

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. :

Présenté et soutenu par :

Laggoun Zoulikha

Evaluation de l'activité inhibitrice de corrosion

d'une série de dérivés azolés :

Approche théorique DFT

Jury :

Boukraa Issam	MCB Université De Biskra	Président
Meklid Abdelhak	MCA Université De Biskra	Examineur
Nebbache Nadia	MCA Université De Biskra	Rapporteur

Année universitaire : 2020/2021

REMERCIEMENTS

Avant toute chose, nous remercions Dieu le tout puissant, pour nous avoir donné la force et la patience, pour mener à terme ce travail.

*Nous rendons hommage à notre promoteur **Mlle Nebbache Nadia**, pour nous avoir aidés à réaliser ce travail sous sa direction, et pour ses très précieux conseils et les encouragements qu'il n'a pas cessé de nous prodiguer tout au long de ce travail.*

Nous exprimons tous nos remerciements au Président du jury et membres du jury, pour avoir bien voulu accepte de juger ce travail.

*Nous exprimons notre gratitude à **Imane Seghir** pour son aide précieuse qu'il nous a apportée.*

Merci à toute personne qui de près ou de loin a contribué à faire avancer ce travail.

Dédicace

Grâce à mon Dieu « Le tout puissant »

Je dédie ce travail à :

A mon père, que Dieu lui fasse miséricorde,

A ma chère mère, à mon mari ALI, que Dieu les protège

A mes frères et sœurs et toute ma grande famille

A mon amie Souad Matallah

Liste des figures :

Figure I.1: molécule d'éthane représentée en bâtons et sphères (gauche) et en orbitales (droite).	08
Figure I.2: mise en œuvre d'algorithmique de l'approximation de Born-Oppenheimer.	11
Figure I.3: prix Nobel de chimie attribué à Walter Kohn en 1998.	17
Figure I.4: (a) système réel constitué de plusieurs électrons en interaction mutuelle, (b) système fictif de fermions indépendants de même énergie et de même densité électronique que le système réel.	19
Figure II.1: Corrosion générale (rouille) d'une pièce en acier	31
Figure II.2 : Les différentes formes de la corrosion localisée	32
Figure II.3 : Métal au contact d'un milieu agressif:(a) – sans inhibiteur et (b) – avec inhibiteur	36
Figure II.4: Classement des inhibiteurs de corrosion.	37
Figure II.5 : Imidazole et benzimidazole.	41
Figure II.6 : Formes tautomères du benzimidazole.	41
Figure III.1: Structure optimisée, HOMO, LUMO et potentiel électrostatique moléculaire MEP de l'inhibiteur BI.	50
Figure III.2: les charges du mulliken distribuées pour l'inhibiteur BI	54
Figure III.3: Variation de E_{HOMO} , E_{LUMO} , gap et moment dipolaire des différents inhibiteurs	55
Figure III.4: variation d'énergie des inhibiteurs	56
Figure III.5: variation des paramètres électroniques des inhibiteurs	56
Figure III.6: Structures optimisées, HOMO, LUMO et potentiel électrostatique moléculaire MEP des composés de Benzimidazole au niveau de calcul DFT B3LYP/6-31G++.	58
Figure III.7: E_{HOMO} , E_{LUMO} , gap, moment dipolaire dans l'eau	62
Figure III.8: E des inhibiteurs dans l'eau.	63
Figure III.9: E_{HOMO} , E_{LUMO} , gap, moment dipolaire dans le méthanol	64
Figure III.10: E des inhibiteurs dans le méthanol	65
Figure III.11: E_{HOMO} , E_{LUMO} , gap, moment dipolaire dans le dichlorométhane	66
Figure III.12: E des inhibiteurs dans le dichlorométhane	66

Liste des tableaux :

Tableau III.1: Structure et masse moléculaire de la série d'inhibiteurs étudiés	47
Tableau III.2: Les paramètres orbitélares calculés pour l'inhibiteur BI	48
Tableau III.3: les charges de Mulliken pour l'inhibiteur BI	53
Tableau III.4 : Paramètres électroniques des différents inhibiteurs	55
Tableau III.5: Descripteurs de réactivité des différents inhibiteurs	56
Tableau III.6: E , E_{HOMO} , E_{LUMO} , gap, moment dipolaire et ΔT d'inhibiteurs dans l'eau.	62
Tableau III.7: réactivité des inhibiteurs dans l'eau.	63
Tableau III.8: E , E_{HOMO} , E_{LUMO} , gap, moment dipolaire et ΔT d'inhibiteurs dans le méthanol.	64
Tableau III.9: réactivité des inhibiteurs dans le méthanol.	65
Tableau III.10: E , E_{HOMO} , E_{LUMO} , gap, moment dipolaire et ΔT d'inhibiteurs dans le Dichlorométhane.	66
Tableau III.11: réactivité des inhibiteurs dans le Dichlorométhane.	67

Liste des abréviations :

MP2: Moller Pesset d'ordre 2.

HF : Hartee Fock.

DFT : Dencity 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.

ΔE_{gap} : l'écart énergétique entre la HOMO et la LUMO

I : l'énergie d'ionisation

A : l'affinité électronique

ΔN : La fraction d'électrons transférés.

M : Moment dipolaire.

σ : Lamollesse.

η : La dureté.

ω : L'indice d'électrophile

X : Electronégativité

NACE : Nationale Association of Corrosion Engineers

ISO : International Organization for Standardization : Organisation internationale de Normalisation

IUPAC : International union of pure and applied chemistry

Sommaire :

Remerciements

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Sommaire

Introduction générale..... 02

Chapitre I : 06

Introduction aux méthodes de calcul quantiques

I. **Introduction**..... 07

II. Généralités sur les méthodes de chimie quantique :

II.1. Equation de Schrödinger..... 07

II.2. Approximation de Born-Oppenheimer..... 09

II.3. L'approximation orbitale et déterminant de Slater..... 11

II.4. Méthode Hartree-Fock (HF)..... 13

II.4.1. Equations de Hartree-Fock..... 13

III. La théorie fonctionnelle de la densité électronique (DFT)..... 15

III.1. Principe..... 15

III.2. La Densité Electronique..... 16

III.3. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn..... 16

III.4. Equations de Kohn-Sham (KS)..... 18

III.5. Différents types de fonctionnelles..... 21

III.5.1. Approximation de la densité locale LDA..... 21

III.5.2. Approximation du gradient généralisé GGA..... 21

III.5.3. Fonctionnelles Hybrides..... 21

IV. Conclusion..... 22

Références 23

Chapitre II : 25

Généralités sur le phénomène de corrosion et ses inhibiteurs

I. **Introduction** 26

II. Généralités sur la corrosion des métaux 26

II.1. Définitions..... 26

II.1.1. Métaux 26

II.1.2. Corrosion..... 27

II.2. Réaction de corrosion..... 27

II.2.1. Les agents oxydants (Ox).....	27
II.2.2. Les agents réducteurs (Red).....	28
II.2.3. Reactionoxydoreduction.....	28
II.3. La Vitesse de corrosion.....	28
II.4. Les modes de corrosion	29
II.4.1. Corrosion chimique (ou sèche)	29
II.4.2. Corrosion humide	29
a) La corrosion électrochimique.....	29
b) La corrosion chimique.....	30
c) Corrosion bactérienne.....	31
II.5. Les formes de corrosion.	31
II.5.1. Corrosion uniforme.....	31
II.5.2. Corrosion localisée.	32
a) La corrosion par piqûres.....	32
b) La corrosion inter granulaire.....	32
c) La corrosion sélective.....	33
d) La corrosion-érosion.....	33
e) La corrosion sous contrainte.....	33
III. Protection contre la corrosion	33
III.1. Protection par revêtements.....	33
III.1.1. Revêtements métalliques.....	33
III.1.2. Revêtements non métalliques.....	34
a) Revêtements organiques.....	34
b) Revêtements inorganiques.....	34
III.2. Protection électrochimique	34
III.2.1. La protection cathodique.....	34
III.2.2. La protection anodique.....	35
III.3. Protection par les inhibiteurs de corrosion	35
III.3.1. Définition d'un inhibiteur.....	35
III.3.2. Principe.....	36
III.3.3. Les classes d'inhibiteur.	36
a) Par domaine d'application.....	37
b) Par réaction électrochimique partielle.....	38

c) Par mécanisme réactionnel.....	38
d) Par composition chimique.....	39
IV. Hétérocycles utilisés comme inhibiteurs de corrosion des métaux	40
IV.1. Quelques propriétés et applications des Benzimidazole.....	40
IV.1.1. Synthèse.....	40
IV.1.2. Applications.....	41
Références	43
Chapitre III :	
Étude théorique par DFT d'une série d'inhibiteurs	44
I. Introduction.....	45
II. Etude théorique par DFT	47
II.1. Les énergies des orbitales moléculaires HOMO et LUMO.....	47
II.2. Potentiel électrostatique moléculaire (MEP).....	51
II.3. Le moment dipolaire.....	51
II.4. La dureté et la mollesse.....	52
II.5. L'électronégativité (χ).....	52
II.6. Fraction d'électrons transférés (ΔN)	52
II.7. La charge de Mulliken.....	53
III. Etude DFT de l'effet inhibiteur dans les dérivés Benzimidazole....	54
IV. Etude théorique dans un solvant.....	62
IV.1. Eau.....	62
IV.2. Méthanol.....	64
IV.3. Dichlorométhane.....	65
V. Conclusion	67
Références	68
Conclusion générale	69

Introduction Générale

Introduction générale

La corrosion est une dégradation chimique d'un matériau et l'altération de ses propriétés Physiques (notamment mécaniques) sous l'influence du milieu environnant. En effet, les matériaux métalliques qui constituent les matériaux de base dans la construction de nombreuses structures, sont fortement exposés à la corrosion lorsqu'ils sont au contact d'atmosphères humides, immergés en eau douce ou saline, implantés dans les sols ou en présence de solutions plus ou moins agressives.

Les processus de corrosion dans ces milieux dépendent d'un grand nombre de facteurs (la nature et la composition du matériau, l'environnement et ses caractéristiques chimiques, sa température, etc.....) qui interviennent non pas individuellement, mais en relation plus ou moins complexe les uns avec les autres. De ce fait, la corrosion a donné et donne toujours lieu à de nombreuses études car les phénomènes de corrosion rencontrés quotidiennement sont complexes et souvent spécifiques. C'est un phénomène naturel qui tend à faire retourner les métaux et alliages vers leur état original d'oxyde, de sulfure, de carbonate ou de tout autre sel plus stables dans le milieu ambiant [1].

L'idée d'inhiber est très ancienne et remonte au Moyen Age où les maîtres armuriers ajoutaient de la farine ou de la levure pour éviter la fragilisation des armes lors d'un décapage acide. Par ailleurs, l'inhibition a été employée en chimie et particulièrement en corrosion depuis 1907- 1910 [2].

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.).

L'inhibition de la corrosion au moyen de ces composés organiques résulte de leur adsorption à la surface du métal. Ces phénomènes d'adsorption peuvent être décrits par deux principaux types d'interaction, à savoir l'adsorption physique et la chemisorption. Ces deux types d'adsorption sont influencés par la nature, la charge du métal, la structure chimique du produit organique et le type d'électrolyte.

Notons que les composés organiques qui agissent en tant qu'inhibiteurs sont riches en hétéroatomes tels que le soufre, l'azote et l'oxygène [3,4]. Ainsi les hétérocycles ont des propriétés inhibitrices et leur mode d'action a fait l'objet de plusieurs travaux [5, 6].

Introduction générale

Dans ce mémoire, nous allons étudier une série d'inhibiteurs de dérivés azolés. Un ensemble de descripteurs de réactivité, calculés en phase gazeuse et en phase aqueuse en utilisant la théorie de la densité fonctionnelle (DFT), permettra de déterminer une corrélation entre l'efficacité inhibitrice, l'arrangement structural de l'inhibiteur et la surface métallique reliées au phénomène de corrosion.

Elle est constituée de deux parties (bibliographique et expérimentale), incluant trois chapitres :

- ✓ Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur les méthodes de calcul quantiques, en particulier la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT
- ✓ Le second chapitre traite du phénomène de corrosion présentant les différents types et les multiples réactions qui les accompagnent ainsi que les variétés d'inhibiteurs connus.
- ✓ 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 GAUSSIAN utilisé dans nos calculs est présenté en annexe.

Références :

- [1] J. Benard, A. Michel, J. Philibert, J. Talbot, *Métallurgie générale*, Masson Editeurs (1969).
- [2] Ratiba Mehibel, Étude de l'efficacité inhibitrice de quelques nouveaux inhibiteurs, dits non polluants, sur la corrosion de deux types d'alliages d'aluminium, mémoire de magister, université de 20 aout 1955 de Skikda, 2008.
- [3] M. Hosseini, S.F.L. Mertens, M. Ghorbani, M.R. Arshadi, Asymmetrical Schiff bases as inhibitors of mildsteel corrosion in sulphuric acid media, *Mater. Chem. Phys.* 78. **2003**, 800-808.
- [4] 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.
- [5] El Ouali, B. Hammouti, A. Aouniti, Y. Ramli, M. Azougagh, E.M. Essassi, M. Bouachrine, *J. Mater. Envir. Sci.* 1 (2010) 1-8.
- [6] I. Ahamad, R. Prasad, A. Quraishi, *Corros. Sci.* 52 (2010) 3033–3041.

**Chapitre I : Introduction aux méthodes de
calcul quantiques**

Chapitre I : Introduction aux méthodes de calcul quantiques

I. Introduction :

La chimie quantique consiste en l'application de la mécanique quantique à des systèmes moléculaires afin d'en extraire les différentes propriétés chimiques et physiques.

Les méthodes de chimie quantique permettent le calcul de la structure électronique de systèmes tels que les atomes, les molécules neutres, les espèces radicalaires, les ions, les clusters d'atomes, les surfaces de solides, etc... Des algorithmes de calculs très précis sont utilisés pour minimiser l'énergie totale en fonction des paramètres structuraux et pour prédire la structure la plus stable des composés étudiés. Ces méthodes permettent donc aussi bien l'interprétation de résultats expérimentaux, que la prédiction de propriétés pour lesquelles aucune expérience n'a pu encore fournir d'information [1]

La chimie assistée par ordinateur (« Computational Chemistry » en anglais) est le domaine de la chimie qui fait intervenir l'ordinateur ; ses applications peuvent être de différente nature, telles que l'élucidation et l'analyse de structures chimiques, le traitement d'informations chimiques ou encore la chimie théorique toutes ces méthodes demandent des temps de calculs très variables, et leur choix dépendra du niveau de précision souhaité, ainsi que de la taille du système. Les ordinateurs ont fait, il est vrai, d'énormes progrès ces dernières années, mais certains calculs sont, à l'heure actuelle encore, prohibitifs pour des systèmes contenant un très grand nombre d'atomes. [2]

Dans ce chapitre on va décrire le développement de quelques méthodes de calculs en chimie Quantique et on va parler 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. Equation de Schrödinger :

La chimie quantique est l'application des fondements de la mécanique quantique aux systèmes atomiques et moléculaires. L'idée de base de cette branche de la chimie est la description d'un atome comme étant constitué par un noyau chargé positivement, autour duquel les électrons se déplacent comme des nuages (FIGURE I.1)

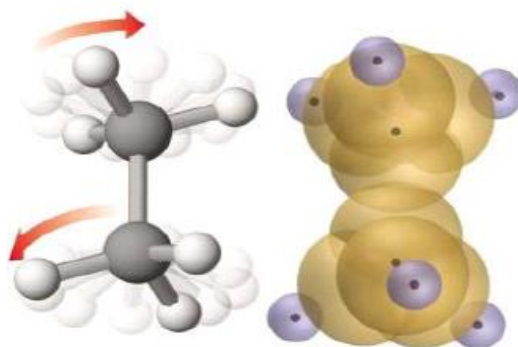


Figure I.1: Molécule d'éthane représentée en bâtons et sphères (gauche) et en orbitales (droite).

Dans la représentation orbitale les points foncés représentent les noyaux atomiques et les zones translucides l'espace autour des noyaux où les électrons sont (de)localisés.

Le formalisme théorique repose sur deux points :

- Le premier ; la théorie quantique stipule que tout état d'un système de N particules peut être décrit par une fonction mathématique Ψ (fonction d'onde), qui est dépendante des coordonnées de toutes les particules. Bien que la fonction Ψ ne possède pas de signification physique concrète, la probabilité de la présence des particules dans un élément de volume (l'orbitale) est corrélée à la valeur de $|\Psi|^2$
- Le deuxième ; établit que l'application d'un opérateur mathématique sur la fonction d'onde Ψ permet d'atteindre la grandeur physique observable correspondante.

E est l'énergie du système et H est l'opérateur correspondant : l'hamiltonien du système. Ψ est la fonction d'onde du système, fonction des coordonnées des noyaux, des électrons et contient toute l'information du système, E est l'énergie totale. Les valeurs propres de H sont les valeurs observables de cette énergie et les fonctions d'onde correspondantes sont les fonctions propres associées. Ces trois éléments sont reliés entre eux selon l'équation proposée par Erwin Schrödinger :

$$H\Psi = E\Psi \quad (1)$$

Les propriétés moléculaires qui peuvent être calculées par la résolution de l'équation de Schrödinger sont la géométrie moléculaire, et donc les stabilités relatives, les spectres de vibrations, les moments dipolaires et quadripolaires, les spectres électroniques et aussi des fonctions descriptives de la réactivité, telles que les charges atomiques et les fonctions de Fukui. Toutefois, la précision avec laquelle on peut espérer calculer ces quantités est très variable en fonction de la nature de ces propriétés. Cette équation ne peut en effet pas être résolue de

Chapitre I : Introduction aux méthodes de calcul quantiques

manière exacte pour les systèmes moléculaires, et l'on doit donc effectuer un certain nombre d'approximations. [3]

L'équation fondamentale à résoudre pour décrire la structure électronique d'un système, à plusieurs noyaux (de masse M) et électrons (de masse m), est l'équation établie par Erwin Schrödinger en 1925. Appelée depuis équation de Schrödinger, elle s'écrit pour des états stationnaires [4]

$$H\Psi = \left[-\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_I^A \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2 - \sum_{i,I}^N \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \sum_{i<I}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_I|} + \sum_{I<J}^N \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \right] = E\Psi \quad (2)$$

\hbar est la constante de Planck h divisée par 2π , m_e est la masse de l'électron, e est la charge de l'électron, M_A est la masse du noyau A , r_{kA} est la distance entre l'électron k et le noyau A , R_{AB} est la distance entre les noyaux de l'atome A et de l'atome B dont les charges nucléaires sont respectivement Z_A et Z_B . ∇_k^2 est le laplacien du $k^{\text{ième}}$ électron défini de la manière suivante

$$\nabla_k^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_k^2} \quad (3)$$

Dans cette équation, les deux premiers termes de l'hamiltonien sont respectivement les opérateurs énergie cinétique des N électrons (indexés i) et des A noyaux atomiques (indexés I). Les trois autres termes sont des termes de corrélation. Ces derniers représentent les différents potentiels d'interaction électron-noyau (attraction coulombienne), électron-électron (répulsion électronique) et noyau-noyau (répulsion nucléaire) respectivement.

Parmi les propriétés moléculaires calculées par la résolution de l'équation de Schrödinger se trouve : la géométrie moléculaire, les stabilités relatives entre systèmes moléculaires, les spectres de vibrations, les moments dipolaires et multipolaires.

En général, pour les systèmes moléculaires, les spectres électroniques et aussi les fonctions descriptives de la réactivité telles que les charges atomiques ne peuvent être résolues de manière exacte. En conséquence, un certain nombre d'approximations s'imposent pour remédier à cet obstacle [5].

II.2. L'approximation de Born-Oppenheimer :

L'une des premières approximations que l'on peut effectuer afin de résoudre l'équation de Schrödinger d'un système moléculaire complexe est l'approximation de Born-Oppenheimer. Elle

Chapitre I : Introduction aux méthodes de calcul quantiques

est fondé sur le fait que la masse des noyaux est beaucoup plus importante que celle des électrons. L'énergie cinétique des noyaux peut alors être négligée, ce qui revient à considérer que les électrons se déplacent dans un champ de noyaux fixes dans l'espace. L'opérateur hamiltonien électronique du système se définit par :

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i^n \Delta_i + \sum_i^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i^n \sum_K^N \frac{Z_K}{r_{iK}} \quad (4)$$

Et la forme de la fonction d'onde comme suit :

$$\Psi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) = \Psi_R^{el}(\mathbf{r}) \cdot \Psi(\mathbf{R}) \quad (5)$$

OU $\Psi_R^{el}(\mathbf{r})$ est une fonction d'onde électronique et d'une fonction d'onde nucléaire

$$\Psi_N(\mathbf{R})$$

Il s'agit alors de résoudre l'équation suivante :

$$\hat{H}_{el} \Psi_R^{el}(\mathbf{r}) = E_{el}(\mathbf{R}) \Psi_R^{el}(\mathbf{r}) \quad (6)$$

Où :

$$\hat{H}_{el} = T_e + V_{ee} + V_{eN}$$

Et

$$\hat{H}_{BO} = \hat{H}_{el} + \sum_K^N \sum_{l>K}^N \frac{Z_K Z_l}{R_{Kl}} \quad (7)$$

T : L'énergie cinétique

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

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

L'énergie Born-Oppenheimer $E_{BO}(\mathbf{R})$ est la somme de l'énergie électronique et du terme d'interaction répulsif entre les noyaux :

$$E_{BO} = E_{el} + \sum_K^N \sum_{l>K}^N \frac{Z_K Z_l}{R_{Kl}} = E_{el} V_{NN} \quad (8)$$

La résolution par Born-Oppenheimer peut se traduire par l'organigramme suivant :

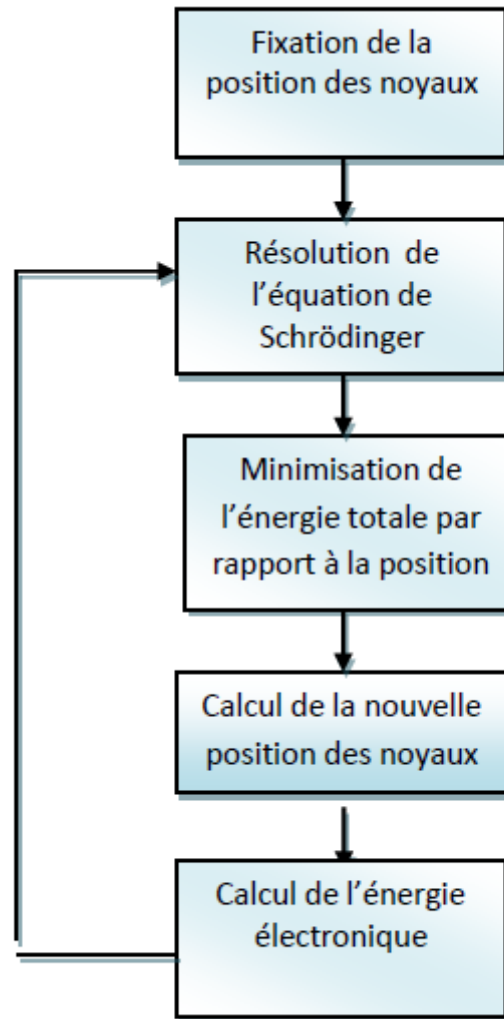


Figure I.2: Mise en œuvre d’algorithmique de l’approximation de Born-Oppenheimer.

