



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

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine des Sciences de la Matière

Filière de Chimie

Spécialité Chimie des Matériaux

Réf. : Entrez la référence du document

Présenté et soutenu par:

Gagui Samra

Hani Aicha

Le: 28/06/2022

Evaluation de l'activité inhibitrice de corrosion d'une série de Dérivés Pyrimidine: Approche théorique DFT

Jury:

DJOUAMA Hanane

MCB Université de Biskra

Présidente

CHADLI Abdelhakim

MCA Université de Biskra

Examineur

NEBBACHE Nadia

Prof Université de Biskra

Rapporteur

Année universitaire : 2021/2022

REMERCIEMENTS

En premier lieu, nous remercions à ALLAH le tout-puissant pour nous avoir donné le courage, la volonté et la patience durant toutes nos années d'études et en particulier pour mener à terme le travail de notre présent mémoire.

Nos remerciements vont au Professeur Nadia NEBBACHE pour son encadrement continu, pour sa disponibilité, pour les remarques constructives qu'elle nous a fournies ainsi que pour ses précieux conseils durant toute la période de la réalisation de ce mémoire.

Nous avons eu l'honneur d'être parmi vos étudiants et de bénéficier de votre riche enseignement.

Nous exprimons également nos vifs remerciements au Dr. Abdelhakim CHADLI pour avoir accepté d'examiner et juger ce travail et au Dr. Hanane DJOUMAA pour la présidence de notre jury et aussi pour son aide précieuse et ses conseils durant toute la période consacrée à ce mémoire.

Un grand merci est réservé au Professeur Ahmed MEGHEZZI pour nous avoir bien accueillie au sein du laboratoire de chimie appliquée ainsi qu'aux différents membres de cette structure scientifique.

Enfin nous remercierons tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce travail.

Dédicace

Tous les mots ne sauraient exprimer la gratitude, l'amour, le respect, la reconnaissance, c'est tous simplement que : Je dédie ce travail à :

*A mon très cher père: **Hani Touhami** qui a tant espéré voir ce jour. A ma très cher mère **Traka Mariem** qui m'a soutenue durant mes études et ne m'a jamais privée de son amour. Ce travail est le fruit de vos sacrifices que vous avez consentis pour mon éducation et ma formation le long de ces années. A mes chers frères : Youcef, Zakaria, Jaber et Zoubir; a mes chères sœurs : Latifa, Asma et Batoul. Pour leurs encouragements permanents, et leur soutien moral. A mes amis : Ikram, Nessrin, Amel, Ahlem, Nour, Friel. Veuillez trouver dans ce travail l'expression de mon respect le plus profond et mon affection la plus sincère.*

Aïcha Haní

Dédicace

C'est avec une grande gratitude et des mots sincères, que je dédie ce modeste travail de fin d'étude à mes chers parents qui ont sacrifié leur vie pour ma réussite. A mes très chères sœurs. A mes très chères amies « Nihel, Achowak et Habiba » pour ses encouragements Permanents, et son soutien.

Gaguí Samra

Sommaire

Liste des tableaux

Liste des figures

Liste des abréviations

Introduction Générale	1
Références	2

CHAPITRE I LES METHODES DE CALCUL QUANTIQUE

I. Introduction	3
Partie A : Les approximations de base.....	3
I. Equation de Schrödinger	3
II. Approximation de Born-Oppenheimer.....	4
III. Approche de Hartree.....	5
IV. Approche de Hartree-Fock (HF)	6
IV.1. La méthode de Hartree-Fock.....	6
Partie B : La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité DFT.....	7
I. La densité électronique	7
I.1 Propriétés de la densité électronique	8
II. Théorèmes de Hohenberg et Kohn	8
1) Théorème 1	9
2) Théorème 2.....	9
III. Les équations de Kohn et Sham	10
IV. Fonctionnelle d'échange-corrélation	11
1) L'approximation de la densité locale (LDA)	12
2) L'approximation du gradient généralisé (GGA)	13
V. Généralités sur les bases atomiques	12
1. Orbitales de type Slater STO :.....	13
2. Orbitales de type gaussian (GTO)	13
3. Différence de forme fonctionnelle entre STO et GTO	14
4. Classification des bases.....	15
5. Les fonctionnelles DFT hybrides	16
Références	17

CHAPITRE II GÉNÉRALITÉS SUR LE PHENOMENE DE CORROSION ET SES INHIBITEURS

I. Introduction	22
------------------------------	-----------

II. Généralité sur la phénomène de corrosion	22
II.1 Définition	22
II.2 Les facteurs induisant la corrosion	22
II.3 Les différents types de la corrosion	23
1. La corrosion chimique.....	23
2. La corrosion bactérienne.....	24
3. La corrosion électrochimique	24
II.4 Aspect morphologique de la corrosion	26
a) La corrosion généralisée ou uniforme	26
b) Corrosion localisée (zonale)	26
II.5 Réaction de Corrosion :	31
III. Généralités sur l'utilisation des inhibiteurs de corrosion	32
III.1 Définition	33
III.2 Les propriétés des inhibiteurs	33
III.3 Classification des inhibiteurs de corrosion	33
1. Inhibiteurs naturels.....	34
2. Le mécanisme réactionnel	35
Références	37
CHAPITRE III ÉTUDE PAR DFT DE L'ACTIVITÉ INHIBTRICE D'UNE SÉRIE DE DÉRIVÉS PYRIMIDINE	
I. Introduction	41
II. Étude théorique par DFT de l'activité inhibitrice de dérivés pyrimidine	41
III. Étude d'un inhibiteur par différentes méthodes de calcul quantique	44
IV. Les descripteurs quantiques orbitaire et de réactivité	49
IV.1 Les descripteurs quantiques orbitaire	49
1. Énergie totale (E_t).....	49
2. Énergies des orbitales frontières HOMO et LUMO	49
3. L'écart énergétique (ΔE).....	49
4. Le moment dipolaire (μ).....	50
IV.2 Les descripteurs quantiques de réactivité	50
1. La dureté et la mollesse	50
2. Électronégativité.....	50
3. Fraction d'électrons transférés (ΔN)	50
4. L'indice d'électrophilicité (ω).....	51

IV.3	Potentiel électrostatique moléculaire (MEP)	51
IV.4	Distribution de charge de Mulliken	52
V.	Étude DFT de l'effet inhibiteur dans les dérivés pyrimidine	52
V.1	Étude DFT de la série de dérivés pyrimidine DP1,DP2 et DP3	52
V.2	Étude DFT de la série de dérivés pyrimidine DP4, DP5	56
V.2	Étude DFT de la série de dérivés pyrimidine DP6, DP7 et DP8	58
V.4	Comparaison de l'activité inhibitrice entre DP1, DP4, DP6	62
	Références	64
	CONCLUSION GÉNÉRALE	66
	ANNEXE	69
	LOGICIEL DE CHIMIE QUANTIQUE GAUSSIAN	69

Liste des tableaux

CHAPITRE II GÉNÉRALITÉS SUR LE PHENOMENE DE CORROSION ET SES INHIBITEURS

Tableau I.1 : Facteurs influençant sur la corrosion **23**

Tableau I.2 : Actions spécifiques sur les éléments du système matériaux-surface-milieu **32**

CHAPITRE III ETUDE PAR DFT DE L'ACTIVITE INHIBTRICE D'UNE SERIZ DE DERIVES PYRIMIDINE

Tableau I.1 : Structures des inhibiteurs dérivés de pyrimidine **42**

Tableau I.2 : Paramètres orbitaux calculés pour l'inhibiteur DP01 **44**

Tableau II.1 : les descripteurs quantiques orbitaux **52**

Tableau II.2 : les descripteurs quantiques réactivité **53**

Tableau II.3 : Structures optimisés, HOMO, LUMO et MEP de la 1^{er} série d'inhibiteurs **55**

Tableau II.4 : les descripteurs quantiques orbitaux **55**

Tableau II.5 : les descripteurs quantiques réactivité **57**

Tableau II.6 : Structures optimisés, HOMO, LUMO et MEP de la 2^{eme} série d'inhibiteurs **58**

Tableau II.7 : les descripteurs quantiques orbitaux **58**

Tableau II.8 : les descripteurs quantiques réactivité **60**

Tableau II.9 : Structures optimisés, HOMO, LUMO et MEP de la 3^{eme} série d'inhibiteurs **61**

Tableau II.10 : Les paramètres quantiques orbitaux et réactivités **62**

Liste des figures

CHAPITRE I LES MÉTHODES DE CALCUL QUANTIQUE

- Figure I.1 :** Représentation de la densité électronique de la molécule d'eau 8
- Figure I.2 :** schéma de système fictif et système réel. 10
- Figure I.3 :** Comparaison de la qualité de l'ajustement des moindres carrés d'une fonction de Slater 1S ($\zeta=10$) obtenue aux niveaux STO_1G, STO_2G et STO_3G 13
- Figure I.4 :** Comparaison de la forme d'une fonction STO et GTO 14
- Figure I.5 :** Construction d'un STO avec 3 GTOs 15

CHAPITRE II GÉNÉRALITÉS SUR LE PHÉNOMÈNE DE CORROSION ET SES INHIBITEURS

- Figure I-1 :** Exemple de corrosion d'un métal 22
- Figure I.2 :** Mécanisme de la corrosion atmosphérique 23
- Figure I.3 :** Exemple de la corrosion d'un collecteur d'échappement 24
- Figure I.4 :** Exemple de bactéries responsable de la corrosion bactérienne et corrosion dentaire 24
- Figure I.5 :** Processus général de la corrosion de l'acier 25
- Figure I.6 :** Exemple de Corrosion Généralisée (Uniforme) 26
- Figure I.7 :** Types de Corrosion (a) Corrosion localisée et (b) Corrosion uniforme d'un métal 26
- Schéma I.1 :** Types de corrosion locale 27
- Figure I.8 :** Corrosion galvanique résultante d'un assemblage de deux métaux différents 27
- Figure I.9 :** Corrosion par piqûres. 28
- Figure I.10 :** Illustration schématique de l'étape d'amorçage de la corrosion des crevasses 28
- Figure I.11 :** Aspect et mécanisme de la corrosion-érosion 29
- Figure I.12 :** Corrosion au niveau des joints de grains d'une structure métallique 30
- Figure I.13 :** Mécanisme de la corrosion sélective d'un laiton (alliage cuivre-zinc). 30
- Figure I.14 :** La corrosion sous contrainte 31
- Figure I.15 :** La fragilisation par hydrogène d'une pièce métallique. 31
- Figure I.16 :** Réaction galvanique avec l'eau comme un solvant 32

CHAPITRE III ETUDE PAR DFT DE L'ACTIVITÉ INHIBITRICE D'UNE SERIE DE DERIVES PYRIMIDINE

- Figure I.1 :** le gap énergétique (ΔE) de DP01 en fonction des bases 47
- Figure I.2 :** L'énergie de DP01 en fonction des bases 47
- Figure I.3 :** Le temps de calcul de DP01 en fonction des bases 48
- Figure II.1 :** les descripteurs quantiques orbitaux de DP1, DP2 et DP3 53
- Figure II.2 :** les descripteurs quantiques de réactivité de DP1, DP2, DP3 54

Figure II.3 : les descripteurs quantiques orbitalaire de DP4 et DP5	56
Figure II.4 : Les descripteurs de réactivité de DP4 et DP5	57
Figure II.5 : Descripteurs quantiques orbitalaire de DP6,DP7 et DP8	59
Figure II.6 : les descripteurs quantiques réactivité de DP6,DP7 et DP8	60
Figure II.7: variation d'énergie des inhibiteurs	62
Figure II.8 : les descripteurs quantiques orbitalaire et réactivité	63

Liste des abréviations

A	Electron Affinity
ADN	Deoxyribonucleic Acid
ARN	Ribonucleic Acid
AO	Atomic Orbitals
DFT	Density Functional Theory
DP	Derivative Pyrimidine
GGA	Generalized Gradient Approximation
GTO	Gaussian Type Orbital
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
HF	Hartree Fock
IE	Ionization Energy
ISO	International Organization for Standardization 4
LDA	Local Density Approximation
LSDA	Local Spin Density Approximation
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MEP	Molecular Electrostatic Potential
MP2	Moller Pesset d'ordre 2
MO	Molecular Orbitals
STO	Slater Type Orbital
ΔE	Energy Gap LUMO-HOMO
ρ	Electron Density
Ψ	Wave Function
ΔN	Fraction of Electrons Transferred
μ	Dipole Moment
σ	Softness
η	Hardness
ω	Electrophilicity Index
χ	Electronegativity

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction Générale

Les principales recherches en Chimie actuellement visent, non seulement à transformer la matière mais aussi à analyser, comprendre et contrôler les multiples transformations afin de créer de nouvelles molécules ou de nouveaux matériaux avec des propriétés particulières. Les études théoriques, particulièrement celles reposant sur des calculs quantiques, telles que la théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory DFT), sont désormais le principal outil d'investigation dans ce sens. Elles permettent d'ajouter aux données expérimentales une description assez fine permettant ainsi d'analyser à l'échelle atomique et moléculaire les différentes propriétés des matériaux. En effet, les théories et les méthodes de calculs précises développées pour décrire les propriétés des molécules ont considérablement évoluées ces vingt dernières années en particulier avec le progrès technologique spectaculaire de l'outil informatique [1].

Une des propriétés moléculaires très intéressantes largement étudiée expérimentalement et théoriquement est la corrosion des matériaux vu son impact très important sur l'économie mondiale. Ce phénomène résulte de certaines interactions physico-chimiques entre le matériau et son environnement produisant ainsi la dégradation de ce dernier [2].

L'utilisation d'inhibiteurs de corrosion s'avère donc indispensable pour réduire le taux de perte avec un impact environnemental minimal [3].

Ce mémoire est consacré à l'étude et l'évaluation de l'effet inhibiteur de corrosion d'une série de dérivés de pyrimidine à l'aide de calculs quantiques basés essentiellement sur la DFT. Le manuscrit est scindé en trois chapitres.

Dans le premier chapitre, on présente des notions de bases sur les méthodes de calcul quantique avec un petit aperçu sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT.

Le deuxième chapitre est consacré au phénomène de corrosion avec ses différents types et multiples mécanismes ainsi qu'aux inhibiteurs de corrosion naturels et synthétiques et leur principe d'action pour la lutte contre la corrosion et la dégradation des matériaux.

Dans le troisième chapitre, on rapporte l'ensemble des résultats des calculs DFT réalisés pour l'évaluation de l'activité inhibitrice d'une série de dérivés pyrimidine effectués à l'aide du logiciel de chimie quantique Gaussian présenté en annexe

Références

- [1] Yaoquan,Tu, Attao.L.(2010). Combining Quantum Mechanics and Molecular Mechanics. Some Recent Progresses in QM/MM Methods.Elsevier.Inc,59,1-15
- [2] Ahmad,Z(2006). Principles of corrosion engineering and corrosion control. Elsevier
- [4] Karkour, R. (2021). Synthèse et caractérisation d'une série d'inhibiteurs Hydroxyet α -aminophosphonates : Etude expérimentale et théorique des propriétés inhibitrices de corrosion en milieu acide. Thèse doctorant de l'université Ferhat Abbas.

CHAPITRE I

LES MÉTHODES DE CALCUL QUANTIQUE

I. Introduction

L'utilisation de techniques théoriques pour obtenir des modèles capables de prédire et de comprendre la structure, les propriétés et les interactions moléculaires est connue sous le nom de "modélisation moléculaire"[1,a]. Pour la modélisation moléculaire, déterminer la représentation graphique des méthodes théoriques de calcul (mécanique moléculaire, dynamique moléculaire, méthodes précoces ou semi-empiriques, mécanique quantique, ...) géométrie et évaluer les propriétés physico-chimiques de la molécule étudiée. Permet l'interprétation de phénomènes physico-chimiques, la proposition et l'analyse d'expériences, et la réalisation d'expériences. En effet, les résultats sont plus importants que les expériences traditionnellement utilisées [1]. La chimie quantique permet de calculer l'énergie des structures électroniques de systèmes tels que les atomes, les molécules neutres, les espèces radicalaires, les ions, les amas atomiques et les surfaces solides. Il utilise un algorithme de calcul très précis pour minimiser et prédire l'énergie totale en fonction des paramètres structurels. La structure la plus stable du composé étudié. La fonction d'onde ainsi obtenue permet le calcul des propriétés électriques et magnétiques, ainsi que la détermination des exposants de réactivité et d'autres paramètres [2].

