$E = \int \phi^*(r_1, r_2, \dots, r_n) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U_i(r_1 \dots r_n) \right] \phi(r_1, r_2, \dots) dr + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int \phi^*(r_1, r_2, \dots) \frac{e^2}{r_{ij}} \phi(r_1, r_2, \dots) dr \quad (I.19)$$

Notons que la première intégrale de cette équation est identique au terme correspondant de l'équation de Hartree, le deuxième terme contient des intégrales d'échange qui n'existent pas dans l'équation de Hartree.

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int \phi^*(r_1, r_2, \dots) \frac{e^2}{r_{ij}} \phi(r_1, r_2, \dots) dr \\ &= \frac{1}{2} \sum_{ij} (-1)^{l+k} \int \phi_k^*(r_i) \phi_l^*(r_j) \frac{e^2}{r_{ij}} \phi_k(r_i) \phi_l(r_j) dr_i dr_j \end{aligned} \quad (I.20)$$

Lorsque ($k = l$) nous retrouvons l'énergie d'interaction électrostatique moyenne de Hartree E_H , et lorsque ($k \neq l$) nous obtenons l'énergie d'échange E_x .

$$E_H = \frac{1}{2} \sum_{k,l} \int \frac{\phi_k^*(r_i) \phi_l^*(r_j) \phi_k(r_i) \phi_l(r_j)}{|r_i - r_j|} dr_i dr_j \quad (I.21)$$

$$E_x = \frac{1}{2} \sum_{k,l} \int \frac{\phi_k^*(r_i) \phi_l^*(r_j) \phi_k(r_j) \phi_l(r_i)}{|r - r'|} dr_i dr_j \quad (I.22)$$

Notons que cette méthode néglige toute corrélation entre les positions relatives de deux électrons en dehors de celle qui introduite par la forme antisymétrique de, ceci peut avoir une influence non négligeable sur la précision des calculs. Les équations de Hartree-Fock sont différentes de celles de Hartree par le terme d'échange avec une forme intégrale d'opérateur [8].

III. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité(DFT):

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (que l'on appellera en anglais DensityFunctionalTheory) [9,10] est devenue, au fil des dernières décennies, un outil théorique qui a pris une place très importante parmi les méthodes utilisées pour la description et l'analyse des propriétés physiques et chimiques pour les systèmes complexes, particulièrement pour les systèmes contenant un grand nombre d'électrons[11,12]. La DFT est une reformulation du problème quantique à N corps et comme son nom l'indique, c'est une théorie qui utilise

Chapitre I : Introduction aux méthodes de calcul quantiques

uniquement la densité électronique en tant que la fonction fondamentale au lieu de la fonction d'onde comme le cas dans la méthode de Hartree et Hartree-Fock.

III.1. Origine de la DFT

La DFT trouve ses origines dans le modèle développé par Llewellyn Thomas[13] et Enrico Fermi[14]. Elle est basée sur le postulat référencé à la fin des années (1920). Il stipule que les propriétés électroniques peuvent être décrites en terme de fonctionnelles de la densité électronique, en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur. Cependant, le manque de précision ainsi que l'impossibilité de traiter des systèmes moléculaires comme un modèle trop simple. En effet, le point faible de cette approche résidait dans l'expression de l'énergie cinétique qui ne prenait pas en compte les orbitales atomiques. Et aussi la précision obtenue était inférieure à celle de Hartree-Fock à cause de l'absence du terme d'échange-corrélation. Dirac a amélioré cette théorie en ajoutant à ce dernier une énergie d'échange fonctionnelle de la densité électronique. Mais le terme de corrélation électronique restait toujours absent dans cette nouvelle approche. Néanmoins, il faudra attendre le milieu des années 1960 où les contributions de Pierre Hohenberg, Walter Kohn et Lu Sham sont établies le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle. (En 1998), Walter Kohn (1923) fut récompensé du prix Nobel de Chimie pour « son développement de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité.

III.2. Cadre de la DFT

L'objectif principal de DFT est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs. Alors que la fonction d'onde multiélectronique dépend de $3N$ variables (où N est le nombre total de particules du système),

la densité est en fonction de trois variables qu'elle s'agit d'une quantité plus facile à traiter tant que mathématiquement que conceptuellement. La DFT nous permet de résoudre l'équation de Schrödinger à N corps en ne faisant intervenir que l'observable définie dans l'espace physique R^3 qui se substitue à un espace de configurations à $3N$ variables dans lequel est définie la fonction d'onde Hartree-Fock. Le formalisme de la DFT est basé sur le théorème de Hohenberg et

Chapitre I : Introduction aux méthodes de calcul quantiques

Kohn[15]. L'hamiltonien d'un système de N électrons qui se déplacent dans un potentiel extérieur fixe V_{ext} est donné par :

$$H = T + V_{ee} + V_{\text{ext}} = \sum_i^N -(\nabla_i^2) + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \frac{2}{r_{ij}} + \sum_i^N V_{\text{ext}}(r_i) \quad (\text{I.23})$$

Où

T: L'énergie cinétique

V_{ee} : La répulsion coulombienne électron-électron.

V_{ext} : L'interaction avec le potentiel extérieur.

III.3. Théorèmes de Hohenberg et Kohn(1964)

Une fois la densité électronique définie, il est nécessaire de poser les fondements de la DFT. Ils ont été exprimés pour la première fois par Hohenberg et Kohnen 1964 sur lequel repose toute la DFT qui se résume en deux théorèmes:

- **Théorème 1:**

Deux potentiels extérieurs $V(\mathbf{r})$ et $V'(\mathbf{r})$ tel que $V = V' + C$, ou C est une constante, ne peuvent conduire à la même densité $n(\mathbf{r})$ pour l'état fondamental. Ce théorème peut être démontré à l'aide du principe variationnel, en considérant un état fondamental non dégénéré, l'hamiltonien du système s'écrit:

$$H = T + V + V_{ee} \quad (\text{I.24})$$

T et **V_{ee}** : Sont l'énergie cinétique des électrons et l'interaction électron-électron respectivement.

V: Est le potentiel extérieur (l'interaction ions-électrons dans ce cas), considérons qu'il existe un potentiel différent.

V': Permettant de générer la même densité $n(\mathbf{r})$, l'hamiltonien pour le nouveau potentiel serait:

$$H' = T + V' + V_{ee} \quad (\text{I.25})$$

Chapitre I : Introduction aux méthodes de calcul quantiques

Si Ψ et Ψ' sont les fonctions d'onde de l'état fondamental associée à l'hamiltonien H et H' respectivement. D'après le principe variationnel on peut écrire:

$$E = \langle \Psi/H/\Psi \rangle < \langle \Psi'/H/\Psi' \rangle = \langle \Psi'/H + V - V'/\Psi' \rangle \quad (I.26)$$

$$E < E' + \int n'(r)[v(r) - v'(r)]dr \quad (I.27)$$

D'autre part on peut écrire aussi:

$$E' = \langle \Psi'/H'/\Psi' \rangle < \langle \Psi/H'/\Psi \rangle = \langle \Psi/H + V - V'/\Psi \rangle \quad (I.28)$$

$$E' < E + \int n(r)[v'(r) - v(r)]dr \quad (I.29)$$

L'addition de (I.26) et (I.29) en supposant que $n(r) = n'(r)$ conduit à la contradiction $E + E' < E + E'$. Par conséquent, il existe une seule densité électronique pour l'état fondamental. D'après ce théorème la variable de base n'est plus nécessairement la fonction d'onde; la variable de base est désormais la densité électronique $n(r)$ qui décrit complètement l'état fondamental et toutes ses propriétés, ceci conduit à la formulation du second théorème de Hohenberg et Kohn.

- **Théorème 2:**

Il existe une fonctionnelle universelle de la densité $F_{HK}[n]$ indépendante du potentiel extérieur V , qui peut être formellement définie par:

$$F_{HK}[n(r)] = \langle \Psi'[n]/T + V_{ee}/\Psi[n] \rangle = T[n(r)] + V_{ee}[n(r)] \quad (I.30)$$

Où T , V_{ee} et Ψ représentent respectivement l'opérateur d'énergie cinétique, l'opérateur d'interaction électron-électron et la fonction d'onde associée à l'état fondamental. L'énergie totale du système est donc une fonctionnelle de la densité, qui s'écrit:

$$E[n] = F_{HK}[n] + \int dr v(r) n(r) \quad (I.31)$$

Le terme $\int dr v(r) n(r)$ représente l'interaction noyaux-électrons.

La fonctionnelle $E[n]$ est minimale lorsque $n(r)$ correspond à la densité électronique de l'état fondamental, cette propriété est aussi connue sous le nom du principe variationnel de

Chapitre I : Introduction aux méthodes de calcul quantiques

HohenbergetKohn. Assertion importante, puisqu'elle permet connaissant la fonctionnelle de déterminer la densité $n(\mathbf{r})$ associée à l'état fondamental de n'importe quel système [9].

III.4. Les équations de Kohn et Sham:

La résolution des équations de Kohn et Sham constitue la base des calculs DFT, comme nous avons déjà mentionné la forme exacte de potentiel d'échange-corrélation V_{xc} est inconnue. C'est en 1967 que Walter Kohn et Lu Sham proposent de ramener le problème à un système d'équations mono-électroniques pouvant être résolu de la même manière que la méthode Hartree-Fock. Kohn et Sham ont pensé qu'il était primordial d'avoir une expression aussi précise que possible pour le terme énergie cinétique. Pour ce faire, ils ont introduit un développement supplémentaire qui consiste à remplacer le système réel interactif en un système fictif non interactif dont l'état fondamental est caractérisé en tout point par la même densité $\rho(\mathbf{r})$ que le système d'électrons en interaction.

Cette approche réalise une correspondance exacte entre la densité électronique, l'énergie de l'état fondamental d'un système constitué de fermions non interactifs placés dans un potentiel effectif et le système réel à plusieurs électrons en interaction soumis au potentiel réel. De ce fait, la densité électronique et l'énergie du système réel sont conservées dans ce système fictif.

Pour ce système fictif, les théorèmes de HohenbergetKohn s'appliquent également. La fonctionnelle de la densité $E[\rho(\vec{r})]$ pour le système interactif peut être exprimée par l'expression suivante:

$$E[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (I.32)$$

$T_0[\rho(\vec{r})]$: L'énergie cinétique du gaz d'électrons non interagissant.

$E_H[\rho(\vec{r})]$: Le terme Hartree.

$E_{XC}[\rho(\vec{r})]$: Energie d'échange-corrélation est fonctionnelle additionnelle qui décrit l'interaction inter-électronique.

$V_{ext}[\rho(\vec{r})]$: Inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux.