II.3. L'approximation orbitale et déterminante de Slater :

La fonction d'onde électronique Ψ_e (que nous désignerons dorénavant uniquement par la lettre Ψ) est une fonction des coordonnées de tous les électrons du système. Si $2n$ est le nombre d'électrons ($2n$ est choisi ici par commodité), Ψ est une fonction à $(2n) \times 3$ variables que l'on note communément $\Psi(1, 2, \dots, 2n)$.

L'approximation orbitale, introduite par Hartree en 1928 [6], consiste à découpler les $2n$ électrons en développant la fonction $\Psi(1, 2, \dots, 2n)$ en un produit de $2n$ fonctions mono électroniques, de sorte que :

$$\Psi(1, 2, \dots, 2n) = \prod_{i=1}^{2n} \Phi_i(i) \quad (9)$$

Chapitre I : Introduction aux méthodes de calcul quantiques

Où l'indice i désigne l'orbitale i

Cette situation correspond physiquement à un modèle de particules indépendantes dans lequel chaque électron se déplace dans un champ moyen créé par les noyaux et la densité électronique moyenne des autres électrons. Cela signifie que chaque électron ressent les autres en moyenne, ce qui constitue naturellement une approximation.

La fonction d'onde n'a cependant pas de terme décrivant le spin car celui-ci est absent de l'Hamiltonien électronique. Pour décrire complètement la distribution des électrons, la coordonnée de spin s doit donc être introduite, et celle-ci prendra les valeurs $+1/2$ ou $-1/2$. Le spin est une propriété intrinsèque de l'électron, de nature purement quantique, et n'a donc pas d'équivalent en mécanique classique. La fonction d'onde de spin pour le spin aligné le long de l'axe (+) z sera $a(s)$ et celle pour le spin aligné le long de (-) z sera $b(s)$.

La fonction d'onde électronique est donc composée d'une partie spatiale, l'orbitale, et d'une partie de spin. La fonction f est ce que l'on appelle une *spin-orbitale* et on l'écrit :

$$\Phi(\mathbf{r}, s) = \chi(\mathbf{r})\eta(s) \quad (10)$$

Où \mathbf{r} et s sont les coordonnées d'espace et de spin, respectivement

Pour un système à $2n$ électrons la fonction d'onde poly électronique Ψ la plus simple s'écrit donc sous la forme d'un produit de spin-orbitales supposées normalisées :

$$\Psi = \Phi_1(1) \cdot \Phi_2(2) \cdot \Phi_3(3) \dots \Phi_{2n}(2n). \quad (11)$$

La fonction d'onde représentée par l'équation ci-dessus n'est cependant pas encore complète, car elle ne prend pas en compte l'indiscernabilité des électrons, ni le principe d'exclusion de Pauli [7]. Celui-ci a montré que pour les fermions (c'est le cas des électrons, spin $1/2$), une spin-orbitale doit être antisymétrique par rapport à la permutation impaire des coordonnées d'espace et de spin. En permutant deux électrons il vient, par exemple :

$$\Psi(1, 2, 3, \dots, K, \dots, 2n) = -\Psi(1, K, \dots, 2, \dots, 2n) \quad (12)$$

Une telle fonction obéit au principe d'exclusion de Pauli qui impose à deux électrons de ne pas pouvoir occuper la même spin-orbitale, ainsi qu'à l'indiscernabilité des électrons. Or, dans la formulation de Hartree de la fonction d'onde, cela n'est pas le cas, car l'électron i occupe précisément la spin-orbitale i .

Chapitre I : Introduction aux méthodes de calcul quantiques

Hartree et Fock ont généralisé ce concept en montrant que le principe d'exclusion de Pauli est respecté si l'on écrit la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant construit à partir de n spin-orbitales [8] ; on obtient alors ce qui est connu sous le nom de « déterminant de Slater » :

$$\Psi(X_1, X_2, \dots, X_{2n}) = \frac{1}{\sqrt{2n!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(X_1) & \Phi_2(X_1) & \dots & \Phi_{2n}(X_1) \\ \Phi_1(X_2) & \Phi_2(X_2) & & \Phi_{2n}(X_2) \\ \Phi_1(X_{2n}) & \Phi_2(X_{2n}) & & \Phi_{2n}(X_{2n}) \end{vmatrix} \quad (13)$$

Les variables \mathbf{x}_i représentent ici les coordonnées d'espace et de spin. $\frac{1}{\sqrt{2n!}}$ Est le facteur de normalisation ; $2n$ étant le nombre d'électrons.

On constate que la forme déterminante de la fonction d'onde respecte le principe de Pauli : l'inversion de deux électrons correspond à la permutation de deux lignes (ou de deux colonnes), ce qui a pour effet de changer le signe du déterminant. Les *spins orbitaux* Φ_i doivent, d'autre part, être différentes les unes des autres, car dans le cas contraire, le déterminant (13) s'annule.

Le problème consiste lors à rechercher les meilleures spin-orbitales conférant l'énergie la plus basse possible au système, conformément au principe variationnel ; ce but est atteint un utilisant la méthode auto-cohérente de Hartree-Fock.

II.4. Méthode Hartree-Fock (HF)

Une caractéristique fondamentale de l'hamiltonien électronique est de contenir un terme biélectronique (terme représentant l'interaction de chaque électron avec les autres électrons). La théorie HF utilise le principe variationnel. Elle stipule que :

L'énergie calculée pour un état électronique donné d'un système (décrit par une fonction d'onde Ψ quelconque) est toujours supérieure à l'énergie obtenue pour ce même état en utilisant une fonction d'onde solution de l'équation de Schrödinger.

II.4.1. Equations de Hartree-Fock :

Ayant une fonction d'onde Ψ sous la forme d'un déterminant de Slater, l'équation à résoudre pour calculer l'énergie électronique E correspondante est de la forme :

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \sum_{i=1}^n \langle \chi_i(\mathbf{1}) | H^c(\mathbf{1}) | \chi_i(\mathbf{1}) \rangle + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^{i-1} \left[\langle \chi_i(\mathbf{1}) \chi_j(\mathbf{2}) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_i(\mathbf{1}) \chi_j(\mathbf{2}) \rangle - \langle \chi_i(\mathbf{1}) \chi_j(\mathbf{2}) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_i(\mathbf{2}) \chi_j(\mathbf{1}) \rangle \right] \quad (14)$$

Chapitre I : Introduction aux méthodes de calcul quantiques

La résolution de cette équation s'appuie sur le principe variationnel ou il est question de trouver les meilleures spin-orbitales, et par conséquent les meilleures orbitales moléculaires qui rendent l'énergie électronique E la plus basse possible [6]. A savoir que, ces orbitales correspondant au minimum de l'énergie E doivent vérifier que toute modification apportée à une orbitale quelconque (modification ne touchant ni la norme ni l'orthogonalité aux autres orbitales) n'entraîne pas de variation de l'énergie E . Cette condition impose aux orbitales d'être fonctions propres d'un opérateur F appelé opérateur de Fock. Les équations de Hartree-Fock [10] correspondantes déterminent ces orbitales :

$$F(\mathbf{1})\psi_i(\mathbf{1}) = \varepsilon_i\psi_i(\mathbf{1})$$

ε_i : est l'énergie de l'orbitale ψ_i .

Avec :

$$F(\mathbf{1}) = H^c(\mathbf{1}) + \sum_i J_i(\mathbf{1}) - K_i(\mathbf{1})$$

J_i : Opérateur coulombien

K_i : Opérateur d'échange

Les équations précédentes d'Hartree-Fock sont couplées car la définition des opérateurs J_i et K_i nécessite la connaissance des spin-orbitales solutions de l'équation

$$F(\mathbf{1})\psi_i(\mathbf{1}) = \varepsilon_i\psi_i(\mathbf{1}) \quad (15)$$

Pour surmonter ce problème, ces équations sont résolues d'une manière itérative. Une telle procédure porte le nom de méthode du champ auto-cohérent ou SCF. Cette méthode est basée sur un choix initial des spin-orbitales, donc d'une matrice densité P . Ensuite, la résolution des équations de Hartree-Fock donne un ensemble de spin-orbitales qui vont à leur tour servir à définir de nouveaux opérateurs. Cette procédure est à répéter jusqu'à ce la nouvelle matrice densité P soit la même que la précédente (cohérence interne atteinte) en tenant compte d'un seuil de convergence préfixé.

La théorie Hartree-Fock néglige l'énergie de corrélation des électrons.

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

Le concept fondamental de la DFT est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité. C'est en fait une idée ancienne datant principalement des travaux de Thomas [11].

L'utilisation de la densité électronique comme variable fondamentale pour décrire les propriétés du système a toujours existé depuis les premières approches de la structure électronique de la matière mais n'a obtenu de preuve que par la démonstration des deux théorèmes de Kohn et Sham [12].

La théorie de la fonctionnelle de la densité électronique (DFT) a été développée en deux temps, en 1964 et en 1965, par Hohenberg, Kohn et Sham [12]. Elle consiste en la réduction du problème à plusieurs corps en un problème à un seul corps dans un champ effectif prenant en compte toutes les interactions. La DFT fournit une base théorique principale pour le calcul de structure de bandes d'énergie.

III.1. Principe :

Alors que les méthodes HF conduisent à exprimer l'énergie du système comme une fonctionnelle de sa fonction d'onde Ψ , pour les méthodes DFT, l'énergie est une fonctionnelle de la densité électronique (ρ) du système. Un des attraits des méthodes DFT est de résoudre l'équation de Schrödinger en ne faisant intervenir que l'observable \mathbf{r} définie dans l'espace physique R^3 qui se substitue des lors à l'espace des configurations à $3N$ variables dans lequel est définie la fonction d'onde (HF).

Le principal atout de la DFT est de remplacer la fonction d'onde Ψ par la densité électronique ρ comme grandeur de base pour la description du système. La densité électronique $\rho(\mathbf{r})$, pour un état électronique donnée d'un système à N électrons, est définie comme étant le nombre d'électrons par unité de volume au point de l'espace de coordonnées $\mathbf{r} = (x, y, z)$ [13]. Alors que la fonction d'onde de $3N$ variables, la densité électronique n'est fonction que de trois variables (les coordonnées x, y, z) ; elle est donc plus facile à appréhender conceptuellement jusqu'à environ 200 atomes et plusieurs milliers d'électrons de valence, étudiée de manière efficace par l'approche DFT, moyennant des processeurs relativement modestes. Les applications incluent la prévision de spectres infrarouge de composés, de paramètres géométriques et électriques de petites molécules des cristaux et l'estimation des variations d'énergie au cours d'une réaction chimique [14].

III.2. La Densité Electronique :

Nous avons défini les électrons comme étant des particules indissociables et indiscernables. En effet, un électron ne peut être localisé en tant que particule individuelle par contre sa probabilité de présence dans un élément de volume peut être estimée et correspond à la densité électronique (ρ). Les électrons doivent donc être considérés dans leur aspect collectif (nuage électronique) et la densité électronique permet de connaître les régions de l'espace où les électrons séjournent le plus souvent.

La densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ est une fonction positive dépendant uniquement des 3 coordonnées (x, y, z) de l'espace. Cette quantité s'annule à l'infini et vaut N (nombre total d'électrons) lorsqu'elle est intégrée sur tout l'espace.

$$\left\{ \begin{array}{l} \rho(\mathbf{r} \rightarrow \infty) = 0 \\ \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N \end{array} \right\} \quad (16)$$

$\rho(\mathbf{r})$ représente donc, par définition, la probabilité de trouver un électron dans un volume unitaire dt défini par \mathbf{r} .

Ainsi, la densité électronique, à la différence de la fonction d'onde, est une observable.

Finalement, on peut remarquer que $\rho(\mathbf{r})$ semble contenir assez d'informations pour décrire le système tandis que Ψ dispose de beaucoup plus d'informations dont certaines ne sont pas nécessaires pour la description de la liaison chimique.

L'ensemble de ces arguments semble indiquer que la densité électronique suffit à la détermination complète des propriétés d'un système atomique et c'est pour cette raison que plusieurs tentatives de mise en place d'un formalisme quantique basé sur cette quantité ont été proposées. Mais c'est à Hohenberg et Kohn que nous devons la proposition d'un formalisme exact (exempt de toute approximation) énoncé sous la forme de deux théorèmes [15].

III.3. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le formalisme mathématique de cette théorie repose sur deux théorèmes établis par Pierre Hohenberg et Walter Kohn à la fin des années 30 ; ce dernier a été honoré par le prix Nobel de Chimie en 1998, pour ses contributions décisives au développement de la DFT.



Figure I.3 : Prix Nobel de Chimie attribué à Walter Kohn en 1998

- **Théorème 1 :**

« L'énergie totale de l'état fondamental \mathbf{E} est une fonctionnelle unique de la densité des particules $\rho(\mathbf{r})$ pour un potentiel externe $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ donné. » [15].

La conséquence de ce théorème fondamental de la DFT est que la variation du potentiel externe implique alors une variation de la densité :

$$\mathbf{E}[\rho(\mathbf{r})] = \mathbf{F}[\rho(\mathbf{r})] + \int \rho(\mathbf{r})V_{\text{EXT}}(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} \quad (17)$$

$$\mathbf{F}[\rho(\mathbf{r})] = \mathbf{T}[\rho(\mathbf{r})] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{r}' + \mathbf{Exc}[\rho(\mathbf{r})]. \quad (18)$$

$\mathbf{F}[\rho(\mathbf{r})]$ est une fonctionnelle universelle inconnue à cause du 3e terme de l'égalité, *i.e.*

$\mathbf{Exc}[\rho(\mathbf{r})]$. En fait tel qu'on a exprimé l'énergie totale précédemment, toutes les autres quantités peuvent être calculées exactement parce qu'elles correspondent à un système d'électrons sans interaction. Le troisième terme de l'égalité dans l'équation (18),

i.e. : l'énergie d'échange-corrélation $\mathbf{Exc}[\rho(\mathbf{r})]$, apparait comme la différence entre la vraie énergie cinétique et celle d'un gaz d'électrons sans interaction d'une part et la différence entre la vraie énergie d'interaction et celle de Hartree, d'autre part, comprenant ainsi toutes les contributions multi corps.

- **Théorème 2 :**

« La fonctionnelle de l totale de tout système a plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental et à la densité de particules de l'état fondamental. » [15]

Chapitre I : Introduction aux méthodes de calcul quantiques

Ce théorème sous-tend le principe variationnel. L'équation d'onde des fonctions mono-électroniques est alors décrite par l'expression :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \mathbf{V}_{\text{eff}}(\mathbf{r}) - \epsilon_i \right] \psi_i(\mathbf{r}) = 0 \quad (19)$$

Dans laquelle le potentiel effectif est exprimé par :

$$\mathbf{V}_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = \mathbf{V}_{\text{EXT}}(\mathbf{r}) + \int \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \rho(\mathbf{r}_j) + \mathbf{V}_{\text{XC}}(\mathbf{r}) \quad (20)$$

C'est l'ensemble (pour tous les i) des équations dites de Kohn-Sham. La densité de charge ρ est donnée par :

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_i f_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2$$

Le facteur 2 précédant la sommation sur les états i rend compte de la double occupation de chaque orbitale (spatiale) due à la dégénérescence de spin. Le terme f_i correspond à l'occupation partielle de l'orbitale ($0 \leq f_i \leq 1$).

Le potentiel d'échange-corrélation est obtenu par différentiation de l'énergie d'échange-corrélation par rapport à la densité $\rho(\mathbf{r})$:

$$\mathbf{V}_{\text{XC}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{XC}}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (21)$$

Par suite le terme $V_{\text{XC}}(\mathbf{r})$ est égal à $V_{\text{xc}}(\rho(\mathbf{r}))$. Le potentiel d'échange-corrélation, contenant tous les effets multi corps est alors uniquement fonction de la densité de charge ρ .

Par ailleurs, dans la mesure où le potentiel effectif dépend de la densité des particules qui, elle-même dépend de l'état Ψ_i d'une particule, on est en face d'un problème dit auto cohérent ou *self consistent*.

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* [12] 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

Chapitre I : Introduction aux méthodes de calcul quantiques

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 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.

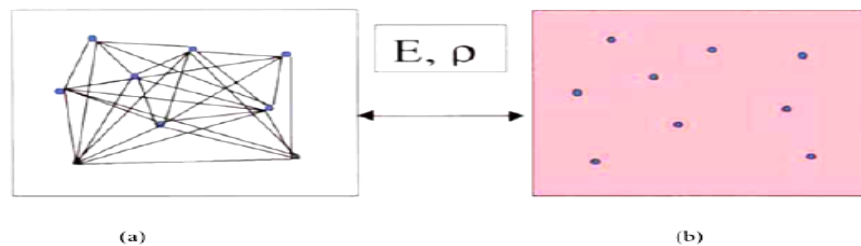


Figure I.4:(a) Système réel constitué de plusieurs électrons en interaction mutuelle, (b) Système fictif de fermions indépendants de même énergie et de même densité électronique que le système réel.

Pour ce système fictif, les théorèmes de Hohenberg et Kohn s'appliquent également. La fonctionnelle de la densité pour le système interactif peut être exprimée par l'expression suivante :

$$F[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\mathbf{r})] + E_H[\rho(\mathbf{r})] + E_{XC}[\rho(\mathbf{r})] + V_{EXT}[\rho(\mathbf{r})] \quad (22)$$

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

$E_H[\rho(\mathbf{r})]$: Le terme de Hartree

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

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

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

Chapitre I : Introduction aux méthodes de calcul quantiques

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 $E_{XC}[\rho(r)]$.

L'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham est de la forme suivante :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \right] |\varphi_i(\mathbf{r})\rangle = \varepsilon_i |\varphi_i(\mathbf{r})\rangle, i = 1, \dots, N \quad (23)$$

Où le potentiel effectif est de la forme :

$$V_{eff} = V_{EXT} + \int \frac{\rho(r')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{XC} \quad (24)$$

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

$$V_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (25)$$

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

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (26)$$

Il faut penser à la forme la plus exacte possible de terme échange-corrélation, ce qui reste toujours à l'heure actuelle un véritable défi. Cependant, l'inclusion de la corrélation électronique est intrinsèque à la méthode KS, ce qui représente un avantage du temps de calcul (comparable à HF) et considéré comme des atouts majeurs de cette approche en comparaison des méthodes post-HF.

Dans l'expression du Hamiltonien de Kohn-Sham, la seule inconnue est le potentiel d'échange-corrélation $V_{xc}[\rho]$. Plus la connaissance de cette dernière sera précise, plus sera connue avec précision, plus l'énergie sera proche de l'énergie exacte. Cela implique qu'il est nécessaire de trouver une expression pour le terme d'échange-corrélation qui se rapproche plus de l'expression exacte. Pour cela, il existe plusieurs approximations. La plus simple est l'approximation de la densité locale (LDA) qui consiste à considérer la densité comme celle d'un gaz d'électrons homogènes, c.-à-d. la densité varie lentement en fonction de position. Vient ensuite l'approximation de la densité locale Spin (LSDA) qui présente le modèle LDA prenant en compte le spin, puis les méthodes d'Approximation du Gradient Généralisé (GGA) où l'énergie d'échange-corrélation dépend non seulement de la densité mais aussi de ses dérivées, puis les méthodes méta-GGA et les fonctionnelles hybrides [16].

III.5. Différents types de fonctionnelles

Jusqu'ici, la DFT apparaît comme une méthode exacte. Mais pour que la DFT et les équations de Kohn-Sham deviennent utilisables dans la pratique, nous avons besoin d'une formulation de $Exc(\rho)$ et pour cela, nous sommes obligés de passer par une approximation. Trois générations de fonctionnelles existent pour l'approximation de ce terme : les approximations de la Densité Locale (LDA), les Approximations du Gradient Généralisé (GGA) et les Fonctionnelles Hybrides [17].

III.5.1. Approximation de la densité locale LDA

LDA de l'anglais « Local Density Approximation » ; ces fonctionnelles, ne dépendant que de la densité du chaque point du système, en négligeant toute influence de l'inhomogénéité de la densité électronique de celui-ci, ne sont plus guère utilisées à nos jours. Elles donnent des résultats corrects dans les cas où la densité varie lentement au long du système étudié [18].

Les mots-clés correspondant dans Gaussian sont SVWN (échange : **Slater** ; corrélation : **Vosko, Wilk, Nusair**) et SVWN5. Ces méthodes fournissent souvent d'assez bonnes propriétés moléculaires (géométrie, fréquences) mais conduisent généralement à de très mauvaises données énergétiques telles que les énergies de liaison etc.... [19]

III.5.2. Approximation du gradient généralisé :

GGA de l'anglais Generalized Gradient Approximation ; ces fonctionnelles introduisent dans leur expression un terme prenant en compte le gradient de la densité électronique, permettant de tenir en compte la non homogénéité de la distribution électronique. Les fonctionnelles les plus courantes appartenant à cette classe sont PW86, PW91 et LYP.