Partie A : Les approximations de base

I. Equation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger est l'équation fondamentale de la physique quantique, comme la loi de Newton en physique classique. L'équation de Schrödinger a été proposée par Schrödinger en 1926. Cette équation a été développée à l'origine pour décrire un atome constitué d'une seule particule comme l'électron d'un atome d'hydrogène dans un champ de forces particulier [3]. La modélisation basée sur la mécanique quantique vise à décrire le système étudié par une fonction d'onde qui peut être déterminée théoriquement en résolvant l'équation de Schrödinger. Cette équation permet de connaître l'énergie propre associées à l'état et s'écrit sous la forme générale :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad \text{I.1}$$

Où \hat{H} est l'opérateur Hamiltonien du système défini par :

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta + \hat{V}(\vec{r}, t) \quad \text{I.2}$$

Le premier terme correspond à l'énergie cinétique et le second terme correspond au potentiel.

L'Hamiltonien \hat{H} d'un système à plusieurs particules en interaction s'écrit sous la forme :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \Delta_i - \frac{\hbar^2}{2M} \sum_{k=1}^N \Delta_k - \sum_{k=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_k e^2}{R_{ik}} + \sum_{k>l}^N \frac{Z_l Z_k e^2}{r_{kl}} + \sum_{i>j}^n \frac{e^2}{r_{ij}} \right] \Psi(\vec{r}_1 \vec{r}_n \dots \vec{R}_1, \vec{R}_n) = E \Psi(\vec{r}_1 \vec{r}_n \dots \vec{R}_1, \vec{R}_n) \quad \text{I.3}$$

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en} \quad \text{I.4}$$

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \Delta_i \quad \text{I.5}$$

$$\hat{T}_n = -\frac{\hbar^2}{2M} \sum_{k=1}^N \Delta_k \quad \text{I.6}$$

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i>j}^n \frac{e^2}{r_{ij}} \quad \text{I.7}$$

$$\hat{V}_{nn} = \sum_{k>l}^N \frac{Z_l Z_k e^2}{r_{kl}} \quad \text{I.8}$$

$$\hat{V}_{en} = -\sum_{k=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_k e^2}{R_{ik}} \quad \text{I.9}$$

Où :

\hat{T}_e : Énergie cinétique des n électrons de masse m_e .

\hat{T}_n : Énergie cinétique des N noyaux de masse M_K .

\hat{V}_{ee} : Énergie potentielle répulsive électron-électron

\hat{V}_{nn} : Énergie potentielle répulsive noyau-noyau

\hat{V}_{en} : Énergie potentielle attractive noyau-électron.

II. Approximation de Born-Oppenheimer

Les molécules et les solides sont détachables en termes de mouvement des électrons et des noyaux des différents atomes les constituants. Bien que cette description soit immensément compliquée, le fait que les noyaux sont beaucoup plus lourds que les électrons

permet d'adopter une approche dans laquelle les noyaux dans le plus bas ordre d'approximation, sont pris au repos. Cette méthodologie a été proposée pour la première fois par Born et Oppenheimer en 1927 ensuite appliquée à la molécule d'hydrogène par Heitler et London la même année [4]. Etant donné que les noyaux sont beaucoup plus lourds que les électrons (environ 2000 fois), les électrons peuvent se déplacer beaucoup plus rapidement dans les solides que les noyaux. Par conséquent ;

- ❖ L'énergie cinétique du noyau est négligeable
- ❖ L'énergie cinétique est nulle ($T_{NN} = 0$)
- ❖ L'énergie potentielle de l'interaction entre les noyaux est constante ($V_{NN} = \text{Cte}$) [5].

Donc : Hamiltonien devient

$$\hat{H} = \widehat{T}_e + \widehat{V}_{ee} + \widehat{V}_{en} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \Delta_i + \sum_{i>j}^n \frac{e^2}{r_{ij}} - \sum_{k=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_k e^2}{R_{ik}} \quad \text{I.10}$$

La fonction d'onde dans ce cas s'écrit :

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \Phi(\vec{r}, \vec{R}) \chi(\vec{R}) \quad \text{I.11}$$

$\Phi(\vec{r}, \vec{R})$: La fonction d'onde électronique correspondant aux positions des noyaux fixes, ou les positions R sont des paramètres fixés.

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

Si on remplace les équations (I.10) et (I.11) dans l'équation (I.9), on obtient :

$$\mathbf{H}_e \Phi(\vec{r}, \vec{R}) = E_e(\mathbf{R}) \Phi(\vec{r}, \vec{R}) \quad \text{I.12}$$

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

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

L'approximation adiabatique est la première étape de la résolution de l'équation de Schrödinger, qui sépare le mouvement des électrons du mouvement des noyaux. Le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger se traduit par le comportement de l'électron, mais il reste très compliqué car il ne permet pas de solutions analytiques, sauf dans des cas très simples comme l'atome d'hydrogène. Une approximation supplémentaire s'avère donc nécessaire [6].

III. Approche de Hartree.

L'approche proposée par Hartree est une méthode de séparation qui consiste à écrire la fonction d'onde électronique comme le produit des fonctions d'onde monoélectroniques [7].

La fonction d'onde à N électrons est donnée par l'équation :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \varphi_1(\vec{r}_1) + \varphi_2(\vec{r}_2) \dots \varphi_N(\vec{r}_N) = \prod_{i=1}^N \varphi_i(\vec{r}_i) \quad \text{I.14}$$

Avec cette approximation, l'énergie totale du système s'écrit :

$$\begin{aligned} E &= \langle \Psi | H | \Psi \rangle = \langle \Psi | T + V_{ee} + V_{en} | \Psi \rangle = \langle \Psi | T | \Psi \rangle + \langle \Psi | V_{ee} | \Psi \rangle + \langle \Psi | V_{en} | \Psi \rangle \\ &= \sum_i \langle \varphi_i(\vec{r}_i) | \hat{T}_e | \varphi_i(\vec{r}_i) \rangle + \sum_i \langle \varphi_i(\vec{r}_i) | V_{ee} | \varphi_i(\vec{r}_i) \rangle + \sum_i \langle \varphi_i(\vec{r}_i) | \hat{V}_{en} | \varphi_i(\vec{r}_i) \rangle \quad \text{I.15} \end{aligned}$$

- ❖ L'énergie cinétique totale des électrons : $E = \langle \Psi | T | \Psi \rangle$
- ❖ L'énergie coulombienne entre les électrons (énergie de Hartree) : $E_H = \langle \Psi | V_{ee} | \Psi \rangle$
- ❖ L'énergie d'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux :

$$E_{\text{ext}} = \langle \Psi | V_{en} | \Psi \rangle$$

La fonction d'onde proposée par Hartree est la solution de l'équation (I.12) mais comme elle n'est pas asymétrique par rapport à l'échange, elle ne considère pas la nature de l'électron en tant que fermion et ne respecte pas le principe d'exclusion de Pauli [10].

IV. Approche de Hartree-Fock (HF)

L'approximation de Hartree-Fock consiste à globaliser les interactions individuelles électron-électron et à décrire chaque électron comme évoluant dans un potentiel moyen ou champ moyen résultant de l'ensemble des autres électrons. Cette approximation dite adiabatique, ramène donc le problème de plusieurs électrons en interaction à celui d'un seul électron. Toutes les méthodes qui adoptent cette approximation s'appuient sur le modèle de particules indépendantes à fin d'écrire l'équation de Schrödinger comme suit :

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{\text{eff}}(\vec{r}_i) \right\} \overline{\varphi}_i(\vec{r}_i) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}_i) \quad \text{I.16}$$

Où $V_{\text{eff}}(\vec{r}_i)$ est un potentiel effectif qui tient compte de l'interaction de l' $i^{\text{ème}}$ électron avec les noyaux et de l'interaction moyenne avec les autres électrons et $\varphi_i(\vec{r}_i)$ est la fonction d'onde mono-électronique [11].

IV.1 La méthode de Hartree-Fock

La méthode Hartree-Fock est l'un des moyens les plus simples de résoudre l'équation de Schrödinger, où les électrons se déplacent dans le champ moyen des autres électrons, ce qui est évidemment une approximation. En fait, le mouvement d'un électron dépend des positions instantanées de tous les autres électrons, qui, en moyenne, sont plus éloignés que ceux décrits par la méthode Hartree-Fock. Que décrit par la fonction d'onde de Hartree-Fock. Par conséquent, le mouvement des électrons est "corrélé". Ce phénomène est appelé corrélation électronique. Dans l'approximation HF, la probabilité de trouver deux électrons avec des spins

parallèles au même point de l'espace est nulle. L'espace est nul, alors les mouvements des électrons de même spin sont corrélés dans cette approximation. Approximatif. Par convention, l'énergie associée E_c est définie comme suit :

$$E_c = E_{\text{exact}} - E_{\text{HF}} \quad \text{I.17}$$

Où : E_{exact} est l'énergie exacte de l'état fondamental non relativiste, à 0 K, du système dans le cadre de l'approximation de Born -Oppenheimer, et E_{HF} est l'énergie de Hartree-Fock restreinte dans un ensemble de base complet [12].

Partie B : La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité DFT

L'idée principale de la théorie fonctionnelle de la densité (de l'anglais Density Functional Theory : DFT) est de remplacer les fonctions d'onde électroniques corrélées du système en termes de l'ensemble des coordonnées $4N$ dans l'espace et des spins qui décrivent les N électrons par un système basé uniquement sur la densité électronique, qui ne dépend que de trois variables spatiales [13].

Historiquement, l'origine de la DFT remonte au modèle théorique développé par Thomas et Fermi à la fin des années 1920, alors que Hohenberg, Kohn et Sham ont ajouté leurs apports au milieu des années 1960[14]. Au cours des trente dernières années, la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité venant compléter les méthodes HF et Post HF, s'est révélée comme particulièrement performante pour ses nombreux avantages permettant ainsi l'étude de différents systèmes.

I. La densité électronique

La densité électronique représente la probabilité de trouver un électron à un endroit précis autour d'un atome ou d'une molécule. En général, les électrons sont plus susceptibles de se trouver dans des régions à forte densité d'électrons. Cependant, en raison du principe d'incertitude, il n'est pas possible de déterminer la position exacte d'un électron à un moment donné [15].

La probabilité de trouver l'électron libellé 1 dans la portion d'espace délimitée par x_1 et x_1+dx_1 est donnée par :

$$\rho(x_1) dx_1 = N \int \Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) \Psi^*(x_1, x_2, \dots, x_N) dx_1 \dots dx_N \quad \text{II.1}$$

x_1 : la coordonnée de spin-orbite et $\rho(x_1)$ est la fonction densité associée à l'électron 1.

L'intégrale de $\rho(x_1)$ sur la coordonnée de spin x_1 permet de décrire la fonction de densité électronique $\rho(r_1)$ affectée à l'électron 1 (II.2) ensuite, l'intégrale de la densité électronique $\rho(r_1)$ permet de trouver le nombre d'électrons connectés à l'électron (II.3)

$$\rho(\mathbf{r}_1) = \int \rho(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1 \quad \text{II.2}$$

$$\int \rho(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 = N \quad \text{II.3}$$

I.1 Propriétés de la densité électronique

La densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ est une observable qui peut être mesurée expérimentalement par diffraction X. C'est aussi une fonction positive dépendant des 3 coordonnées (x, y, z) dont l'intégrale sur tout l'espace donne le nombre total d'électrons du système et qui tend vers zéro quand r tend vers l'infini .:

$$\left. \begin{array}{l} \rho(\vec{\mathbf{r}} \rightarrow \infty) = \mathbf{0} \\ \int \rho(\vec{\mathbf{r}}) d\vec{\mathbf{r}} = \mathbf{N} \end{array} \right\} \quad \text{II.4}$$

Une des caractéristiques de la densité est que chaque position d'un atome représente un maximum avec une valeur finie. Cette configuration résulte de la force attractive exercée par les noyaux [16].

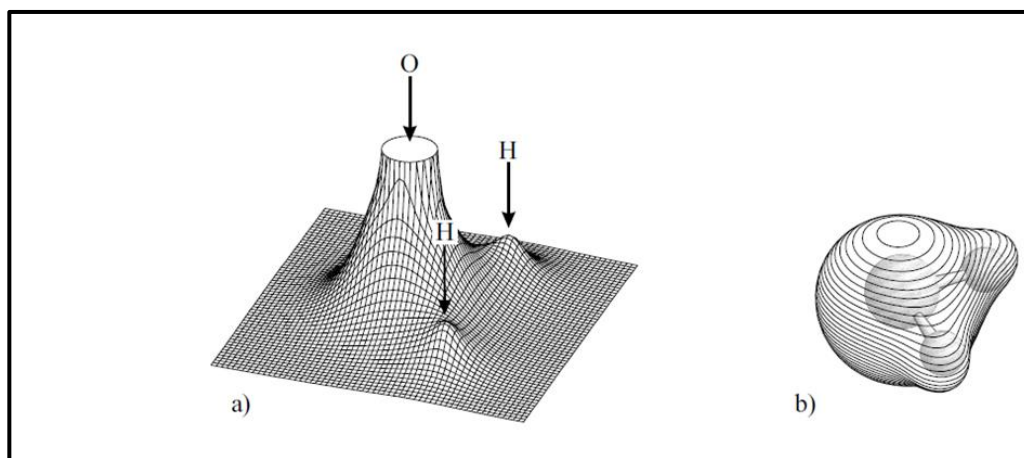


Figure1.1 :Représentation de la densité électronique de la molécule d'eau

a) Relief carte montrant les valeurs de projetée dans le plan, qui contient les noyaux

b) Représentation de la molécule à trois dimensions.

II. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le formalisme initial de la DFT est basé sur deux principaux théorèmes de Hohenberg et Kohn(1964) applicables aux systèmes de particules en interaction qui évoluent avec un potentiel externe [17,21].

1) Théorème 1 :

Citant directement l'article Hohenberg / Kohn, cette première théorème le dit : « Le potentiel externe (r) est (à l'intérieur d'une constante) une fonction unique de $\rho(r)$; puisque, à son tour, $V_{ext}(r)$ fixe H , nous voyons que l'état de masse des particules est une fonction unique de $\rho(r)$. » [16] Le potentiel externe V_{ext} et l'énergie totale, est une fonction unique de la densité des électrons, donc :

L'Hamiltonien est alors :

$$H_{el} = T + V_{ee} + \sum_{i=1}^N V_{ext}(\vec{r}_i) \quad \text{III.1}$$

La fonction énergétique visée dans Hohenberg-Kohn premier théorème peut être écrit en termes de potentiel externe comme suit:

$$E(\rho(r)) = \int \rho(r) V_{ext}(r) dr + F(\rho(r)) \quad \text{III.2}$$

Où $F(\rho(r))$: La fonctionnelle $F(\rho(r))$, dite fonctionnelle de Hohenberg et Kohn, contient les effets d'échange et de corrélation. Elle est dite « universelle » car elle ne dépend pas du potentiel externe $V_{ext}(r)$. Ceci est donc commun à tous les systèmes électroniques. Malheureusement, cette fonction n'est pas connue explicitement.