Chapitre I : Introduction aux méthodes de calcul quantiques

Le terme de Hartree et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange et corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$. L'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de l'approche de Kohn-Sham de la forme suivante:

$$\left[-\frac{\hbar}{2m_e}\nabla_i^2 + V_{\text{eff}}(\vec{r})\right] |\varphi(\vec{r})\rangle = \varepsilon_i |\varphi(\vec{r})\rangle, i=1, \dots, N \quad (\text{I.33})$$

Où le potentiel effectif est de la forme:

$$V_{\text{eff}} = V_{\text{ext}} + \int \frac{\rho(r')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{\text{xc}} \quad (\text{I.34})$$

Le potentiel d'échange et de corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée:

$$V_{\text{xc}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (\text{I.35})$$

Et la densité est donnée par une somme de l'ensemble des orbitales occupées : [16]

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{I.36})$$

III.5. Différents types de fonctionnelles

Tous les termes de l'énergie et leur potentiel associé peuvent être évalués, sauf celui d'échange et de corrélation qui présentent la principale difficulté de la DFT. Il faut alors avoir recours à une approximation pour l'évaluer. Il existe de nombreuses approximations de la fonctionnelle d'échange-corrélation. Pour cela, deux classes de fonctionnelles sont disponibles:

III.5.1. Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation LDA est l'approximation la plus simple qui présente la continuité de la démarche de Kohn-Sham. L'idée de LDA est de considérer le potentiel d'échange-corrélation comme une quantité locale définie en un point r , dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce même point r . L'approximation LDA consiste à considérer la densité comme étant équivalente à celle d'un gaz d'électrons homogènes. Elle varie lentement en fonction de la coordonnée r_1 . Le système est assimilé à un nuage d'électrons de densité constante fluctue assez

Chapitre I : Introduction aux méthodes de calcul quantiques

lentement à l'intérieur du système étudié, alors on suppose qu'elle est localement uniforme. L'énergie d'échange-corrélation s'exprime selon l'équation suivante:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (I.37)$$

$\epsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})]$: L'énergie d'échange et de corrélation d'un gaz homogène d'électrons de densité constante est égale à sa valeur en r .

Cette approximation est à la base de toutes les fonctionnelles d'échange-corrélation, il nous faut de présenter une forme algébrique à E_{XC} qui permettant de prendre en compte de façon satisfaisante les corrélations entre les mouvements des différents électrons.

C'est la fonctionnelle pour laquelle une forme exacte est presque connue, l'approximation LDA est basée sur le modèle du gaz d'électron uniforme où le terme $\epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$ indique l'énergie d'échange-corrélation par particule du gaz d'électron uniforme de densité $\rho(\vec{r})$ de plus, $\epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$ peut être considérée comme la somme d'une contribution d'échange et de corrélation :

$$\epsilon_{xc}(\rho(r)) = \epsilon_x(\rho(r)) + \epsilon_c(\rho(r)) \quad (I.38)$$

Où $\epsilon_x(\rho(r))$: Fonctionnelle d'échange.

$\epsilon_c(\rho(r))$: Fonctionnelle de corrélation.

Le terme d'échange, communément appelé échange de Dirac [17]:

$$\epsilon_x(\rho(r)) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(r) \right)^{1/3} \quad (I.39)$$

Les calculs Monte-Carlo quantiques de Ceperley et Alder [17] ont par ailleurs permis d'obtenir des valeurs précises de $\epsilon_c(\rho(r))$ Ces valeurs ont ensuite été interpolées par Vosko, Wilk et Nusair (VWN) [18] et par Perdew et Zunger [19] pour finalement obtenir une forme analytique de $\epsilon_c(\rho(r))$. Afin de rendre compte des effets de polarisation de spin, le principe de la LDA a été par la suite généralisé pour donner la LSDA:

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho \vec{r} \epsilon_{xc}(\rho_\alpha, \rho_\beta) d\vec{r} \quad (I.40)$$

Où α et β sont les spins des électrons.

Chapitre I : Introduction aux méthodes de calcul quantiques

III.5.2 Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

Au niveau moléculaire, les inhomogénéités de la densité peuvent se révéler les conséquentes et le besoin d'introduire ces effets dans la fonctionnelle d'échange-corrélation. Ainsi, dans le but de rechercher de meilleures performances et des résultats bien précis, et comme une tentative de hiérarchisation des approximations de la fonctionnelle d'échange-corrélation [20].

Une autre approximation très intéressante en LDA est l'approximation du gradient généralisé (GGA) [21] qui consiste à rendre dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient c'est à dire inclure une correction de gradient, pour prendre en compte localement des inhomogénéités des densités dans le traitement de l'énergie d'échange-corrélation.

Dans cette approximation, l'expression d' E_{XC} s'écrit en fonction de la densité électronique et son gradient sera sous la forme suivante:

$$E_{XC}^{GGA}(\rho(\vec{r})) = \int (\rho(\vec{r}) f_{xc}(\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r}))) d^3\vec{r} \quad (I.41)$$

$f_{xc}(\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r}))$: Est une fonction de la densité locale et du gradient de la densité.

De même que précédemment, on peut séparer les termes d'échange et de corrélation :

$$E_{XC}^{GGA}(\rho(\vec{r})) = E_X^{GGA}(\rho(\vec{r})) + E_C^{GGA}(\rho(\vec{r})) \quad (I.42)$$

Plusieurs expressions des énergies d'échange et de corrélation ont été proposées. En principe, il est possible de les conjuguer à volonté mais, en pratique, seules quelques combinaisons sont utilisées. On retiendra plus particulièrement la fonctionnelle de corrélation de Lee, Yang et Par [21] et la fonctionnelle d'échange de *Becke* [22] ainsi que la fonctionnelle d'échange-corrélation proposée par Perdew et Wang [23,24] qui ont été utilisées ici.

L'approximation GGA a fait ses preuves dans de très nombreux cas et est connue pour donner de meilleurs résultats que la LDA, notamment pour les systèmes magnétiques. Les systèmes avec des fortes variations de densité électronique sont ainsi décrits plus correctement. Plus récemment, des améliorations de la GGA ont été proposées afin de mieux décrire les

Chapitre I : Introduction aux méthodes de calcul quantiques

interactions à plus longue distance. En méta-GGA, le second ordre du gradient de la densité électronique est également introduit en tant que paramètre d'entrée [25]. Enfin, en hyper-GGA, l'échange exact est introduit dans le but de permettre un traitement de la corrélation plus fin.

IV. Conclusion:

Les méthodes quantiques permettent d'avoir accès à un ensemble de grandeurs qui aide à élucider la structure électronique des systèmes chimiques. Le choix de la méthode ou du type de calcul dépend du problème étudié c'est-à-dire du degré de liberté du système et de la précision souhaitée du calcul ainsi que les ressources de calculs disponibles (puissance de l'ordinateur) et du coût en temps et donc en argent.

Références

- [1] R. G. Parr, W. Yang, Density-Functional Theory of Atoms and Molecules, University Press, Oxford, **1989**.
- [2] W. Kohn, Rev, Mod. Phy.**1999**. 71.
- [3] Frank Jensen, Introduction to Computational Chemistry, Wiley, **2007**, 2nd ed.
- [4] J.M. Thijssen, Delft University of Technology, *Computational Physics*, Cambridge University press **1999**.
- [5] D. R. Hartree, Proc. Cambridge Philos, Soc.**1928**. 24, 89.
- [6] P. Kiréev. La physique des semiconducteurs, **1975**. 2e édition, édition Mir. Moscou,
- [7] V. Fock, Z. Phys, **1930**. 61, 126.
- [8] Charles Kittel, Physique de l'Etat Solide 7 ed, Dunod
- [9] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys, Rev.**1964**, 136 864.
- [10] W. Kohn, Rev. Mod. Phys, **1999**, 71, 1253-1266.
- [11] R. M. Dreizler, E. K .U. Gross, Density Functional Theory : An Approach to the Quantum Many-Body Problem, Springer-Verlag, Berlin, **1990**.
- [12] R. G. Parr, W. Yang, Density-Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford University Press, Oxford, **1989**.
- [13] L.H. Thomas, Proc. Cam. Phil, Soc.**1930**, 26, 376.
- [14] E. Fermi, Une méthode statistique pour déterminer certaines propriétés de l'atome et l'appliquer à la théorie du tableau périodique des éléments, Z. Phys.**1928**, 48, 79-73.
- [15] F.N.Elhouda, thèse de master "Etude théorique des caractères des états excités les plus bas d'un complexe d'Iridiumcyclo métalantluminescent", Université de Saida, **2018**, 27.

Chapitre I : Introduction aux méthodes de calcul quantiques

[16] W. Kohn L.J. Sham, Phys, Rev. B**1965**, 140, 1133.

[17] P. A. M. Dirac, "Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom", Proc. Camb. Phil. Soc. **1930**, 26- 376.

[17] M. Ceperley, B. J. Alder, Phys, Rev. **1980**, Lett. 566-569.

[18] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Can. J. Phys, **1980**, 58, 1200-1211.

[19] J. P. Perdew, A. Zunger, Phys, Rev. B**1988** , 23, 5048-5079..

[20] S.H.Vosko.L.Wilk,andM.Nussair "spin dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations :a critical analysis. Canadian Journal of Physics. **1980**,58(8), 1200-1211.

[20] D. Langreth, J. Perdew, Phys, Rev. B**1980**, 21, 5469.

[21] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, Phys, Rev. B**1988**,37, 785-789..

[22] A. D. Becke, Phys, Rev. A**1988**, 38, 3098-3100.

[23] J. P. Perdew, Y. Wang, Phys, Rev. B**199** , 45, 13244-13249..

[24] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, Phys, Rev. B**1992**, 46, 6671-6687.

[25] J. P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan, P. Blaha, Phys, Rev. Lett. **1999**, 82, 2544-2547.

Chapitre II :
Généralités sur la corrosion

Chapitre II : Généralités sur la corrosion

I. Introduction :

La corrosion peut être considérée comme un phénomène suivant lequel un matériau à tendance sous l'action continue d'un milieu agressif, à retourner à son état original d'oxyde de sulfure, de carbonate... etc. Etant la cause principale de la dégradation de nombreux matériaux, la corrosion est la source d'un problème économique très important. En effet, les dégâts de la corrosion conduisent à des pertes financières considérables et sont parfois à l'origine d'accidents corporelles.

Les inhibiteurs de corrosion se trouvent parmi les différentes alternatives pour lutter contre ce problème. Ainsi, quand on veut utiliser un inhibiteur, on essaye de trouver le meilleur. Cet inhibiteur doit présenter plusieurs caractéristiques : abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans affecter les caractéristiques physiques, être efficace à faible concentration, être stable en présence des autres constituants du milieu ou aux différentes températures d'utilisation, et en ce qui concerne la toxicité, un inhibiteur doit être aussi compatible avec celle-ci et, bien sûr, d'un point de vue économique, son prix est aussi très important.

II. Généralités sur la corrosion des métaux

II.1. Définitions

II.1.1. Métaux :

Les métaux se distinguent des autres matériaux par un ensemble de propriétés physico-chimiques en particulier la forte conductivité électrique et thermique, grande facilité de mise en œuvre. On les trouve dans les moyens de transport, les centrales électriques et autres constructions ou appareils. Les composants électroniques contiennent également de nombreux éléments métalliques qui assurent les connexions. Cependant, la durabilité des objets métalliques dépend principalement de leur résistance à la corrosion et à l'usure et selon la thermodynamique, les métaux ne sont pas stables au contact de l'air et de l'eau, à quelques exceptions près.

Chapitre II : Généralités sur la corrosion

II.1.2. Corrosion :

La corrosion est une dégradation du matériau ou ses propriétés par réaction chimique avec l'environnement. Cette définition admet que la corrosion est un phénomène nuisible : elle détruit le matériau ou réduit ses propriétés, le rendant inutilisable pour une application prévue. La corrosion est une réaction interfaciale irréversible matériau avec son environnement, qui implique une consommation du matériau ou une dissolution dans le matériau d'une composante de l'environnement.

Cependant, la corrosion est un phénomène bienvenu, voire souhaité. Elle détruit et élimine un grand nombre d'objets abandonnés dans la nature. Certains procédés industriels font également appel à la corrosion. Par exemple l'anodisation d'aluminium est une oxydation de la surface du métal pour former un film d'oxyde décoratif qui protège de la corrosion atmosphérique. La polissage chimique ou électrochimique des métaux permet, par dissolution (corrosion) du métal, d'obtenir une surface lisse et brillante[1, 2].