La partie d'échange est en général la fonctionnelle de Becke (B), la partie de corrélation celle de Lee, Yang et Parr (LYP) ou celle de Perdew-Wang (PW) avec les variantes 86 et 91, d'où finalement les mots -clés BLYP, BPW86 et BPW91 [20].

III.5.3. Fonctionnelles Hybrides :

La prise en considération explicite du caractère de non-localité ne peut être atteinte si on utilise des fonctionnelles DFT « pures » (LDA, GGA, méta-GGA) qui traitent le potentiel d'échange-corrélation, alors on fait l'appel aux fonctionnelles appelées « hybrides ».

Chapitre I : Introduction aux méthodes de calcul quantiques

Le terme hybride fait référence à l'utilisation combinée de l'énergie d'échange exacte du modèle Hartree-Fock et de l'énergie d'échange-corrélation au niveau DFT. La construction des fonctionnels hybrides a constitué un bon avancement dans le domaine du traitement de l'énergie d'échange-corrélation en permettant une incorporation explicite du caractère non local à travers l'utilisation du terme exact de l'énergie d'échange.

Afin d'améliorer encore les performances de la DFT, une troisième génération de fonctionnelles a été définie. Ces fonctionnelles comportent un certain pourcentage de L'échange non local Hartree-Fock, l'énergie d'échange et de corrélation s'écrit :

$$E_{xc}^{\text{hybrid}} = \alpha E_X^{\text{HF}} + (1 - \alpha) E_X^{\text{LDA}} + b E_X^{\text{GGA}} + E_C^{\text{LDA}} + c E_C^{\text{GGA}}$$

D'où des méthodes hybrides basées sur une combinaison empirique de ces énergies avec l'énergie GGA. La plus répandue est la méthode de « Becke à trois paramètres » (B3) ; ainsi, la fonctionnelle **B3LYP** utilise la fonctionnelle **LYP** pour la partie GGA. Les paramètres ont été ajustés pour reproduire les valeurs des énergies d'atomisation. La partie GGA peut être également les fonctionnelles PW91 et PW8. Ces fonctionnelles sont appelées fonctionnelles hybrides. Elles donnent d'excellents résultats, notamment dans l'étude des complexes organométalliques de métaux de transition [21].

IV. CONCLUSION :

Le développement des outils informatiques dans les 20 dernières années, tant sur les procédures de calcul numérique que sur la puissance des ordinateurs, a augmenté considérablement le nombre d'études théoriques et de nombreuses applications. En effet, les calculs sur des systèmes possédant de plus en plus d'atomes sont en plein essor. En dépit de la complexité des systèmes étudiés, il devient de plus en plus crucial de pouvoir établir des corrélations entre les données issues de l'expérience et celles issues des calculs théoriques.

Références :

- [1] B. Boumediene, Etude par spectrométrie RAMAN et calculs quanto-chimiques de la photo transformation des cinnamates decholesteryles et de leurs dérivés halogénés Thèse de doctorat, université d'Oran, décembre **2007**.
- [2] Doucet, J.P. Weber, J. Computer-aided molecular design : Theory and applications, Academic Press, London, **1996**, 266.
- [3] David Antonio DE VITO, Modélisation de réactions chimiques par des méthodes de chimie quantique, THÈSE, université de Genève (Suisse).
- [4] Schrödinger, E. Ann. Phys. **1926**, 79, 361.
- [5] Tayeb Saoud, calcul computationnel des modes vibrationnels d'un dérivé de l'adénine : adénine iumhémisulfate hydrate, mémoire de magister, **2015**, université des frères mentouri Constantine.
- [6] D.R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. 24 89 (**1928**).
- [7] W. Pauli, Phys. Rev. 58 719 (**1940**).
- [8] J.C. Slater, Phys. Rev. 48 35 (**1930**).
- [10] Fock, V. Z. Physik **1930**, 61, 126.
- [11] L. H. Thomas, Proc. Cambridge Philos. Soc. 23 (**1927**) 542.] Et Fermi [E. Fermi, Z. Phys. 48 (1928) 73.
- [12] W. Kohn et L.J. Sham, Phys.Rev. 140 (**1965**) A1133.
- [13] El-Sayed M. Sherif, R. M. Erasmus, J. D. Comins, Corros. Sci., 50 (**2008**) 3439.].
- [14] F. Neese. Prediction of molecular properties and molecular spectroscopy with Density functional theory : from fundamental theory to exchange coupling. Coordination chemistry reviews 253 (**2008**) 526-563.
- [15] H. Messaoudi, Nouvelle voie d'inhibition de la corrosion du cuivre par la caféine, mémoire de magister, Université du 20 août 1955 – Skikda, 12/ **2014**.
- [16] a. Bahnes, étude de deux méthodes de premier principe appliquées aux heuslers, memoire de magister, université d'Oran des sciences et de la technologie d'Oran (usto-mb) ,**2014**.
- [17] S. Sousa, P. Fernandes, and M. Ramos, General Performance of Density Functional, The Journal of Physical Chemistry A 111, pp 10439, Porto, Portugal, **2007**.
- [18] Ahmed. A. Hasaneim. Myron Wyn Evans, Computational methods in quantum chemistry, World scientific, 2 vol, Egypt, **1999**.
- [19] P. Chaquin, pratique de la chimie théorique, LCT, UPMC.
- [20] computational methods in quantum chemistry, Ahmed a. Hasanein, myron wyn evans, **1999**, world scientific.

Chapitre I : Introduction aux méthodes de calcul quantiques

[21] Edouardo Basilio D'Oliveira. Thèse « Simulations moléculaires appliquée à L'acétylation de flavonoïdes catalysées par des lipases : influence des structures de la lipase et Du flavonoïde sur la régi sélectivité de la bioconversion » Nancy université **2009**, pp 51-54.

CHAPITRE II :
Généralités sur le phénomène de corrosion et
ses inhibiteurs

I. Introduction :

La lutte contre la corrosion doit être une préoccupation constante, depuis la conception des équipements jusqu'à leur entretien quotidien. Si les moyens à mettre en œuvre sont variés et dépendent en grande partie des situations d'utilisation particulières, le but recherché est le même : enrayer la dégradation des équipements pour augmenter la durée de leur vie, en empêchant que se produisent les réactions électrochimiques qui entraînent une dissolution et une attaque du métal ; autrement dit, réduire ou même annuler la circulation des électrons de l'anode vers la cathode [1].

Plusieurs méthodes de protection contre la corrosion ont été développées, parmi lesquels l'utilisation des inhibiteurs de corrosion synthétiques ou naturels est l'une des meilleures méthodes en raison de leur rentabilité et facilité d'application dans l'industrie [2].

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen à part entière de protection contre la corrosion métallique. Ils présentent l'originalité d'être le seul moyen d'intervention à partir du milieu corrosif, ce qui est en fait une méthode de contrôle de la corrosion facile à mettre en œuvre et peu onéreuse, pour peu que les produits utilisés soient d'un coût modéré. Les nombreuses études consacrées ces composés, depuis une cinquantaine d'années, ont abouti à proposer des produits ou des mélanges de produits correspondant à des systèmes de corrosion (couples métal/milieu corrosif) donnés. Chaque cas de corrosion reste cependant un cas particulier, et il est nécessaire de connaître les données de base de fonctionnement de ces inhibiteurs, leurs limites d'utilisation, leur toxicité particulière, pour pouvoir les utiliser avec une marge suffisante de sécurité [3,4].

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.

III.1.2. Corrosion :

Du latin *corrodere*, signifie ronger, attaquer [5].

Selon la norme ISO 8044 : 2000, la corrosion est définie comme une « interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et pouvant conduire à une dégradation significative de la fonction du métal, du milieu environnant ou du système technique du quel ils font partie »[6].

II.2. Réactions de corrosion :

Ce sont des réactions d'oxydoréductions irréversibles entre le métal et un agent oxydant du milieu environnant. L'oxydation du métal implique la réduction de l'agent oxydant :



II.2.1. Les agents oxydants (Ox) :

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

- Les protons solvates.
- 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 :

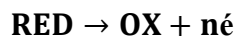
- Oxygène gazeux.
- Le vapeur d'eau.
- L'anhydride carbonique : CO_2 .
- Les composés du soufre : S_2 , SO_4^{2-}

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 [7].

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 [8].



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.3. Vitesse de corrosion :

Pour déterminer la durée de vie d'une structure sujette à une attaque électrochimique, il est nécessaire d'évaluer, en fonction du temps, la quantité du métal passé en solution.

La vitesse de corrosion d'un métal peut être exprimée à partir de différentes grandeurs.

- Perte de masse par unité de surface et par unité de temps.
- Perte d'épaisseur par unité de temps.
- Densité de courant.

Pour ce dernier cas, la loi de Faraday permet la détermination de la perte de masse du métal corrodé :

$$m = M \cdot I_{cor} t / n \cdot F$$

$$V_{cor} = m/t = I_{cor} \cdot M/n \cdot F$$

Où :

M : Masse molaire du métal (g/mol) ; **t** : temps d'attaque (s)

n : nombre d'électrons échangés ; **I_{cor}** : courant de corrosion (A)

II.4. Les modes de corrosion :

La corrosion est une branche de la chimie, car elle traite de la réaction entre un métal et un réactif. Si ce dernier est gazeux il s'agit de corrosion sèche, s'il est liquide on parle de corrosion humide (en solution).

II.4.1. Corrosion chimique (ou sèche) :

La corrosion est dite chimique lorsque le milieu corrosif est un liquide non électrolyte. Il s'agit d'une réaction purement chimique entre la surface d'un matériau et un gaz ou un liquide non électrolyte. Par exemple, l'oxydation de l'acier ordinaire à haute température par l'oxygène de l'air est une corrosion chimique [9]. La corrosion sèche est le résultat de l'attaque d'un métal par un gaz



II.4.2. Corrosion humide :

Le terme « corrosion humide » couvre tous les cas de corrosion par un milieu liquide conducteur. Cela peut être de l'eau, toute solution acide, basique ou d'autres [10].

Elle peut être de différentes natures :

- Corrosion électrochimique ;
- Corrosion chimique ;
- Corrosion biologique.

a) La corrosion électrochimique :

La corrosion électrochimique est essentiellement l'oxydation d'un métal sous forme d'ions ou d'oxydes. Elle apparaît lorsque le métal ou réactif présente des hétérogénéités. Il y'a alors formation de piles et un courant électrique est induit entre des parties métalliques qui jouent le rôle de micro-anodes et d'autres parties qui jouent le rôle de microcathodes. Les micro-anodes sont attaquées et corrodées [11].

- **Mécanisme de la corrosion électrochimique :**

D'un point de vue pratique, le couplage d'une ou plusieurs réactions d'oxydation du métal à l'anode, avec une ou plusieurs réactions de réduction d'espèces en solution à la cathode, conduit à l'obtention d'un potentiel « mixte » de corrosion, appelé aussi potentiel libre ou potentiel

d'abandon, situé dans un domaine du diagramme potentiel-pH (diagramme de Pour Baix) où le métal est actif. La totalité de la surface du métal prend cette valeur de potentiel et est le siège d'une corrosion décrite par la réaction :



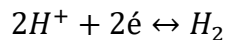
Où **Red** désigne l'espèce réduite et l'oxydant associé. **Oxⁿ⁺**

La corrosion ne peut avoir lieu que si les électrons cédés par l'oxydation du métal sont captés par un autre couple oxydant-réducteur correspondant à la réaction de réduction du moteur de corrosion. En corrosion humide, les moteurs essentiels sont l'eau, les protons H^+ (milieu désaéré, la concentration en O_2 dissous étant considérée négligeable devant celle en ions H^+) et l'oxygène dissous (milieu aéré, le courant de réduction de O_2 dissous supérieur à celui des ions H^+). Ainsi, dans ces différents milieux, les réactions ayant lieu : Réaction d'oxydation d'un métal M en ses ions M^{n+} [12].

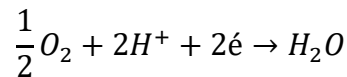


Réaction de réduction de l'agent oxydant, moteur de corrosion :

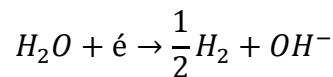
En milieu acide et désaéré :



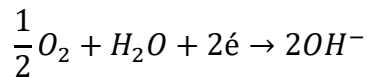
En milieu acide et aéré :



En milieu neutre ou basique et désaéré :



En milieu neutre ou basique et aéré :



La réaction globale de corrosion peut être schématisée comme suit :



b) La corrosion chimique :

La corrosion chimique est une réaction hétérogène, elle se fait à la présence d'une phase liquide ou gazeuse avec un solide sans catalyseur. Il existe très peu de cas de corrosion chimique pure,

elle est souvent liée à une corrosion électrochimique, elle est généralement rencontrée dans les industries produisant ou utilisant les acides.

c) Corrosion bactérienne :

La corrosion bactérienne est l'attaque des métaux par des bactéries. Il peut y avoir alors formation de composés, tels que le dioxyde de carbone, l'anhydride sulfureux, ou des acides organiques qui détériorent le métal. La corrosion biologique intervient en particulier dans les canalisations enterrées et les coques de bateau [10].

II.5. Les différentes formes de la corrosion (morphologie) :

Le plus souvent, la première manifestation tangible de la corrosion est d'ordre visuel : extérieur de l'objet qu'elle affecte. Aussi, les diverses formes de corrosion que l'on rencontre ont souvent un nom évocateur de la manière dont elles se manifestent.

En réalité, il n'y a pas systématiquement de relation biunivoque entre le type de corrosion et la morphologie du dommage. Cette dernière permet tout au plus de privilégier certaines formes de corrosion possible.

II.5.1. Corrosion uniforme :

On parle de corrosion uniforme lorsque toute la surface du métal en contact avec la solution est attaquée de la même façon. Elle se traduit par une dissolution uniforme de la surface métallique en contact avec l'agent agressif [13]. Cette forme de corrosion du matériau se développe dans les milieux acides ou alcalins

Dans certains cas particuliers, cette corrosion générale peut être notablement accélérée par l'action d'agents extérieurs ou couple matériau-milieu environnant.



FIGURE II.1: Corrosion générale (rouille) d'une pièce en acier

II.5.2. Corrosion localisée :

Cette forme de corrosion représente un phénomène particulièrement dangereux puisque les produits de la corrosion ne sont pas nécessairement visibles et de plus, la perte de poids n'est pas toujours appréciable.

Nous distinguons plusieurs types de corrosion localisée que nous pouvons schématiser comme suit :

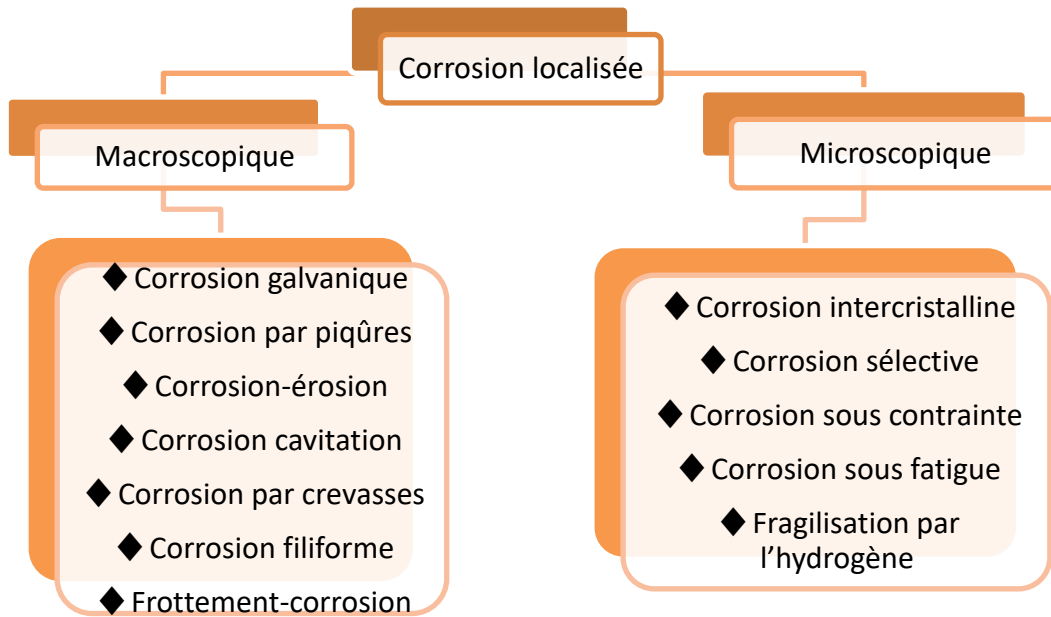


FIGURE II.2 : Les différentes formes de la corrosion localisée

a) La corrosion par piqûres :

Elle est produite par certains anions, notamment le chlorure, sur les métaux protégés par un film d'oxyde mince. Elle induit typiquement des cavités de quelques dizaines de micromètres de diamètre [14].

b) La corrosion inter granulaire :

C'est une attaque sélective aux joints de grains. Souvent, il s'agit de phases qui ont précipité lors d'un traitement thermique [16].

c) La corrosion sélective :

C'est l'oxydation d'un composant de l'alliage, conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse [16].

d) La corrosion-érosion :

Elle est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de matière. Elle a souvent lieu sur des métaux exposés à l'écoulement rapide d'un fluide [16].

e) 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 [16].

III. Protection contre la corrosion :

III.1. Protection par revêtement :

La structure à protéger est isolée de l'agressivité du milieu corrosif en utilisant les revêtements. Ils peuvent être métalliques ou non métalliques [15].

III.1.1. Revêtements métalliques :

- Les revêtements métalliques sont couramment employés pour protéger l'acier, notamment contre la corrosion atmosphérique. Selon leur comportement, il existe deux types de revêtements métalliques [15] : revêtements nobles ou cathodiques : le métal protecteur est plus noble que le métal à protéger. Exemple : revêtement de nickel ou cuivre sur acier. En cas de défaut le substrat peut être perforé aggravé par le rapport petite surface anodique sur grande surface cathodique. La continuité du revêtement est donc primordiale.
- Revêtements moins nobles anodiques ou sacrificiels : le métal protecteur est moins noble que le métal à protéger. Exemple : la galvanisation (revêtement de zinc sur acier). En cas de défaut le revêtement se corrode en protégeant cathodiquement le substrat. La protection reste donc assurée.

III.1.2. Revêtements non métalliques :

a) Revêtements organiques :

Les revêtements organiques forment une barrière plus au moins imperméable entre le substrat métallique et le milieu, ils se divisent en trois familles [15] :

- Les revêtements en bitume des structures enterrées,
- Les revêtements polymériques (caoutchoucs),
- Les revêtements par peintures et vernis.

b) Revêtements inorganiques :

On distingue deux types de revêtements inorganiques non métalliques [15] :

- Les couches de conversion,
- Les couches étrangères au substrat, exemple revêtement à base de ciment en génie civil.

III.2. Protection électrochimique :

Elle consiste à agir de manière contrôlée sur les réactions d'oxydation et de réduction qui se produisent lors du phénomène de corrosion. En effet cette méthode consiste à imposer au métal un potentiel suffisamment bas pour que la vitesse de corrosion devienne négligeable, voire nulle.

On distingue deux méthodes de protection [16] :

- La protection cathodique ;
- La protection anodique.

III.2.1. La protection cathodique :

Elle consiste à abaisser le potentiel (métal – milieu) de manière à l'amener dans sa zone d'immunité ($E \leq E_{\text{port}}$). Cette dernière doit être maintenue durant toute la durée de service. Deux possibilités sont pratiquement utilisées :

- La protection par anode sacrificielle ;
- La protection par courant imposé.

III.2.2. La protection anodique :

Elle consiste à élever la tension (métal – milieu) de manière à l'amener dans sa zone de passivation. Elle s'applique aux métaux passivables, dont le potentiel de corrosion se situe dans le domaine actif $E_{\text{corr}} < E_{\text{passiv}}$. Une polarisation anodique permet dans ce cas de déplacer le potentiel dans le domaine passif où la densité du courant passif est très faible. En revanche pour atteindre l'état passif, il faut appliquer une densité de courant nettement plus élevée, car elle doit être supérieure à la densité de courant de passivation. Donc avant d'exercer cette méthode, il est nécessaire d'avoir recours à des essais préliminaires permettant de déterminer la densité de courant correspondante à l'établissement de la passivité ainsi que le domaine de potentiel pour lequel le matériau reste passif, c.à.d. l'étendue du palier de passivité.

La protection anodique peut être envisagée dans des milieux tels que les acides oxygénés (nitriques ou phosphoriques), les nitrates alcalins, pour des métaux tels que l'acier ordinaire ou inoxydable, le titane et le zirconium. Les alliages à base de cuivre ne sont pas passivés [17].

III.3. Protection par les inhibiteurs de corrosion :

III.3.1. Définition :

Le mot « inhiber » est dérivé du latin *inhibere* qui signifie arrêter, retenir. Le mot

« Inhibition » est employée en chimie et en corrosion depuis 1907 [18].

Selon la définition donnée par NACE, un inhibiteur de corrosion est une substance chimique qui, ajoutée à faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu, sans modifier la nature de ce dernier [2].

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.

$$R_I = \frac{U_0 - U}{U_0}$$

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

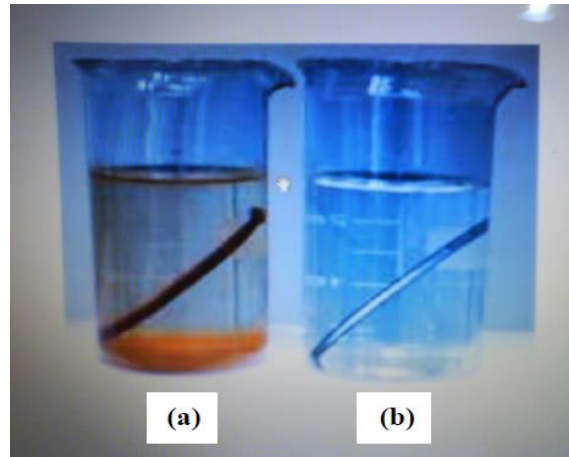


FIGURE II.3: Métal au contact d'un milieu agressif:(a) – sans inhibiteur et (b) – avec inhibiteur

III.3.2. Principe :

Ajoutés au milieu corrosif à faible dose, les inhibiteurs de corrosion sont des composés qui modifient les réactions électrochimiques sans toutefois y participer eux-mêmes. La nature des inhibiteurs et les mécanismes d'inhibiteurs sont très variés. Parmi les mécanismes réactionnels permettant un classement des inhibiteurs, les principaux sont l'adsorption, la passivation, la précipitation d'un film (précipitation de complexes à la surface du métal), l'élimination d'un agent corrosif applicable en système fermé [19].