2) Théorème 2 :

Le deuxième théorème de Hohenberg Kohn définit une propriété importante de la fonctionnelle et stipule que la densité électronique qui minimise l'énergie du fonctionnel global est la véritable densité électronique correspondant aux solutions complètes de l'équation de Schrödinger. Si la vraie forme fonctionnelle est connue, alors on peut essayer de minimiser l'énergie en faisant varier la densité électronique, afin de trouver la densité électronique de l'état fondamental. Une fois que la densité électronique de l'état fondamental est connue, toutes les propriétés peuvent ainsi être calculées [18].

$$E_{min}[\rho(r)] = E[\rho_0(r)] \quad \text{III.3}$$

Il existe une fonctionnelle universelle de la densité, $F[\rho]$, telle que pour toute densité N -représentable (c'est-à-dire toute densité qui provient d'une fonction d'onde pour un système à N électrons) $\rho(r)$, ce qui donne un nombre donné de électrons N , la fonctionnelle énergétique est:

$$E_v[\rho] = F[\rho] + \int V_{ext} \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad \text{III.4}$$

L'égalité est vérifiée lorsque la densité $\rho(r)$ est la densité de l'état fondamental, éventuellement dégénérée, pour le potentiel externe $v_{\text{ext}}(r)$ [19].

III. Les équations de Kohn et Sham

Walter Kohn et Lu Sham ont proposé en 1965 une méthode pratique permettant d'utiliser la DFT plus facilement en utilisant un système fictif ayant une densité électronique identique à celle du système réel mais dans lequel les électrons n'interagissent pas entre eux. L'intérêt de cette méthode vient du fait que les expressions de l'énergie cinétique et l'énergie potentiel pour ce système fictif sont connues [20].

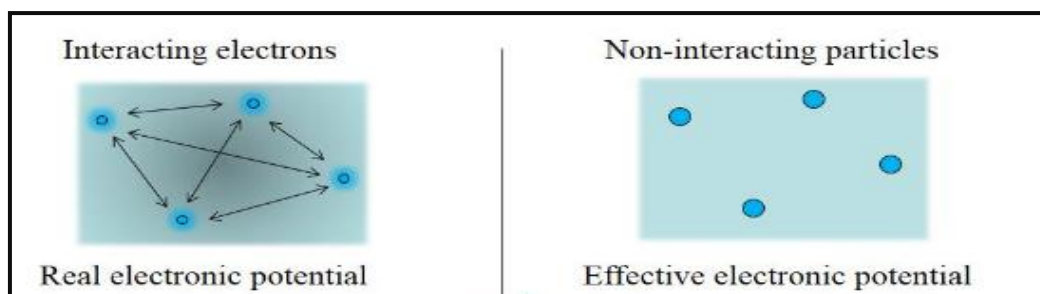


Figure I.2 : schéma de système fictif et système réel.

Chaque particule qui est un élément du système auxiliaire se comporte comme une particule avec un potentiel externe V_{KS} d'elle ressemble donc à ceci :

$$V_{KS}(\vec{r}) = V_{ion}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \quad \text{IV.1}$$

$V_{ion}(\vec{r})$: Potentiel des ions

V_H : le potentiel d'interaction coulombienne des particules ou le potentiel de Hartree

$$V_H(\vec{r}) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \iiint \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}' - \vec{r}|} d^3 r' \quad \text{IV.2}$$

$V_{xc}(\vec{r})$: Le potentiel d'échange et corrélation donnée en fonction de l'énergie d'échange et corrélation

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\partial \epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad \text{IV.3}$$

Les potentiels, les fonctions d'ondes de ces particules et la densité correspondante satisfont aux équations de Kohn et Sham sont formellement équivalentes au principe variationnel de Hohenberg et Kohn. Ces équations sont :

$$\left\{ \begin{array}{l} V_{KS}(\vec{r}) = V_{ion}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \\ \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{KS}(\vec{r}) \right] \varphi_a(\vec{r}) = \varepsilon_a \varphi_a(\vec{r}) \\ \rho(\vec{r}) = \sum_a^{occ} |\varphi_a(\vec{r})|^2 \end{array} \right. \quad \text{IV.4}$$

L'énergie totale du système peut être écrite sous la forme :

$$E = \sum_a^{occ} \varepsilon_a - \iiint \left[\frac{1}{2} V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \right] \rho(\vec{r}) + \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad \text{IV.5}$$

Le problème rencontré dans la mise en œuvre de la DFT réside dans l'évaluation du potentiel d'échange-corrélation $V_{xc}(\vec{r})$, en d'autres termes l'évaluation de la fonctionnelle énergie d'échange corrélation $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$. Ce problème peut être résolu en introduisant diverses approximations [17].

IV. Fonctionnelle d'échange-corrélation

La DFT est au stade des équations de Kohn-Sham, une théorie parfaitement exacte dans la mesure où la densité électronique qui minimise l'énergie totale est exactement la densité du système de N électrons en interaction. La seule ambiguïté dans l'approche de Kohn et Sham est le terme d'échange-corrélation qui est inconnu. La complexité formelle de ce dernier rend la résolution de ces équations difficiles, néanmoins cette fonctionnelle peut être soumise à des approximations de l'ordre local ou proche local de la densité telle que l'énergie E_{xc} peut être écrite sous la forme :

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}([\rho], \mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad \text{V.1}$$

Ces approximations ont suscité l'intérêt de plusieurs scientifiques et ont enregistré d'énormes progrès dans les calculs quantiques [21].

1) L'approximation de la densité locale (LDA)

Kohn et Sham ont souligné le fait que l'on peut considérer les solides très proches d'un gaz d'électrons homogène [22], celui du gaz uniforme d'électrons pour lequel on connaît les expressions exactes ou avec une excellente approximation des termes d'échange et de corrélation respectivement. Dans cette approximation de densité locale (de l'anglais Local Density Approximation : LDA), la densité électronique est supposée localement uniforme et la fonctionnelle d'échange-corrélation est de la forme [23] :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{v} \quad \text{V.2}$$

De même dans l'approximation de la densité de spin locale (LSDA) en utilisant des schémas paramétrés de Von Barth et Hedin, et Janak. Il s'agit de la théorie du champ effectif moyen basée sur l'interaction de gaz d'électrons uniformes polarisés en spin [24].

$$E_{xc}^{LDA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(\rho_\alpha(\mathbf{r}), \rho_\beta(\mathbf{r})) d\mathbf{v} \quad \text{V.3}$$

2) L'approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approximation généralisée du gradient GGA (Generalized Gradient Approximation) permet une meilleure évaluation de la fonctionnelle d'échange et de corrélation qui est nécessaire pour améliorer la précision du calcul DFT et remédier aux lacunes des méthodes LDA et LSDA [25]. L'énergie dans cette approche prend la forme générale similaire à celle de LDA suivante :

$$E_{xc}^{GGA} = \int \epsilon_{xc}^{GGA}(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad \text{V.4}$$

En pratique, les fonctionnelles de ce type traitent séparément la partie échange et la partie corrélation. On les appelle aussi les fonctionnelles non locales NLD (de l'anglais Non-Local Density). Elles sont utilisées comme termes correctifs aux fonctionnelles locales et de ce fait corrigent l'énergie E_{xc} correspondantes [26].

V. Généralités sur les bases atomiques

Un ensemble de bases est un ensemble de fonctions combinées linéairement pour modéliser les orbitales moléculaires. Il existe deux types de fonctions de base également appelées orbitales atomiques (OA), qui sont couramment utilisées dans les calculs de structure

électronique : les orbitales de type Slater (STO : Slater-type orbitals) et de type gaussian Orbitales (GTO : Gaussian orbitals) [7].

1. Orbitales de type Slater STO :

Les STO données dans l'équation VI.1, sont principalement utilisés pour les systèmes atomiques et diatomiques où une grande précision est requise, et dans les méthodes semi-empiriques où les intégrales à trois et quatre centres sont négligées [5].

$$\phi_{abc}^{STO}(x, y, z) = N x^a y^b z^c e^{-\zeta r} \quad \text{VI.1}$$

- ❖ N est une constante de normalisation
- ❖ a, b et c déterminent le moment angulaire, c.-à-d. $L=a+b+c$
- ❖ ζ est l'exposant orbital. Il détermine la taille de l'orbital.

Les orbitales STO affichent un comportement correct à court et à long terme c'est-à-dire convergent convenablement et ressemblent aux orbitales de l'atome d'hydrogène (1 s) mais elles restent difficiles à intégrer pour les systèmes polyatomiques [27].

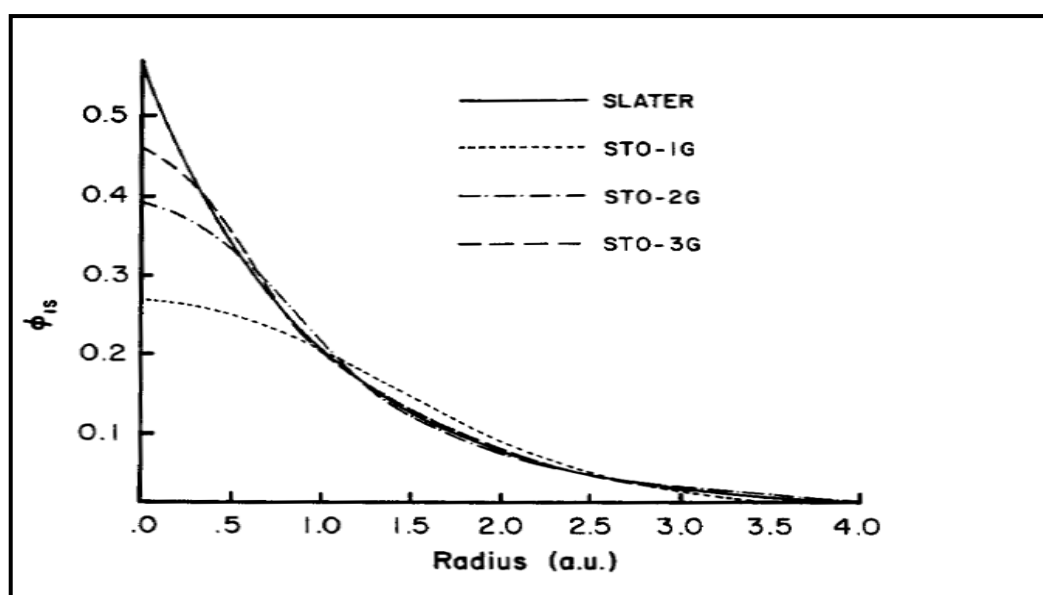


Figure I.3: Comparaison de la qualité de l'ajustement des moindres carrés d'une fonction de Slater 1S ($\zeta=10$) obtenue aux niveaux STO_1G, STO_2G et STO_3G [28].

2. Orbitales de type gaussian (GTO)

D'une façon générale les orbitales gaussiennes s'écrivent sous la forme :

$$\phi_{abc}^{GTO}(x, y, z) = N x^a y^b z^c e^{-\zeta r^2} \quad \text{VI.2}$$

- ❖ a, b, c contrôle le moment angulaire, $L = a + b + c$
- ❖ ζ contrôle la largeur de l'orbite

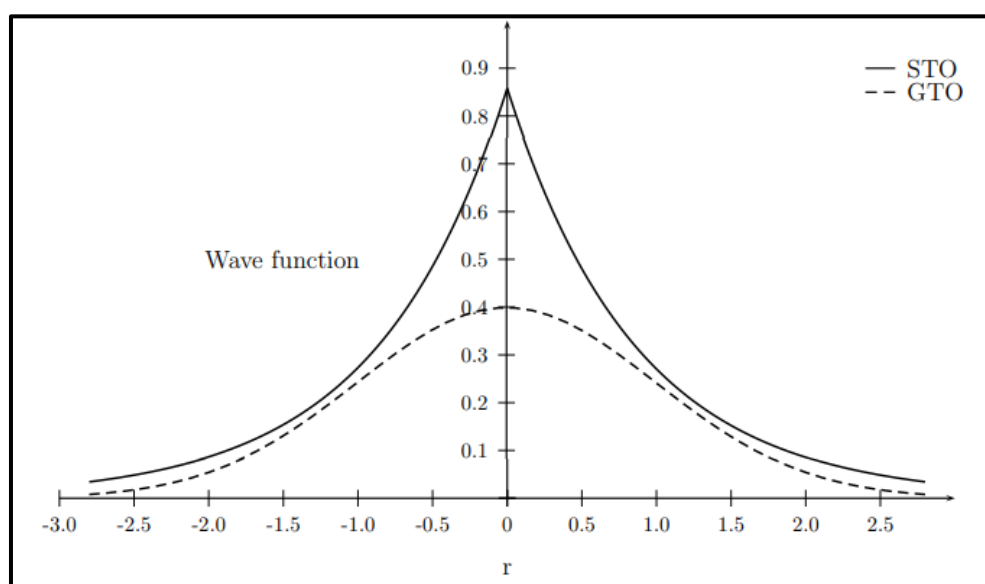
Ce type d'orbitales ne ressemble plus à l'atome H mais sont beaucoup plus facile à calculer et sont presque universellement utilisé par les chimistes ayant recours aux calculs quantiques [27].

3. Différence de forme fonctionnelle entre STO et GTO

Une image qui aide à visualiser les différences entre les orbites de Slater et de Gauss est la représentation de la fonction orbitale 1s des deux types :

- ❖ Les bases de type STO donnent une bonne représentation de la densité électronique de près et de loin du noyau (cuspidé). Par conséquent, ce type ressemble à une orbite réelle. A l'inverse, les bases de type GTO ne reproduit pas bien la densité près et loin du noyau (pas de pics). Il s'avère que les bases GTO éloignés du cœur convergent vers le zéro beaucoup plus rapidement que les STO. Voir Figure 4.
- ❖ Pour reproduire une STO 1s à l'aide de 3 GTO (la base dite minimale de GTO), une orbitale est obtenue avec la forme d'une courbe de Gauss, sans cuspidé, voir Figure 5. Pour reproduire une seule STO, de nombreux GTO sont nécessaires, mais la cuspidé électronique au noyau est manquante. C'est l'une des raisons de la lente convergence des solutions de fonction d'onde au résultat exact.

En général, si la fonction de base n'est pas une solution formelle de l'équation de Schrödinger, sa convergence est plus lente. Cela signifie que plus de déterminants Slater sont nécessaires pour obtenir le même résultat. Ainsi les orbitales de Slater montrent une convergence plus rapide en augmentant leur nombre [29].



FigureI.4: Comparaison de la forme d'une fonction STO et GTO

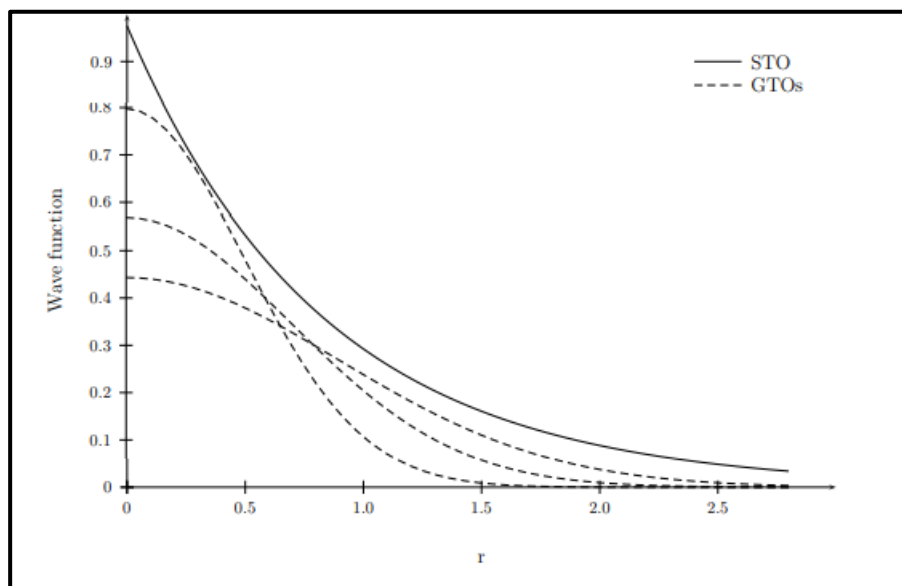


Figure I.5: Construction d'un STO avec 3 GTOs.