II.2. Réaction de corrosion :

A quelques exceptions près, la corrosion des métaux est due à une réaction d'oxydoréduction irréversible entre le métal et un agent oxydant.



La corrosion du fer dans l'acide chlorhydrique selon la réaction (II.1)(Figure II.1) .



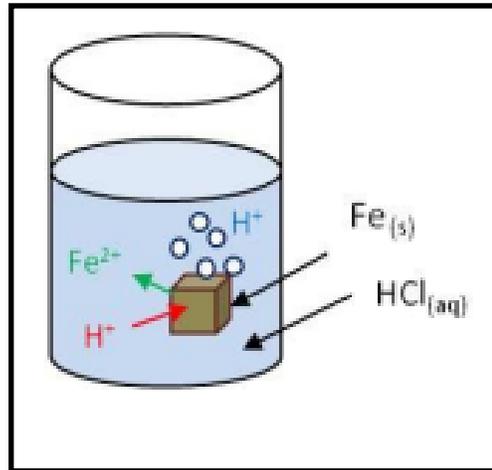
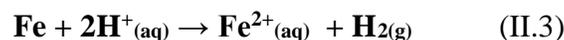


Figure II.1: Corrosion du fer en milieu acide.

En milieu aqueux, la chlorhydrique et le chlorure ferreux sont sous forme ionique. On peut donc aussi écrire.



L'agent oxydant est, dans ce cas, le proton solvaté, $\text{H}^+(\text{aq})$. Les produits de réaction sont les ions de ferreux solvaté, Fe^{2+} et l'hydrogène gazeux $\text{H}_2(\text{g})$. De plus, comme les ions chlorure ne participent pas directement à la réaction, on peut simplifier la réaction.



En milieu neutre et alcalin, la corrosion des métaux est généralement due à une réaction du métal avec l'oxygène. En présence d'humidité, par exemple, le fer se corrode et forme de la rouille sous la forme FeOOH .



L'oxygène contribue également à la corrosion des métaux en milieu acide. Cependant, sa concentration est tellement inférieure à celle des protons qu'on néglige le plus souvent son effet. L'équation (II.4) fait également apparaître l'eau car, en l'absence d'humidité, l'oxygène gazeux est un agent corrosif seulement à température élevée. Pour cette raison, on distingue la corrosion

Chapitre II : Généralités sur la corrosion

humide, ou corrosion à température ambiante, de la corrosion sèche, ou corrosion à haute température.

II.2.1. Les agents oxydants (Ox):

En corrosion humide, les deux principaux oxydants rencontrés en pratique sont :

- Les protons solvatés.
- L'oxygène dissous.

Pourtant, d'autres oxydants peuvent aussi corroder les métaux tels que :

- Des cations métalliques oxydants Cu^{2+} , Fe^{3+} , Sn^{4+} .
- Des anions oxydants: NO_2^- , NO_3^- , CrO_4^{2-} , MnO_4^- , OCl^- .
- Des gaz oxydants dissous : O_3 , Cl_2 , SO_3 .

A haute température, certaines substances chimiques, normalement inoffensives, deviennent corrosives. Parmi les oxydants responsables de la corrosion sèche, on trouve :

- Oxygène gazeux.
- Lavapeur d'eau.
- L'anhydride carbonique: CO_2 .
- Les composés du soufre : S_2 , SO_4^{2-}

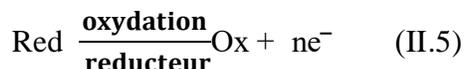
II.2.2. Les agents réducteurs (Red) :

Un agent réducteur est un réactif capable de provoquer une réduction. C'est donc une espèce capable de céder des électrons[3].

II.2.3. Réaction d'oxydoréduction (Redox) :

Une réaction d'oxydoréduction est une réaction électrochimique au cours de laquelle il y a transfert d'électrons d'un réducteur vers un oxydant [04].

Chapitre II : Généralités sur la corrosion



L'oxydant et le réducteur constituent le couple Ox/Red

- Ox : Oxydant, c'est la forme oxydée du couple Ox/Red
- Red : Réducteur, c'est la forme réduite du couple Ox/Red.

II.2.4. La Vitesse de corrosion :

La vitesse de corrosion est un paramètre important dans les réactions qui se produisent pendant la dégradation des matériaux, on la mesure par :

- Masse par unités de surface et de temps.
- Nombre de moles par unités de surface et de temps.
- Epaisseur corrodée par unité de temps.
- Densité de courant[03].

II.3. Les types de corrosion

Selon le mode et le milieu, on résume les différents processus de la corrosion.

II.3.1. Corrosion chimique (sèche) :

Il s'agit d'une réaction hétérogène entre deux phases l'une est solide (le métal) et l'autre est gazeuse. Le processus d'oxydoréduction se déroule dans le domaine atomique avec un milieu ambiant en absence d'électrolyte[5,6]. L'attaque du métal dans ce cas nécessite généralement des températures élevées, la réaction qui se produit est de la forme :



II.3.2. Corrosion biochimique:

C'est l'attaque bactérienne des métaux en particulier dans les canalisations enterrées. Le mécanisme de ce mode de corrosion peut être chimique par production de substances corrosives

Chapitre II : Généralités sur la corrosion

telles que CO_2 , H_2S , H_2SO_4 , NH_3 ...etcou bien par l'action de certaines bactéries qui peuvent réduire les sulfates par l'intermédiaire d'hydrogène.



L'hydrogène provient par exemple des régions cathodiques, il y a donc une dépolarisation des cathodes et formation accélérée de Fe^{2+} aux anodes.



II.3.3. Corrosion par frottement ou par cavitation:

La corrosion par frottement se produit lorsque deux surfaces métalliques sont en contact et qu'elles se déplacent l'une par rapport à l'autre cependant la corrosion par cavitation résulte de la présence de bulles de vapeurs dans une canalisation[5].

II.3.4. Corrosion électrochimique :

Le phénomène électrochimique est le plus important en corrosion, en effet, cette dernière se manifeste lorsqu'un réactif est liquide et l'autre solide ou bien s'il existe une hétérogénéité soit dans le métal ou dans le réactif, présentant une dissymétrie de composition déterminant ainsi une sorte de pile où les zones qui constituent les anodes sont attaquées ou corrodées. Pour une corrosion électrochimique on a:



Lorsqu'une électrode composite est immergée dans un électrolyte, elle forme le siège d'un phénomène de corrosion électrochimique [7,8].

II.4. Les formes de corrosion:

II.4.1. La corrosion uniforme:

C'est une perte de matière plus ou moins régulière sur toute la surface. On trouve cette attaque notamment sur les métaux exposés aux milieux acides.

Chapitre II : Généralités sur la corrosion

II.4.2. La corrosion galvanique:

Appelée aussi corrosion bimétallique, est due à la formation d'une pile électronique entre deux métaux. La dégradation du métal le moins résistant s'intensifie.

II.4.3. La corrosion caverneuse:

Elle est due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure, créant ainsi une pile électronique d'où l'attaque du métal dans les fentes et autres endroits peu accessibles à l'oxygène.

II.4.4. La corrosion par piqûres:

Elle se produit par l'action de certains anions, notamment le chlorure, sur les métaux protégés par un film d'oxyde mince.

II.4.5. La corrosion intergranulaire:

C'est une attaque sélective aux joints de grains. Souvent, il s'agit de phases qui ont précipité lors d'un traitement thermique.

II.4.6. La corrosion sélective:

C'est l'oxydation d'un composant de l'alliage, conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse.

II.4.7. La corrosion érosion :

Elle résulte de l'action conjointe d'une réaction électronique et d'un enlèvement mécanique de matière. Elle a souvent lieu sur des métaux exposés à l'écoulement rapide d'un fluide.

II.4.8. La corrosion sous contrainte:

C'est une fissuration du métal, qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique [3].

Chapitre II : Généralités sur la corrosion

II.5. Catégories d'alliages et domaines d'emploi:

II.5.1. Aciers inoxydables:

Le chrome, normalement passif, résiste en général bien à la corrosion, même en présence d'ions chlorures. Pur, il ne sert que sous forme de revêtement, car sa fragilité le rend inapte à emploi massif. On emploie le chrome surtout comme élément d'alliage dans aciers inoxydables. L'adjonction de chrome aux aciers facilite leur passivation en milieu neutre et acide. Quand la teneur en chrome dépasse 12 à 13%, ils deviennent "inoxydables [9].

II.5.2. Alliages de nickel:

Le nickel résiste bien aux solutions neutres et alcalines, ainsi qu'à la corrosion atmosphérique. Il ne résiste toutefois pas bien aux acides oxydants. Les milieux chlorures peuvent provoquer une corrosion par piqûres. A l'instar du chrome, le nickel pur sert surtout comme revêtement.

II.5.3. Alliages de cuivre:

Le cuivre résiste bien à la corrosion dans l'air, le même dans l'eau chaude ou froide, pour autant que l'écoulement de celle-ci ne dépasse pas une valeur limite de l'ordre de 1m/s. Les principales familles d'alliages de cuivre: Laiton, bronze, cuivre- nickel.

II.5.4. Alliages d'aluminium:

L'aluminium résiste bien à la corrosion atmosphérique et en solution neutre, car dans ce domaine de pH, il est protégé par un film oxyde stable d'un point de vue thermodynamique. En milieu acide et alcalin l'oxyde d'aluminium se dissout et le métal corrode rapidement en formant de hydrogène. Quant aux ions chlorures, ils provoquent une corrosion par piqûres.

II.5.5. Alliages de titane:

Le titane forme des films passifs stables de TiO_2 et de ce fait possède une très bonne résistance à la corrosion en milieu acide oxydant et en milieu chlorure[10].

Chapitre II : Généralités sur la corrosion

III. Protection contre la corrosion:

III.1. protection par revêtements:

- Revêtement métallique: on les emploie couramment pour protéger l'acier, par exemple pour les revêtements de chrome sur les robinets, ou revêtement d'or sur les contacts électrique des circuits imprimés [11].
- Revêtement inorganiques non métallique: Parmi les revêtements inorganiques non métalliques, on distingue deux types: les couches de conversion, les couches étrangères au substrat [12].
- Revêtements organiques: Les revêtements organiques forment une barrière plus au moins imperméable entre le métal et le milieu électrolytique. Ils sont classés en trois familles : les revêtements en bitume, les revêtements polymériques et les peintures et vernis. [13].

III.2. Protection électrochimique:

- Protection cathodique: La protection cathodique consiste à imposer au métal un potentiel suffisamment bas pour que la vitesse de corrosion devienne négligeable. En pratique, cette méthode sert surtout à protéger les structures lourdes en acier, les installations chimiques et les conduites enterrées. Deux paramètres fondamentaux contrôlent la protection cathodique: Le potentiel de protection et la densité de courant de protection.