III.3.3. Les classes d'inhibiteur :

On peut classer les inhibiteurs de plusieurs façons :

- Par domaine d'application.
- Par réaction partielle.
- Par mécanisme réactionnel [19].

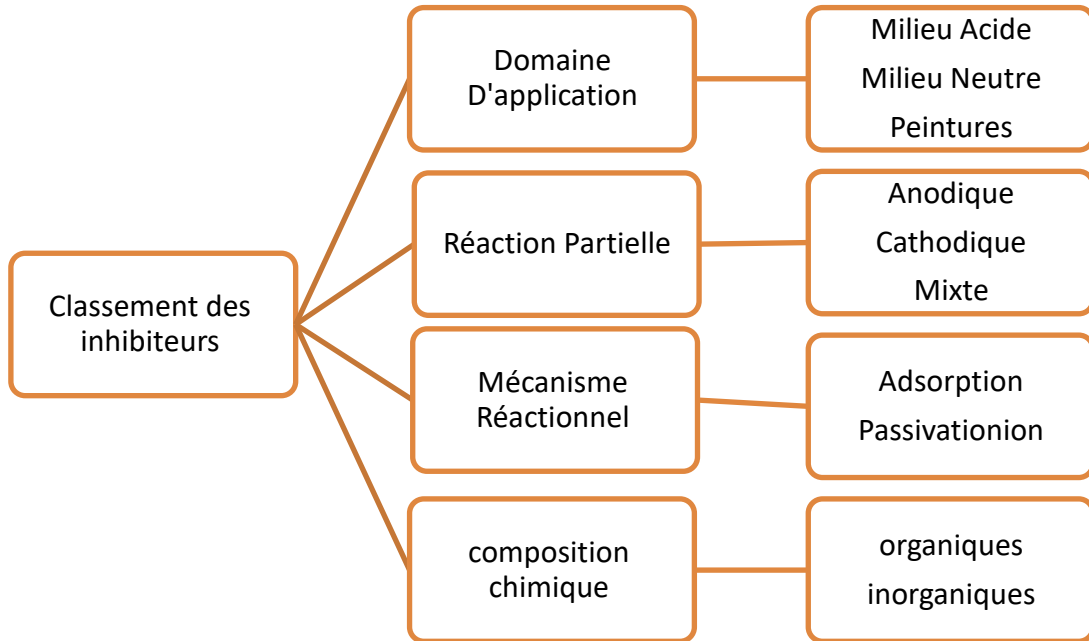


FIGURE II.4: Classement des inhibiteurs de corrosion.

a) Par domaine d'application :

- Inhibition en milieu acide :

Les inhibiteurs en milieu acide sont employés pour éviter l'attaque de l'acier lors du décapage acide. Dans l'industrie pétrolière, on les ajoute aux fluides de forage. Les inhibiteurs les plus fréquemment utilisés sont des molécules de type organique. Ces molécules s'adsorbent à la surface du métal et ralentissent ainsi la corrosion. Elles 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 $-NH_2$ (amine), $-SH$ (mercapto), $-OH$ (hydroxyle), $-COOH$ (carboxyle), $-PO_3$ (phosphate), et leurs dérivés. La molécule se lie (par adsorption) à la surface du métal avec son groupe fonctionnel, alors que sa partie non polaire bloque partiellement la surface active [20].

D'autres inhibiteurs forment des complexes peu solubles avec les ions métalliques provenant de la dissolution. Ces complexes précipitent à la surface et forment des couches superficielles ralentissant ainsi la dissolution du métal.

- **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 [20].

- **Inhibiteurs pour peintures :**

L'utilisation de ce type d'inhibiteurs permet la formation d'une barrière physique entre le milieu agressif et le métal à protéger. Les peintures contiennent des pigments inorganiques ou des tanins qui agissent comme inhibiteur de corrosion.

b) Par réaction partielle :

- **Les inhibiteurs cathodiques :**

L'action de ces inhibiteurs se traduit par une diminution de la vitesse de la réaction cathodique et donc par un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs moins nobles.

- **Les inhibiteurs anodiques :**

Les inhibiteurs anodiques sont très nombreux. Ce sont des substances inorganiques comme les ortho phosphates, silicates, chromates. Leur mode d'action consiste à élever la valeur du potentiel de corrosion du matériau afin de l'amener à une valeur pour laquelle il y a formation d'un film passif protecteur sur l'anode [21].

- **Les inhibiteurs mixtes :**

Ces inhibiteurs diminuent la vitesse des deux réactions partielles, mais modifient peu le potentiel de corrosion [22].

c) Par mécanisme réactionnel :

- **Passivation :**

Ces inhibiteurs forment des films de passivation tridimensionnels entre la surface corrodée et les molécules d'inhibiteurs. L'inhibiteur s'appelle aussi inhibiteurs « d'interphase ». Ils sont également incorporés dans les couches barrières et ainsi ces molécules inhibitrices conduisent à des réseaux homogènes et denses présentant de fait une faible porosité et une bonne stabilité [20]. Il existe catégories d'inhibiteurs passivant :

- ✓ Les ions oxydants comme CrO_4^{2-} peuvent passiver l'acier en absence d'oxygène.
- ✓ Les ions non oxydants comme (MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , PO_4^{3-} , $B_4O_7^{2-}$, $C_6H_5COO^-$) qui nécessitent la présence d'oxygène et déplacent la réaction cathodique de

réduction de ce dernier en favorisant son adsorption à la surface du métal. Tous ces ions se consomment lentement et il est donc nécessaire de contrôler périodiquement la concentration du circuit lors d'utilisation de tels inhibiteurs [23].

- **Adsorption :**

L'adsorption chimique est un mécanisme plus fréquent que le mécanisme de physisorption et conduit à une efficacité de l'inhibiteur plus importante. Il fait intervenir un transfert électronique entre les orbitales du métal et la molécule inhibitrice, ce qui engendre la formation de liaisons chimiques stables [24]. La chemisorption est un phénomène irréversible et spécifique pour chaque métal. C'est un processus rapide, dépendant de la température et caractérisé par une grande énergie d'activation.

La tendance à une forte adsorption augmente quand les électrons sont moins liés à l'atome donneur ; en effet plus les atomes fonctionnels ont tendance à former des liaisons avec le métal en donnant facilement des électrons, plus les inhibiteurs sont efficaces. Pour une série de molécules organiques qui ne diffèrent que par leurs atomes fonctionnels, l'adsorption et donc l'efficacité de l'inhibition augmente avec la diminution de l'électronégativité de ces atomes fonctionnels [25,20].

d) Par composition chimique :

- **Les inhibiteurs organiques :**

Les inhibiteurs organiques représentent un groupe très important d'inhibiteurs de corrosion. La plupart de ces inhibiteurs ont dans leur structure principalement des atomes d'azote, de soufre ou d'oxygène. Les inhibiteurs qui contiennent du soufre sont plus efficaces que ceux qui contiennent l'azote, parce que le soufre est un meilleur donneur d'électrons que l'azote. La principale caractéristique de ces inhibiteurs est leur efficacité élevée, même à faible concentration. L'effet inhibiteur augmente souvent avec le poids moléculaire de l'inhibiteur. L'utilisation d'inhibiteurs organiques est actuellement préférée à celle d'inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement.

Les groupes fonctionnels usuels, permettant leur fixation sur le métal, sont les radicaux amines (-NH₂), mercapto (-SH), hydroxyle (-OH), carboxyle (-COOH).

Les inhibiteurs organiques les plus utilisés sont des sous-produits de l'industrie pétrolière qui sont moins onéreux [26].

- **Les inhibiteurs inorganiques (minéraux) :**

Les inhibiteurs minéraux sont utilisés en milieu alcalins et presque jamais en milieux acide. Les molécules minérales se dissocient en solution et les anions et cations assurent en fait l'inhibition. Les chromates, les molybdates, les silicates, les phosphates sont les plus inhibiteurs minéraux. Maintenant, l'emploi de la plupart de ces produits est règlement car ils créent des problèmes pour l'environnement [23].

IV. Hétérocycles utilisés comme inhibiteurs de corrosion des métaux :

Les propriétés inhibitrices de la corrosion des composés hétérocycliques [27] sont attribuées à leurs structures moléculaires. La planéité de la molécule (p-liaisons) et la paire d'électrons délocalisée présente sur les hétéroatomes, sont les saillants caractéristiques structurales qui déterminent l'adsorption de ces molécules sur les surfaces métalliques. L'effet de la structure moléculaire sur l'activité chimique a fait l'objet d'un intérêt intense dans toutes les disciplines de la chimie. La sélection de ces inhibiteurs est basée sur leur mécanisme d'action et par exemple leur capacité à donner des électrons.

Parmi les hétérocycliques utilisés comme inhibiteurs de corrosion de l'acier dans ce milieu, les Benzimidazole différemment substitués ont donné satisfaction. Généralement ce type de composés organiques sont des inhibiteurs efficaces mixtes avec prédominance de la réaction cathodique.

Il est à noter que les Benzimidazole aminés sont les plus efficaces et que la position de la chaîne latérale dans la fraction Benzimidazole affecte l'activité inhibitrice des dérivés du Benzimidazole [28-29]

IV.1. Quelques propriétés et applications des Benzimidazole :

IV.1.1. Synthèse :

Le Benzimidazole est un composé organique aromatique hétérocyclique qui consiste en la fusion du benzène et de l'imidazole. C'est un solide incolore obtenu pour la première fois par F. Hoebreckeren 1872 lors de la préparation du 2,5 diméthylbenzimidazole par réduction du 2-nitro-4-méthylacétanilide [30]. Le Benzimidazole (2) (**Figure I.5**) est un composé hétérocyclique aromatique résultant de la fusion d'un cycle benzénique et d'un cycle imidazole sur les positions 4 et 5 du cycle imidazole. Ce composé bi cyclique possède un caractère basique ($pK_a = 5.68$) plus faible que celui de l'imidazole et un caractère acide du NH plus prononcé

($pK_a = 12.75$). Similairement à l'imidazole, le benzimidazole présente en solution le phénomène de tautomérie. Les Benzimidazole possédant un hydrogène imino libre et un azote tertiaire donnent les formes tautomères (3) et (4) (**Figure II.6**).

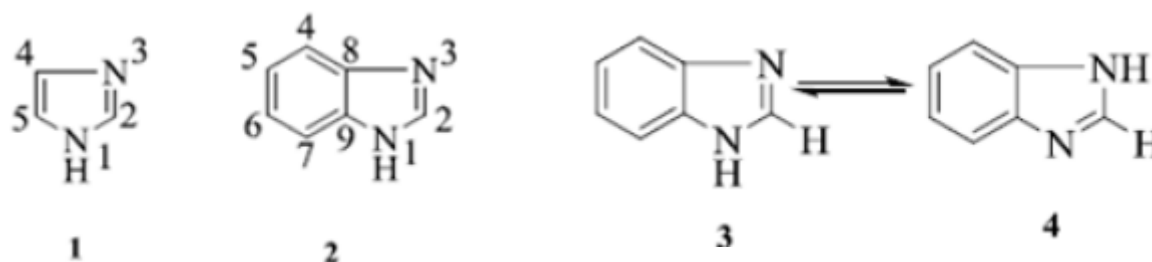


Figure II.5 : Imidazole et benzimidazole. **Figure II.6** : Formes tautomères du benzimidazole.

Les propriétés des Benzimidazole sont très variées et très importantes ce qui confère à ces produits des applications très diverses [31]. De ce fait, la synthèse des Benzimidazole a fait l'objet de beaucoup d'organiciens.

IV.1.2. Applications :

Dans des études antérieures, citées ci-dessus, il a été noté que les composés contenant des groupes benzimidazole étaient compétents comme inhibiteurs de corrosion en milieu acide, ce qui explique leur applicabilité dans l'industrie du pétrole, principalement dans le nettoyage des chaudières et les échangeurs de chaleur [32].

L'optique non linéaire est à la pointe de la recherche actuelle en raison de son rôle important dans la génération de seconde harmonique, la conversion de fréquence, la modulation optique et l'oscillation paramétrique optique dans des domaines tels que les télécommunications, le traitement du signal et l'optique [33]. Les propriétés thermiques et non optiques du monocristal du benzimidazole développé par N. Vijayan et coll. [34] ainsi que l'émission de la lumière verte par le benzimidazole en utilisant le laser Nd-YAG comme source [35] sont confirmées.

En outre, les benzimidazoles sont utilisés dans les cristaux liquides, OLED's, les dispositifs de commutation, les intercalateurs d'ADN [36-37]. De plus, les benzimidazoles sont appliqués notablement en chimie de coordination. En effet, ils peuvent jouer le rôle de ligands via l'azote pyridinique ou de ponts formant des complexes polynucléaires.

Le benzimidazole et ses dérivés sont utilisés comme produits vétérinaires et agrochimiques [38]. Ce type de composés bi cycliques aromatiques est également présent dans de nombreux

fongicides [39, 40]. Les dérivés des benzimidazoles sont des molécules biologiquement actives dont les applications industrielles en chimie médicinale et pharmaceutique sont très intéressantes [38].

Un certain nombre de dérivés du benzimidazole possèdent une action antiparasitaire (nématocides intestinaux) très efficace et d'autres sont décrits comme de puissants inhibiteurs de la sécrétion de l'acide gastrique (pompe à protons). Le noyau benzimidazole reste d'une importance stratégique dans la synthèse de médicaments tels que les anti-inflammatoires, les analgésiques, les antis hypertensifs et les anticancéreux ainsi que les bactéricides [38-41].

Il a récemment été rapporté que les dérivés de benzimidazole présentent une activité antioxydant significative [42]. Ils piègent les radicaux libres et de ce fait ils sont utilisés pour la prévention ou le traitement de maladies humaines (troubles neurodégénératifs, l'athérosclérose, la polyarthrite rhumatoïde et la carcinogénèse).

Références :

- [1] J. Catonné, L. Lacourcelle. « Les revêtements protecteurs dans l'industrie, principe application choix ». CAST Lyon. **1977**.
- [2] NACE Glossary of Corrosion Terms. Materials Protection, 4 (**1965**) PP. 79.
- [3] I.B. Obot, E.E. Ebenso, I. A. Akpan, Z. M. Gasem, Ayo S. Afolabi, Int. J. Electrochem. Sci., 8 (**2013**) PP. 12874 – 12883.
- [4] I.B. Obot, et al, "Thermodynamic and Density Functional Theory Investigation of Sulphathiazole as Green Corrosion Inhibitor at Mild Steel/Hydrochloric Acid Interface", Int. J. Electrochem. Sci., 7 (2012) PP. **1978 – 1996**.
- [5] Dieter Landolt, corrosion et chimie de la surface des métaux, Presse polytechniques et universitaires Romandes, première édition, **1993**.
- [6] MandBarbalat, Apport des techniques électroniques pour l'amélioration de l'estimation de l'efficacité de la protection cathodique des canalisations enterrées, université de la Rochelle, Français, **2012**.
- [7] D. Landolt, Corrosion et chimie de surfaces des matériaux, Presse polytechniques et universitaires Romandes, première édition. **1993**.
- [8] Claude K.W. chimie générale pour ingénieur, première édition. **2002**, 343.
- [9] B. Grosgeat, P. Colon, Cours sur la corrosion, p. (5) (**2010**).
- [10] Assia Lekoui, Comportement à la corrosion des revêtements de cermet en milieux salins, mémoire de Magister, université de 20 Aout 1955 de Skikda, **2014**.
- [11] Jean-Jacques LAMOUREUX, précis de corrosion, édition beau chemin, **1994**.
- [12] Boumeguet Fatima et Iabbassen Djohra, « étude de l'inhibition de zinc dans l'acide chlorhydrique par l'extrait de la plante d'Ortie », mémoire de Master, université de A. MIRA-Bejaia, **2017**.
- [13] S. Kherraf, comportement électrochimique de l'acier A 105 différents milieux influence de quelques inhibiteur, mémoire de magister, université de Skikda, Algérie, **2008**.
- [14] D. Landolt, Traité des Matériaux, Corrosion et Chimie de Surfaces des Métaux, 1ère Edition, CH-1015 Lausanne **1993**.
- [15] L. Ghilani, Mémoire de Magister, « Tenue à la corrosion d'un dépôt de chrome électrolytique sur un substrat en acier X45 », (**2008**) p. 41.
- [16] A. Campa, Protection des Surfaces Métalliques Contre la Corrosion, Technologie Professionnelle pour les Mécaniciens, Tome 2, Paris, les Editions Foucher, **1971**.
- [17] C. Fiaud, Inhibiteurs de Corrosion, ε160, Technique de l'Ingénieur, **2000**.
- [18] Christian Vargel, corrosion de l'aluminium, technique et ingénierie, Dunod, **2002**.

- [19] P. Bommersbach, Évolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques : caractérisation par techniques électrochimiques, Thèse de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, **2005**
- [20] G. TrabANELLI, Corrosion Mechanisms, F. Mansfeld ed. M. Dekker, New York, **1987**, 119.
- [21] C. FIAUD, Inhibiteurs de corrosion, techniques-ingénieur, **1990**.
- [22] K.A. Desa, M.S. Ashworth ; 6th European Symposium on corrosion inhibitors, Ferrare, Italy, September, p.769, **1985**.
- [23] F. Constantin, Étude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement, Thèse de doctorat, Lyon **2011**.
- [24] N. Hackerman, A.C. Makrides, J. of Ind. And Eng. Chem. 46 (**1954**) 523.
- [25] E. Mc Cafferty, Corrosion Control by Coatings, H. Leidheiser editor, Science Press, Princeton, N.J., (**1979**) 279.
- [26] O.M. Vololonirina, Contribution à l'évaluation des capacités des glycérophosphates pour la maintenance dans le béton armé, Thèse de doctorat, Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions, Toulouse, **2011**.
- [27] P. Morales-Gil, G. Negron-Silva, M. Romero-Romo, C. Angeles-Chavez, M. Palomar-Pardave, Electrochimica Acta, 49 (**2004**) 4733.
- [28] M. M. Kabanda, L. C. Murulana, M. Ozcan, F. Karadag, I. Dehri, I. B. Obot, E. E. Ebenso, International Journal of Electrochemical Science, 7 (**2012**) 5035.
- [29] E. Garcia-Ochoa, S. J. Guzmán-Jiménez, J.G. Hernández, T. Pandiyan, J. M. Vásquez-Pérez, J. Cruz-Borbolla, Journal of Molecular Structure, 1119 (**2016**) 314.
- [30] F. Hobrecker, Berichte der Deutschenchemischen Gesellschaft, 5 (**1872**) 920.
- [31] N. Srestha, J. Banerjee, S. Srivastava, IOSR Journal of Pharmacy, 4 (**2014**) 28.
- [32] I. B. Obot, U.M. Edouk, Journal of Molecular Liquids, 246 (**2017**) 66.
- [33] M. J. J. B. Gilda, M. A. Rajkumar, D. P. Anand, Scientia Acta Xaveriana An International Science Journal, 9 (**2018**) 23.
- [34] N. Vijayan, N. Balamurugan, R. R. Babu, R. Gopalakrishnan, P. Ramasamy, W. T. A. Harrison, Journal of Crystal Growth, 267 (**2004**) 218.
- [35] N. Vijayan, G. Bhagavan narayana, K. Nagarajan, V. Upadhyaya, S. Das, Materials Letters, 62 (**2008**) 1252.
- [36] V. Rajendiran, M. Murali, E. Suresh, S. Sinha, K. Somasundaram, M. Palaniandavar, Dalton Transactions, (**2008**) 2157.
- [37] L. Li, G. J. Clarkson, Organic Letters, 9 (**2007**) 497.
- [38] S. I. Alaqeel, Journal of Saudi Chemical Society, 21 (**2017**) 229.

- [39] M. Lezcano, W. Al-Soufi, M. Novo, E. Rodriguez-Nunezet, J.V. Tato, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 50 (2002) 108.
- [40] N. M. Aghatabay, M. Somer, M. Senel, B. Dulger, F. Gucin, European Journal of Medicinal Chemistry, 42 (2007) 1069.
- [41] M. Gaba, S. Singh, C. Mohan, European Journal of Medicinal Chemistry, 76 (2014) 494.
- [42] S. R. archie, B. K. das, MD. S. Hossain, U. Kumar, A. S. S. Rouf, International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences, 9 (2017) 308.

**Chapitre III : Étude théorique par DFT
d'une série d'inhibiteurs**

I. Introduction :

La protection par un inhibiteur de corrosion à la surface du matériau peut être : une protection permanente ou une protection temporaire (pendant une période, par exemple pendant le stockage). Quand on veut utiliser un inhibiteur, on essaye de trouver le meilleur. Mais dans tous les cas le choix des inhibiteurs de corrosion à des fins pratiques est basé sur la connaissance de leur mécanisme d'action [1].

L'utilisation d'inhibiteurs de corrosion en particulier les substances non toxiques, ajoutés en phase liquide constitue le meilleur moyen de protection contre la corrosion dans de nombreux systèmes industriels, notamment dans l'industrie pétrolière. Les inhibiteurs organiques, notamment à base d'amines, sont très utilisés dans les procédés de raffinage du pétrole [2].