4. Classification des bases

1) Base minimale STO-nG

Une base minimale comprend le plus petit nombre de fonctions possibles permettant la description de tous les électrons des atomes neutres. Les bases minimales les plus utilisées sont celles développées par le groupe de John Pople [30]. Elles sont appelées STO_nG où n est le nombre de distributions gaussiennes primitives et s'écrivent :

$$\varphi^{STO_nG} = \sum_i^n \alpha_i \chi_i \quad \text{VI.3}$$

2) Base double, triple, quadruple zeta

Une façon d'augmenter la flexibilité de la base est de doubler le nombre d'orbitales pour donner une base double zêta (DZ). Cet ensemble d'orbitales permet au nuage d'électrons d'atomes de se déplacer par rapport à une contraction / relaxation basale minimale. Il existe également des bases Triple Zeta (TZ), Quadruple Zeta (QZ) et Quintuple Zeta (5Z). Ces bases ont ensuite été modifiées pour créer une base de corrélation obtenue en ajoutant une couche de fonctions à l'ensemble des fonctions Hartree Fock [5].

Notons qu'il existe d'autres type d'orbitales à savoir celles introduites par le groupe de John Pople qui sont des bases de valence intermédiaire, ou divisé, entre la plus petite base et la base VXZ (X = D, T, Q, 5). Ce sont des doubles zêtas avec uniquement des orbitales de valence. La notation générale de ces bases est XYZG [31].

5. Les fonctionnelles DFT hybrides

La fonctionnelle hybride comprend un terme d'énergie de corrélation basé sur DFT et un terme d'énergie d'échange (d'où le nom) basé sur les formes HF et DFT. La fonctionnelle B3LYP est l'une des fonctionnelles les plus citées dans la littérature et est un exemple de fonctionnelle hybride [32]. Le fonctionnel hybride contient un terme d'échange LDA et un terme d'échange "exact". Leur forme générale est :

$$E_{xc} = a E_x^{exact} + (1 - a) E_x^{LDA} + b E_x^{GGA} + c E_c^{LDA} + c E_c^{GGA} \quad \text{VI.4}$$

Il existe 3 paramètres indépendants qui peuvent être ajustés pour obtenir au mieux un ensemble de valeurs connues, telles que l'énergie d'atomisation, l'énergie totale de l'atome, l'énergie de liaison de la molécule de référence, etc. Ce sont les fonctionnelles dites B3 [33].

Références

- [1] Niazi, S. K. (2006). Preformulation Handbook of Chemical, Pharmaceutical Scientist. Inc., USA, 2007.
- [1, a] Mohemmed, N (2017). Modélisation de la structure cristalline d'un nouveau composé à propriétés optiques non linéaires.mémoire master université Mostaganem.
- [2] Schrödinger, E. (1926). Quantifizierung als Eigenwertproblem (Erste Mitteilung), Annalen der Physik. 79,361-376.
- [3] Cazenave, T(2003) Semilinear Schrödinger equations. Courant Institute of Mathematical Sciences
- [4] Gautam.G,Binayak Dutta.R.(2004). The Born Oppenheimer approximation: A toy version. American Journal of Physics 72,389-392
- [5] Frank, J.(2007). Introduction to Computatinal Chemistry. John wiley & sons.
- [6] Thijssen,JM.(2007). Computational physics. Kavli Institute of Nanoscience, Delft University of Technology.Cambridge university press.
- [9] Hartree,D. R.(1928).The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods. In Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society. 24, 89-110.
- [10] Zaari.H.(2015). Etude ab initio des propriétés optiques des matériaux : Cas de ZnTe, CdFe₂O₄ et MgB₂.Thèse doctorat université de Mohammed V
- [11] Lascaux,P,Theodor.R (1987). Analyse numérique matricielle appliquée à l'art de l'ingénieur. Masson, Tome 2, Paris.
- [12] SHARKAS, M. K. (2013). Développement de nouvelles méthodes hybrides en théorie de la fonctionnelle de la densité par séparation linéaire de l'interaction électronique .Thèse de doctorat, Université de Strasbourg.
- [13] Anthony.F.(2017). Théorie de la fonctionnelle de la densité avec une fonction d'onde multiréférence : Développement d'approximations pour la fonctionnelle de corrélation à courte portée utilisant la densité de paires à coalescence.Rapport de stage 5C101masterde chimie de paris
- [14] Kohnand.W,Sham.LJ.(1965) Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects Phys Rev 140 A1133-A1137
- [15] Helmenstine,A. M. (2020). Electron Density Definition in Chemistry. ThoughtCo, 60,50-72

- [16] Koch, W, Holthausen, MC. (2001). A chemist's guide to density functional theory. John Wiley & Sons.
- [17] Ranaivoson, R T, Raelina, A, Andrianaina, H, Hanitriarivo, R (2018). Density Functional Theory and its applications in Nanotechnology. Classical and Quantum Mechanics, *General Physique (S71)*, 24, 1-25
- [18] Cabeza, L. F. (2021). Advances in thermal energy storage systems: Methods and applications. In *Advances in Thermal Energy Storage Systems*. Woodhead Publishing Series in Energy
- [19] Blinder, S.M., J.E. House. (2019). *Mathematical Physics in Theoretical Chemistry*, Elsevier
- [20] Xuliu, R. (2020). *Computational Methods for Nanoscale energy transport*, chapter 5: first principles method, school of Mechanical Engineering Purdue University
- [21] P. Hohenberg, W. Kohn. (1964). Inhomogeneous Electron Gas, *Phy. Rev*, 136, B864-B871
- [22] Ceperley. D. M, Alder. B. J. (1980). Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method. *Phys. Rev. Lett.* 45, 566_569
- [23] Chaquin, P, Méthodes des fonctionnelles de la densité (DFT), chapitre VII *Pratique de la Chimie Théorique*
- [24] Matar, F.S, Valérie P.B. (2000). Etude ab initio des structures électroniques et magnétiques des systèmes YFe_2 et YFe_2H_3 au sein de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). *Académie des sciences*, 3, 27-33
- [25] Becke. A. D. (1988) Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev*, 38, 3098-3100
- [26] Perdew J. P, Burke, K, Wang, Y. (1996). Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system. *Phys. Rev.* 54, 16533-16539
- [27] Sherrill, C.D. *Basis Sets in Quantum Chemistry*. School of Chemistry and Biochemistry Georgia Institute of Technology.
- [28] Szabo, A, Ostlund, N.S. (2012). *Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory*. Courier Corporation.
- [29] Hoggan P.E., Belen Ruiz .M, and Ozdogan, T. Molecular integrals over Slater-type orbitals from pioneers to recent developments. 63-90 2010 Nova Science Publishers, Inc.
- [30] Hehre, WJ, Stewart, RF, Pople, JA, *Chem, J.* (1969). Self-Consistent Molecular-Orbital Methods. I. Use of Gaussian Expansions of Slater-Type Atomic Orbitals. *Phys.* 51, 2657-2664

[31] Young,D.(2001) Computational Chemistry (A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems),John Wiley & Sons, Inc

[32] De Oliveira, E. B. (2009). Simulations moléculaires appliquées à l'acétylation de flavonoïdes catalysée par des lipases: influence des structures de la lipase et du flavonoïde et sur la régiosélectivité de la bioconversion. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine.

[33] Becke, A. D. (1988). Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. Physical review A, 38, 3098.

CHAPITRE II

*GÉNÉRALITÉS SUR LE PHÉNOMÈNE DE
CORROSION ET SES INHIBITEURS*

I. Introduction

Au cours des dernières décennies, d'énormes efforts ont été déployés pour comprendre les phénomènes de corrosion et leurs mécanismes vu leur impact sur l'environnement et sur l'économie mondiale. [1]. La complexité du phénomène de corrosion des matériaux, en particulier métallique, nécessite l'acquisition de connaissances approfondies tant théoriques que pratiques pour pouvoir comprendre le mécanisme et savoir remédier aux dégradations et pertes résultant de ce phénomène [2]. L'utilisation d'inhibiteurs de corrosion, en particulier de substances non toxiques, offre la meilleure protection contre la corrosion dans de nombreuses installations industrielles, en particulier l'industrie pétrolière. Les inhibiteurs organiques sont largement utilisés dans les procédés de raffinage du pétrole. Ils peuvent former une couche protectrice à la surface du métal en s'adsorbant au métal via des liaisons partagées (adsorption chimique) et/ou électrostatiques (adsorption physique) [3].

II. Généralité sur la phénomène de corrosion

II.1 Définition

Le terme "corrosion" trouve son origine dans le latin «corrodere» qui signifie "ronger en morceaux"[4].La corrosion peut être définie comme une réaction chimique ou électrochimique entre un matériau, généralement un métal, et son environnement, qui provoque une détérioration du matériau et de ses propriétés[5].



FigureI-1: Exemple de corrosion d'un métal

II.2 Les facteurs induisant la corrosion

La corrosion dépend de nombreux facteurs en particulier ceux liés aux réactifs et aux métaux ou alliages. Concernant ces derniers, il convient de souligner que la connaissance de la composition chimique est nécessaire mais reste insuffisante. Par conséquent, il est nécessaire de connaître le traitement thermique et le traitement mécanique que subit le métal

autrement dit de comprendre les principales propriétés [6]. Dans le tableau suivant on va observer quelques facteurs qui influencent à la corrosion.

Tableau I.1 : Facteurs influençant sur la corrosion

Facteur définissant le réactif	Facteur définissant le métal ou l'alliage	Facteur définissant les conditions d'emploi	Facteur dépendant le temps
Concentration Teneur en oxygène pH Addition d'inhibiteurs Température Pression	Composition chimique Procédé d'élaboration Impuretés Traitement thermique Traitement mécanique Addition protectrice	État de surface Formes de pièce Sollicitation Mécanique Emploi d'inhibiteurs Procédés d'assemblage	Vieillessement Tension mécanique Température Modification des revêtements Protecteurs

II.3 Les différents types de la corrosion

Les différents processus de corrosion peuvent être résumés comme suit :

1. La corrosion chimique

La corrosion chimique est le résultat de l'attaque d'un métal par un gaz à des températures élevées où l'oxydation des métaux et la réduction des oxydants se produisent en un seul processus. En d'autres termes, l'atome de métal forme une liaison chimique directement avec l'oxydant et prive l'atome de ses électrons de valence [7].

La réaction générale qui se produit est de la forme : $A_{\text{solide}} + B_{\text{gaz}} \longrightarrow AB_{\text{solide}}$

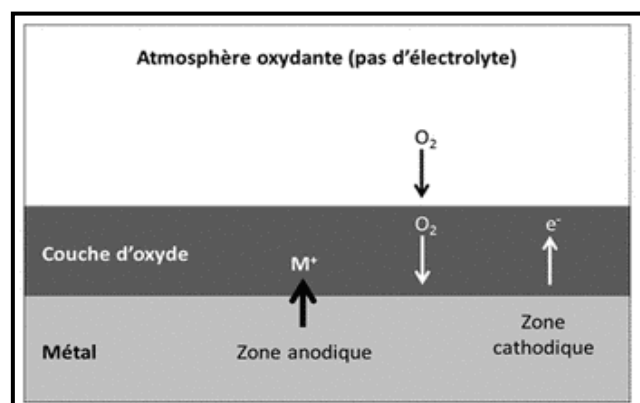


Figure I.2 : Mécanisme de la corrosion atmosphérique



Figure I.3 : Exemple de la corrosion d'un collecteur d'échappement.

2. La corrosion bactérienne

Ce type de corrosion, appelé aussi bio-corrosion, c'est l'attaque des métaux par des bactéries qui agissent directement ou par l'intermédiaire d'un métabolisme. La corrosion biologique intervient en particulier dans les canalisations enterrées et les coques de bateau. [7,8]

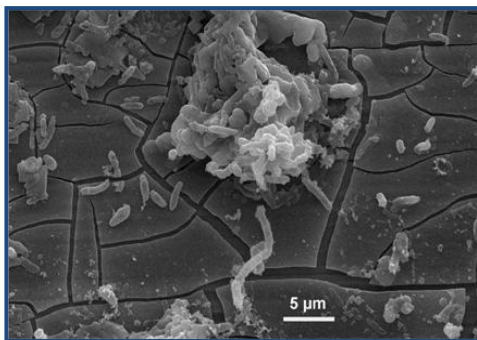


Figure I.4 : Exemple de bactéries responsable de la corrosion bactérienne et corrosion dentaire.

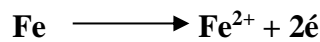
3. La corrosion électrochimique

La corrosion électrochimique, également connue sous le nom de corrosion humide, est le type de corrosion le plus important et le plus courant. Elle est à l'origine d'une oxydation du métal sous forme d'ions ou d'oxydes. La corrosion électrochimique fait appel à la fois à une réaction chimique et un transfert de charges électriques (circulation d'un courant). Elle

nécessite la présence d'un agent réducteur (H₂O, O₂, H₂, etc.), sans lequel elle ne peut pas se produire [7].

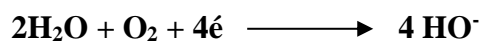
Notons que la corrosion aqueuse est le résultat de deux réactions électrochimiques simultanées :

a) **Réaction anodique** : passage du métal en solution ou oxydation, dans le cas du fer :

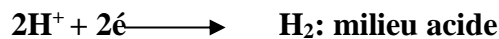


b) **Réaction cathodique** : plusieurs réactions sont possibles

❖ Réduction de l'oxygène dissout dans l'eau



❖ Réduction de protons avec dégagement d'hydrogène



Si les concentrations en ions ferreux et en hydroxyde le permettent, les produits des deux demi-réactions réagissent entre eux pour former l'hydroxyde ferreux insoluble. Le composé peut alors s'oxyder sous l'action de l'oxygène dissout d'où la formation du composé mixte Fe III / Fe II: Fe₃O₄ (magnétite) ou bien l'évolution vers l'espèce Fe III telles que : Fe(OH)₃ (hydroxyde de fer) brun foncé, Fe₂O₃ (oxyde de fer ou ferrite), α-FeOOH ou γ-FeOOH (respectivement goethite et lépidocrocite) brun rougeâtre. Selon l'état d'oxydation, ces oxydes peuvent atteindre jusqu'à 6 fois le volume de l'état initial [9].

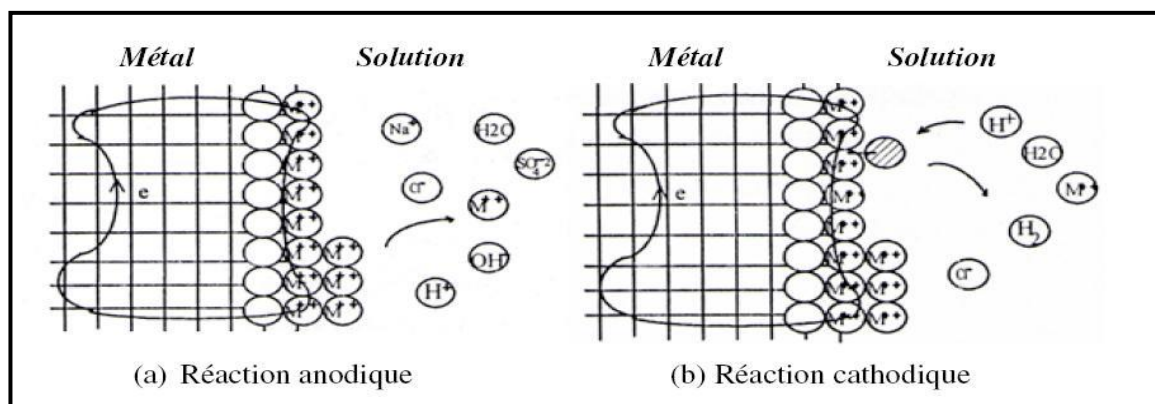


Figure I.5: Processus général de la corrosion de l'acier

II.4 Aspect morphologique de la corrosion

La morphologie de la corrosion (forme de la section corrodée) et le degré de corrosion (perte de masse) au niveau de la section critique sont considérés comme les deux facteurs les plus importants dans ce phénomène [11]. La corrosion peut être divisée en deux classes principales d'un point de vue morphologique : la corrosion généralisée et la corrosion localisée également appelée corrosion zonale.

a) La corrosion généralisée ou uniforme

La corrosion généralisée est une corrosion qui se produit approximativement à la même vitesse sur toute la surface d'un matériau. C'est la forme de corrosion la plus simple. En général, la corrosion peut être évitée ou réduite en sélectionnant des matériaux appropriés ou en utilisant des inhibiteurs de corrosion ou des protecteurs cathodiques[4].