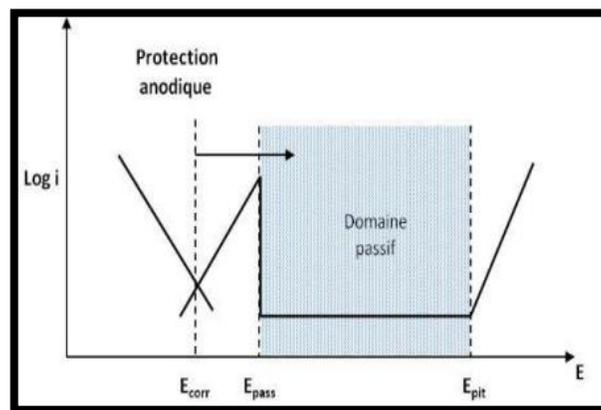


Figure II.2: Le principe de la protection cathodique

Chapitre II : Généralités sur la corrosion

- Protection anodique: La protection anodique s'applique aux métaux passivables, dont le potentiel de corrosion se situe dans le domaine actif $E_{corr} < E_p$. Une polarisation anodique permet dans ce cas de déplacer le potentiel dans le domaine. Le maintien d'une protection anodique ne nécessite qu'une faible densité de courant.[3]

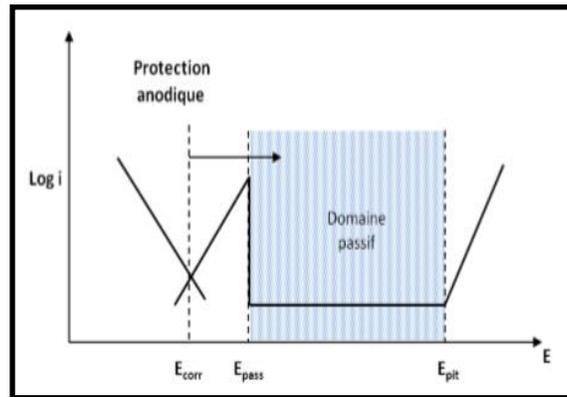


Figure II.3: Principe de la protection anodique d'un métal passivable

III.3. Protection par inhibiteurs:

III.3.1. Définition d'un inhibiteur:

Un inhibiteur est un composé chimique que l'on ajoute en petite quantité au milieu pour diminuer la vitesse de corrosion. Le degré d'inhibition R_I , ou rendement d'inhibition caractérise le ralentissement de la corrosion dû à la présence d'un inhibiteur. Il dépend, entre autres, de la concentration de l'inhibiteur.

$$R_I = (U_0 - U) / U_0$$

Ici, U_0 et U désignent respectivement les vitesses de corrosion en l'absence et en présence d'inhibiteur.

Les inhibiteurs peuvent être classés de plusieurs façons :

- Par domaine d'application.
- Par réaction partielle.
- Par mécanisme réactionnel.

III.3.2. Classement des inhibiteurs :

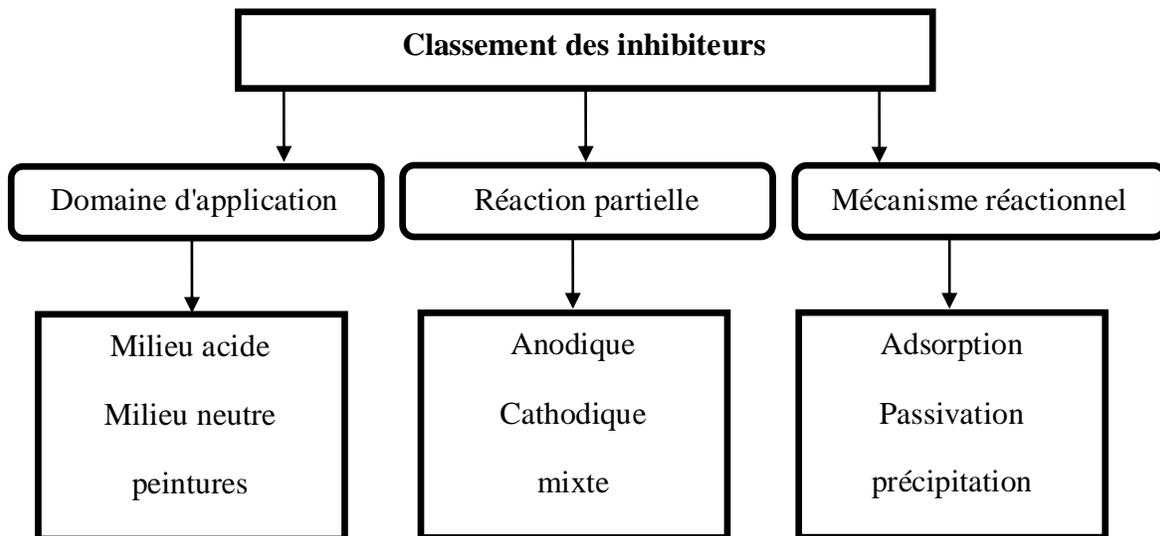


Figure II.4: Classement des inhibiteurs de corrosion.

III.3.2.1. Par domaine d'application:

Dans la classification relative au domaine d'application, on peut distinguer: en milieux aqueux, les inhibiteurs pour milieux acides, sont employés, entre autres, pour éviter l'attaque chimique de l'acier lors d'une opération de décapage, les inhibiteurs pour milieu neutres souvent protéger les conduites des circuits de refroidissement.

En milieu organique, de grandes quantités d'inhibiteurs de corrosion sont utilisées dans les lubrifiants pour moteurs et dans l'essence. Ces liquides contiennent souvent des traces d'eau et des espèces ioniques qui peuvent provoquer une corrosion. Les inhibiteurs pour peintures, tels les pigments inorganiques jouent également un rôle important.

Enfin, les inhibiteurs pour phases gazeuses sont généralement employés pour une protection temporaire de différents objets emballés pendant le transport et le stockage. Il s'agit le plus souvent de composés organiques ayant une pression de vapeur élevée, ces composés s'adsorbent sur surface métallique et protègent contre la corrosion atmosphérique [14].

Chapitre II : Généralités sur la corrosion

1. inhibition en milieu acide:

Parmi les inhibiteurs pour solutions acides on trouve un grand nombre de substances organiques différentes, notamment des molécules aromatiques et des macromolécules à chaînes linéaires ou branchées. Ils s'adsorbent à la surface du métal et ralentissent ainsi la corrosion. Leur efficacité dépend, entre autres, de leur structure moléculaire et de leur concentration.

Les molécules organiques utilisées comme inhibiteur contiennent une partie non polaire, hydrophobe et relativement volumineuse, constituée principalement d'atomes de carbone et d'hydrogène, et une partie polaire, hydrophile, constituée d'un ou plusieurs groupes fonctionnels, tels: HN_2 (amine), SH (mercapto)...etc[14,15].

2. Inhibition en milieu neutre:

La corrosion en milieu neutre est normalement due à l'oxygène dissous. Les risques d'une attaque diminuent considérablement si l'on empêche l'oxygène d'accéder à la surface (inhibition cathodique). Alternativement, on peut diminuer la vitesse de la réaction partielle anodique en rendant le métal passif (inhibition anodique). On peut encore inhiber la corrosion par des substances tels les benzoates, qui s'adsorbent à la surface et bloquent des sites de réaction. Ce dernier mécanisme s'apparente à celui décrit précédemment pour les milieux acides[15].

III.3.2.2. Par réaction électrochimique partielle:

D'après leur influence sur la vitesse des réactions électrochimiques partielles, on différencie trois types d'inhibiteur :

1. Les inhibiteurs anodiques:

Diminue la densité de courant partiel anodique et déplace le potentiel de corrosion dans le sens positif.

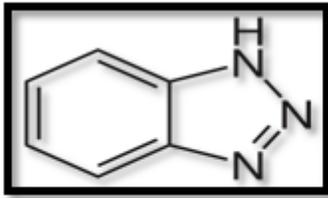
2. Les inhibiteurs cathodiques:

Au contraire, diminue la densité de courant partiel cathodique et déplace de corrosion dans le sens négatif.

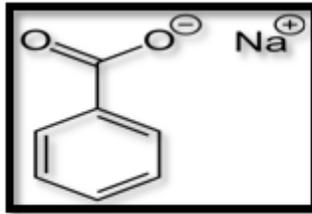
Chapitre II : Généralités sur la corrosion

3. Les inhibiteurs mixtes:

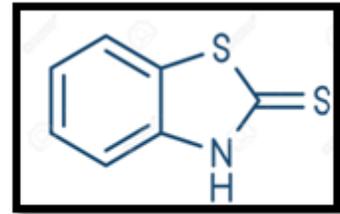
Ce sont des espèces qui diminuent la vitesse des deux réactions partielles, mais qui modifient peu le potentiel de corrosion qu'on appelle inhibiteur cathodique-anodique[14].



Benzotriazole



benzoate de sodium



mercaptobenzothiazole

Figure II.6: Structure de quelques inhibiteurs de corrosion mixte

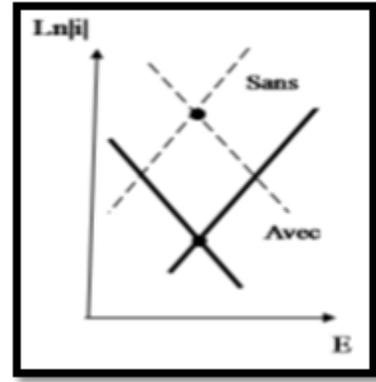
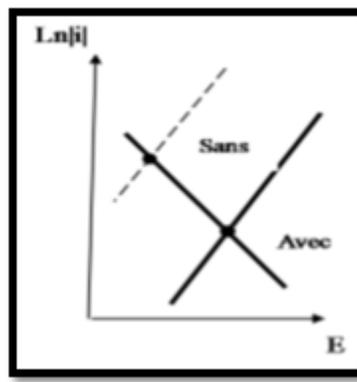
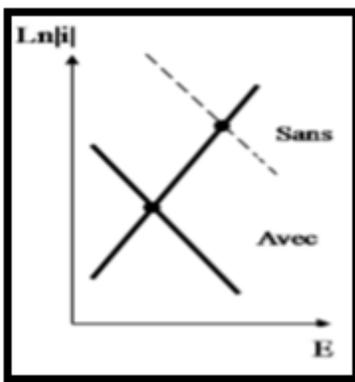


Figure II.7: Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur anodique, cathodique ou mixte.

III.3.2.3. Par mécanisme réactionnel:

D'après le mécanisme réactionnel, on distingue l'inhibition:

- par adsorption.
- par passivation.
- par précipitation.
- par élimination de l'agent corrosif.

Chapitre II : Généralités sur la corrosion

La corrosion peut ralentir suite à l'adsorption d'un inhibiteur à la surface du métal. Le degré d'inhibition dépend alors de l'équilibre entre espèces dissoutes et adsorbées, exprimé par une isotherme d'adsorption. Ce mécanisme est particulièrement important en milieu acide. Certains inhibiteurs oxydants provoquent une passivation spontanée du métal diminuant ainsi la vitesse de corrosion. D'autres inhibiteurs provoquent la formation de films superficiels par précipitation de sels minéraux ou de complexes peu solubles. Ces films réduisent l'accessibilité de la surface vis-à-vis de l'oxygène et, en plus, ils bloquent partiellement la dissolution anodique. L'inhibiteur par élimination de l'agent corrosif n'est que dans des systèmes fermés. Elle se pratique notamment dans les circuits d'eau chaude fermés des centrales thermique[3].