La majorité des inhibiteurs utilisés dans ce milieu sont des composés organiques contenant des hétéroatomes tels que l'azote, le soufre et l'oxygène [3]

Les inhibiteurs de corrosion sont des composés qui modifient les réactions électrochimiques sans toutefois y participer eux-mêmes. Dans les milieux acides, les inhibiteurs les plus fréquemment utilisés sont des molécules de type organique. Ces inhibiteurs agissent d'abord par adsorption à la surface des métaux, avant même d'intervenir dans les processus réactionnels de corrosion pour en diminuer la vitesse. 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 thiazoles de type **Benzimidazole (BI)**

Inhibiteur (1) : Benzimidazole

Inhibiteur (2) : 4-NO₂- Benzimidazole

Inhibiteur (3) : 5-NO₂- Benzimidazole

Inhibiteur (4) : 6-NO₂- Benzimidazole

Inhibiteur (5) : 7-NO₂- Benzimidazole

Inhibiteur (6) : 4-NH₂- Benzimidazole

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

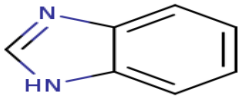
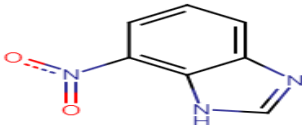
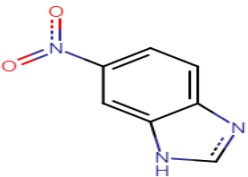
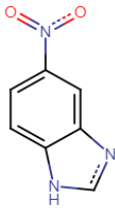
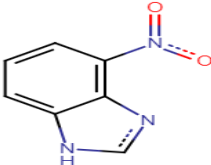
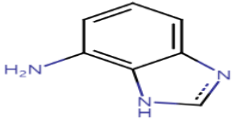
Inhibiteur (7) : 5-NH2- Benzimidazole

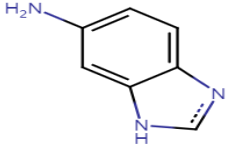
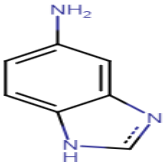
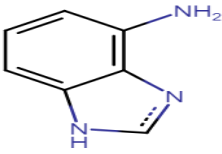
Inhibiteur (8) : 6-NH2- Benzimidazole

Inhibiteur (9) : 7-NH2- Benzimidazole

Par soucis de simplification, il convient de noter dans le texte les inhibiteurs cités respectivement par : BI, 4NBI, 5NBI, 6NBI, 7NBI, 4ABI, 5ABI, 6ABI, 7ABI.ils sont représentés dans le tableau III.1.

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

STRUCTURE	NOM	MASSE MOLAIRE (g/mol)
	Benzimidazole (BI)	118.14
	4-NITRO-Benzimidazole (4NBI)	163.13
	5-NITRO-Benzimidazole (5NBI)	163.13
	6-NITRO-Benzimidazole (6NBI)	163.13
	7-NITRO-Benzimidazole (7NBI)	163.13
	4-AMINO-Benzimidazole (4ABI)	133.15

	5-AMINO-Benzimidazole (5ABI)	133.15
	6-AMINO-Benzimidazole (6ABI)	133.15
	7-AMINO-Benzimidazole (7ABI)	133.15

II. Étude théorique par DFT :

Dans une première partie de cette étude, La géométries de structures de premier inhibiteur de la série BI a été optimisée en utilisant les méthodes **HF**, **MP2** et **DFT** au niveau des fonctions **B3LYP**, **B3PW91**, **BPV86**, **PBE_PBE**, **MAC_B3LYP** avec les bases **STO-3G**, **6-31G**, **6-31G++**, **LAN2DZ**. 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. On a déterminé avec le logiciel GAUSSIAN 09 version A02 l'énergie de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO), l'énergie de l'orbitale moléculaire la plus basse inoccupée (LUMO), le gap (ΔE), le moment dipolaire (μ), l'électronégativité absolue (χ), la dureté absolue (η), la mollesse (σ), et les densités de charges de Mulliken.

Nous avons dans ce cas utilisé les bases : **STO-3G**, **6-31G**, **6-31G++**, **LAN2DZ** chacune avec l'ensemble des fonctionnelles : **B3LYP**, **B3PW91**, **BPV86**, **PBE_PBE**, **MAC_B3LYP** (voir annexe).

II.1. Les énergies des orbitales moléculaires HOMO et LUMO :

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).

Dans ce cas la charge atomique et la distribution, des orbitales moléculaires frontières ont été évaluées. La structure moléculaire optimisée ainsi que la répartition de la densité HOMO et LUMO des inhibiteurs étudiés.

Une bonne corrélation entre la vitesse de corrosion et l'énergie de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée, E_{HOMO} , qui est souvent associée au pouvoir donneur d'électrons d'une molécule a été rapportée. La littérature montre que l'adsorption à la surface du métal est due à des interactions donneur-accepteur entre les électrons π de la molécule d'inhibiteur et les orbitales d vacantes des atomes superficiels du métal [4].

L'écart entre les niveaux d'énergie HOMO et LUMO dans la molécule de l'inhibiteur est un autre paramètre important, en effet les basses valeurs de l'écart énergétique (ΔE_{GAP}) sont signe d'une bonne efficacité inhibitrice, il est calculé par la formule gap

$$\Delta E_{GAP} = E_{LUMO} - E_{HOMO}$$

Par définition E_{HOMO} est souvent associée à l'aptitude de la molécule à donner des électrons. Une grande valeur de l'énergie HOMO facilite la tendance de la molécule à céder des électrons à des espèces acceptrices d'électrons possédant des orbitales moléculaires inoccupées dont le niveau énergétique est bas.

E_{LUMO} indique l'aptitude de la molécule à accepter des électrons. Une faible valeur de la E_{LUMO} signifie que la molécule accepte certainement des électrons [5].

Le résultat des calculs d'optimisation de géométrie moléculaire de L'inhibiteur BI, L'optimisation de la géométrie a été réalisée par la minimisation de l'énergie (Les structures les plus stables correspondent à l'énergie la plus faible) et déterminer certains paramètres géométriques.

Ces paramètres sont regroupés dans le tableau III.2. La structure moléculaire optimisée de BI ainsi que le potentiel électrostatique moléculaire (MEP) sont représentées sur la figure III.1.

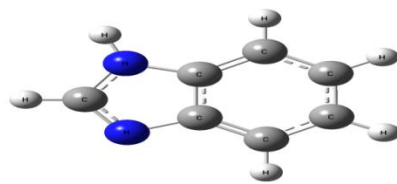
Tableau III.2: Les paramètres orbitales calculés pour l'inhibiteur **BI** :

Bases	Méthodes & fonctions		E (ev)	E _{HOMO} (ev)	E _{LUMO} (ev)	ΔE (ev)	ΔT	Moment dipolaire (DEBYE)
STO_3G	HF		-10144.2	-6.813	6.532	13.346	26 S	3.1002
	MP2		-10158.5	-6.504	6.304	12.809	42S	3.2510
	DFT	BPV86	-10208.6	-3.541	0.960	4.502	2MIN 48 S	3.2793
		B3LYP	-10207.2	-4.340	18.188	22.528	2 min 20s	3.2509
		B3PW91	-10204.7	-4.431	1.803	6.234	2 MIN 53 S	3.2992
		PBE_PBE	-10195.5	-3.450	1.069	4.520	4 MIN	3.3027
CAM_B3 LYP	-10201.2	-5.747	3.285	9.033	2 MIN 24 S	3.2669		
6-31G	HF		-10267.3	-8.442	3.372	11.814	50 S	3.676
	MP2		-10289.6	-8.317	3.135	11.453	2 MIN 40 S	3.698
	DFT	BPV86	-10334.6	-5.487	-1.295	4.192	3 MIN 50	3.581
		B3LYP	-10333.7	-6.165	-0.453	5.712	4 MIN 58 S	3.589
		B3PW91	-10329.8	-6.278	-0.523	5.754	7MIN 37S	3.641
		PBE_PBE	-10321.4	-5.394	-1.194	4.200	4 MIN 46 S	3.580
CAM_B3 LYP	-10328.1	-7.569	0.864	8.433	7 MIN 57 S	3.633		
6-31G++	HF		-10290.4	-8.479	0.873	9.3528	24 MIN	3.873
	MP2		-10267.6	-8.480	0.858	9.338	8 MIN 19 S	3.780
	DFT	BPV86	-10335.1	-5.765	-1.629	4.135	10 MIN 4 S	3.730
		B3LYP	-10334.1	-6.458	-0.863	5.594	7 MIN 21 S	3.746

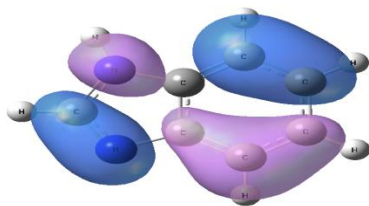
LAN2DZ		B3PW91	-10330.2	-6.501	-0.844	5.657	11 MIN 49 S	3.768	
		PBE_PBE	-10321.8	-5.691	-1.557	4.134	17 MIN 33 S	3.738	
		CAM_B3 LYP	-10328.5	-7.849	0.138	7.987	25 MIN 28 S	3.802	
		HF	-10268.3	-8.595	2.900	11.496	1MIN 31 S	3.849	
		MP2	-10289.7	-8.457	2.624	11.082	5 MIN 59 S	3.892	
		DFT	BPV86	-10335.8	-5.656	-1.566	4.090	8 MIN 39 S	3.746
			B3LYP	-10334.8	-6.346	-0.779	5.567	7 MIN 57S	3.759
			B3PW91	-10331.0	-6.434	-0.796	5.63	8 MIN 26 S	3.808
			PBE_PBE	-10322.5	-5.573	-1.4753	4.098	9 MIN 20 S	3.744
			CAM_B3 LYP	-10329.1	-7.743	0.498	8.242	12 MIN 28 S	3.816

Les résultats obtenus pour un inhibiteur dans cette section montrent l'exhaustivité et l'exactitude des résultats par rapport à la méthode utilisée. En fait, les valeurs d'énergie de l'inhibiteur BI diminuent avec l'augmentation du niveau de calcul, c'est-à-dire en passant de HF à MP2 puis à DFT et en changeant les règles et les fonctions, bien que les valeurs d'écart soient très grandes dans le premier deux méthodes, à savoir HF et MP2.

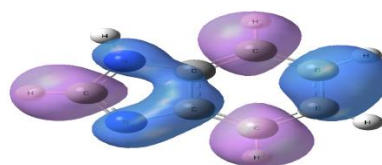
Les valeurs énergétiques pour LUMO (E_{LUMO}) et les valeurs pour HOMO (E_{HOMO}) diffèrent considérablement d'une méthode à l'autre, ce qui nous incite à développer d'autres calculs pour recueillir plus d'informations sur cette structure exacte des inhibiteurs. Observation ; Cependant, Les meilleures valeurs sont celles obtenues par la méthode DFT au niveau B3LYP, PBE-PBE, BPV86 avec la base 6-31G++.



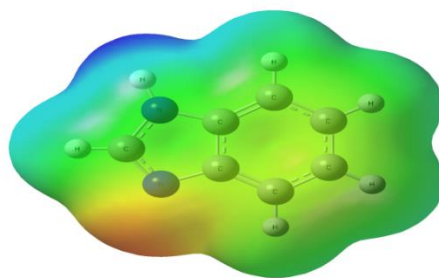
Structure optimisée de BI



HOMO



LUMO



MEP

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

II.2. Potentiel électrostatique moléculaire (MEP) :

Le potentiel électrostatique moléculaire (MEP) étant lié à la densité électronique est un descripteur utile pour déterminer les sites des réactions électrophiles et nucléophiles. Pour cela, nous l'avons utilisé. La **figure III.1** montre les zones de densité électronique cartographiée avec le MEP sur la géométrie optimisée du BI. Les régions de couleur jaune et rouge présentent les régions chargées négativement tandis que la région de couleur bleue indique la région positive à la réactivité nucléophile. La dernière figure montre clairement que les régions les plus riches en électrons sont principalement localisées autour d'hétéroatome (azote). Selon ce dernier calcul, les atomes d'azote donnent des réactions nucléophiles dans le processus d'inhibition de la corrosion.

II.3. Le moment dipolaire :

Le moment dipolaire (μ) est un indicateur de distribution électronique dans une molécule et constitue une des propriétés utilisées pour discuter et rationaliser une structure moléculaire [6]. Une valeur élevée du moment dipolaire se traduit par une efficacité inhibitrice importante [7,8].

II.4. La dureté et la mollesse :

La dureté absolue (η) est une propriété importante qui mesure à la fois la stabilité et la réactivité d'une molécule. Une approximation de ce paramètre, dans la théorie des orbitales moléculaires, est donnée par [9].

$$\eta = \frac{E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}}{2}$$

La mollesse (σ) est l'inverse de la dureté.

$$\sigma = \frac{1}{\eta}$$

II.5. L'électronégativité (χ) :

Définie comme l'écart entre l'énergie d'ionisation I et l'affinité électronique A , toutes deux exprimées aussi en eV est calculée [10]. L'électronégativité absolue χ de la molécule d'inhibiteur est donnée comme suit :

$$\frac{I + A}{2}$$

Où :

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

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

II.6. Fraction d'électrons transférés (ΔN) :

La fraction d'électrons transférés (ΔN) peut être exprimée par l'équation suivante :

$$\Delta N = \frac{\chi_{\text{Fe}} - \chi_{\text{inh}}}{2(\eta_{\text{Fe}} + \eta_{\text{inh}})}$$

Où : χ_{Fe} et χ_{inh} désignent respectivement les électronégativités absolues du fer et de l'inhibiteur.

La différence d'électronégativité induit le transfert d'électrons. [11] :

Afin de calculer la fraction d'électrons transférés (ΔN), une valeur théorique de l'électronégativité du fer égale à $\chi_{\text{Fe}} \approx 7$ eV et une dureté globale $\eta_{\text{Fe}} = 0$ ont été utilisées.

L'indice d'électrophile (ω) a été obtenu en utilisant l'équation suivante :[12]

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

II.7. La charge de Mulliken :

Les charges de Mulliken liée aux propriétés vibrationnelles de la molécule évaluent la manière dont le déplacement atomique affecte la charge de la structure électronique. L'hétéroatome chargé négativement présente le site actif d'adsorption sur la surface du métal. Le processus s'effectue par une réaction de type donneur-accepteur [13]. Tableau III.3 représente les charges de Mulliken liée au BI avec la méthode DFT au niveau de B3LYP et la base 6-31G++.

Tableau III.3: les charges de mulliken pour l'inhibiteur BI

	ATOMES	CHARGES DE MULLIKEN
1	C	1.028
2	C	-0.16
3	C	-0.743
4	C	-0.336
5	C	-0.31
6	C	-0.473
7	C	0.409
8	H	0.229
9	H	0.184
10	H	0.185
11	H	0.21
12	H	0.436
13	H	0.268
14	N	-0.278
15	N	-0.65

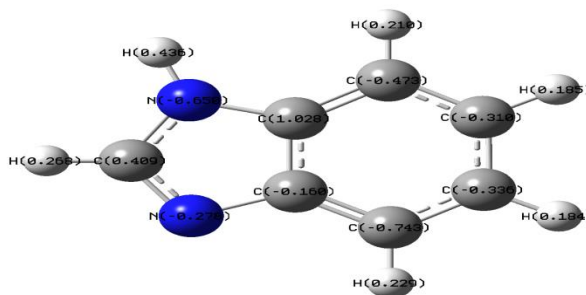


Figure III.2: Les Charges Du Mulliken Distribuées Pour L'inhibiteur BI

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

Dans cette partie, afin de bien explorer l'effet inhibiteur selon l'arrangement structural dans la série de dérivés Benzimidazole (BI, 4NBI, 5NBI, 6NBI, 7NBI, 4ABI, 5ABI, 6ABI, 7ABI.) ; nous avons entrepris des calculs DFT en utilisant le jeu de base et fonctionnelle : B3LYP/6-31G++.

Les différents paramètres orbitaire 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 Benzimidazole étudiés sont représentés sur la figure III.3. L'examen des résultats présentés a conduit aux observations suivantes :

- L'inhibiteur 4NBI présente la valeur la plus basse du gap ΔE de 3.915 eV contre 4 eV pour (5NBI, 6NBI, 7NBI, 4ABI, 5ABI, 6ABI, 7ABI) et BI de la plus haute valeur du gap 5.59. Ceci confirme la bonne réactivité de la molécule 4NBI avec les atomes à la surface métallique.
- La valeur élevée d' $E_{\text{HOMO}} \approx -5$ eV des inhibiteurs (4ABI, 5ABI, 6ABI, 7ABI) révèle une efficacité d'inhibition élevée. La faible valeur du $E_{\text{LUMO}} \approx -7$ eV des inhibiteurs 4NBI, 5NBI, 6NBI, 7NBI montre la facilité de réception des électrons par l'orbitale d 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.
- Sachant que la capacité inhibitrice dépend du moment dipolaire (μ) ; les valeurs obtenues montrent que la valeur la plus basse est obtenue pour le composé 7ABI, elle est de

1.696(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 4NBI possède la mollesse σ la plus élevée avec une valeur égale à 0.510 eV et la dureté η la plus basse valant 1.957 eV. L'indice d'électrophile (ω) est de sa part égal à 21.57 eV ; ceci confirme la bonne efficacité d'inhibition et la bonne adsorption chimique du dérivé 4NBI.
- La valeur de ΔN est NEGATIVE et inférieure à -1 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 4NBI est de 11.02 eV est SUPERIEURE à celle du métal. 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/6-31G++	E(EV)	E _{HOMO} (EV)	E _{LUMO} (EV)	ΔE (EV)	Moment dipolaire (DEBYE)	ΔT
BI	-10334.174	-6.458	-0.863	5.594	3.7467	7 MIN 21 S
4NBI	-15897.176	-7.467	-3.552	3.915	2.4251	44MIN 10S
5NBI	-15897.047	-7.371	-3.316	4.054	6.0518	37MIN 58S
6NBI	-15897.043	-7.3690	-3.162	4.206	8.7512	46MIN 13S
7NBI	-15896.751	-7.366	-3.112	4.253	9.3992	42MIN 47S
4ABI	-11840.020	-5.499	-0.839	4.660	5.2276	52MIN 28S
5ABI	-11840.09	-5.334	-0.518	4.815	4.6117	30MIN 50S
6ABI	-11840.061	-5.271	-0.658	4.612	3.2832	4H 8MIN 50S
7ABI	-11840.279	-5.249	-0.403	4.845	1.6965	2H 12MIN 26S

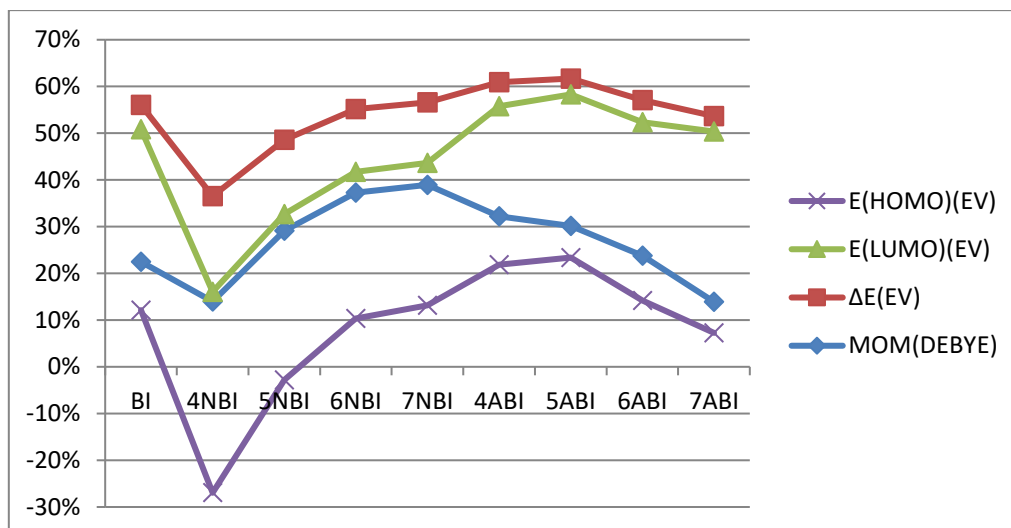


FIGURE III.3: Variation de E_{HOMO} , E_{LUMO} , gap et moment dipolaire des différents inhibiteurs

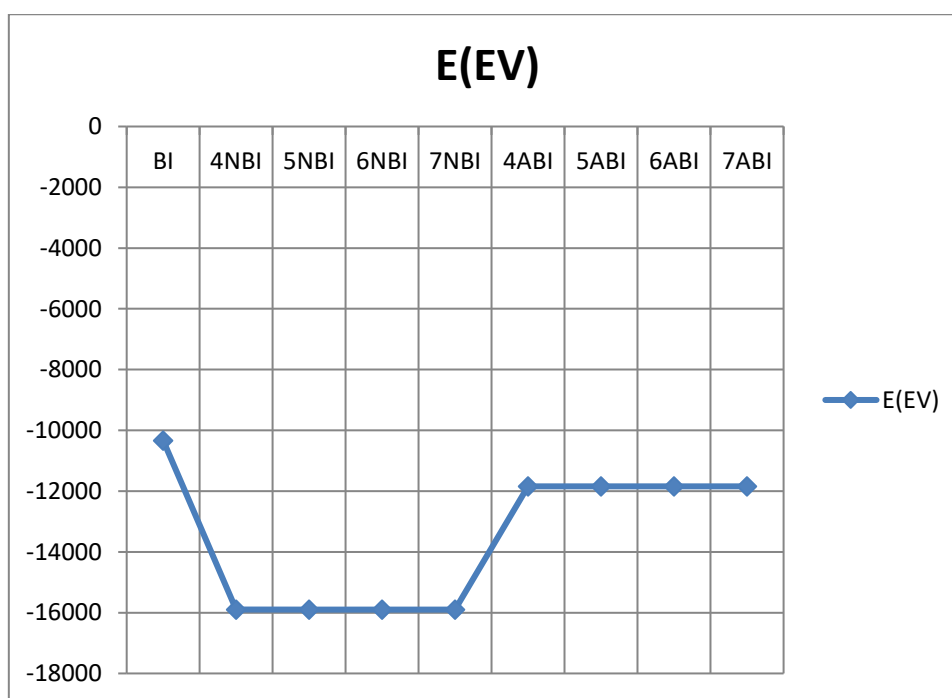


Figure III.4: variation d'énergie des inhibiteurs

Tableau III.5: Descripteurs de réactivité des différents inhibiteurs :