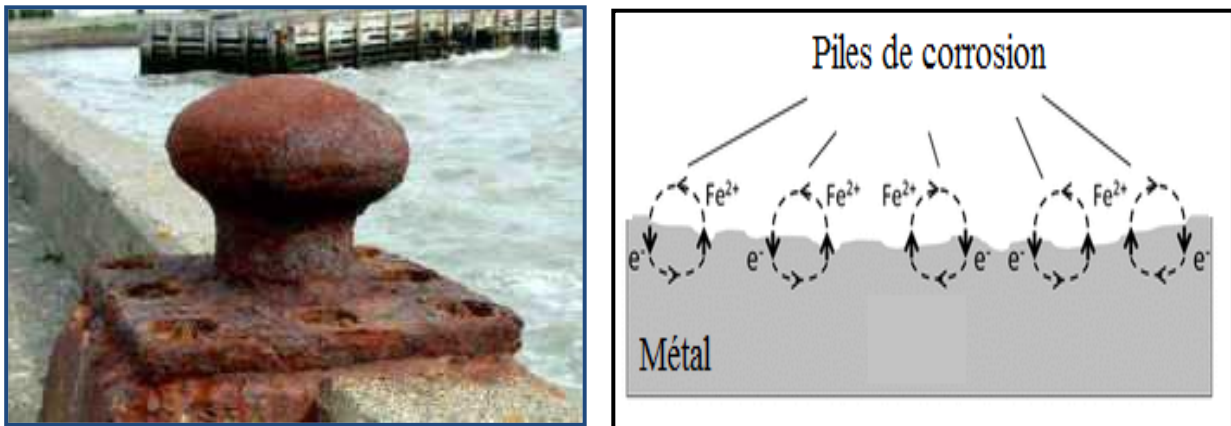


Figure I.6 : Exemple de Corrosion Généralisée (Uniforme)

b) Corrosion localisée (zonale)

La corrosion locale résulte toujours d'une corrosion uniforme sur des zones non uniformes. Contrairement à la corrosion uniforme, on distingue clairement les endroits anodiques et cathodiques (figure I.7) [12].

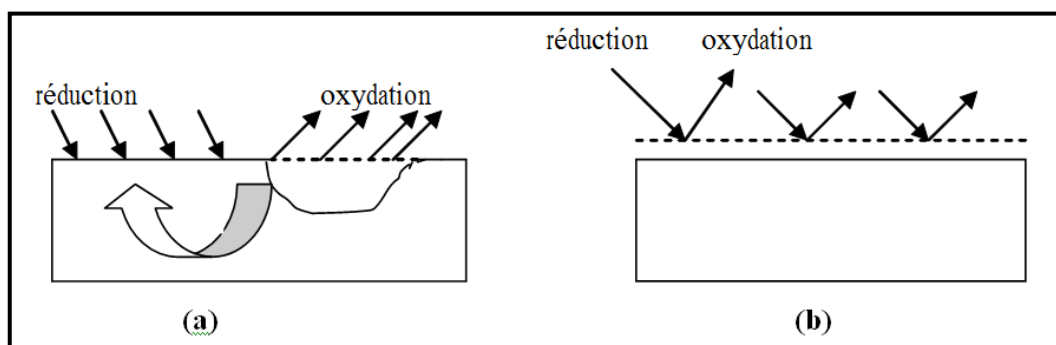


Figure I.7:Types de Corrosion (a) Corrosion localisée et (b) Corrosion uniforme d'un métal

Ce type de corrosion ne peut pas être mesuré par la perte de poids ou la réduction d'épaisseur. Cela nécessite d'effectuer des observations métallographiques et des mesures électrochimiques. On distingue plusieurs types de corrosion locale que l'on peut schématiser comme suit [13] :

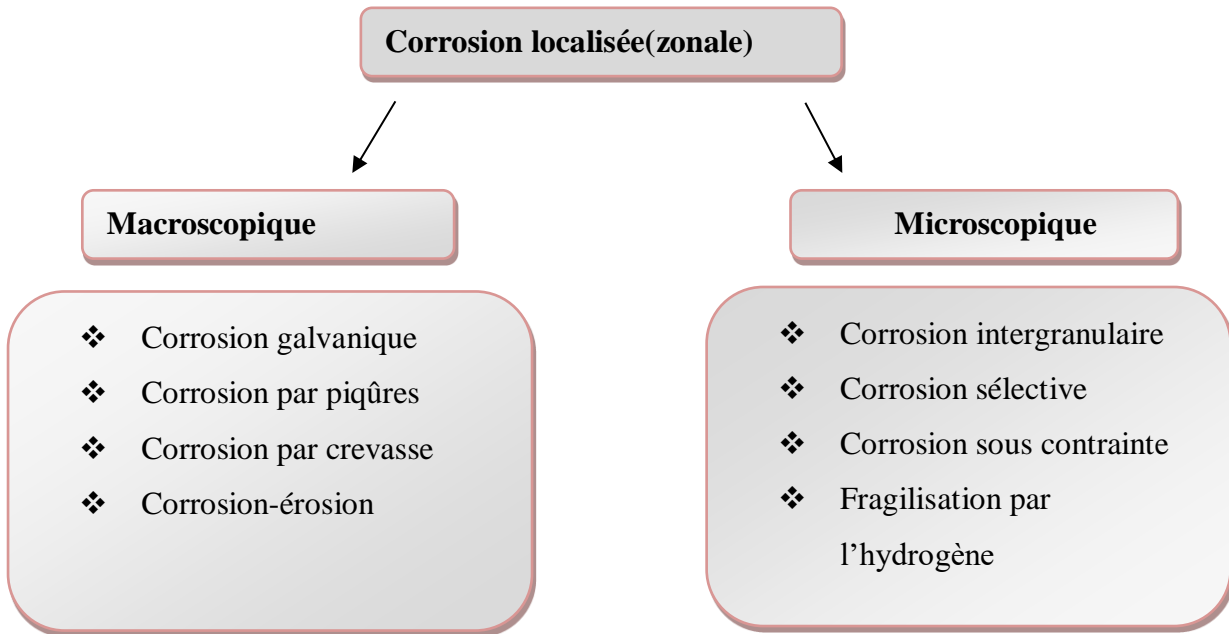


Schéma I.1:Types de corrosion locale

1) Corrosion Macroscopique

a) Corrosion galvanique

La corrosion galvanique se produit lorsqu'une différence de potentiel existe entre deux métaux (alliages) dissemblables immergés dans une solution corrosive. La différence de potentiel entraîne un flux d'électrons entre les métaux, et à la formation d'une pile électrochimique entre les deux métaux (alliages). Le métal le moins résistant à la corrosion devient l'anode (métal plus noble), et le métal le plus résistant à la corrosion la cathode (métal moins noble)[4 ,7]

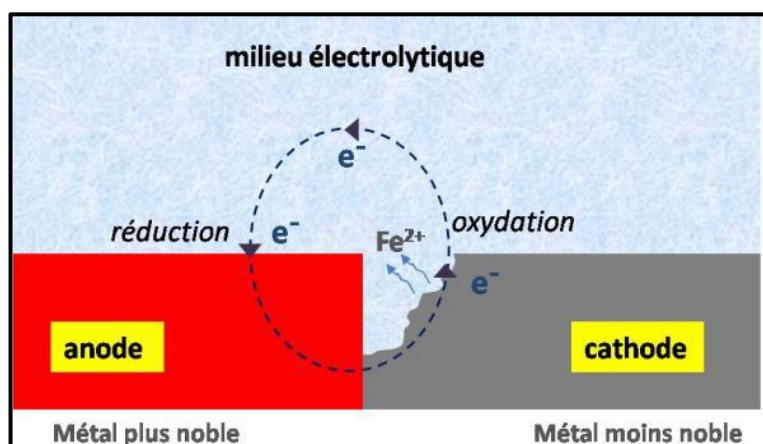


Figure I.8 : Corrosion galvanique résultante d'un assemblage de deux métaux différents

b) La corrosion par piqûres :

La corrosion par piqûres est une forme d'attaque locale qui pénètre au point exact de la surface d'un métal [4]. Il s'agit de la corrosion la plus destructrice et la plus insidieuse provoquée par certains anions, notamment les ions chlorures, sur les métaux dits "passables" (aluminium, chrome, cobalt, cuivre, inox, acier dans le béton, etc.) [7]

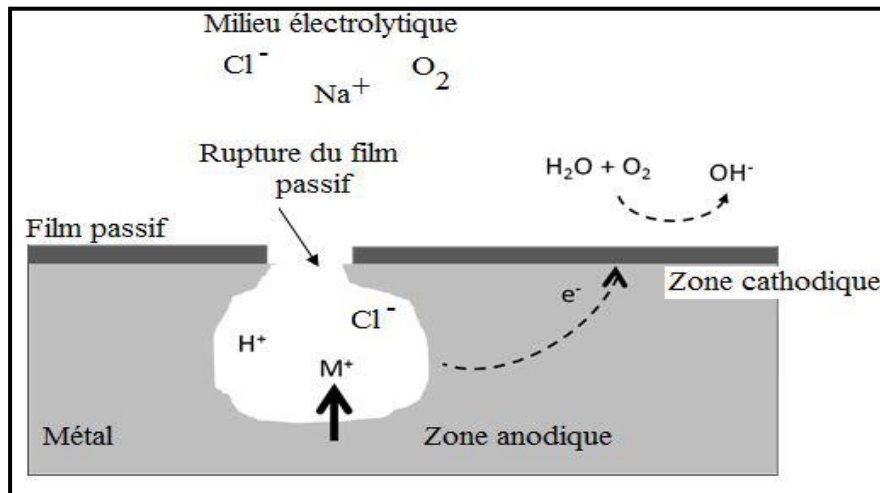


Figure I.9: Corrosion par piqûres.

c) Corrosion par crevasse

Cela peut se produire lorsque des pièces métalliques entrent en contact avec des électrolytes dont le renouvellement n'est pas garanti. Le processus de formation de la corrosion cavernueuse est fondamentalement le même que le processus de formation de la corrosion par piqûres. Cependant, la cinétique et la forme de l'attaque sont complètement différentes. [15].

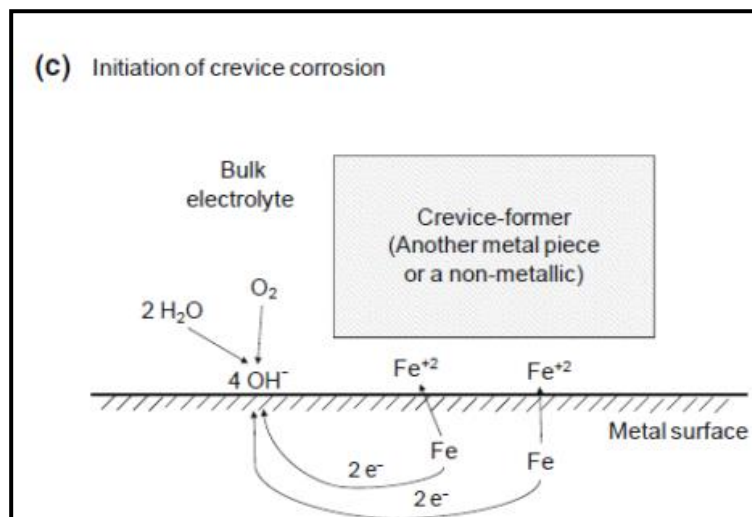


Figure I.10: Illustration schématique de l'étape d'amorçage de la corrosion des crevasses

d) La Corrosion-érosion

Le phénomène de corrosion-érosion ou corrosion-cavitation est causé par l'interaction de réactions électrochimiques avec l'élimination mécanique de la matière. Il répond aux turbulences de surface sous l'action de particules, de gouttelettes, de jets ...etc provoquant un amincissement local et donnant souvent l'apparence de piqûres allongées... La plupart des métaux et alliages, notamment les métaux tendres (cuivre, plomb...) ou les métaux dont la résistance à la corrosion dépend de la présence d'un revêtement de surface (aluminium, inox) y sont sensibles. [17,2,7]

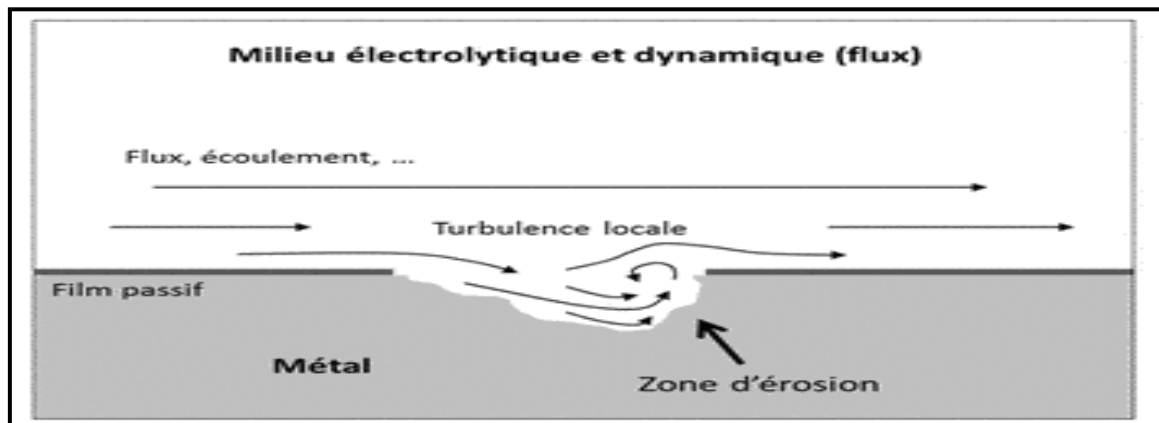


Figure I.11: Aspect et mécanisme de la corrosion-érosion.

2) Corrosion Microscopique

a) Corrosion inter granulaire

C'est une attaque sélective des joints de grains ou à leur voisinage immédiat que le reste du matériau n'est pas attaqué provoquant ainsi une perte de toutes ses propriétés mécaniques. L'attaque est souvent rapide, pénétrant profondément dans le métal [18, 19].

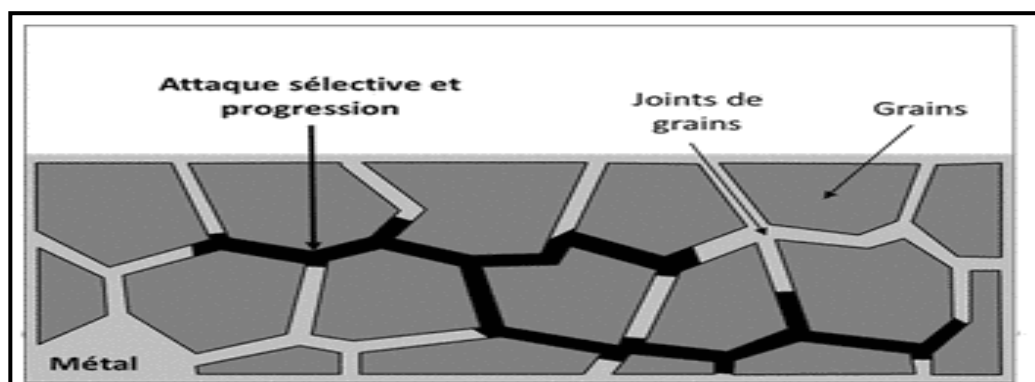


Figure I.12 : Corrosion au niveau des joints de grains d'une structure métallique.

b) Corrosion sélective

Ce type de corrosion implique la dissolution sélective d'un des composants d'un alliage qui forme une solution solide. Elle conduit à la formation d'une couche poreuse constituée du métal le plus noble [19]. Cette forme de corrosion sélective entraîne une détérioration considérable des propriétés de surface et de masse de l'alliage. Dans certaines conditions, la surface de l'alliage génère une structure nano poreuse, qui favorise la poursuite de la corrosion de l'alliage [20].