Références

- [1] K.E.Heusler, D. Landolt, S.Trasatti, Pure and Appl. Chem. **1989**, 61,19.
- [2] R.M.Latanision, Materials performance. **1987**, 26,9.
- [3]D.Landolt, Corrosion et chimie de surfaces des matériaux, Presse polytechniques et universitaires Romandes, première édition. **1993**.
- [4] Claude K.W. Friedli, chimie générale pour ingénieur, première édition. 2002, 343.
- [5]O.Radovico, Proc. Univ. Ferrara, Italy. 7th th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann.**1990**, 330.
- [6]D. Nadir ; R. Rabah. Introduction à la corrosion et aux inhibiteurs de corrosion, 2004.
- [7] L.Felloni.Corros.Sci.**1968**, 133.
- [8]Jean-Jacques Lamoureux, précis de corrosion, édition beau chemin, **1994**.
- [9]A.J.Sedriks, Corrosion NACE. **1989**, 45, 510.
- [10]R.W. Schutz, D.E. Thomas, ASM Metals Handbook, 9th Edition, Vol 13, ASM Metals, Park, Ohio. **1987**, 668-706.
- [11] E.W. Skerrey, L.L. Shreir Editor, Corrosion, 2nd edition, Vol. 2, Newnes Butterworth, London. **1976**,14-24.
- [12]E.H. Hollingsworth, H.Y. Hunsicker, ASM Metals Handbook, 9th Edition, Vol 13, ASM Metals, Park, Ohio. **1987**, 583-609.
- [13] M. Joly, Y. Ballet, Technique de l'ingénieur, A 7650, Paris, **1984**, 1-17.
- [14] E. Mccafferty, ,H.leidheiser editor, science press, Princeton N. J.Corrosion Control by Coatings. **1979**, 279.
- [15] G.Trabanelli, Corrosion Mechanisms, F. Mansfeld ed. M. Dekker, New York, **1987**,119.

Chapitre III

Etude théorique par DFT d'une série d'inhibiteurs

I. Introduction

L'étude de l'inhibition de la corrosion des métaux en milieu acide constitue un domaine de recherche très attractif en raison de la large utilisation des solutions acides dans l'industrie [1]. La majorité des inhibiteurs utilisés dans ce milieu sont des composés organiques contenant des hétéroatomes tels que l'azote, le soufre et l'oxygène [2]. Les données de la littérature montrent que la plupart de ces composés agissent par adsorption à la surface du métal en formant une mince couche protectrice par combinaison entre les ions de l'inhibiteur et la surface métallique. L'adsorption de ces composés dépend essentiellement de leur structure chimique, de la nature et de la charge superficielle du métal ainsi que du milieu agressif. Ces paramètres, entre autres conditions expérimentales, sont des facteurs notables qui déterminent l'ampleur de l'adsorption qui dicte à son tour l'efficacité inhibitrice ou taux d'inhibition de la corrosion [3].

La connaissance des propriétés moléculaires d'un inhibiteur donné, telles que la structure moléculaire, la densité électronique et la solubilité contribue à la compréhension du mécanisme d'inhibition de la corrosion [2, 4]. Le recours aux calculs théoriques favorise donc le choix des inhibiteurs les plus efficaces en comparant dans la plupart des cas les propriétés obtenues par les méthodes quantiques aux données expérimentales ainsi que la prédiction de nouveaux inhibiteurs.

Le présent travail a pour objectif de mettre en évidence la relation entre les arrangements structuraux et les structures électroniques d'une série d'inhibiteurs dérivés thiadiazoles de type [2-H₂N-5-LR-1,3,4-C₂N₂S] **Tableau III.1:**

Inhibiteur (1) : LR = methyl : 2-Amino-5-methyl-1,3,4thiadiazole

Inhibiteur (2) : LR = ethyl: 2-Amino-5-ethyl-1,3,4thiadiazole

Inhibiteur (3) : LR = n-propyl: 2-Amino-5-n-propyl-1,3,4thiadiazole

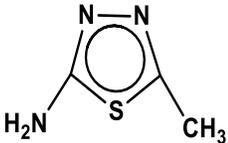
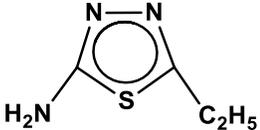
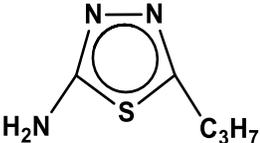
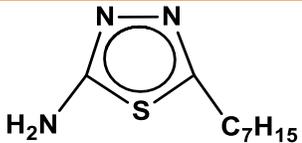
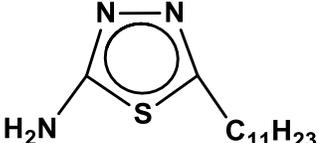
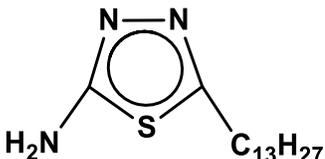
Inhibiteur (4) : LR = heptyl: 2-Amino-5-heptyl-1,3,4-thiadiazole

Inhibiteur (5) : LR = undecyl: 2-Amino-5-undecyl-1,3,4thiadiazole .

Inhibiteur (6) : LR = tridecyl: 2-Amino-5-tridecyl-1,3,4- thiadiazole.

Par soucis de simplification, il convient de noter dans le texte les inhibiteurs cités respectivement par : AMT, AET, APrT, AHT, AUT et ATT.

Tableau III.1: Structure et masse moléculaire de la série d'inhibiteur étudiés.

Structure	Nom	Masse moléculaire g/mol
	2-Amino-5-methyl-1,3,4-thiadiazole (AMT)	115.15
	2-Amino-5-ethyl-1,3,4-thiadiazole (AET)	129.18
	2-Amino-5-n-propyl-1,3,4-thiadiazole (APrT)	143.21
	2-Amino-5-heptyl-1,3,4-thiadiazole (AHT)	199.31
	2-Amino-5-undecyl-1,3,4-thiadiazole (AUT)	225.42
	2-Amino-5-tridecyl-1,3,4-thiadiazole (ATT)	283.48

Les principales données expérimentales sont résumées dans le Tableau III.2

Tableau III.2 :Données cristallographiques et détails expérimentaux.

Inhibiteur	1	2	3
Formule chimique	C ₃ H ₅ N ₃ S	C ₄ H ₇ N ₃ S	C ₅ H ₉ N ₃ S
Système cristalline	Monoclinique	Orthorhombique	Monoclinique
Groupe d'espace	P21/n	Pbca	P21/c
a (Å)	8.511	7.275	10.181
b(Å)	6.569	10.729	6.766
c(Å)	10.243	15.499	11.114

II. Etude comparative de différentes méthodes de calcul quantique :

Dans ce travail nous avons choisis ; dans un premier temps, d'étudier le premier inhibiteur de la série (2-Amino-5-methyl-1,3,4-thiadiazole (AMT) par trois méthodes de calcul quantique soient : HF, MP2 et DFT afin de comprendre l'importance et l'utilisation en croissance permanente de la théorie DFT par rapport aux autres dans la majorité des calculs de structure et propriétés électroniques et mettre en évidence son degré de précision. D'autre part, nous avons entrepris des calculs DFT en phase gazeuse, en utilisant différentes bases et fonctionnelles pour étudier leurs impact sur la qualité des résultats. Nous avons dans ce cas utilisé les bases : STO-3G, 6-31G, 6-311G 6-311G++ (d,p) chacune avec l'ensemble des fonctionnelles : B3LYP, PBEPBE, MPW1PW91 et CAM-B3LYP.

Pour ce faire, nous avons utilisé le logiciel de calcul quantique GAUSSIAN 09 version A02 pour l'analyse des structures et des propriétés électroniques et le logiciel GaussView pour la visualisation des structures optimisées et des orbitales moléculaires (voir annexe).

II.1. Énergies des orbitales moléculaires HOMO et LUMO:

L'effet inhibiteur d'un composé est associé à son adsorption à la surface du métal par l'intermédiaire d'interactions donneur-accepteur entre les électrons π de la molécule d'inhibiteur et les orbitales d vacantes des atomes superficiels du métal. Selon la théorie des orbitales moléculaires, la réactivité chimique est fonction d'interactions entre les orbitales moléculaires frontières ; c'est-à-dire la plus haute occupée HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) et la plus basse vacante LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital).

En effet, l'énergie E_{HOMO} est associée à la capacité de la molécule à donner des électrons à un accepteur approprié avec des orbitales « d » vides et l'énergie E_{LUMO} indique sa capacité à accepter des électrons. La littérature montre que plus la valeur de l'énergie E_{LUMO} est basse, plus la capacité de la molécule à accepter des électrons est grande. De la même façon, plus la valeur de l'énergie E_{HOMO} de l'inhibiteur est élevée, plus son pouvoir donneur d'électrons à l'orbitale inoccupée de la surface de métal est grand et plus son efficacité inhibitrice est élevée. Par exemple, les orbitales "d" vacantes dans l'atome de fer peuvent accepter des électrons de la HOMO de la molécule d'inhibiteur tandis que l'atome de métal donne à son tour ses électrons 4s à LUMO de l'inhibiteur [5].

Des relations similaires ont été retrouvées entre le taux d'inhibition de la corrosion et Écart énergétique HOMO-LUMO. Cette dernière donne des informations cruciales sur la stabilité du complexe inhibiteur-métal formé et permet de définir plusieurs paramètres de réactivité. Une faible différence d'énergie entre les orbitales frontières du donneur et de l'accepteur indique une bonne réactivité de la molécule qui est associée à une grande efficacité inhibitrice. Sachant que l'efficacité inhibitrice d'un composé est directement liée à l'énergie nécessaire pour enlever un électron de la dernière couche occupée [6,7].

Chapitre III : Etude théorique par DFT d'une série d'inhibiteurs

Dans le tableau III.3, on reporte les principaux paramètres orbitaux calculés pour le premier inhibiteur AMT. Les orbitales frontières HOMO/LUMO ainsi que le potentiel électrostatique moléculaire (MEP) sont représentés sur la figure III.1.

Tableau III.3: Les paramètres orbitaux calculés pour l'inhibiteur AMT.

	E(eV)	E_{HOMO}(eV)	E_{LUMO} (eV)	ΔE (eV)	Δt
STO-3G					
HF	-18210,536	-7,643	6,745	14,388	02min01s
MP2	-18218,968	-4,964	8,046	13,010	03min26s
B3LYP	-18270,512	-2,094	3,454	5,548	05min55s
PBEPBE	-18257,292	-0,979	2,720	3,699	06min24s
MPW1PW91	-18270,539	-2,339	3,753	6,092	07min03s
CAM-B3LYP	-18265,996	-3,563	5,059	8,622	11min12s
6-31G					
HF	-18412,713	-7,425	3,563	10,988	02min01s
MP2	-18218,968	-4,964	8,046	13,010	1h6min46s
B3LYP	-18484,929	-4,678	-0,190	4,488	13min 07s
PBEPBE	-18471,275	-3,753	-0,924	2,828	13min 08s
MPW1PW91	-18483,161	-4,923	-0,081	4,841	18min 22s
CAM-B3LYP	-18475,464	-6,065	0,244	6,310	12min3s
6-311G					
HF	-18414,998	-7,534	2,774	10,308	06min 40s
MP2	-18440,376	-9,302	2,828	12,131	01h59min45s

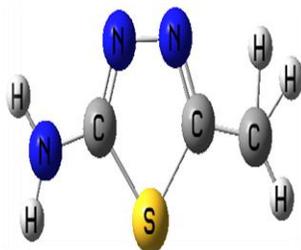
Chapitre III : Etude théorique par DFT d'une série d'inhibiteurs

B3LYP	-18487,568	-4,923	-0,489	4,433	27min 19s
PBEPBE	-18473,859	-3,971	1,169	5,140	29min 28s
MPW1PW91	-18485,555	-5,113	-0,136	4,977	19min 29s
CAM-B3LYP	-18483,460	-6,364	0,843	7,208	01h19min15s
6-311G++(d,p)					
HF	-18420,710	-7,534	0,843	8,377	27min 19s
MP2	-18455,880	-9,193	0,979	10,172	29min 28s
B3LYP	-18487,105	-4,923	-0,952	3,971	52min 24s
PBEPBE	-18477,340	-4,052	-8,131	0,415	07h58min12s
MPW1PW91	-18485,256	-5,086	-0,680	4,406	01h29min59s
CAM-B3LYP	-18482,753	-6,419	-0,408	6,011	01j09min37s

Les résultats obtenus pour l'inhibiteur AMT dans cette partie montrent la perfection et la précision des résultats par rapport à la méthode utilisée. En effet, les valeurs de l'énergie de l'inhibiteur AMT diminuent en poussant le niveau de calcul, c'est à dire en passant de HF à MP2 ensuite à la DFT et en variant les bases et fonctionnelles, bien que les valeurs des gaps soient trop grands dans les deux premières méthodes à savoir HF et MP2.