B3LYP/6-31G++	I (eV)	A (eV)	χ (eV)	σ (eV)	η (eV)	ω (eV)	ΔN
BI	6.458	0.863	7.322	0.357	2.797	2.617	-3.499
4NBI	7.467	3.552	11.020	0.510	1.957	21.574	-6.069
5NBI	7.371	3.316	10.688	0.493	2.027	21.667	-5.947
6NBI	7.369	3.162	10.531	0.475	2.103	22.151	-6.006
7NBI	7.366	3.112	10.479	0.470	2.126	22.287	-6.017
4ABI	5.499	0.839	6.339	0.429	2.330	14.772	-1.77
5ABI	5.334	0.518	5.853	0.415	2.407	14.092	-1.243
6ABI	5.271	0.658	5.930	0.433	2.306	13.676	-1.280
7ABI	5.249	0.403	5.652	0.412	2.422	13.694	-1.008

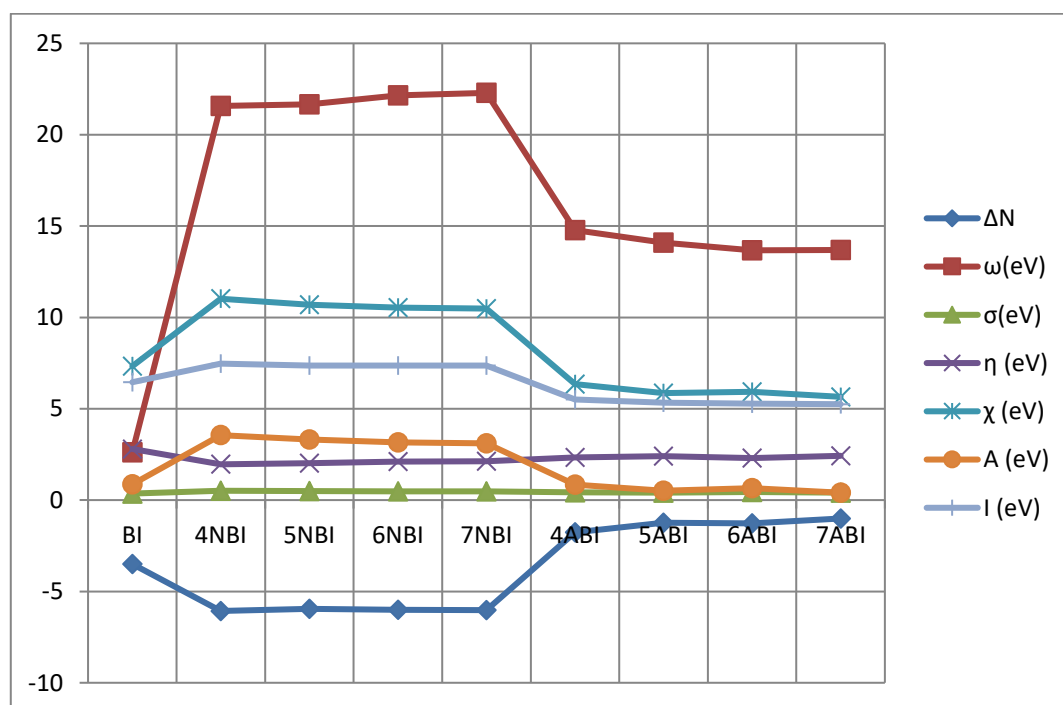


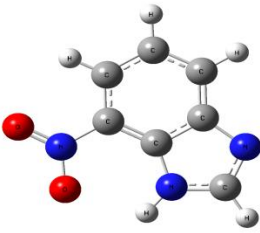
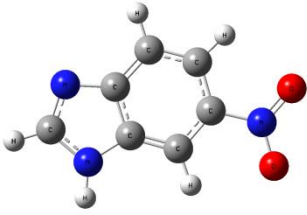
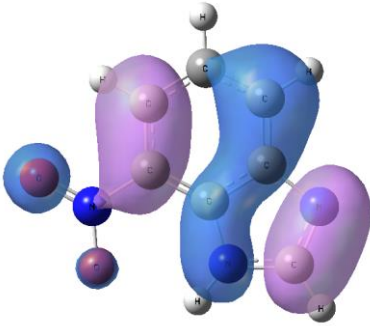
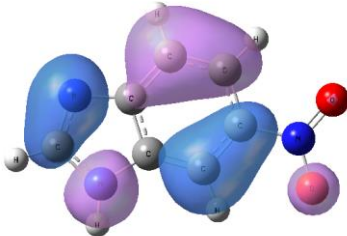
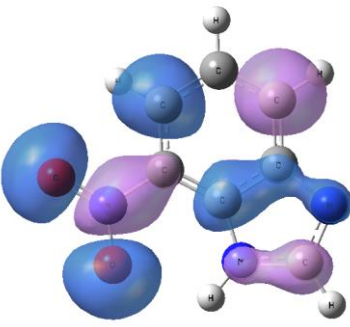
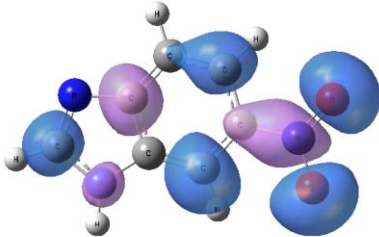
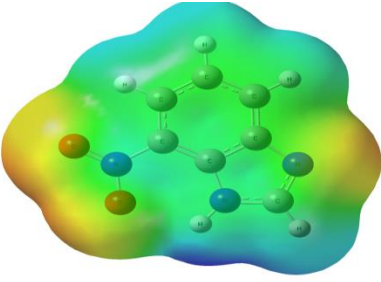
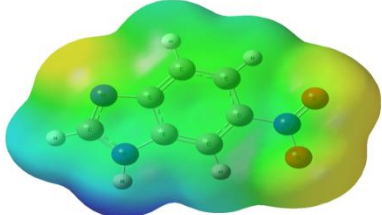
Figure III.5: variation des paramètres électroniques des inhibiteurs

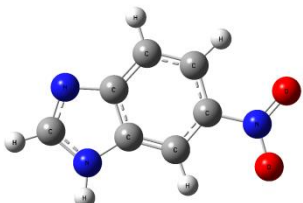
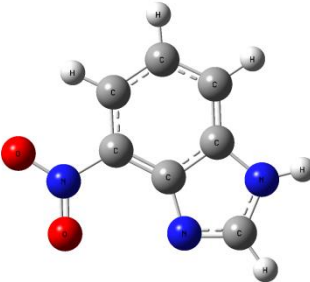
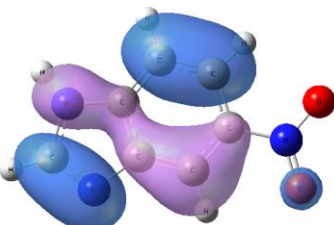
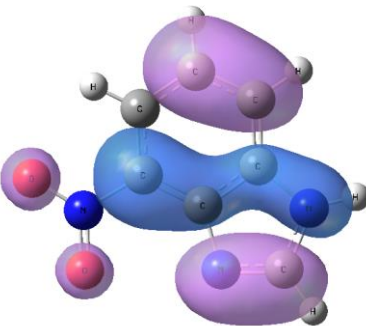
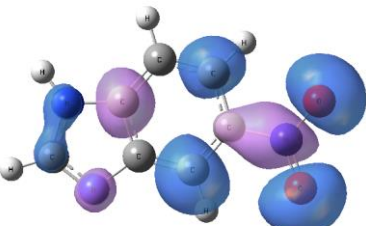
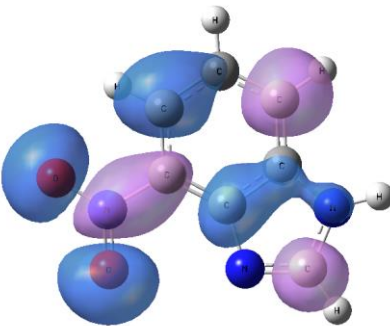
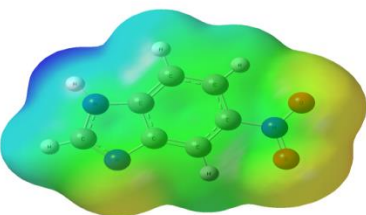
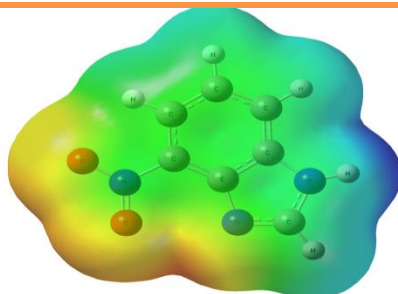
Ces paramètres renseignent sur le mode d'action des inhibiteurs sur la surface métallique en PHASE AQUEUSE. Ainsi le calcul théorique par DFT est mis en œuvre pour étudier la relation entre l'efficacité d'inhibition et la réactivité moléculaire de l'inhibiteur. La tendance d'une

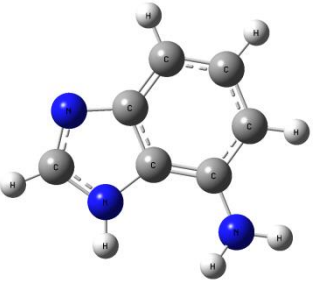
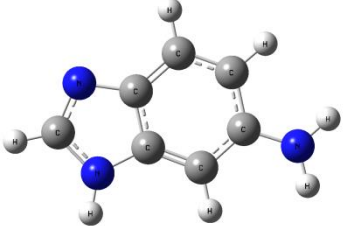
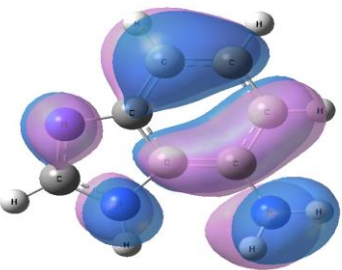
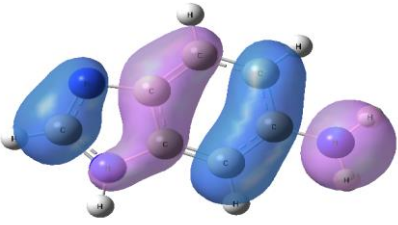
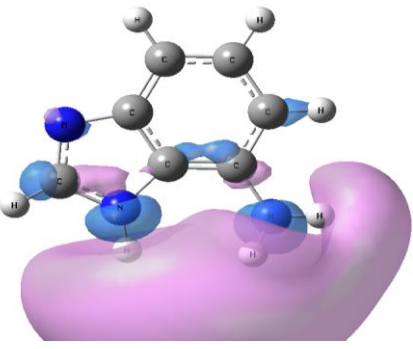
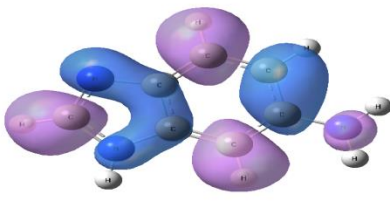
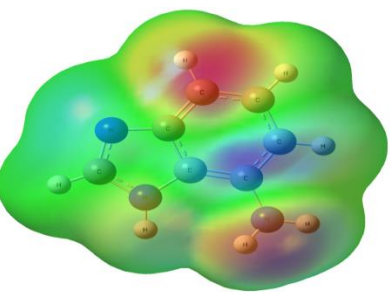
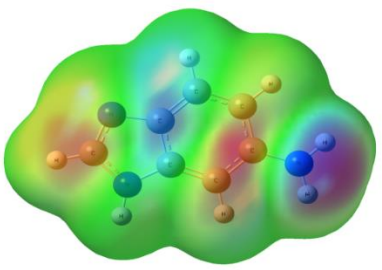
molécule inhibitrice de corrosion à donner ou accepter des électrons dépend des paramètres quantiques tels que l'énergie HOMO et LUMO, la dureté chimique (η) et le moment dipolaire (μ) [14]. La vitesse de corrosion est en bonne corrélation avec l'énergie de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (EHOMO). Celle-ci est souvent liée au pouvoir donneur d'électrons d'une molécule. L'adsorption à la surface du métal est due à des interactions donneur-accepteur entre les électrons π de la molécule inhibitrice et les orbitales d vides des atomes superficiels du métal. Le donneur d'électrons (molécule ayant une EHOMO élevée) interagit avec un accepteur approprié qui a une faible ELUMO. Ainsi, l'adsorption de l'inhibiteur à la surface du métal est facilitée lorsque les valeurs d'EHOMO sont élevées et par conséquent l'efficacité inhibitrice est accrue suite à l'influence du processus de transfert de charge à travers la couche adsorbée. Il est connu aussi que l'orbitale la plus basse inoccupée (ELUMO) d'une molécule étant associée à son pouvoir accepteur d'électrons implique que plus cette énergie est faible plus la probabilité d'accepter des électrons par la molécule est grande.

Le paramètre $\Delta E = ELUMO - EHOMO$ affecte la puissance de l'adsorption de la molécule inhibitrice sur la zone métallique. La vitesse de corrosion et l'énergie de gap ($\Delta E_{\text{gap}} = ELUMO - EHOMO$) ont une relation étroite. Plus l'énergie de ce dernier est faible plus l'efficacité inhibitrice est élevée (l'énergie nécessaire pour enlever un électron de la dernière couche occupée étant faible). Un large gap d'énergie caractérise une molécule dure et un petit distingue une molécule molle. Parce qu'il est difficile pour les molécules dures (χ élevée) de donner des électrons à un accepteur, leur réactivité est inférieure à celle des molécules molles (σ élevée). L'adsorption pourrait se produire à la partie de la molécule où σ a la valeur la plus élevée [15]. Généralement, la valeur de l'indice d'électrophile (ω) affecte l'efficacité d'inhibition. Cette dernière augmente avec la diminution de la valeur de ω .

Selon Lukovits [16], l'efficacité d'inhibition et la chemisorption augmentent avec l'élévation de la capacité de transfert d'électrons (ΔN) à la surface du métal. Ceci montre que les forces de liaison de l'inhibiteur au fer sont fortes. Comme mentionné dans la littérature, la chemisorption des molécules inhibitrices fournit une inhibition de la corrosion plus élevée par rapport à la physisorption où les liaisons sont faibles (électrostatiques). D'autre part, les valeurs de l'électronégativité (χ) sont déterminantes. Les valeurs élevées de ce paramètre quantique sont favorables pour une efficacité d'inhibition élevée.

INHIBITEUR	4NBI	5NBI
Structure Optimisée		
HOMO		
LUMO		
MEP		

	6NBI	7NBI
Structure Optimisée		
HOMO		
LUMO		
MEP		

	4ABI	5ABI
Structure Optimisée		
HOMO		
LUMO		
MEP		
	6ABI	7ABI

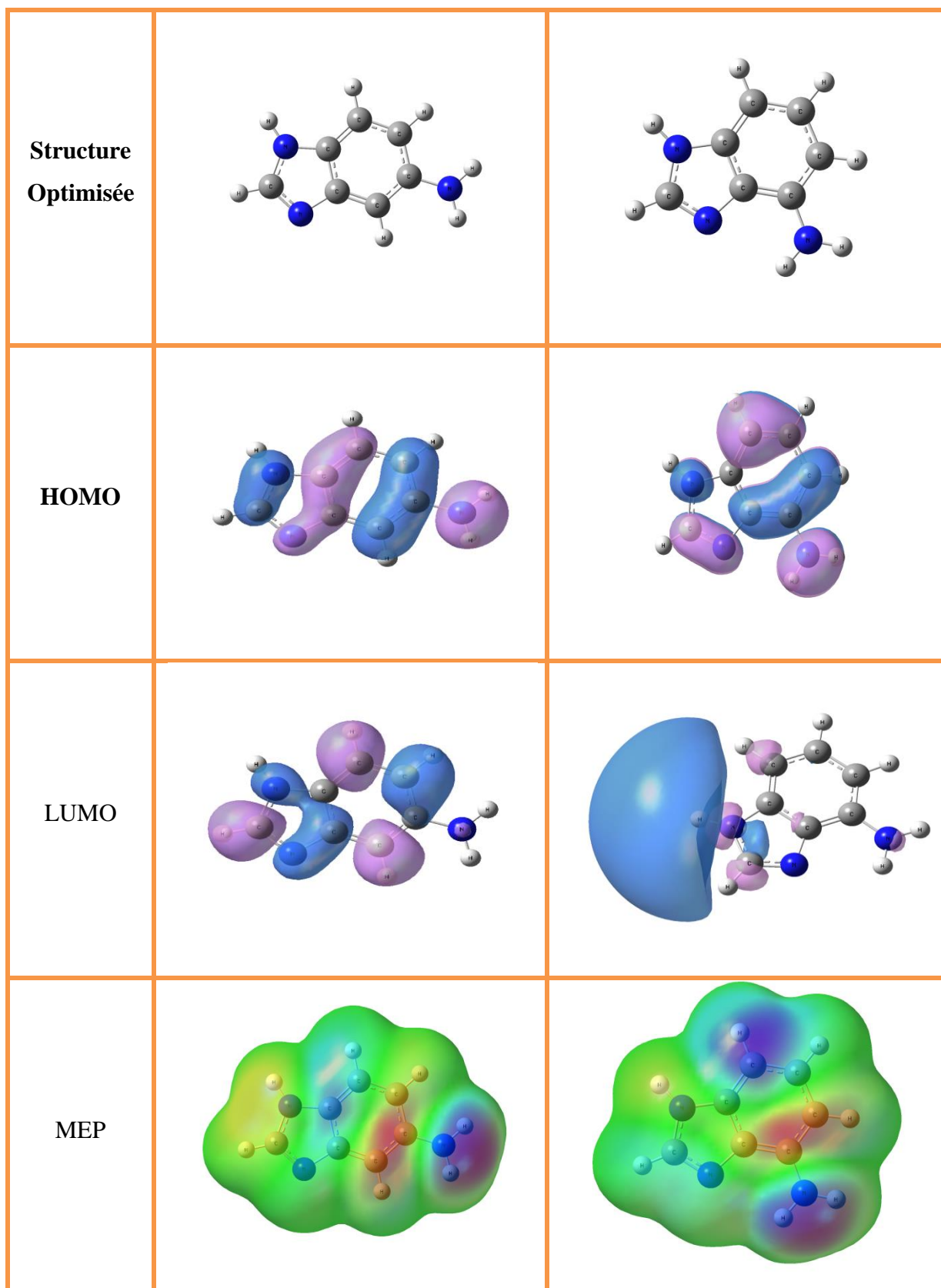


Figure III.6: Structures optimisées, HOMO, LUMO et potentiel électrostatique moléculaire MEP des composés de Benzimidazole au niveau de calcul DFT B3LYP/6-31G++.

IV. Etude théorique dans un solvant :

Dans deuxième partie on a fait les mêmes calculs sur la même série mais dans des différents solvants, la figure III.4 représente les Paramètres électroniques des différents inhibiteurs.

IV.1. EAU :

Dans ce cas on a fait les mêmes calculs dans un solvant eau, le tableau III.6 et III.7 représentent les différentes paramètres électroniques d'inhibiteurs dans un solvant, avec graph descriptifs dans la figure III.7 et figure III.8.