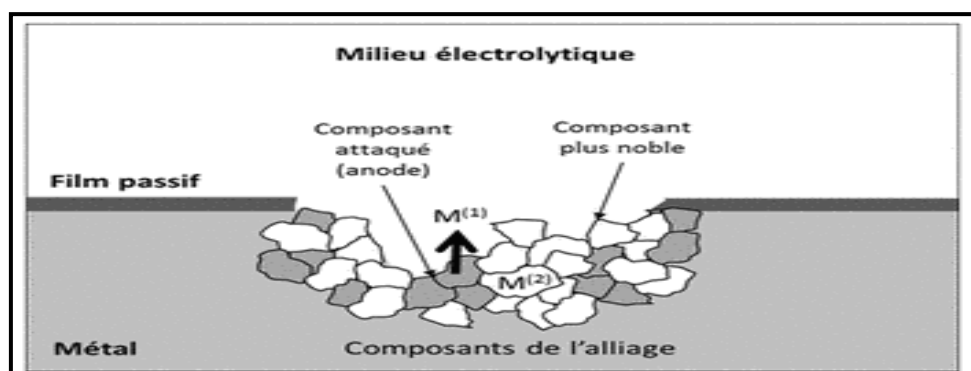


Figure I.13 : Mécanisme de la corrosion sélective d'un laiton (alliage cuivre-zinc).

c) Corrosion sous contrainte

Il s'agit d'une rupture de matériau sous l'effet conjugué des sollicitations mécaniques et de l'environnement, chacun d'entre eux n'étant pas susceptible d'endommager à lui seul la structure. Ce type de corrosion se caractérise par l'apparition de joints de grains ou fissures intra granulaires dont la direction générale de propagation est perpendiculaire à la contrainte maximale [21].

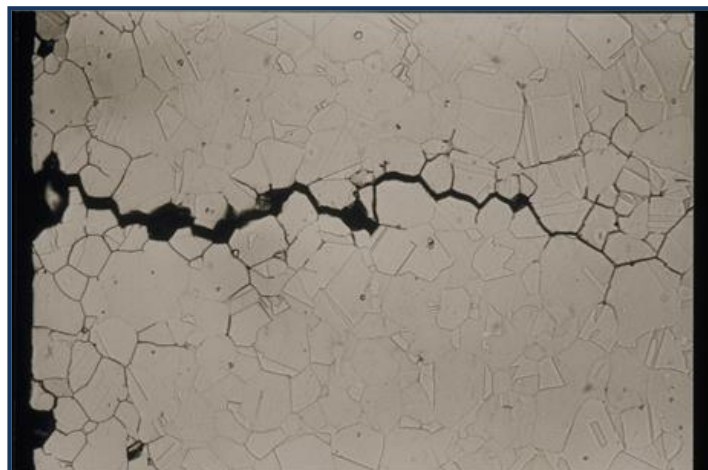


Figure I.14 : La corrosion sous contrainte

d) Fragilisation par l'hydrogène

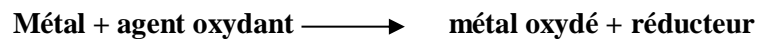
La présence d'hydrogène dans un réseau métallique peut dégrader significativement le métal et réduire catastrophiquement ses propriétés mécaniques. Ces atomes d'hydrogène proviennent de l'atmosphère environnante, des processus d'électrolyse et de la corrosion électrochimique [22].



Figure I.15 : La fragilisation par hydrogène d'une pièce métallique.

II.5 Réaction de Corrosion :

La corrosion est un processus électrochimique. La corrosion des métaux est due à une réaction redox irréversible entre le métal et les oxydants présents dans l'environnement. [16, 19].



a) Réaction anodique.

La réaction chimique générale de cette perte de métal au site anodique est :



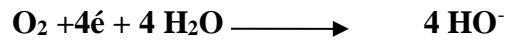
Métant un atome de métal non chargé sur la surface, M⁺ l'ion métallique chargé positivement dans l'électrolyte

Ce type de réaction chimique est appelé oxydation des métaux, mais l'oxygène n'intervient pas directement et n'entraîne qu'une augmentation de la charge positive de l'atome oxydé ou une perte d'électrons. Comme avec le fer, la réaction anodique la plus courante s'écrit [23] :

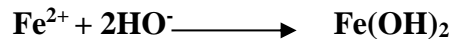


b) Réaction cathodique.

L'une des réactions cathodiques les plus courantes est la réduction de l'oxygène s'écrit:



Les quatre ions OH sont libres dans l'eau et se lient aux ions Fe^{2+} formant ainsi le $\text{Fe}(\text{OH})_2$ selon l'équation suivante :



L'ensemble du processus est représenté sur la figure suivante (Figure 1). [23]

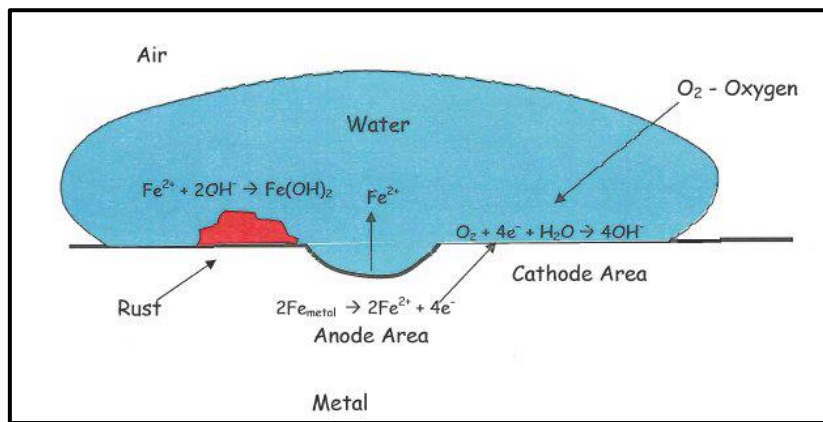


Figure I.16 : Réaction galvanique avec l'eau comme un solvant

III. Généralités sur l'utilisation des inhibiteurs de corrosion

Pour comprendre la résistance des matériaux à la corrosion. Il est nécessaire de connaître la composition chimique et la microstructure, ainsi que le comportement électrochimique entre le matériau et son environnement. qu'il soit physico-chimique, thermique ou mécanique. (tableau I.2) [24].

Tableau I.2 : Actions spécifiques sur les éléments du système matériaux-surface-milieu

Élément	Action
Matériau	Choix approprié ;Traitements thermomécaniques ou thermochimiques ;Elaboration ...
Surface	Traitement de surface, préparation, nettoyage ;Revêtement ...
Milieu	Inhibiteurs ; Contrôle des paramètres physicochimiques (température, pH, aération, teneur en gaz dessous en impuretés...)
Ensemble du system	Protection cathodique Passivation anodique

III.1 Définition

La définition suivante donne pour un inhibiteur par la norme ISO 8044 : « Substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité, et qui entraîne une diminution de la vitesse de corrosion sans modifier de manière significative la concentration d’aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif. »[25].

III.2 Les propriétés des inhibiteurs

De façon générale, pour une bonne efficacité inhibitrice contre la corrosion, un inhibiteur doit les propriétés spécifiques :

- ❖ Il réduit la vitesse de corrosion du métal sans affecter les propriétés physico-chimiques du métal, notamment sa résistance mécanique (comme le risque de fragilisation par l'hydrogène en milieu acide).
- ❖ À la température d’utilisation doit être stable.
- ❖ À faible concentration doit être efficace.
- ❖ Stable vis-à-vis des autres composants du milieu, notamment vis-à-vis du milieu Oxydant.
- ❖ Avec les normes de non-toxicité doit être compatible.
- ❖ Et ne coûte pas cher [26].

III.3 Classification des inhibiteurs de corrosion

Les inhibiteurs de corrosion peuvent être classés de plusieurs manières qui diffèrent les unes des autres à plusieurs égards et sont résumées dans le schéma II.2 Ceux-ci sont discutés plus en détail dans la sous-section suivante.

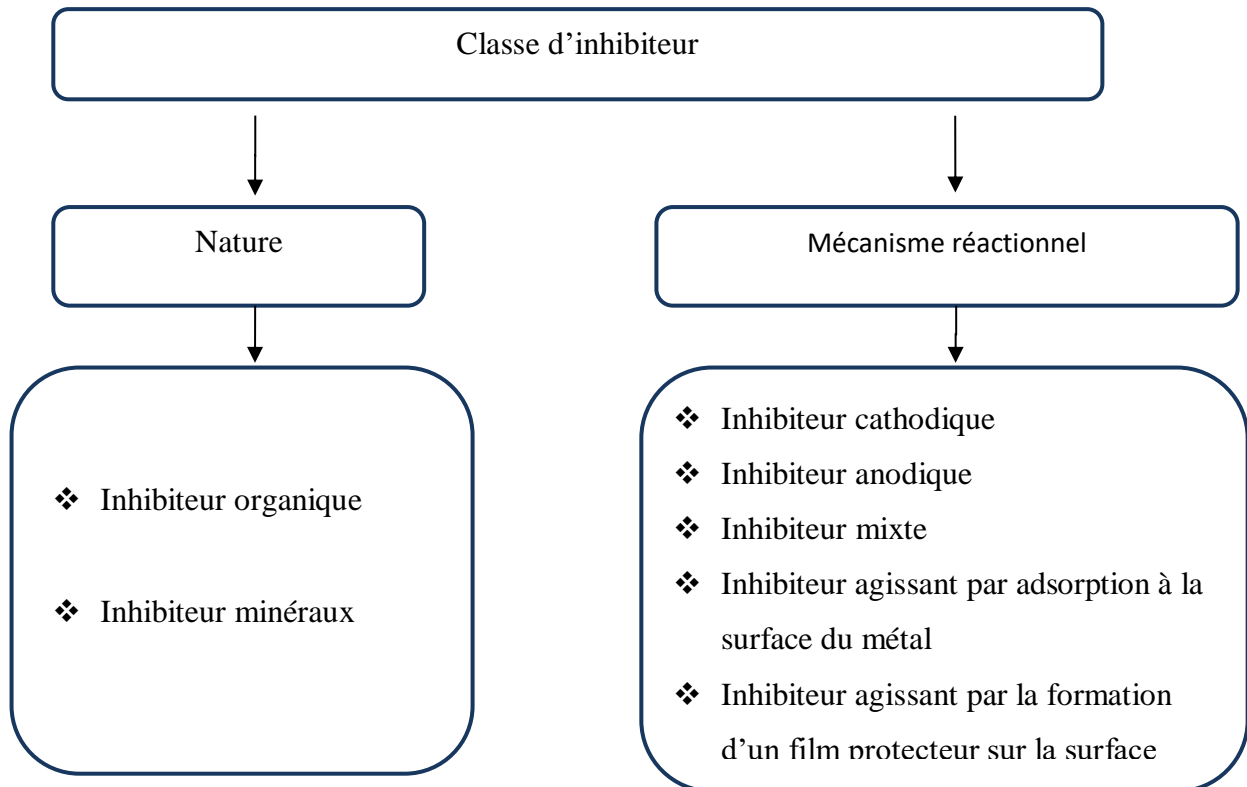


Schéma II.2 : classification des inhibiteurs de corrosion

1. Inhibiteurs naturels

1.1 Inhibiteur organiques

Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière, l'utilisation des molécules organique est actuellement préférée à celle des inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement[27].A partir d'une molécule "mère" avec un efficacité donné, il est toujours possible de synthétiser des composés plus complexes pour améliorer l'efficacité inhibitrice ou encore certaines propriétés physiques (dissolubilité) : solubilité dans l'eau ou non, mouillabilité, point d'ébullition, etc.)[28].Selon la nature de l'hétéroatome, qui représente le site actif capable d'échanger des électrons avec le métal, les inhibiteurs organiques peuvent être classés en trois grandes classes [7]:

❖ Les composés Azotés

Ce sont essentiellement les amines, les pyridines et les sels quaternaires basiques (dérivés de bases comme l'ammoniaque, la pyridine, ...etc.).Les composés azotés peuvent avoir des effets spécifiques tels que, l'effet de neutralisation ou d'alcalinisation du milieu corrosif, l'action filmant à la surface du métal et/ou l'hydrophobisation de la surface du métal [7,29].

❖ Les composés Soufrés

Ces composés sont d'une utilisation moins courante que les précédents, quoiqu'ils puissent être largement aussi efficaces, notamment à température élevée. L'inconvénient majeur résultant de leurs emplois en milieu acide est le risque de décomposition avec formation de sulfure d'hydrogène favorisant la pénétration d'hydrogène et la fragilisation des aciers en particulier [7].

❖ Les composés Oxygénés

Ces composés, où l'oxygène est le centre actif responsable des propriétés inhibitrices, sont peu nombreux au regard des composés azotés ou soufrés cités précédemment [7].

Dans notre travail on s'intéresse à une série d'inhibiteurs organiques dérivés de pyrimidine qui sera étudiée à l'aide calculs quantiques dans le chapitre suivant.

1.2 Les inhibiteurs Inorganiques (minéraux)

Ces inhibiteurs minéraux sont utilisés en milieux alcalins et presque jamais en milieux acides. 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 importants inhibiteurs minéraux. Maintenant, l'emploi de la plupart de ces produits est réglementé car ils créent des problèmes pour l'environnement [30].

2. Le mécanisme réactionnel

Dans la classification par mécanisme d'action électrochimique on peut distinguer les inhibiteurs anodiques, cathodiques ou mixtes :

2.1 Inhibiteurs Anodiques

Les inhibiteurs anodiques suppriment les réactions anodiques en aidant les tendances naturelles de passivation des surfaces métalliques ou en formant des dépôts imperméables aux ions métalliques. L'atténuation de l'activité anodique peut être confirmée expérimentalement par une comparaison des caractéristiques de polarisation des métaux en solutions aqueuses avec et sans l'une de ces substances [31].

2.2 Les inhibiteurs Cathodiques

Les inhibiteurs cathodiques ralentissent la réaction cathodique elle-même, ou ils précipitent sélectivement sur les zones cathodiques pour augmenter la résistance du circuit et restreindre la diffusion des espèces réductibles aux cathodes. Les inhibiteurs acides tels que l'arsenic et les composés d'antimoine, ainsi que les charognards d'oxygène sont des exemples d'inhibiteurs cathodiques [32].

2.3 Les inhibiteurs Mixtes

Les inhibiteurs mixtes peuvent agir à la fois sur les réactions cathodiques et anodiques. Ils réduisent la vitesse des deux réactions partielles avec peu d'effet sur le potentiel de corrosion. Compte tenu de ces termes généraux, il semble que le mécanisme d'action d'un inhibiteur puisse être envisagé sous deux aspects : un aspect « mécanique » (interférence avec les processus de corrosion de base) et un aspect « morphologique » (interférence de la molécule d'inhibiteur avec structure des interfaces) [33].

2.4 Inhibiteurs agissant par adsorption à la surface du métal

L'adsorption est un phénomène de surface dans lequel des atomes, des ions ou des molécules d'une phase de solution gazeuse, liquide ou solide se fixent à une surface solide [34]. Les inhibiteurs forment une monocouche ou une poly couche sur le métal. En général, un inhibiteur cathodique s'adsorbe sur les sites cathodiques de réduction des protons H^+ ou de l'oxygène O_2 . De plus, le suppresseur d'anode s'adsorbe sur le site de l'anode et empêche le passage des atomes métalliques dans la solution [35].

2.5 Inhibiteurs agissant par la formation d'un film protecteur sur la surface

Cette forme d'inhibition traduit la formation d'un film tridimensionnel entre le cation métallique et la molécule inhibitrice. Ces inhibiteurs peuvent être adsorbés sur l'interface oxyde/électrolyte ou incorporés dans la couche barrière par complexation avec des cations métalliques et analogues. De ce fait, ces molécules inhibitrices aboutissent à un réseau homogène et dense, d'où une faible porosité et une bonne stabilité [36].