Les valeurs de l'énergie de la LUMO (E_{LUMO}) et celles de la HOMO (E_{HOMO}) diffèrent considérablement d'une méthode à l'autre, nous incitant ainsi à développer encore plus de calculs pour collecter plus d'informations sur cette structure fine des inhibiteurs. Il est à noter ; cependant, que les valeurs les plus proches sont celles obtenues par la DFT. Les meilleurs résultats sont obtenus à différents niveaux de calcul en particulier avec la base 6-311G++ (d,p) et les fonctionnelles B3LYP, PBEPBE et CAM-B3LYP bien que cette dernière est extrêmement faramineuse en terme de temps.

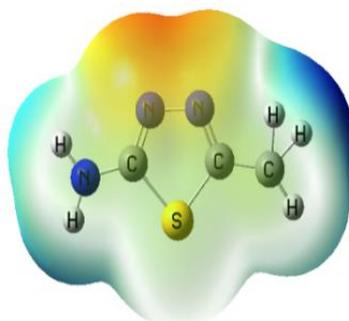
On cite à titre d'exemple, le temps alloué au calcul d'optimisation de géométrie de l'inhibiteur AMT en utilisant la base 6-311G++ (d, p) associée aux fonctionnelle B3LYP, PBE/PBE et CAM-B3LYP est respectivement de 52min24s , 7h58min12s et 01j 09min 37s.



Structure optimisée de AMT



HOMOLUMO



MEP

Figure III.1: Structure optimisée, HOMO, LUMO et potentiel électrostatique moléculaire MEP de l'inhibiteur AMT.

Nous avons utilisé le potentiel électrostatique moléculaire (MEP) (Figure III.1) pour déterminer les sites des réactions électrophiles et nucléophiles. On obtient les zones de densité électronique cartographiée avec le MEP sur la géométrie optimisée des inhibiteurs. Les zones électrophiles sont limitées par les couleurs rouge et jaune de la carte MEP alors que les couleurs bleu clair et bleu indiquent les plages actives nucléophiles. Pour l'inhibiteur AMT, on constate que les régions riches en électrons sont localisées autour des hétéroatomes (azote et soufre) et des doubles liaisons conjuguées. Ce sont les sites actifs qui donnent des réactions nucléophiles dans le processus d'inhibition de la corrosion.

II.2. Moment dipolaire :

Le moment dipolaire (μ) est l'un des indices qui sont les plus utilisés pour discuter et rationaliser la structure et la réactivité de nombreux systèmes chimiques.. Cet indice mesure la polarité pour les molécules diatomiques, qui est lié à la distribution des électrons dans une structure moléculaire Il y a un manque d'accord dans la littérature concernant la corrélation entre le moment dipolaire et l'efficacité inhibitrice [8]. Certains auteurs suggèrent que l'augmentation du moment dipolaire facilite l'adsorption de la molécule inhibitrice à la surface du métal et augmente donc son pouvoir inhibiteur [9]. À l'inverse, d'autres auteurs ont montré que les faibles valeurs du moment dipolaire favorisent l'accumulation des molécules d'inhibiteurs à la surface du métal [10].

II.3. Dureté et Mollesse :

La dureté absolue (η) permet de mesurer la stabilité et la réactivité d'une molécule [11]. Une approximation de ce paramètre, dans la théorie des orbitales moléculaires, est donnée par la relation suivante [12]:

$$\eta = (I - A)/2$$

Une entité dure possède par ailleurs une valeur de gap (ΔE) élevée contrairement à une entité molle, ce qui la rend généralement moins réactive que la seconde. La mollesse (σ) est mesurée par l'expression ci-dessous:

$$\sigma = 1/\eta$$

II.4. Nombre d'électrons transférés (ΔN) :

La fraction d'électrons transférés (ΔN) indique la tendance de la molécule à donner des électrons au métal. Toutefois, les valeurs de ΔN ne correspondent pas exactement au nombre d'électrons transférés du donneur à la molécule d'accepteur. L'expression «la capacité de donner des électrons » est plus appropriée que le « nombre d'électrons transférés » [13].

Les valeurs de ΔN sont corrélées avec l'efficacité inhibitrice résultante du transfert d'électrons. Une diminution dans le nombre d'électrons transférés ΔN indique une réduction du pouvoir donneur d'électrons de l'inhibiteur à la surface métallique. Selon Lukovits et al, si $41 \Delta N < 3.6$, l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la possibilité de donner des électrons à la surface du métal [14]. La fraction d'électrons transférés (ΔN) peut être exprimée par l'équation suivante [14,15]:

$$\Delta N = (\Phi - \chi_{\text{Inh}}) / 2 (\eta_{\text{Fe}} + \eta_{\text{Inh}})$$

Où Φ est la fonction de travail de la surface du fer avec la valeur de 4,82 eV pour Fe et χ_{Inh} sont les électronégativités absolues de l'inhibiteur, et η_{Fe} et η_{Inh} sont les duretés absolues du fer et de l'inhibiteur respectivement.

Dans cette étude, nous considérons η_{Fe} égale 0 eV pour calculer la fraction d'électrons. Selon le théorème de Koopman:[16]

$$I = -E_{\text{HOMO}}$$

$$A = -E_{\text{LUMO}}$$

Les valeurs de l'électronégativité (χ) et de la dureté chimique (η) sont calculées, selon Pearson, par les relations suivantes:

$$X = I + A$$

$$\eta = (I - A)/2$$

L'indice d'électrophilie (ω) a été obtenu en utilisant l'équation suivante:[17]

$$\omega = 2\chi/2\eta$$

III. Etude DFT de l'effet inhibiteur dans les dérivés diathiazoles:

Dans cette partie, afin de bien explorer l'effet inhibiteur selon l'arrangement structural dans la série de dérivés diathiazoles (AMT, AET, APrT, AHT, AUT et ATT); nous avons entrepris des calculs DFT en utilisant le jeu de base et fonctionnelle : B3LYP/6-311G++ (d,p).

Les différents paramètres orbitales et descripteurs quantiques de réactivité calculés sont reportés dans les tableaux III.4 et III.5 respectivement. Les géométries optimisées, les orbitales HOMO et LUMO ainsi que les cartes MEP des différents dérivés thiadiazoles étudiés sont représentés sur la figure III.2. L'examen des résultats présentés a conduit aux observations suivantes :

- L'inhibiteur AMT présente la valeur la plus basse du gap ΔE de 3.971 eV contre 5.712 eV pour AET et APrT et de 5.684 eV pour AHT et ATT. Ceci confirme la bonne réactivité de la molécule AMT avec les atomes à la surface métallique. Notons que l'extension de la chaîne carbonée dans AET, APrT, AHT, AUT et ATT ne présente donc pas un impact important sur l'énergie des orbitales frontières voir la stabilité des inhibiteurs.
- La valeur élevée de $E_{\text{HOMO}} = -4.92$ eV de l'inhibiteur AMT révèle une efficacité d'inhibition élevée. La faible valeur de $E_{\text{LUMO}} = -0.76$ eV montre la facilité de réception des électrons par l'orbitale vacante du métal justifiant ainsi la formation de liaison covalente entre l'inhibiteur et le métal ce qui est en accord avec les données expérimentales.

Chapitre III : Etude théorique par DFT d'une série d'inhibiteurs

- Sachant que la capacité inhibitrice dépend du moment dipolaire (μ) ; les valeurs obtenus montrent que la valeur la plus basse est obtenue pour le composé AMT, elle est de 2.678(D) mais elle n'est pas trop faible par rapport à celles obtenus pour les autres inhibiteurs.
- Pareillement, l'analyse des résultats montre que le composé AMT possède la mollesse σ la plus élevée avec une valeur égale à 0.503 eV et la dureté η la plus basse valant 1.985 eV. L'indice d'électrophile (ω) est de sa part égal à 2.173eV ; ceci confirme la bonne efficacité d'inhibition et la bonne adsorption chimique du dérivé AMT.
- La valeur de ΔN est positive et inférieure à 3.6 confirmant ainsi que l'inhibiteur peut donner des électrons au métal pour engendrer des liaisons et entraîner par conséquent la formation de couches inhibitrices stables adsorbées limitant la corrosion.
- La valeur de l'électronégativité de la molécule inhibitrice AMT est de 2.93 eV est inférieure à celle du métal mais elle reste proche de celles calculées pour les autres dérivés diathiazoles. La faible valeur de χ peut être due à l'électronégativité élevée des hétéroatomes et de celle de l'atome d'azote particulièrement.

Tableau III.4 : Paramètres électroniques des différents inhibiteurs.

B3LYP/ 6-311G++ (d,p).	E(eV)	E_{HOMO}(eV)	E_{LUMO} (eV)	ΔE (eV)	Δt
AMT	-18487,105	-4,923	-0,952	3,971	52min 24s
AET	-19561,750	-6,555	-0,843	5,712	23h 14min 41s
APrT	-20631,390	-6,555	-0,843	5,712	09h 32min 33s
AHT	-24909,705	-6,528	-0,843	5,684	06j10h40min06s
ATT	-31327.464	-6.528	-0.843	5.684	6j 03h 29min16s

Tableau III.5: Descripteurs de réactivité des différents inhibiteurs

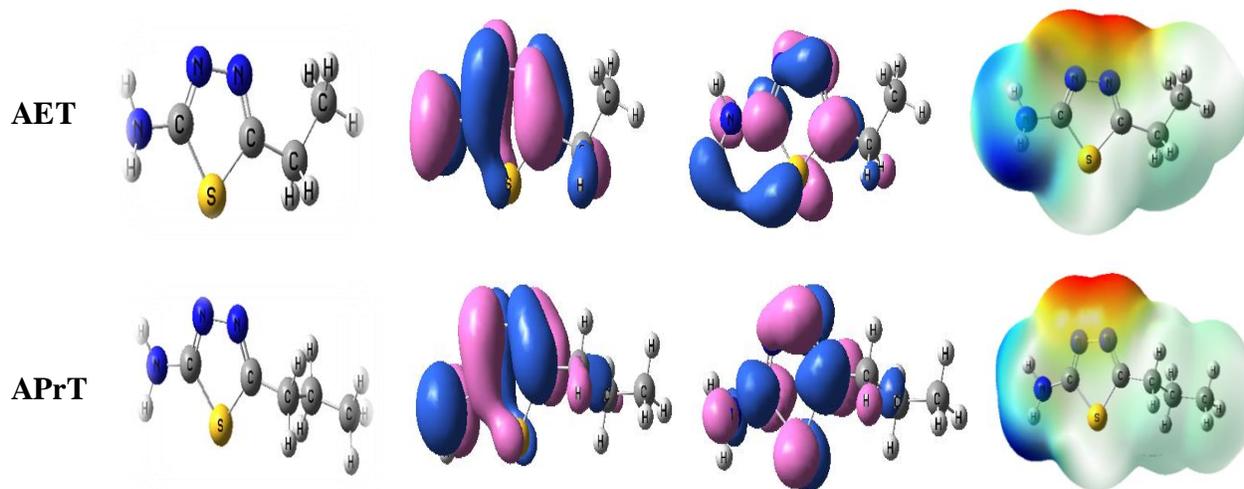
B3LYP/ 6-311G++ (d,p).	μ (D)	I (eV)	A (eV)	χ (eV)	η (eV)	σ (eV)	ω (eV)	ΔN
AMT	2,678	4,923	0,952	2,937	1,985	0,503	2,173	0,474
AET	3,320	6,555	0,843	3,699	2,856	0,350	2,395	0,196
APrT	3,421	6,555	3,699	2,856	0,350	2,395	0,196	0,196
AHT	3,635	6,528	0,843	3,685	2,842	0,351	2,389	0,199
ATT	3.187	6.528	0.843	3.685	2.842	0.351	2.389	0.199

Dans la figure III.2. , comme dans le cas de l'inhibiteur AMT, on représente les orbitales frontières où il apparaît clairement que la chaîne carbonée lié au cycle ne représente pratiquement aucune contribution. De leur part les cartes MEP indiquent les zones actives électrophile et nucléophiles. Dans tous les cas, les régions les plus riches en électrons sont principalement localisées autour des hétéroatomes et des doubles liaisons conjuguées.