Tableau III.6: E, E_{HOMO}, E_{LUMO}, gap, moment dipolaire et ΔT d'inhibiteurs dans l'eau

Inhibiteurs	E(EV)	E_{HOMO}(EV)	E_{LUMO}(EV)	ΔE(EV)	MOM(DEBYE)	ΔT
BI	-10334.533	-6.578	-0.971	5.607	5.250	18MIN 34S
4NBI	-15897.585	-7.343	-3.651	3.691	3.210	56MIN 39S
5NBI	-15897.593	-7.193	-3.543	3.650	8.281	8H 54MIN 26S
6NBI	-15897.614	-7.191	-3.487	3.703	11.982	11H 4MIN 17S
7NBI	-15897.433	-7.245	-3.521	3.724	13.245	1H 7MIN 11S
4ABI	-11840.528	-5.514	-0.626	4.888	7.651	1H 8MIN 57S
5ABI	-11840.565	-5.438	-0.729	4.708	6.358	40MIN 30S
6ABI	-11840.527	-5.414	-0.842	4.572	4.715	30MIN 51S
7ABI	-11840.659	-5.451	-0.577	4.873	2.602	25MIN 10S

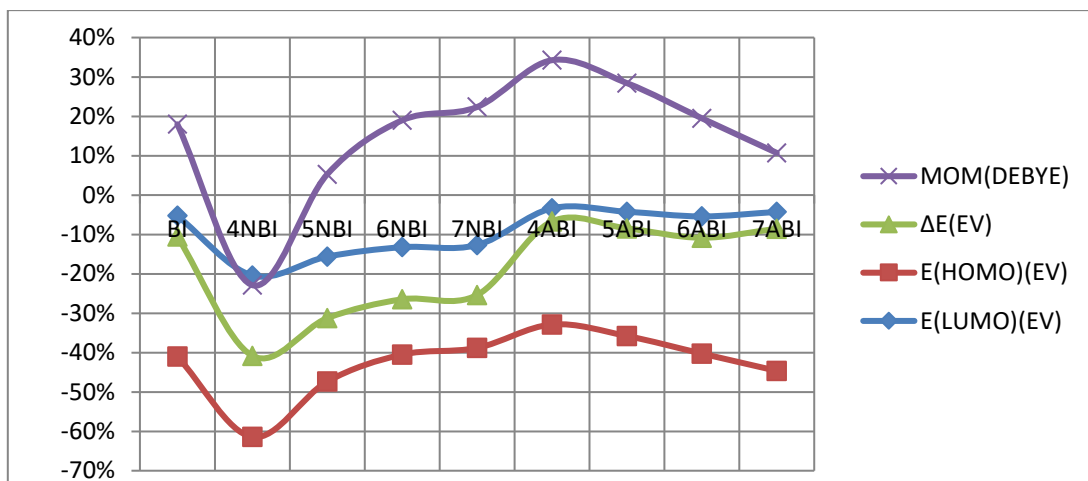


Figure III.7: E_{HOMO} , E_{LUMO} , gap, moment dipolaire dans l'eau

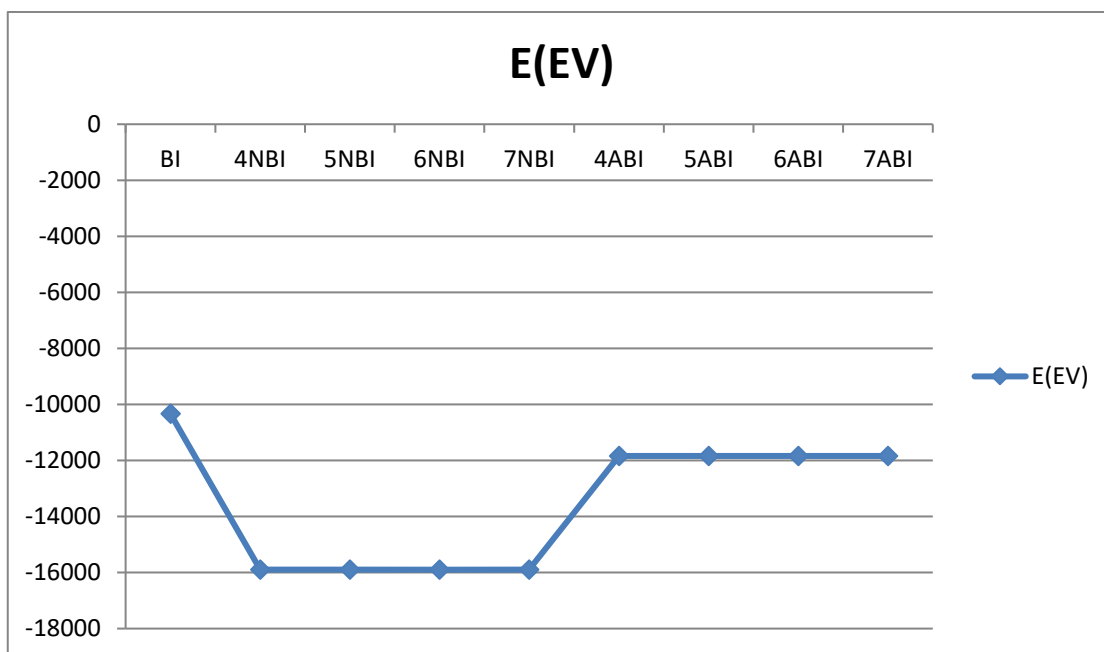


Figure III.8: E des inhibiteurs dans l'eau

Tableau III.7: réactivité des inhibiteurs dans l'eau :

B3LYP/6-31G++	I (eV)	A (eV)	χ (eV)	η (eV)	σ (eV)	ω (eV)	ΔN
BI	6.578	0.971	7.549	2.803	0.356	2.692	-3.825
4NBI	7.343	3.651	10.994	1.846	0.541	20.294	-5.698
5NBI	7.193	3.543	10.736	1.825	0.547	19.593	-5.398
6NBI	7.191	3.487	10.678	1.852	0.539	19.775	-5.424
7NBI	7.245	3.521	10.766	1.862	0.537	20.046	-5.535
4ABI	5.514	0.626	6.14	2.444	0.409	15.006	-1.613
5ABI	5.438	0.729	6.167	2.354	0.424	14.520	-1.585
6ABI	5.414	0.842	6.256	2.286	0.437	14.301	-1.641
7ABI	5.451	0.577	6.028	2.437	0.410	14.690	-1.471

- On observe que le moment dipolaire des dérivés Benzimidazole diminue lorsque on change le solvant (eau).
- Aussi le temps nécessaire pour faire les calculs est diminué dans le premier solvant eau
- Les autres paramètres E_{HOMO} , E_{LUMO} , gap et E restent presque les mêmes pour tous les dérivés.

IV.2. METHANOL :

Dans ce cas on a fait les mêmes calculs dans un solvant méthanol, le tableau III.8 et III.9 représentent les différentes paramètres électroniques d'inhibiteurs dans un solvant, avec graph descriptifs dans la figure III.9et figure III.10.

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

Tableau III.8: E, E_{HOMO}, E_{LUMO}, gap, moment dipolaire et ΔT d'inhibiteurs dans le méthanol :

Inhibiteurs	E(EV)	E(HOMO)(EV)	E(LUMO)(EV)	ΔE(EV)	MOM(DEBYE)	ΔT
BI	-10334.521	-6.572	-0.966	5.606	5.197	10MIN43S
4NBI	-15897.573	-7.3463	-3.649	3.697	3.195	9MIN 39S
5NBI	-15897.576	-7.197	-3.537	3.66	8.220	9MIN 28S
6NBI	-15897.596	-7.195	-3.478	3.717	11.886	8MIN 37S
7NBI	-15897.411	-7.246	-3.507	3.739	13.111	16MIN 3S
4ABI	-11840.511	-5.51	-0.619	4.891	7.573	15MIN57S
5ABI	-11840.550	-5.433	-0.721	4.712	6.297	14MIN12S
6ABI	-11840.512	-5.407	-0.835	4.572	4.663	10MIN 17S
7ABI	-11840.647	-5.443	-0.57	4.873	2.567	10MIN 45S

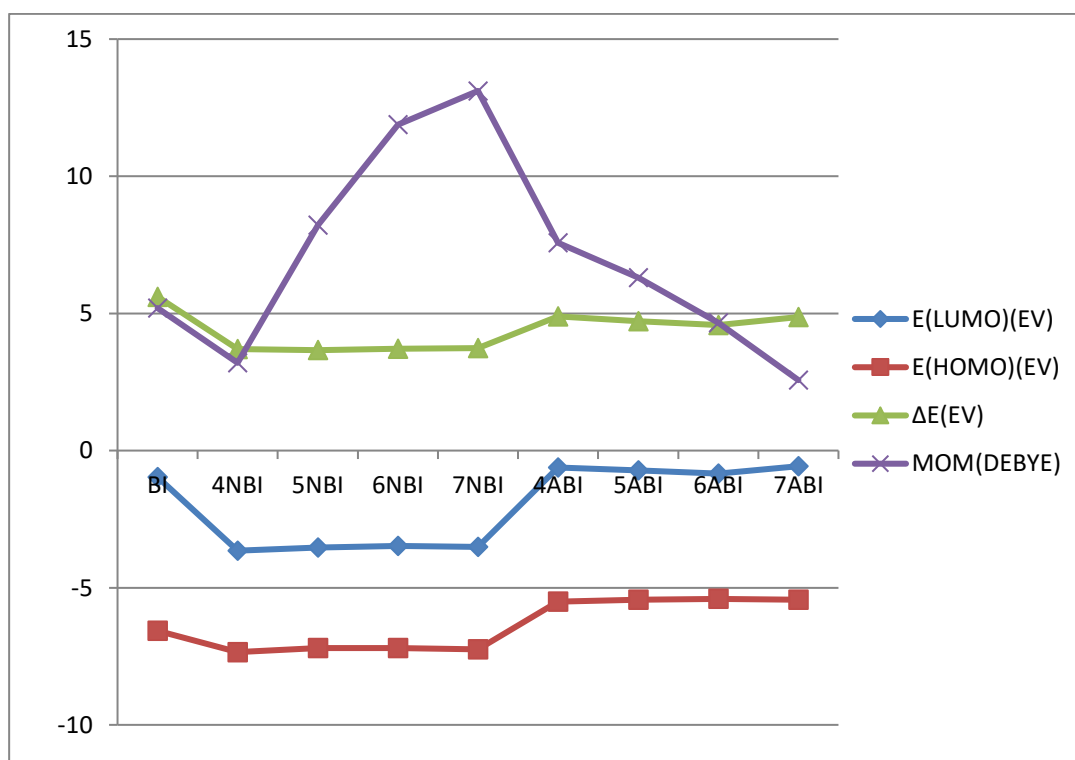


Figure III.9: E_{HOMO}, E_{LUMO}, gap, moment dipolaire dans le méthanol

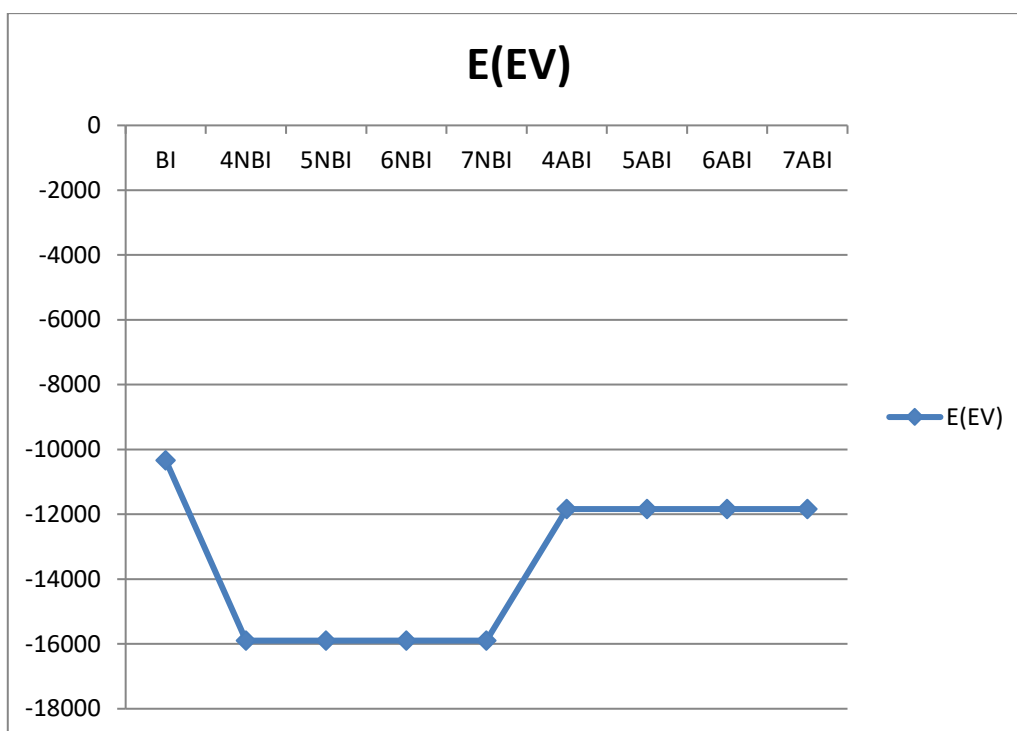


Figure III.10: E des inhibiteurs dans le méthanol

Tableau III.9:réactivité des inhibiteurs dans le méthanol :

B3LYP/6-31G++	I (eV)	A (eV)	χ (eV)	η (eV)	σ (eV)	ω (eV)	ΔN
BI	6.572	0.966	7.538	2.803	0.356	2.689	-3.809
4NBI	7.346	3.649	10.995	1.848	0.540	20.326	-5.707
5NBI	7.197	3.537	10.734	1.83	0.546	19.643	-5.411
6NBI	7.195	3.478	10.673	1.858	0.538	19.835	-5.438
7NBI	7.246	3.507	10.753	1.869	0.534	20.102	-5.545
4ABI	5.510	0.619	6.129	2.445	0.408	14.988	-1.600
5ABI	5.433	0.721	6.154	2.356	0.424	14.498	-1.571
6ABI	5.407	0.835	6.242	2.286	0.437	14.269	-1.625
7ABI	5.443	0.57	6.013	2.436	0.410	14.650	-1.453

IV.3. DICHLORO-METHANE :

Dans ce cas on a fait les mêmes calculs dans un solvant dichlorométhane, le tableau III.10 et III.11 représentent les différentes paramètres électroniques d'inhibiteurs dans un solvant, avec graph descriptifs dans la figure III.11 et figure III.12.

Tableau III.10: E, E_{HOMO}, E_{LUMO}, gap, moment dipolaire et ΔT d'inhibiteurs dans le dichlorométhane :

Inhibiteurs	E(ev)	E(HOMO)(ev)	E(LUMO)(ev)	ΔE(ev)	MOM(DEBYE)	ΔT
BI	-10334.472	-6.551	-0.9458	5.605	4.973	13MIN 1S
4NBI	-15897.520	-7.358	-3.632	3.726	3.093	45MIN 1S
5NBI	-15897.505	-7.214	-3.505	3.709	7.894	41MIN 26S
6NBI	-15897.521	-7.212	-3.432	3.779	11.419	43MIN 22S
7NBI	-15897.316	-7.255	-3.443	3.812	12.523	37MIN 29S
4ABI	-11840.440	-5.494	-0.592	4.902	7.250	14MIN 38S
5ABI	-11840.485	-5.415	-0.688	4.727	6.041	26MIN 32S
6ABI	-11840.448	-5.382	-0.806	4.576	4.443	23MIN 12S
7ABI	-11840.595	-5.409	-0.540	4.868	2.420	15MIN 10S

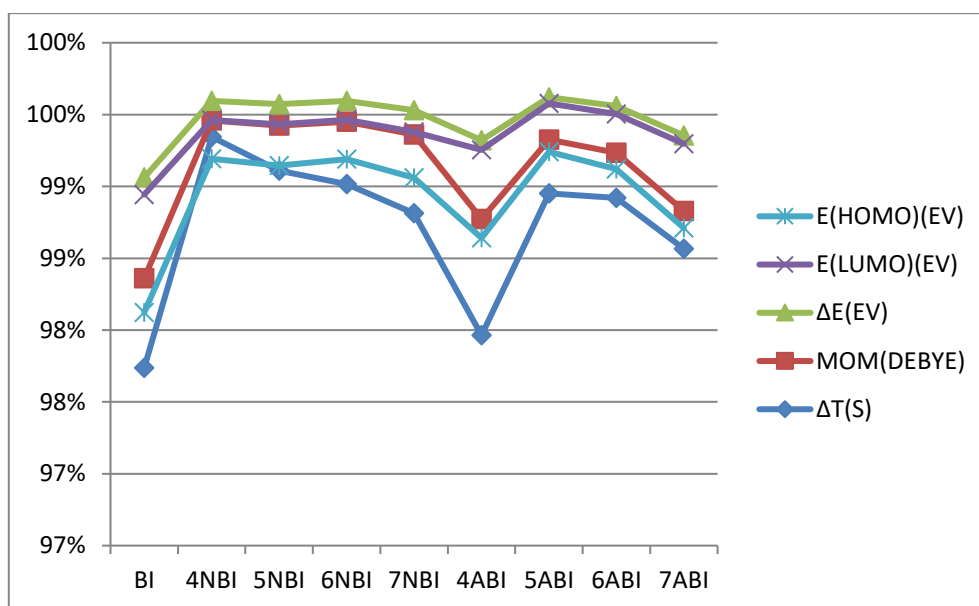


Figure III.11: E_{HOMO} , E_{LUMO} , gap, moment dipolaire dans le dichlorométhane

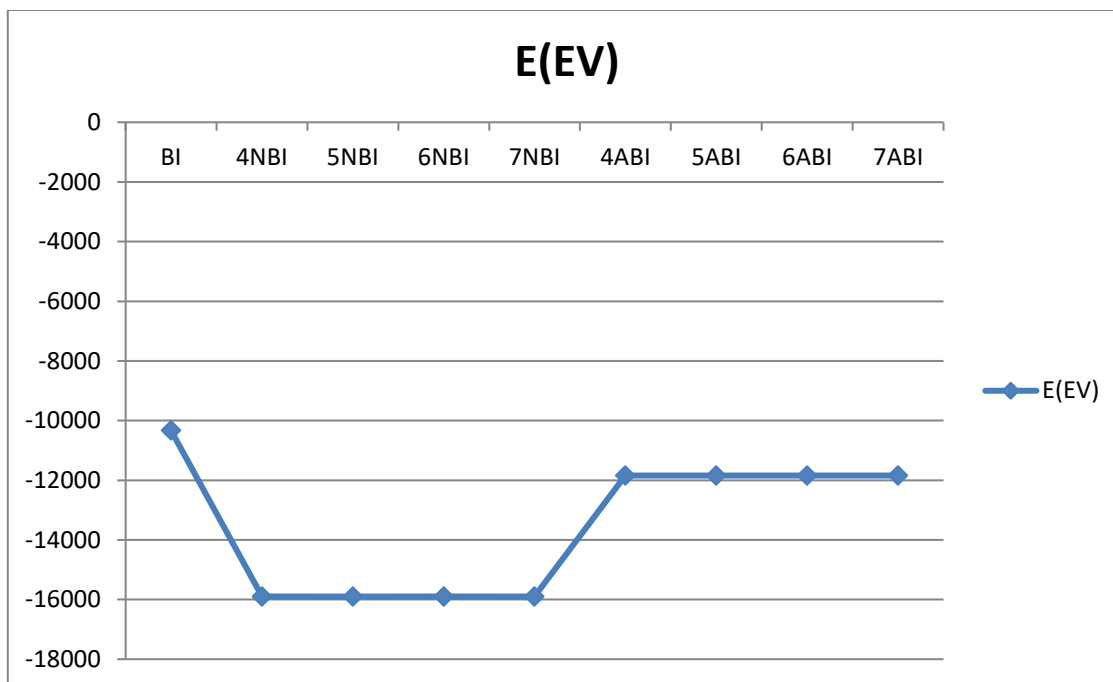


Figure III.12: E des inhibiteurs dans le dichlorométhane

Tableau III.11: réactivité des inhibiteurs dans le dichlorométhane :

B3LYP/6-31G++	I (eV)	A (eV)	χ (eV)	η (eV)	σ (eV)	ω (eV)	ΔN
BI	6.551	0.945	7.496	2.803	0.356	2.674	-3.750
4NBI	7.358	3.632	10.99	1.863	0.536	20.474	-5.747
5NBI	7.214	3.505	10.719	1.854	0.539	19.875	-5.469
6NBI	7.212	3.432	10.644	1.890	0.529	20.117	-5.503
7NBI	7.255	3.443	10.698	1.906	0.524	20.390	-5.601
4ABI	5.494	0.592	6.086	2.451	0.407	14.916	-1.551
5ABI	5.415	0.688	6.103	2.363	0.423	14.424	-1.516
6ABI	5.382	0.806	6.188	2.288	0.437	14.158	-1.564
7ABI	5.409	0.54	5.949	2.434	0.410	14.482	-1.374

V. 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 Benzimidazole vis-à-vis la corrosion des métaux.

Les premiers calculs effectués sur le dérivé BI 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 4NBI, 5NBI, 6NBI, 7NBI, 4ABI, 5ABI, 6ABI, 7ABI.

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 4NBI 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 d'hétéroatome (azote).

Références :

- [1] Florina Constantin, Étude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement, autre. INSA de Lyon, Français, 2011
- [2] L. TOUKAL, Corrosion et inhibition des puits et collectes pétroliers, THÈSE de doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif-1UFAS (Algérie) ,2018.
- [3] 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.
- [4] K. Fukui, T. Yonezawa, H. Shingu, A Molecular Orbital Theory of Reactivity in Aromatic Hydrocarbons, The Journal of Chemical Physics, 20 vol, 2004.
- [5] A.I. Alstybeeva, S.Z. Levin et A.P. Dorokhov, 3rd European Symposium on corrosion inhibitors, Ann Univ. Ferrara, Italy, 1971
- [6] F. Bentiss, B. Mernari, N. Chaibi, M. Traisnel, H. Vezin, M. Lagrenee, Corros. Sci. 44 (2002) 2271–2289.
- [7] M. Masoud, M. Awad, M. Shaker, M. El-Tahawy, Corros. Sci. 52 (2010) 2387–2396.
- [8] M. Quraishi, R. Sardar, Mater. Chem. Phys. 78 (2003) 425–431.
- [9] K. Ramya, R. Mohan, A. Joseph, J. Taiwan. Inst. Chemical. 45 vols, 2014.
- [10] V. Sastri, J. Perumareddi, Corrosion Science. 53 vols, pp 671–678, 1997.
- [11] Z. El Adnani, M. Mcharfi, M. Sfaira, M. Benzakour, A. Benjelloun, M. Ebn Touhami, Corrosion Science. 68 vol, 2013.
- [12] R. G. Parr, R. G. Pearson, Journal of the American Chemical Society.1983, 105,7512.
- [13] I. B. Obot, D. D. Macdonald, Z. M. Gasem, Corrosion Science, 99 (2015)1.
- [14] K. Fukui, T. Yonezawa, H. Shingu, Journal of Chemical Physics, 20 (1952) 722.
- [15] R. G. Pearson, Journal of Chemical Education, 64 (1987) 561.
- [16] I. Lukovits, E. Klamann, F. Zucchi, Corrosion, 57 (2001) 3.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

C'est l'étude de l'inhibition de la corrosion des métaux. Par les Composés thiazidiques de type benzimidazole suivants: (Benzimidazole,4-NO₂- Benzimidazole,5-NO₂- Benzimidazole,6-NO₂- Benzimidazole,7-NO₂- Benzimidazole,4-NH₂- Benzimidazole ,5-NH₂- Benzimidazole,6-NH₂- Benzimidazole,7-NH₂- Benzimidazole) en phase gazeuse et dans un solvant (eau, méthanol, Dichloro-méthane).

La géométrie des molécules d'inhibiteurs a été entièrement optimisée en utilisant la méthode DFT (Density Functional Theory). Les indices chimiques quantiques à savoir : l'énergie de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (EHOMO), l'énergie de l'orbitale moléculaire inoccupée (ELUMO), le gap(ΔE), le moment dipolaire (μ), la dureté (η), la mollesse (σ) et la fraction d'électrons transférés (ΔN) de la molécule d'inhibiteur sont calculées. Cette étude a conduit aux résultats suivants :

- Une bonne corrélation entre l'efficacité inhibitrice et la structure moléculaire des différents inhibiteurs étudiés.
- L'effet du fort pouvoir protecteur est attribué à la grande valeur de l'énergie HOMO, à la faible valeur de l'écart des énergies HOMO et LUMO, au moment dipolaire, à la fraction des électrons transférés et à la distribution des charges de Mulliken qui renforce l'adsorption d'inhibiteur sur la surface métallique.
- Le calcul quantique des charges atomiques de Mulliken a montré que les hétéroatomes, et quelques atomes de carbone sont des centres actifs pour l'adsorption de l'inhibiteur à la surface du matériau.

D'après les résultats, il est bien établi que le BI et 4NBI possèdent un meilleur pouvoir inhibiteur de la corrosion des métaux.