Références

- [1] Bastidas, D.M. (2020). Corrosion and protection of metals. MDPI AG.
- [2] Marmi, S. (2017). Comportement à la corrosion des revêtements à base de Nickel et de Chrome sur des substrats de cuivre. Thèse de doctorat Université de Biskra.
- [3] Toukal, L. (2019). Corrosion et inhibition des puits et collectes pétroliers. Thèse de doctorat Université de Sétif-1.
- [4] Sastri, V. S. (2011). Green corrosion inhibitors: theory and practice. John Wiley & Sons.
- [5] Davis, J.R. (2000). Corrosion: understanding basics. Ohio: Materials Park, ASM International.
- [6] Daufin, G. Tatbot, J. (1971). Etude de quelques problèmes de corrosion dans l'industrie laitière. Première partie. Généralités sur la corrosion des métaux et alliages. Le Lait, 51, 375-398.
- [7] Bensabra, H. (2016). Cours de Corrosion et Protection des Métaux. Université de JIJEL
- [8] Lekoui, A. (2014). Comportement à la corrosion des revêtements de cermet en milieux salins. Thèse de doctorat Université de Skikda.
- [9] Tuutti, K. (1982). Corrosion of steel in concrete. Swedish Cement and Concrete Research Institute, Stockholm.
- [10] Béranger, G, Crolet, J.L. (1998). Corrosion en milieu aqueux des métaux et alliages. Techniques Ingénieur.
- [11] Zhu, W, François, R, Poon, CS, Dai, J.G. (2017). Influences of corrosion degree and corrosion morphology on the ductility of steel reinforcement. Construction and Building Materials, 148, 297-306.
- [12] Lamoureux, J. (1994). Précis de corrosion, édition Beau chemin. Paris Masson, Laval (québec) Beauchemin
- [13] Aaliouali, A. (2017). Etude du comportement à la corrosion de l'aluminium dans différents milieux. Thèse de doctorat. Université de Batna 2.
- [14] Laala, G. (2018). Tenue à la corrosion des revêtements composites Ni/SiC électro déposés sur le substrat en acier. Thèse de doctorat. Université de Batna 2.
- [15] Bensaada, S. Cours de Corrosion. Université de Biskra

- [16]CaffertyMC,E.(2010). Introduction to corrosion science. Springer Science & Business Media.
- [17]Landolt, D. (1993). Traité de matériaux, Corrosion et chimie des surfaces des métaux. Presses universitaires et polytechniquesromaines.
- [18]Schweitzer,PA.(2004). Encyclopedia of corrosion technology. CRC Press.
- [19]Landolt, D. (2007). Corrosion and surface chemistry of metals. EPFL press.
- [20]Ateya,B.G, Al-Kharafi, F. M. F. M. Bayoumi.(2014).Selective corrosion of alloys.Manuscript in preparation (2014).
- [21]Vololonirina,OM.(2011). Contribution à l'évaluation des capacités des glycérophosphates pour la maintenance dans le béton armé. Thèse doctorant Toulouse 3.
- [22]Audisio, S.(2006). The multimedia corrosion guide, Le livremultimedia de la corrosion, 2.
- [23]Hawkes, W.(2014). The Principle Mechanisms of Corrosion.GraduateDiploma .Conservation Of Metalwork.
- [24]Béranger,G, Henri,M.(2002).Corrosion et anticorrosion. Pratique industrielle. Hermès Lavoisier
- [25]Audisio, S,Béranger, G.(2010). Anticorrosion et durabilité dans le bâtiment, le génie civil et les ouvrages industriels. PPUR Presses polytechniques.
- [26]Karkour,R.(2021). Synthèse et caractfvérisation d'une série d'inhibiteurs Hydroxyet α -aminophosphonates: Etude expérimentale et théorique des propriétés inhibitrices de corrosion en milieu acide. Thèse de doctorat Université de Setif.
- [27] Kuznetsov,YI,Thomas,JGN.(1996). Organic inhibitors of corrosion of metals. Springer Science & Business Media.
- [28]Dariva,CG,Galio,AF.(2014).Corrosion inhibitors principles, mechanisms and applications. Developments in corrosion protection, 16, 365-378.
- [29]Popova,A, Sokolova,E, Raicheva,S, Christov,M.(2003).AC and DC study of the temperature effect on mild steel corrosion in acid media in the presence of benzimidazole derivatives. Corrosion science, 45, 33-58.
- [30] Constantin, F.(2011). Etude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement. Thèse de doctorat. UniversitateadinPitești. Facultatea de Litere (România) .
- [31]Talbot, DE, Talbot, JD. (2018). Corrosion science and technology. CRC press.
- [32]Bahadori, A. (2014). Corrosion and materials selection: a guide for the chemical and petroleum industries. John Wiley& Sons.

[33]Hamdani,I.(2018).Bibliographic review on the problem of corrosion and their protection by green inhibitors. Arabian Journal of Chemical and Environmental Researches, 52,101-123.

[34]McNaught, A. D. (1997). Compendium of chemicalterminology.Oxford:Blackwell Science.

[35]Béranger,G , Henri,M.(2002).Corrosion des métaux et alliages–mécanismes et phénomènes. Hermes,Traité MIM

[36]Bouali, I. (2018). Étude d'inhibiteurs de corrosion métallique à base d'orthophosphates de zirconium lamellaires fonctionnalisés : synthèse, caractérisations et applications. Thèse de doctorat, Université de Lorraine ; Université CaddiAyyad, Marrakech (Maroc).

CHAPITRE III

*ÉTUDE PAR DFT DE L'ACTIVITÉ
INHIBTRICE D'UNE SÉRIE DE DÉRIVÉS
PYRIMIDINE*

I. Introduction

Les calculs de chimie quantique sont largement utilisés pour comprendre et mettre en évidence la relation entre les propriétés des matériaux et leur arrangement structural et se sont avérés être un outil très puissant pour étudier les mécanismes de réaction [1]. Dans notre travail, nous avons entrepris des calculs quantiques basés essentiellement sur la DFT afin d'évaluer l'efficacité d'inhibition de trois séries différentes de dérivés de pyrimidine. Cette étude permet, à l'aide d'un certain nombre de descripteurs quantiques moléculaires de déterminer la relation entre la structure des inhibiteurs choisis, leur propriétés électroniques et leur pouvoir inhibiteur.

II. Étude théorique par DFT de l'activité inhibitrice de dérivés pyrimidine

L'inhibition de la corrosion des matériaux au moyen des composés organiques est un phénomène qui se produit suite à des réactions chimiques entre la molécule inhibitrice et la surface du matériau. L'évaluation du pouvoir inhibiteur dépend de plusieurs facteurs, mis à part l'arrangement structural ou la stéréochimie de la molécule, la densité électronique, les orbitales moléculaires frontières, le moment dipolaire et autres qui ont un rôle important dans la détermination du mécanisme d'inhibition de la corrosion.

En général, les molécules organiques, en particulier les composés hétérocycliques contenant des groupes fonctionnels comme CHO, R=R, R-OH ...etc, des hétéroatomes et systèmes aromatiques dans leur structure ont une grande capacité à agir comme inhibiteurs de corrosion [2]. Les inhibiteurs organiques, tels que les dérivés de pyrimidine sujets de notre étude, sont par conséquent largement sollicités dans le domaine de corrosion car ils facilitent le phénomène de l'adsorption des molécules inhibitrices sur les surfaces métalliques [3].

Les scientifiques rapportent aussi dans la littérature que les propriétés inhibitrices des systèmes organiques dépendent également de certaines propriétés physicochimiques de la molécule, liées aux effets stériques qui peuvent exister et à la densité électronique des atomes donateurs d'électrons ou présentant des doublets libres qui sont à l'origine d'interactions entre les p-orbitaux de l'inhibiteur avec ceux des atomes de la surface métallique [4].

Le présent travail a pour objectif de mettre en évidence la relation entre les arrangements structuraux, les structures électroniques et le pouvoir inhibiteur d'une série de dérivés pyridinimiques qu'on a reporté dans le Tableau I.1 .

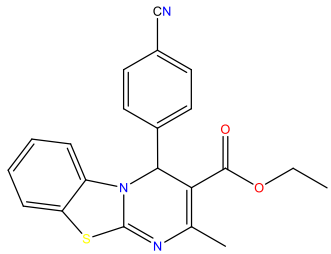
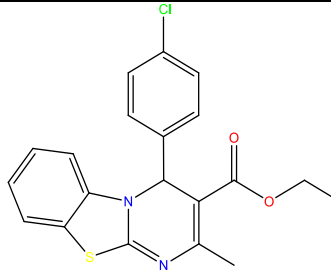
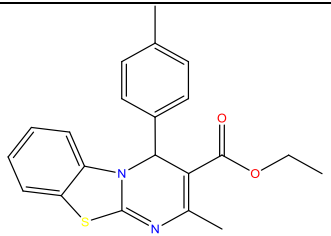
Par soucis de simplification, nous avons choisi d'utiliser la notation abrégée suivante pour les huit inhibiteurs étudiés qu'on a séparé en trois séries selon leur structure générale.

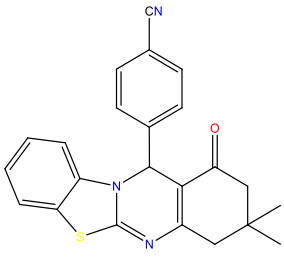
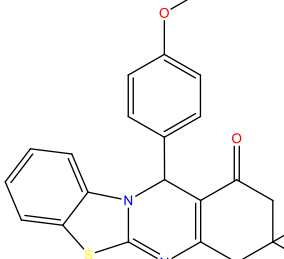
❖ **Série N°1** : DP1, DP2, DP3.

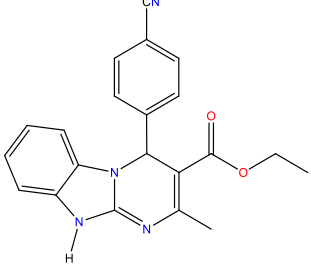
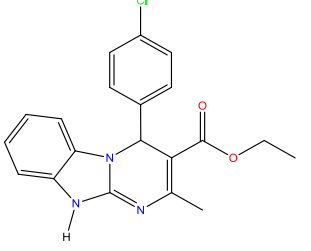
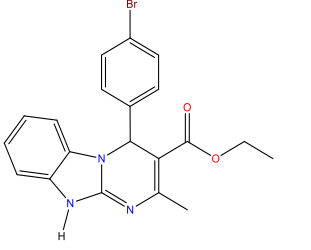
❖ **Série N°2** : DP4, DP5.

❖ **Série N°3** : DP6, DP7, DP8.

Tableau I.1 : Structures des inhibiteurs dérivés de pyrimidine

La première série des inhibiteurs	Information sur l'inhibiteur
	<p>Nom : 2-Methyl-4-(4-cyanophenyl) -4H-pyrimido[2,1-b] benzothiazole-3-carboxylic acidethyl ester La formule brute : C₂₁H₁₇N₃O₂S Abréviation : DP1</p>
	<p>Nom : 2-Methyl-4-(p-tolyl) -4H-pyrimido[2,1-b] benzothiazole-3-carboxylic acidethyl ester La formule brute : C₂₀H₁₇ClN₂O₂S Abréviation : DP2</p>
	<p>Nom : 2-Methyl-4-(4-chlorophenyl) -4H-pyrimido[2,1-b] benzothiazole-3-carboxylic acidethyl ester La formule brute : C₂₁H₂₀N₂O₂S Abréviation : DP3</p>

La deuxième série des inhibiteurs	Information sur l'inhibiteur
	<p>Nom : 12-(4-cyanophenyl)-3,3-diméthyl-4,12-dihydro-2H-[1,3] benzothiazolo[2,3-b]quinazolin-1-one</p> <p>La formule brute : $C_{23}H_{19}N_3OS$</p> <p>Abréviation : DP4</p>
	<p>Nom: 12-(4-méthoxyphenyl)-3,3-diméthyl-4,12-dihydro-2H-[1,3] benzothiazolo[2,3-b]quinazolin-1-one</p> <p>La formule brute : $C_{23}H_{22}N_2O_2S$</p> <p>Abréviation : DP5</p>

La troisième série des inhibiteurs	Information sur l' inhibiteur
	<p>Nom : Ethyl 4-(4-Cyanophenyl)-2-Méthyl-1,4-Dihydrobenzo [4,5]Imidazo[1,2-A]Pyrimidine-3-Carboxylate</p> <p>La formule brute : $C_{21}H_{18}N_4O_2$</p> <p>Abréviation : DP6</p>
	<p>Nom : Ethyl 4-(4-chlorophenyl)-2-méthylpyrimido [1,2-a]benzimidazole-3-carboxylate</p> <p>La formule brute : $C_{20}H_{16}ClN_3O_2$</p> <p>Abréviation : DP7</p>
	<p>Nom : Ethyl 4-(4-bromophenyl)-2-méthyl-1,4 dihydropyrimido [1,2-a]benzimidazole-3-carboxylate</p> <p>La formule brute : $C_{20}H_{18}BrN_3O_2$</p> <p>Abréviation : DP8</p>

III. Étude d'un inhibiteur par différentes méthodes de calcul quantique

Dans cette étude, nous avons choisi comme première étape d'analyser la structure d'un inhibiteur dans la série des dérivées Pyrimidines choisis avec trois méthodes de calcul quantique à savoir les méthodes HF, MP2 et DFT avec différentes bases et fonctionnelles afin de comprendre l'importance et l'utilisation sans cesse croissantes de la théorie DFT par rapport à d'autres théories dans la plupart des calculs de propriétés structurales et électroniques et aussi pour souligner son niveau de précision.

La géométrie de l'inhibiteur DP1 a été alors optimisée par les 3 méthodes avec les bases STO-3G, 6-31G, la 6-311 G, la 3-21G et LANL2 DZ associée chacune aux fonctionnelles suivantes : B3LYP, B3PW91, PBE-PBE, MPW1PW91. Pour ce faire, nous avons utilisé le logiciel de calcul quantique GAUSSIAN 09 version pour l'analyse des structures et des propriétés électroniques et le logiciel GaussView pour la visualisation des structures optimisées et des orbitales moléculaires (voir annexe).