Structure

HOMOLUMOMEP

Optimisée



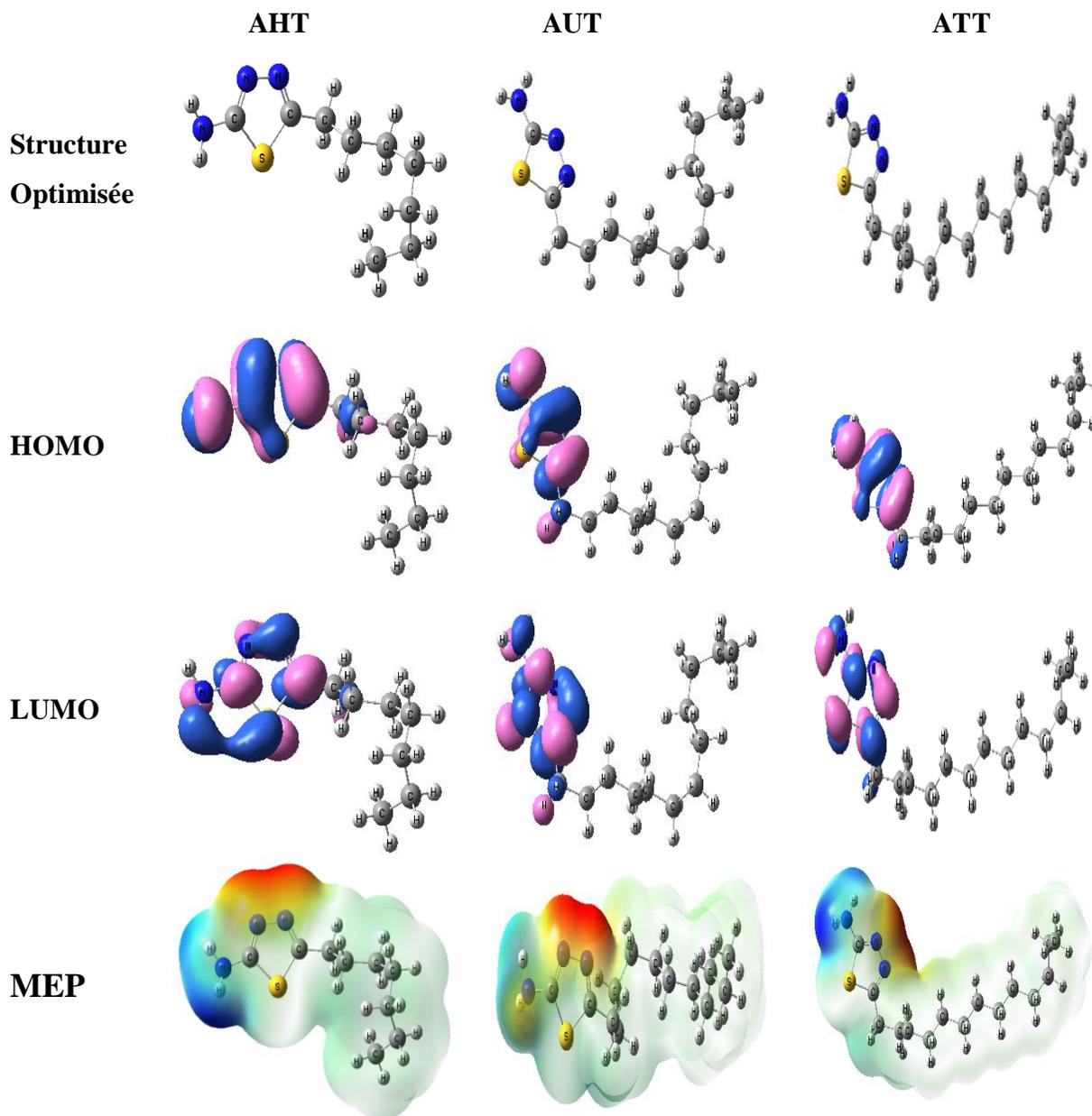


Figure III.2: Structures optimisées, HOMO, LUMO et potentiel électrostatique moléculaire MEP des composés de thiazoles au niveau de calcul DFTB3LYP/6-311G++ (d,p)

IV. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons mené une étude théorique à l'aide de calculs quantiques basés essentiellement sur la théorie de la fonctionnelle de densité DFT en se servant du logiciel Gaussian09 pour analyser l'activité inhibitrice d'une série de dérivés thiadiazoles vis-à-vis la corrosion des métaux.

Les premiers calculs effectués sur le dérivé AMT nous ont permis, d'une part, d'étudier l'effet des bases et fonctionnelles sur les calculs DFT et de choisir la base et la fonctionnelle adoptées pour l'étude des autres dérivés AET, APrT, AHT, AUTet ATT.

Les descripteurs quantiques de réactivité calculés pour les différents inhibiteurs nous ont permis de décrire leur action potentielle sur la corrosion. Les résultats obtenus montrent clairement que le dérivé AMT possède la meilleure activité inhibitrice par rapport aux autres. De sa part la carte du potentiel électrostatique moléculaire MEP permet de déterminer les sites actifs qui donnent des réactions nucléophiles dans le processus d'inhibition de la corrosion et montre succinctement les régions riches en électrons qui sont localisées autour des hétéroatomes (azote et soufre) et des doubles liaisons conjuguées.

Références

- [1] M.S. Masoud, M.K. Awad, M.A. Shaker, M.M.T. El-Tahawy, *Corros.Sci.* **2010**, 52, 2387
- [2] N.O. Obi-Egbedi, I.B. Obot, Inhibitive properties, thermodynamic and quantum chemical studies of alloxazine on mild steel corrosion in H₂SO₄, *Corros.Sci.* **2011**, 53, 263–275.
- [3] I.B. Obot, N.O. Obi-Egbedi, S.A. Umoren, Anti-Fungal drugs as corrosion inhibitors for aluminium in 0.1 M HCl, *Corros. Sci.* **2009**, 51, 1868–1875.
- [4] G. Gece, The use of quantum chemical methods in corrosion inhibitor studies, *Corros. Sci.* **2008**, 50, 2981–2992.
- [5] B. Dog ̃ru Mert, M.E. Mert, G. Kardas, B. Yazıcı, Experimental and theoretical investigation of 3-amino-1,2,4-triazole-5-thiol as a corrosion inhibitor for carbon steel in HCl medium, *Corros. Sci.* **2011**, 53, 4265–4272.
- [6] R.G. Pearson, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 734.
- [7] I. Lukovits, K. Pálfi, I. Bakó, E. Kálmán, *Corrosion*, **1997**, 53, 915.
- [8] N.O. Eddy, B.I. Ita, QSAR, DFT and quantum chemical studies on the inhibition potentials of some carbozones for the corrosion of mild steel in HCl, *J. Mol. Model.* **2011**, 17, 359–376.
- [9] M. Lagrenée, B. Mernari, N. Chaibi, M. Traisnel, H. Vezin, F. Bentiss, Investigation of the inhibitive effect of substituted oxadiazoles on the corrosion of mild steel in HCl medium, *Corros. Sci.* **2001**, 43, 951.
- [10] M. Mahdavian, S. Ashhari, Corrosion inhibition performance of 2- mercaptobenzimidazole and 2-mercaptobenzoxazole compounds for protection of mild steel in hydrochloric acid solution, *Electrochim. Acta.* **2010**, 55, 1720-1724.
- [11] P.K. Chattaraj, S. Sengupta, *J. Phys.* **1996**, 16126.
- [12] J.H. Henriquez-Roman, L. Padilla-Campos, M.A. Paez., J.H. Zagal, M.A. Rubio, C.M.
- [13] X. Li, S. Deng, Hui, and T. Li, *Electrochim. Acta.* **2009**, 54, 4089.
- [14] I. Lukovits, E. Kálmán, F. Zucchi, *Corrosion.* **2001**, 57, 3.
- [15] R.G. Pearson, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 734.
- [16] T. Koopmans, *Physica.* 1934, 1, 104.
- [17] R. G. Parr, R. G. Pearson, *Journal of the American Chemical Society.* **1983**, 105, 7512.
-

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif du présent travail est d'étudier la corrélation entre la structure moléculaire de six inhibiteurs de corrosion dérivés thiadiazoles (AMT, AET, APrT, AHT, AUT et ATT) et leur efficacité inhibitrice vis-à-vis de la corrosion des métaux. Cette étude repose sur des calculs quantiques basés principalement sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT.

L'analyse de l'activité inhibitrice a été réalisée, d'une part, sur la base de la structure électronique des différentes molécules optimisées et d'autre part sur un ensemble de descripteurs quantiques de réactivité : E_{HOMO} , E_{LUMO} , l'énergie du gap (ΔE) le moment dipolaire (μ), la dureté (η), la mollesse (σ) l'affinité électronique (A), le potentiel d'ionisation, l'indice d'électrophile (ω) et la fraction d'électrons transférés (ΔN) de la molécule d'inhibiteur à l'atome superficiel.

Cette étude a permis de mettre en évidence une bonne corrélation entre l'efficacité inhibitrice et la structure moléculaire des différents inhibiteurs étudiés par DFT. Il ressort de l'ensemble des paramètres électroniques et des indices de réactivité calculés, que le dérivé AMT présente une activité inhibitrice potentielle par rapport aux autres sur la corrosion des métaux. Les résultats théoriques trouvés concordent avec les résultats expérimentaux.

Annexe:
Logiciel de chimie quantique
GAUSSIAN

Annexe : Logiciel de chimie quantique GAUSSIAN

Il existe plusieurs logiciels de calculs dans le domaine de la chimie quantique, dont les plus populaires et les plus utilisés sont : Turbomol, Gaussian, ADF, SIESTA, Jaguar (bases localisées) ; LMTO-ASA, ABINIT, PWSCF, VASP, CPMD (ondes planes) et WIEN2k (FLAPW), FP-LMTO (bases mixtes).