Annexe 1 :
Logiciel de chimie quantique
GAUSSIAN

Un logiciel de modélisation moléculaire comprend de manière générale les modules suivants :

- Construction, visualisation et manipulation des molécules.
- Calculs (énergétique totale, le moment dipolaire, les énergies Homo et LUMO)
- Sauvegarde des structures et gestion des fichiers
- Etude des propriétés moléculaires [1].

I. Gaussian :

GAUSSIAN est un logiciel de chimie numérique, créé à l'origine par John Pople et sorti en 1970 (Gaussian 70) [2]. Il a été depuis sans cesse mis à jour [3,4]. 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 Gaussian, Inc.

Gaussian est rapidement devenu un programme de structure électronique très populaire et largement utilisé. [5] Les sorties majeures de Gaussian vont de Gaussian70 au Gaussian09 et actuellement la nouvelle version la plus développée est Gaussian 16. [6]

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 que l'étude de la réactivité et l'effet du solvant (constante d'équilibre, etc.) ainsi que la prédiction des spectres IR et Raman et autres. Gaussian peut utiliser plusieurs méthodes de calculs tels que les méthodes semi-empiriques (AM1, PM3, ...), les méthodes ab initio (Hartree-Fock) et celles de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT avec différentes bases et fonctionnelles [5].

II.1. GAUSSIAN 09 :

LES chimistes, ingénieurs chimistes, biochimistes ou physiciens, et bien d'autres ont opté pour **GAUSSIAN 09** mondialement reconnu pour ses capacités de premier plan pour la modélisation électronique de structure chimique. Disponible pour la majorité des systèmes d'exploitation du marché (Windows, Macintosh, Linux...), **GAUSSIAN 09** nous permet de repousser les limites des calculs sans autres frontières que nos ressources informatiques.

Basé sur les lois premières de la mécanique quantique, **GAUSSIAN**, généralement considéré comme le meilleur logiciel de chimie numérique, permet de pronostiquer des énergies, structures moléculaires et fréquences de vibration de systèmes moléculaires complexes, et d'anticiper leurs autres propriétés chimiques.

Des Molécules et réactions sont étudiées dans une gamme étendue de conditions non seulement pour des espèces stables, ou des composés complexes mais également pour des composés impossibles à observer expérimentalement, comme des intermédiaires éphémères ou des états de transition.

Par ailleurs, *GAUSSIAN* vous permet de modéliser :

- La réactivité et des spectres de grosses molécules (plus particulièrement avec la méthode ONIOM)
- Les propriétés magnétiques (déplacement chimiques, constantes de couplage RMN, ...)
- Les rotations optiques de molécules chirales.
- Les spectres de vibrations et les couplages vibration/rotation.
- Les spectres RAMAN

II.2. Gaussien 16 :

Gaussian 16 est le dernier de la série de programmes Gaussian. Il fournit des capacités de pointe pour la modélisation des structures électroniques. Gaussian 16 est autorisé pour une grande variété de systèmes informatiques. Toutes les versions de Gaussian 16 contiennent toutes les fonctionnalités scientifiques/de modélisation, et aucune n'impose de limitations artificielles aux calculs autres que vos ressources informatiques et votre patience.[6]

II.3. Qu'est-ce qui distingue Gaussian 16 des autres logiciels ?

- Gaussian 16 produit des modèles précis, fiables et complets sans couper les coins ronds.
- Une grande variété de méthodes rend Gaussian 16 applicable à un large éventail de conditions chimiques, de tailles de problèmes et de composés.
- Gaussian 16 offre des performances de pointe dans des environnements informatiques à processeur unique, multiprocesseur et multi cœur, cluster/réseau et GPU.
- La configuration des calculs est simple et directe, et même les techniques complexes sont entièrement automatisées. Les options flexibles et faciles à utiliser vous donnent un contrôle total sur les détails des calculs en cas de besoin.
- Les résultats des calculs sont présentés sous forme graphique naturelle et intuitive par GaussView 6.[6]

II. GaussView :

C'est l'interface graphique la plus avancée et puissante disponible pour GAUSSIAN. Avec GaussView, on peut importer ou construire les structures moléculaires qui nous intéressent, mettre en place, lancer, surveiller et contrôler les calculs de GAUSSIAN. On peut évidemment récupérer et afficher les résultats, le tout sans jamais quitter l'application. La version GaussView

5 comprend de nombreuses nouvelles fonctionnalités conçues pour rendre le travail, avec les grands systèmes d'intérêt chimique, pratiques et simples. Il fournit également un soutien complet pour toutes les nouvelles méthodes et fonctions de modélisation de Gaussian [5].

II.1.GaussView 6 :

GaussView 6 est la dernière itération d'une interface graphique utilisée avec Gaussian. Il facilite la création de fichiers d'entrée gaussiens, permet à l'utilisateur d'exécuter des calculs gaussiens à partir d'une interface graphique sans avoir besoin d'utiliser une instruction de ligne de commande, et aide à l'interprétation de la sortie gaussienne (par exemple, vous pouvez l'utiliser pour tracer des propriétés, animer des vibrations, visualiser des spectres calculés, etc.).

FIGURE 01 est une description résumée d'utilisation de GaussView 6 pour étudier des molécules et des réactions avec Gaussian 16.[6]

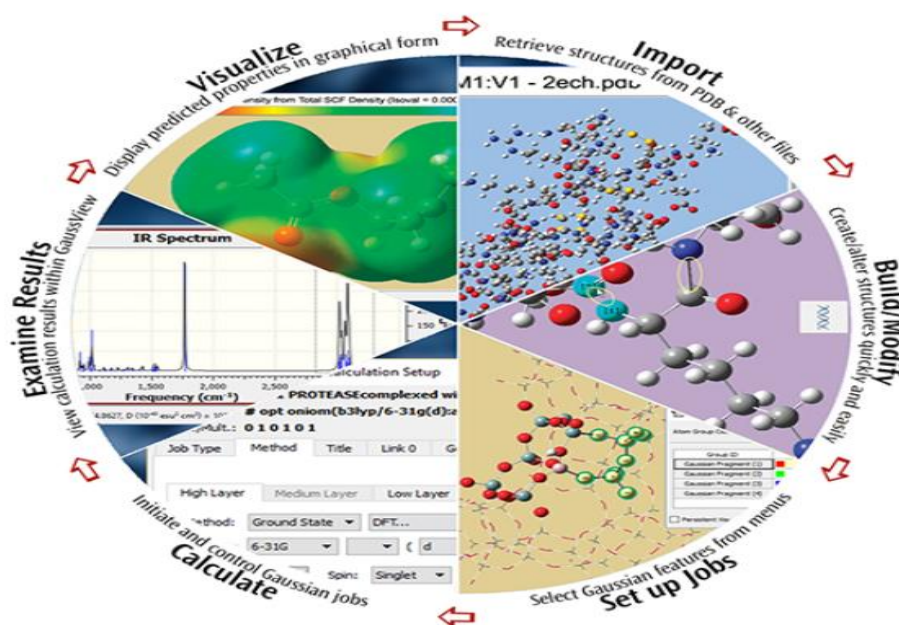
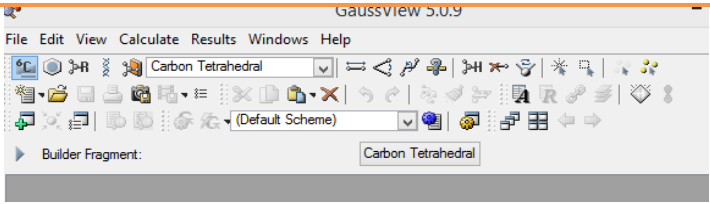
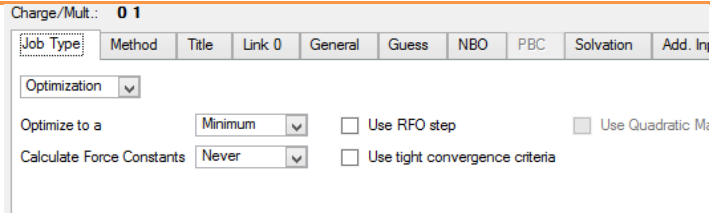
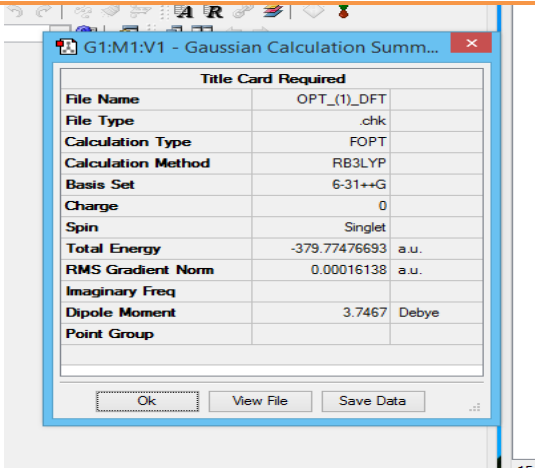
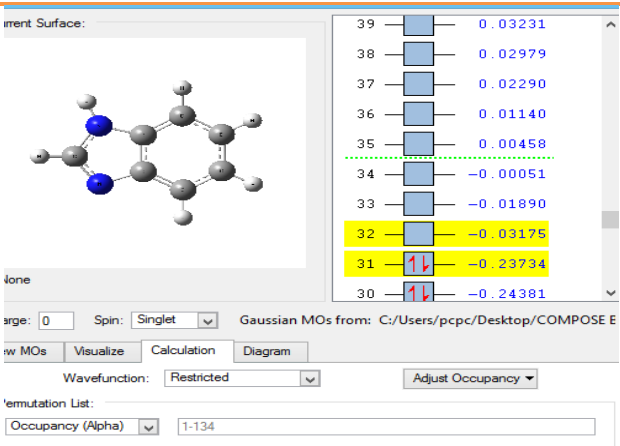
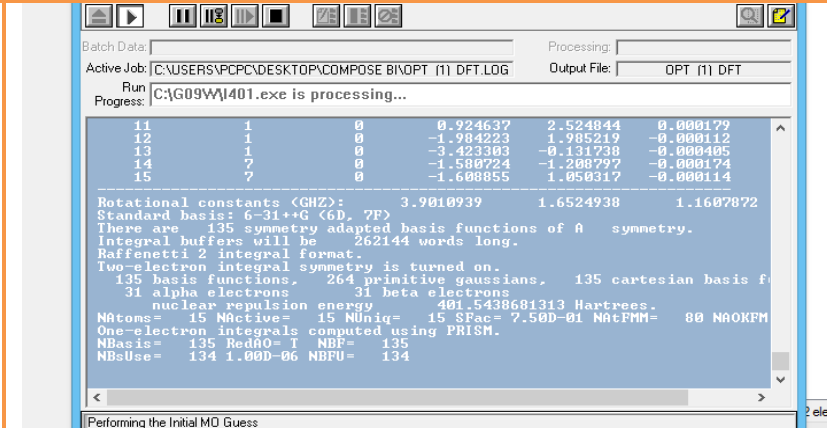


FIGURE 01 : l'utilisation de Gaussview 6

III. Présentation des étapes de calcul avec Gaussian :

<p>Dessiner la molécule</p>																											
<p>Commencer les calculs Choisir type de calcul, méthodes, bases, fonctions, et le solvant</p>																											
<p>Afficher les résultats</p>	 <table border="1" data-bbox="671 763 1107 1032"> <thead> <tr> <th colspan="2">Title Card Required</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>File Name</td><td>OPT_(1)_DFT</td></tr> <tr><td>File Type</td><td>.chk</td></tr> <tr><td>Calculation Type</td><td>FOPT</td></tr> <tr><td>Calculation Method</td><td>RB3LYP</td></tr> <tr><td>Basis Set</td><td>6-31++G</td></tr> <tr><td>Charge</td><td>0</td></tr> <tr><td>Spin</td><td>Singlet</td></tr> <tr><td>Total Energy</td><td>-379.77476693 a.u.</td></tr> <tr><td>RMS Gradient Norm</td><td>0.00016138 a.u.</td></tr> <tr><td>Imaginary Freq</td><td></td></tr> <tr><td>Dipole Moment</td><td>3.7467 Debye</td></tr> <tr><td>Point Group</td><td></td></tr> </tbody> </table>	Title Card Required		File Name	OPT_(1)_DFT	File Type	.chk	Calculation Type	FOPT	Calculation Method	RB3LYP	Basis Set	6-31++G	Charge	0	Spin	Singlet	Total Energy	-379.77476693 a.u.	RMS Gradient Norm	0.00016138 a.u.	Imaginary Freq		Dipole Moment	3.7467 Debye	Point Group	
Title Card Required																											
File Name	OPT_(1)_DFT																										
File Type	.chk																										
Calculation Type	FOPT																										
Calculation Method	RB3LYP																										
Basis Set	6-31++G																										
Charge	0																										
Spin	Singlet																										
Total Energy	-379.77476693 a.u.																										
RMS Gradient Norm	0.00016138 a.u.																										
Imaginary Freq																											
Dipole Moment	3.7467 Debye																										
Point Group																											
<p>Visualiser des orbitales moléculaires</p>	 <table border="1" data-bbox="959 1182 1241 1473"> <tbody> <tr><td>39</td><td>0.03231</td></tr> <tr><td>38</td><td>0.02979</td></tr> <tr><td>37</td><td>0.02290</td></tr> <tr><td>36</td><td>0.01140</td></tr> <tr><td>35</td><td>0.00458</td></tr> <tr><td>34</td><td>-0.00051</td></tr> <tr><td>33</td><td>-0.01890</td></tr> <tr><td>32</td><td>-0.03175</td></tr> <tr><td>31</td><td>-0.23734</td></tr> <tr><td>30</td><td>-0.24381</td></tr> </tbody> </table>	39	0.03231	38	0.02979	37	0.02290	36	0.01140	35	0.00458	34	-0.00051	33	-0.01890	32	-0.03175	31	-0.23734	30	-0.24381						
39	0.03231																										
38	0.02979																										
37	0.02290																										
36	0.01140																										
35	0.00458																										
34	-0.00051																										
33	-0.01890																										
32	-0.03175																										
31	-0.23734																										
30	-0.24381																										

Les calculs



The screenshot shows the Gaussian software interface. At the top, there are control buttons and a status bar. The main window displays the following information:

```

Batch Data:
Active Job: C:\USERS\PCPC\DESKTOP\COMPOSE BIN\OPT (1) DFT.LOG
Processing:
Output File: OPT (1) DFT
Run Progress: C:\G09W\1401.exe is processing...

11      1      0      0.924637      2.524844      0.000179
12      1      0      -1.984223      1.985219      -0.000112
13      1      0      -3.423303      -0.131738      -0.000405
14      7      0      -1.588724      -1.200727      -0.000174
15      7      0      -1.608855      1.058317      -0.000114

Rotational constants (GHZ):      3.9010939      1.6524938      1.1607872
Standard basis: 6-31++G (6D, 7F)
There are 135 symmetry adapted basis functions of A symmetry.
Integral buffers will be 262144 words long.
Raffenetti 2 integral format.
Two-electron integral symmetry is turned on.
135 basis functions, 264 primitive gaussians, 135 cartesian basis f
31 alpha electrons, 31 beta electrons
nuclear repulsion energy 401.5438681313 Hartrees.
NAtons= 15 NActive= 15 NUniq= 15 SFac= 7.50D-01 NATFMM= 00 NAOKFM
One-electron integrals computed using PRISM.
NBasis= 135 RedAO= T NBF= 135
NBsUse= 134 1.00D-06 NBFU= 134
    
```

At the bottom of the terminal window, it says "Performing the Initial MO Guess".

IV. Principales bases intégrées dans le logiciel Gaussian :

Il existe un bon nombre de bases de Gaussian possibles. Les plus communément utilisées sont celles qui ont été développées par Pople et collaborateurs (Hehre et al. 1980) [8]. 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. Le niveau suivant développé par Pople comprend les bases split-valence telles que 3-21G, 4-31G et 6-31G, où le premier chiffre représente le nombre de gaussiennes utilisées pour représenter les orbitales de coeur. Les orbitales de valence y sont représentées par deux fonctions qui sont composées du nombre de gaussiennes indiqué dans la seconde partie de la dénomination de la base. Ainsi la base 6-31G du carbone, par exemple, utilisera six gaussiennes pour représenter l'orbitale 1s, trois gaussiennes pour l'orbitale 2s et 1 gaussienne pour représenter les orbitales 2p.

Pour une plus grande flexibilité on peut encore rajouter des fonctions de polarisation.

La dénomination la plus ancienne est l'ajout d'un astérisque sur la base en question (par exemple 6-31G*), et dans une désignation plus récente, le caractère de la fonction ajoutée est explicitement donné : 6-31G(d). La base 6-31G* ou 6-31G(d) signifie ainsi qu'un jeu de fonctions **d** a été ajouté à tous les atomes (sauf H) dans la molécule, alors que 6-31G** ou 6-31G(p,d) 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).

La plupart des méthodes requièrent un choix de base bien spécifié ; si aucune base n'est donnée dans le programme alors la base STO-3G est automatiquement prise en compte [7].

Références :

- [1] Reims, Atelier thématique "Modélisation des propriétés de molécules : pratique du logiciel Gaussian" URCA-ROMEO, 2008.
- [2] 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.
- [3] David Young, *Computational Chemistry*, Wiley-Interscience, Appendix A.2.4, p 336, Gaussian, 2001.
- [4] Sir John A. Pople, *Journal of Computational Chemistry*, Wiley-Interscience, vol. 25 n° 9, 2004.
- [5] 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, <http://www.gaussian.com>
- [6] <https://gaussian.com/gaussian16/>
- [7] A.D. Debbih ; étude de la structure électronique et des propriétés spectroscopiques d'une série de complexes de métaux de transition ; these de master ; université med khider- Biskra ; mercredi 26 juin 2019.
- [8] 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).

Annexe 2 : complément de résultats

Annexe 2 : complément de résultats

Un autre exemple de calcul avec une autre base (LAN2DZ) :

B3LYP/LAN2 DZ	E (ev)	EHOMO (ev)	ELUMO (ev)	GAP(ev)	Moment dip(D)	ΔT
BI	-10334.82	-6.346	-0.779	5.567	3.7593	7MIN 57S
4NBI	-15898.950	-7.369	-3.449	3.919	2.2508	16MIN 51S
5NBI	-15898.829	-7.284	-3.201	4.0822	5.9233	18MIN 46S
6NBI	-15898.818	-7.282	-3.0438	4.238	8.6478	12MIN 58S
7NBI	-15898.510	-7.279	-2.999	4.279	9.3584	18MIN 14S
4ABI	-11840.881	-5.343	-0.0131	5.330	5.4167	19MIN 51S
5ABI	-11840.979	-5.196	-0.382	4.814	4.7451	12MIN 35S
6ABI	-11840.936	-5.129	-0.544	4.585	3.333	6MIN 40S
7ABI	-11841.151	-5.106	-0.2601	4.846	1.5804	10MIN 48S

Résumé :

L'objectif principal de ce mémoire est d'évaluer l'efficacité inhibitrice d'une série de dérivés azolés : le Benzimidazole, le 4-NO₂- Benzimidazole, le 5-NO₂- Benzimidazole, le 6-NO₂- Benzimidazole, le 7-NO₂- Benzimidazole, le 4-NH₂- Benzimidazole, le 5-NH₂- Benzimidazole, le 6-NH₂- Benzimidazole et le 7-NH₂- Benzimidazole. Cette évaluation a été réalisée à l'aide de calculs quantiques basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Les résultats obtenus ont permis de déterminer la relation entre l'arrangement structural, la structure électronique et l'activité inhibitrice des différents inhibiteurs à travers un certain nombre de descripteurs quantitatifs tels que l'énergie orbitale frontière (HOMO/LUMO), l'écart ΔE , le moment dipolaire μ , la douceur σ , la dureté η , fraction de transfert d'électrons ΔN de l'amortisseur à la surface métallique et à l'électrolyte.

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

ملخص:

الهدف الرئيسي من هذه الرسالة هو تقييم الفعالية التثبيطية لسلسلة من مشتقات الأزول: بنزيميدازول ، 4-NO₂-بنزيميدازول ، 5-NO₂-بنزيميدازول ، 6-NO₂-بنزيميدازول ، 7-NO₂-بنزيميدازول ، 4-NH₂-بنزيميدازول ، 5-NH₂-بنزيميدازول ، 6-NH₂-بنزيميدازول ، 7-NH₂-بنزيميدازول. تم إجراء هذا التقييم باستخدام حسابات الكم على أساس نظرية الكثافة الوظيفية (DFT). أتاح النتائج التي تم الحصول عليها تحديد العلاقة بين الترتيب الهيكلي والبنية الإلكترونية والنشاط المثبط للمثبطات المختلفة من خلال عدد معين من الواصفات الكمية مثل الطاقة المدارية الحدودية (HOMO / LUMO) ، والفرق ΔE ، ثنائي القطب لحظة μ ، نعومة σ ، صلابة η ، جزء نقل الإلكترون ΔN من المثبط إلى السطح المعدني وإلى المنحل بالكهرباء .

الكلمات المفتاحية: التآكل،المانع، مشتقات الأزول، نظرية الكثافة الوظيفية(DFT) ، الواصفات الكمومية.

Abstract :

The main objective of this thesis is to evaluate the inhibitory efficacy of a series of azole derivatives: Benzimidazole, 4-NO₂- Benzimidazole, 5-NO₂- Benzimidazole, 6-NO₂- Benzimidazole, 7- NO₂- Benzimidazole, 4-NH₂- Benzimidazole, 5-NH₂- Benzimidazole, 6-NH₂- Benzimidazole and 7-NH₂- Benzimidazole This assessment was carried out using quantum calculations based on the theory of functional density (DFT). The results obtained made it possible to determine the relationship between the structural arrangement, the electronic structure and the inhibitory activity of the different inhibitors through a certain number of quantitative descriptors such as the border orbital energy (HOMO / LUMO), the difference ΔE , dipole moment μ , softness σ , hardness η , electron transfer fraction ΔN from the damper to the metal surface and to the electrolyte.

Keywords : corrosion, inhibitor, azole derivatives, Density functional theory (DFT), quantum descriptors.