Dans notre étude nous avons utilisé le Gaussian. Ce logiciel de chimie numérique, créé à l'origine par John Pople et sorti en 1970 (Gaussian 70) [1]. Il a été depuis sans cesse mis à jour[2], [3]. Le nom vient de l'utilisation par Pople d'orbitales gaussiennes pour accélérer le calcul par rapport aux logiciels utilisant des orbitales de Slater. Ceci a facilité le développement de la chimie numérique, en particulier les méthodes ab initio comme Hartree-Fock, les droits de Gaussian étaient initialement détenus par l'université Carnegie-Mellon, et plus tard par leur développeurs : Gaussian, Incorporation.

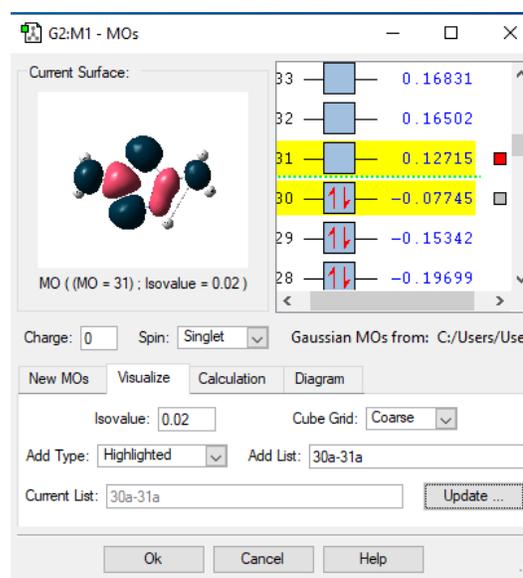
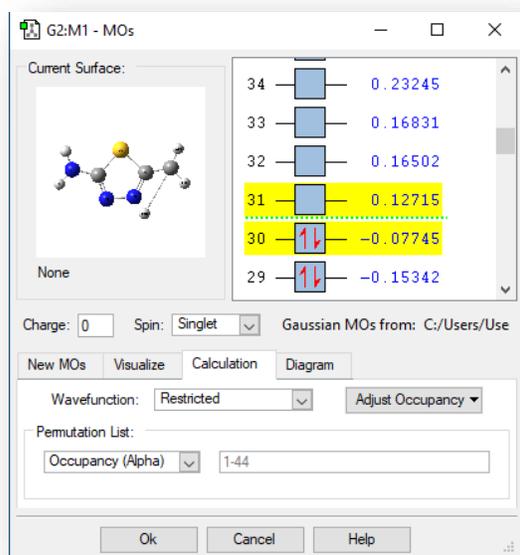
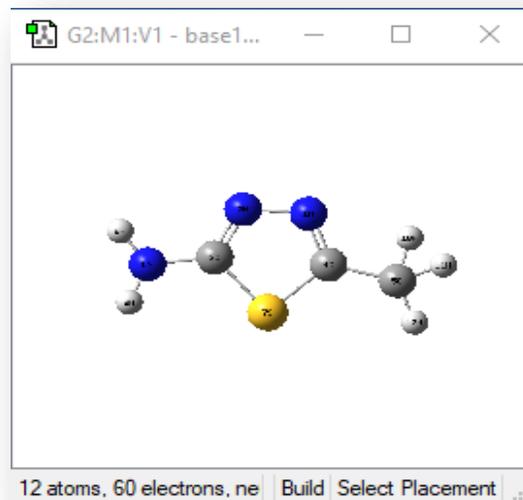
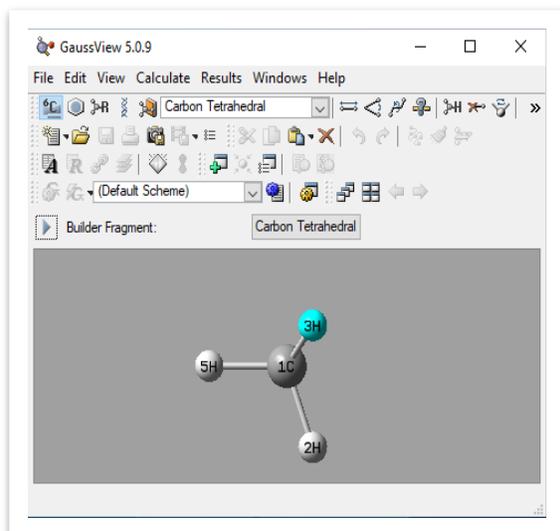
Gaussian 16 est la dernière version de la série connue actuellement. Il fournit des capacités de pointe pour la modélisation de structure électronique et l'étude des différentes propriétés thermodynamiques, spectroscopiques, ...etc

Ce logiciel est utilisé pour étudier les molécules et les réactions dans une large gamme de conditions. Incluant à la fois les espèces stables et les composés difficiles ou impossibles à observer expérimentalement (intermédiaires à courte durée de vie ou des états de transition), ainsi l'étude de la réactivité et l'effet du solvant (constante d'équilibre,...), la prédiction des spectres IR et RMN. Gaussian peut utiliser plusieurs méthodes de calculs tels que les méthodes semi-empiriques, les méthodes ab initio et celles de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT avec différentes bases et fonctionnelles [4].

L'interface graphique GaussView est actuellement la plus avancée et la plus puissante disponible pour GAUSSIAN. Avec cette interface, on peut importer ou construire les structures moléculaires qui nous intéressent, mettre en place, lancer, surveiller et contrôler les calculs de GAUSSIAN. On peut également, récupérer et afficher les résultats, le tout sans jamais quitter l'application. La version GaussView 06 comprend de nombreuses nouvelles fonctionnalités conçues pour rendre le travail, avec les grands systèmes, pratique et simple.[5]

Annexe : Logiciel de chimie quantique GAUSSIAN

Représentation de quelques étapes d'un calcul Gaussian:



Bases et fonctionnelles utilisés:

Il existe un grand nombre de bases de fonctions gaussiennes disponibles et mises au point par plusieurs auteurs tels que Huzinaga, Dunning, Pople,...etc. La base est dite minimale si chaque OA est représentée par une seule fonction mathématique

Les bases STO-3G, 6-31G, 6-311G et 6-311G++(d,p):

La plus simple est la base STO-3G, aussi appelée « base minimale ». Le sigle « 3G » signifie que les orbitales de type Slater (STO) sont représentées par trois fonctions gaussiennes. Dans la base 6-31G, chaque orbitale de cœur est représentée par six gaussiennes, mais celles des orbitales de valence sont réparties en deux groupes : trois gaussiennes « internes » pour décrire la région proche du noyau et une « externe » pour les régions plus éloignées. La raison est que les coefficients des orbitales de valence sont optimisés séparément, ce qui donne plus de souplesse à la description du nuage électronique. Dans la base 6-311G, chaque orbitale de cœur est représentée par six gaussiennes et chaque orbitale de valence par trois gaussiennes « interne » et une gaussienne « externe ». Dans la base 6-311G, encore plus étendue, chaque orbitale de valence est représentée par cinq gaussiennes, réparties en trois groupes [6], alors que 6-311G++(d,p) signifie qu'un jeu de fonctions p a été ajouté aux hydrogènes et que des fonctions d ont été ajoutées aux autres atomes (David Antonio, 2003).[7]

La fonctionnelle B3LYP:

La fonctionnelle de corrélation B3LYP la plus utilisée est celle proposée par Lee, Yang et Parr (LYP) [8]. En 1994, Stephens et collaborateurs ont abouti à une autre fonctionnelle qui est très utilisée, c'est la fonctionnelle hybride B3LYP. Celle-ci n'est pas basée sur le modèle de gaz d'électrons uniforme et elle est dérivée d'une expression d'énergie de corrélation pour l'atome d'hélium donnée par Colle et Salvetti.

Références

- [1] W. J. Hehre, W. A. Lathan, R. Ditchfield, M. D. Newton and J. A. Pople, Gaussian 70, Quantum Chemistry Program Exchange, Program No 237, **1970** .
- [2] David Young, Computational Chemistry, Wiley-Interscience, Appendix A.2.4, Gaussian, **2001**, p 336.
- [3] Sir John A. Pople, Journal of Computational Chemistry, Wiley Interscience, 2004. vol. 25 n° 9.
- [4] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian 03, revision E.01; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, **2004**.
- [5] <http://www.chemcad.com/pages/7/Gaussian-Gaussview-visualisation>.
- [6] C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, Phys. Rev. B **1988**, 37, 785,
- [7] Gaussian09, R. A **2009**. 1, mj frisch, gw trucks, hb schlegel, ge scuseria, ma robb, jr cheeseman, g. Scalmani, v. Barone, b. Mennucci, ga petersson et al., gaussian. Inc., Wallingford CT, 121, 150-166. (www.gaussian.com)
- [8] S. Huzinaga, Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations, Elsevier, Amsterdam, **1984**.

Résumé

Le présent travail a pour objectif l'étude, à l'aide de calculs quantiques basés essentiellement sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), de l'effet inhibiteur d'une série de dérivés thiadiazoles, soient : AMT, AMT, APrT, AETetATT.

Cette étude met en évidence la relation entre l'arrangement structurale, la structure électronique et l'activité inhibitrice des différents composés par le biais d'un certain nombre de descripteurs quantiques tels que l'énergie des orbitales frontières (HOMO/LUMO), le gap ΔE , le moment dipolaire μ , la mollesse σ , la dureté η , la fraction d'électron transférée ΔN de l'inhibiteur à la surface métallique et l'électronégativité χ . Les résultats des calculs DFT obtenus sont en assez bon accord avec les données expérimentales.

Mots clés : corrosion, inhibiteur, dérivés thiadiazoles, théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), descripteurs quantiques.

Abstract

The aim of this work is to study using quantum calculations based essentially on the density functional theory method (DFT), the inhibitory effect of a series of thiadiazole derivatives, i.e. : AMT, AMT, APrT, AET and ATT on metal corrosion.

This study highlights the relationship between the structural arrangement, the electronic structure and the inhibitory activity of the different compounds through a number of quantum descriptors such as orbital boundary energy (HOMO/LUMO), the gap ΔE , the dipole moment μ , the softness σ , the hardness η , the fraction of electron transferred ΔN from the inhibitor to the metal surface and the electronegativity χ . The results of the DFT calculations obtained are in agreement with the experimental data.

Key words: corrosion, inhibitor, thiadiazole derivatives, theory of the functional of density (DFT), quantum descriptors.

المخلص

الهدف من هذا العمل هو دراسة التأثير المثبط لسلسلة من مشتقات الثياديازول ، باستخدام الحسابات الكمومية المعتمدة أساسًا (AMT ، AMT ، APrT ، AETetATT) ، وهي: DFT على نظرية الكثافة الوظيفية ()

تسلط هذه الدراسة الضوء على العلاقة بين الترتيب الهيكلي البنية الإلكترونية والفعالية المثبطة للمركبات المختلفة من خلال عدد من المواصفات الكمية مثل الطاقة المدارية الحدودية (HOMO / LUMO) ، فجوة ΔE ، عزم ثنائي القطب μ ، نعومة σ ، صلابة η ، ΔN جزء من الإلكترون المنقول من المثبط إلى السطح المعدنية χ الكهروسلبية. تتفق نتائج حسابات DFT التي تم الحصول عليها مع البيانات التجريبية.

الكلمات المفتاحية: التآكل ، المثبط ، مشتقات الثياديازول ، نظرية الكثافة الوظيفية DFT ، المواصفات الكمومية.