Dans le tableau I.2, on reporte les principaux paramètres orbitaux calculés pour le premier inhibiteur DP1, soient les énergies des orbitales HOMO et LUMO, gap énergétique (ΔE) et on a comparé également le temps de calcul. Ce tableau est scindé en plusieurs parties selon la base utilisé. Nous avons essayé de visualiser la variation générale de ces paramètres sur les figures : I.1, I.2 et I.3

Tableau I.2 : Paramètres orbitaux calculés pour l'inhibiteur DP01

a) La base STO-3G

Méthodes, fonctions et base	E (ev)	E_{HOMO} (ev)	E_{LUMO} (ev)	ΔE (ev)	ΔT
HF	-40733.373	-5.734	5.262	10.996	1h55min11s
MP2	-40730.431	-5.757	5.056	10.814	6h10min20s
B3LYP	-40930.817	-3.391	0.687	04.078	12h6min33s
B3PW91	-40922.316	-3.460	0.634	04.094	17h12min24s
PW1PW91	-40908,608	-3,612	0,843	4,455	0h19min35s
PBE_PBE	-40892,235	-2,599	0,021	2,620	0h22min43s

b) La base 3-21G

Méthodes, fonctions et base	E (ev)	E _{HOMO} (ev)	E _{LUMO} (ev)	ΔE (ev)	ΔT
HF	-41005.325	-8.225	1.844	10,069	11h6min53 s
MP2	-41004,572	-8,265	1,653	9,918	8h17min35 s
B3LYP	-41214.088	-5.883	-1.857	4.025	6h45min12 s
B3PW91	-41201.122	-6.100	-1.969	4.131	7h3min50s
PW1PW91	-41207.012	-6.193	-1.784	4.409	1jour7h17 min49s
PBE_PBE	-41172.430	-5.209	-2.545	2.663	1jour1h17 min58s

c) La base 6-31G (d ; p)

Méthodes, fonctions et base	E (ev)	E _{HOMO} (ev)	E _{LUMO} (ev)	ΔE (ev)	ΔT
HF	-41227.315	-8.108	2.066	10.174	21h31min1 3s
MP2	-41125.346	-7.014	3.602	10.615	6h11min33 s
B3LYP	-41435.844	-5.810	-1.793	4.017	22h44min3 s
B3PW91	-41422.813	-5.891	-1.876	4.015	23h3min52 s
PW1PW91	-41427.240	-4.821	-2.521	2.300	1jour1h14 min6s
PBE_PBE	-41370.293	-5.038	-2.487	2.551	16h24min7 s

d) La base 6-311G(d, p)

Méthodes, fonctions et base	E (ev)	E _{HOMO} (ev)	E _{LUMO} (ev)	ΔE (ev)	ΔT
HF	-41235.273	-8.175	1.760	9.934	7h44min24 s
MP2	-41035.721	-7.093	2.999	10.086	6h49min4s

B3LYP	-41443.878	-3.506	-2.122	1.383	1jour11h39 min9s
B3PW91	-41429.789	-6.048	-2.064	3.984	13h20min1 2s
PW1PW91	-41435.839	-6.258	-1.871	4.387	14h10min3 3s
PBE_PBE	-41401.220	-5.271	-2.714	2.557	8h25min19 s

e) La base LANL2DZ

Méthodes, fonctions et base	E (ev)	E _{HOMO} (ev)	E _{LUMO} (ev)	ΔE (ev)	ΔT
HF	-30674.589	-8.365	1.400	9.765	6h9min34s
MP2	-30672.735	-8.562	1.330	9.892	20h21min1 8s
B3LYP	-30873.527	-6.094	-2.061	4.033	2h16min59 s
B3PW91	-30863.184	-6.090	-2.311	3.779	5h43min28 s
PW1PW91	-30867.443	-6.264	-2.219	4.135	1h22min36 s
PBE_PBE	-30838.355	-5.291	-2.888	2.403	0h33min31 s

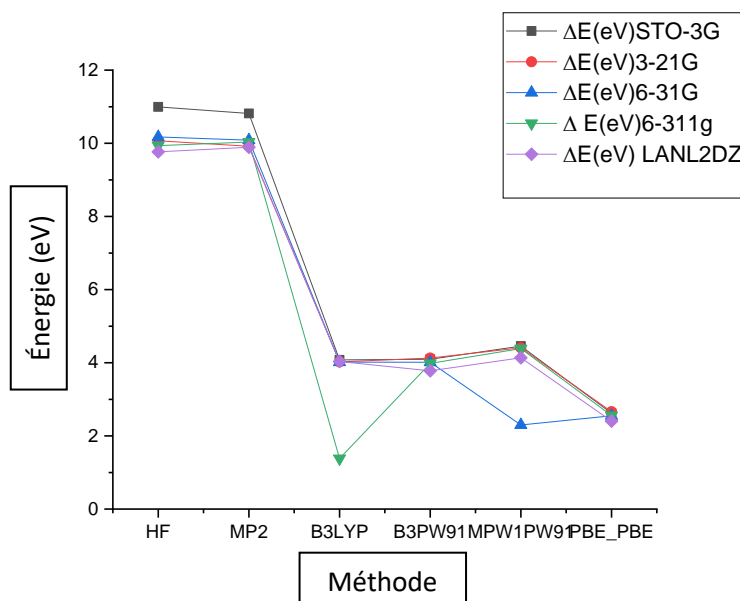


Figure I.1 : le gap énergétique (ΔE) de DP01 en fonction des bases

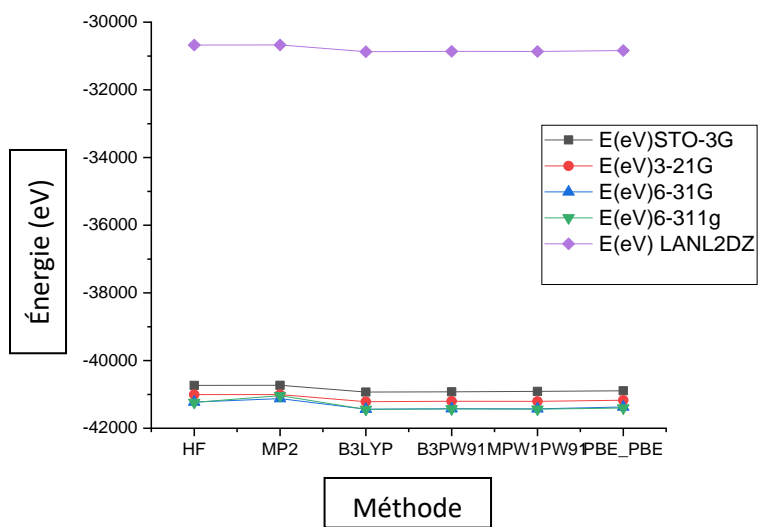


Figure I.2 : L'énergie de DP01 en fonction des bases

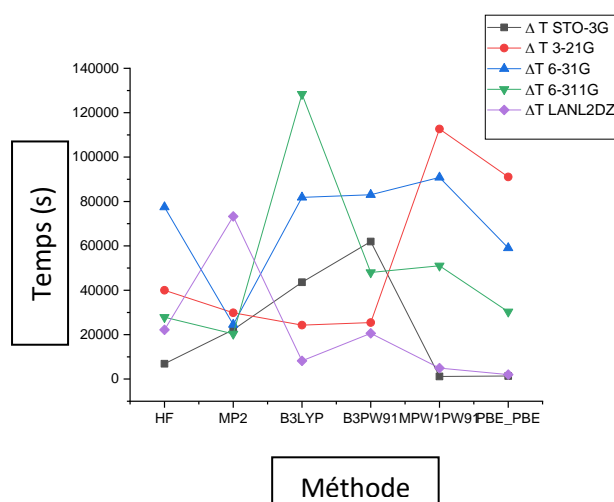


Figure I.3 : Le temps de calcul de DP01 en fonction des bases

D'après les premiers résultats obtenus concernant l'inhibiteur **DP1**, on remarque que les valeurs de l'énergie diminuent en poussant le niveau de calcul, c'est à dire en passant de la méthode HF à MP2 et arrivant à la DFT, ce qui est aussi relevé en variant les bases et les fonctionnelles. On remarque également que les écarts énergétiques HOMO/LUMO sont très significatifs dans les deux premières méthodes à savoir HF et MP2 ce qui ne met pas en évidence la réactivité de notre molécule autrement dit ces deux méthodes ne reproduisent pas le caractère inhibiteur qui nécessite de faibles valeurs afin de faciliter les réactions entre les inhibiteur et les surfaces des matériaux.

Les valeurs des énergies des orbitales frontières HOMO (EHOMO) et LUMO (ELUMO) calculées diffèrent considérablement d'une méthode à l'autre, ce qui nous incite à développer encore plus de calculs pour pouvoir collecter plus d'informations concernant la structure fine des inhibiteurs. Il est à noter cependant, que dans le cas des calculs DFT les dites valeurs sont assez proches pour les différent jeux base/fonctionnelle.

Les meilleurs résultats des calculs DFT sont obtenus pour les combinaisons de la base 6_311G associée aux fonctionnelles B3LYP, MPW1PW91 et PBE_PBE.

Les calculs DFT sont généralement assez farineux en terme de temps en particulier quand on pousse le niveau de calcul en fonction des bases et fonctionnelles. Par exemple, le temps alloué au calcul d'optimisation de géométrie de l'inhibiteur DP1 en utilisant la base 6-311G++ (d, p) associée aux fonctionnelle B3LYP, MPW1PW91 et PBE_PBE est respectivement de 1jour11h39min9s , 14h10min33s et 8h25min19s .

Dans nos calculs sur les autres inhibiteurs on choisit d'utiliser la DFT au niveau 6_311G associée à la fonctionnelle B3LYP pour analyser la structure électronique et trouver une corrélation entre les paramètres orbitales et les descripteurs de réactivité.

IV. Les descripteurs quantiques orbitaire et de réactivité

IV.1 Les descripteurs quantiques orbitaire

1. Énergie totale (E_t)

Pour les molécules isolées à l'état fondamental, l'énergie totale calculée constitue un principal descripteur quantique quant à la stabilité de celles-ci. Elle indique, par sa valeur minimale sur la surface de potentiel, la convergence de la structure optimisée [5].

2. Énergies des orbitales frontières HOMO et LUMO

Les énergies des niveaux électroniques sont des paramètres importants caractérisant les matériaux utilisés dans l'électronique organique. Parmi celles-ci, les énergies des niveaux ionisés, c'est-à-dire les niveaux autorisés pour les trous excédentaires et les électrons excédentaires identifiés par les niveaux plus haut occupée HOMO et plus bas vacant LUMO, donc leur détermination fiable est une question de première importance quant à l'étude de la structure électronique vis-à-vis de la réactivité[6].

La HOMO reflète les propriétés nucléophiles de la molécule. Plus l'énergie de cette orbitale moléculaire est élevée, plus il est facile pour la molécule de donner un électron. L'énergie correspondante E_{HOMO} est directement lié au potentiel d'ionisation. En d'autres termes, cette orbitale mesure la nucléophilie d'une molécule et caractérise sa susceptibilité à l'attaque par des réactifs électrophiles [5].

Cependant la LUMO, elle caractérise les propriétés électro-accepteuses des molécules. Plus l'énergie de cette orbitale est faible, plus la molécule acceptera rapidement des électrons. L'énergie correspondante E_{LUMO} est directement lié à l'affinité électronique donc elle mesure l'électrophilie d'une molécule et caractérise sa susceptibilité à l'attaque par les nucléophiles[5].

3. L'écart énergétique (ΔE)

L'écart énergétique entre la HOMO et la LUMO encore dit gap énergétique et noté ΔE est directement lié à la stabilité voire la réactivité de la molécule. Cette différence d'énergie agit comme une mesure de l'excitabilité moléculaire et sa susceptibilité d'accepter ou de donner des électrons. Par conséquent, plus l'intervalle d'énergie est court, plus la capacité de la molécule pouvant interagir avec l'environnement est grande au contraire plus le gap est grand plus la stabilité de la molécule est significative d'où sa faible réactivité [7,8].

$$\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO} \quad \text{I.1}$$

4. Le moment dipolaire (μ)

Le moment dipolaire noté μ , donné en debye (D), mesure la polarité nette moléculaire, et décrit la séparation de charge dans une molécule où la densité d'électrons est partagée inégalement entre les atomes. L'existence d'un moment dipolaire dans une molécule a son origine dans la différence d'électronégativité entre les atomes. La densité électronique est plus élevée au voisinage de l'atome le plus électronégatif. Ceci entraîne une dissymétrie dans la répartition des électrons de liaison. Ainsi, plus le moment dipolaire d'une molécule est élevé, plus la dissymétrie dans la molécule est importante [9].

IV.2 Les descripteurs quantiques de réactivité

1. La dureté et la mollesse

La dureté absolue (η) est une propriété importante qui mesure à la fois la stabilité et la réactivité moléculaire. Une approximation de ce paramètre dans la théorie des orbitales moléculaires est donnée par [10] :

$$\eta = \frac{E_{LUMO} - E_{HOMO}}{2} \quad \text{II.1}$$

La mollesse globale (σ) est décrite comme étant l'inverse de la dureté chimique (η) [11].

$$\sigma = \frac{1}{\eta} \quad \text{II.2}$$

2. Électronégativité

L'électronégativité noté χ , est une grandeur qui mesure la capacité d'une molécule à attirer les électrons et est le contraire du potentiel chimique. Elle peut également s'exprimer en fonction des énergies E_{HOMO} et E_{LUMO} comme indiqué dans l'équation II.3. [12].

$$\chi = -\left(\frac{E_{HOMO} + E_{LUMO}}{2}\right) = \frac{I+A}{2} \quad \text{ou} \quad I = -E_{HOMO} \quad \text{et} \quad A = -E_{LUMO}. \quad \text{II.3}$$

3. Fraction d'électrons transférés (ΔN)

Un des paramètres quantiques important dans l'étude des mécanismes en particulier ceux de la corrosion est la fraction d'électrons transférés notée ΔN et donnée par la formule II.4. En effet, ce descripteur permet de mesurer la quantité d'électrons qui se déplacent de l'inhibiteur

vers la surface métallique [13]. Afin de calculer la fraction des électrons transférés pendant un phénomène de corrosion, on utilise comme référence, une surface métallique fer [14].

$$\Delta N = \frac{\chi_{Fe} - \chi_{inh}}{2(\eta_{Fe} - \eta_{inh})} \quad \text{II.4}$$

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. Les valeurs des descripteurs du fer sont: $\eta_{Fe} = 0 \text{ eV}$, $\chi_{Fe} = 7.0 \text{ eV}$ et $\eta_{inh} = 0$

Si la valeur de la fraction ΔN est inférieure à 3.6 ceci indique une bonne capacité de ces inhibiteurs à donner des électrons à la surface du métal [15]. En d'autres termes, le pouvoir inhibiteur augmente avec l'augmentation de la susceptibilité de la molécule inhibitrice à donner des électrons à la surface du métal.

4. L'indice d'électrophilie (ω)

L'indice d'électrophilie global (ω) est un paramètre qui mesure de l'énergie pendant le transfert des électrons [16]. Il est donné en fonction de l'électronégativité (χ) et de la dureté chimique (η) comme indiqué dans l'équation II.5. Lorsque la valeur ω d'une molécule augmente, son caractère électrophile augmente et lorsque celle-ci diminue, c'est son caractère nucléophile qui augmente [17].

$$\omega = \frac{\chi^2}{2\eta} \quad \text{II.5}$$

IV.3 Potentiel électrostatique moléculaire (MEP)

Le potentiel électrostatique moléculaire (MEP) est lié directement à la densité électronique. C'est un descripteur très utile dans la détection des sites pour des réactions d'attaque électrophile et nucléophile [18]. Les cartes de potentiel électrostatique (MEP), qu'on peut obtenir avec les logiciels de calculs quantiques, fournissent des informations suffisantes sur la distribution des électrons dans les édifices moléculaires.

Les cartes MEP peuvent être analysées facilement grâce aux zones de différentes couleurs. Le rouge correspond aux zones négatives associées à la réactivité électrophile et en bleu les zones positives correspondant à la réactivité nucléophile [19].

Le potentiel électrostatique augmente selon l'échelle de couleurs suivante : rouge > orange > jaune > vert > bleu selon la nature du site tel que :

- ❖ Région rouge : le site est riche en électrons.
- ❖ Région bleu : le site est déficient en électrons
- ❖ Région jaune : le site est pauvre en électrons
- ❖ Région vert : neutre

IV.4 Distribution de charge de Mulliken

Un autre indice important la densité de charge de Mulliken qui permet de déterminer les sites actifs dans les molécules d'inhibiteur qui jouent le rôle de centres d'adsorption sur la surface métallique, en calculant la distribution de charge des atomes de la molécule. Plusieurs auteurs s'entendent généralement pour dire que plus l'hétéroatome est chargé négativement, plus il peut être adsorbé à la surface du métal par réaction de type donneur-accepteur [20].

V. Étude DFT de l'effet inhibiteur dans les dérivés pyrimidine

Dans cette partie, nous allons explorer les effets des inhibiteurs dérivés pyrimidines DP1, DP2, DP3, DP4, DP5, DP6, DP7 et DP8. Pour cela nous allons optimiser totalement les structures de ces composés au niveau B3LYP avec la base 6-311G (d, p). Les différents descripteurs de corrosion (E_{HOMO} , E_{LUMO} , ΔE_{gap} , moment dipolaire, ω , ΔN , ...) issus de ces calculs vont nous permettre de corréler l'efficacité d'inhibition avec les paramètres orbitaux et de réactivité moléculaire de l'inhibiteur.

V.2 Étude DFT de la série de dérivés pyrimidine DP1, DP2 et DP3

Les résultats des trois structures DP1, DP2 et DP3 optimisées sont résumés dans les tableaux II.1 et II.2 et représentés sur les graphiques de la figure II.1 et II.2

Tableau II.1 : les descripteurs quantiques orbitaux

Inhibiteur	E(eV)	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	ΔE (eV)	μ (D)
DP1	-41443.878	-3.5058	-2.1223	1.3831	5.5119
DP2	-51435.234	-5.7786	-1.8148	3.9639	2.3216
DP3	-40004.013	-5.6057	-1.6393	3.9663	1.6840

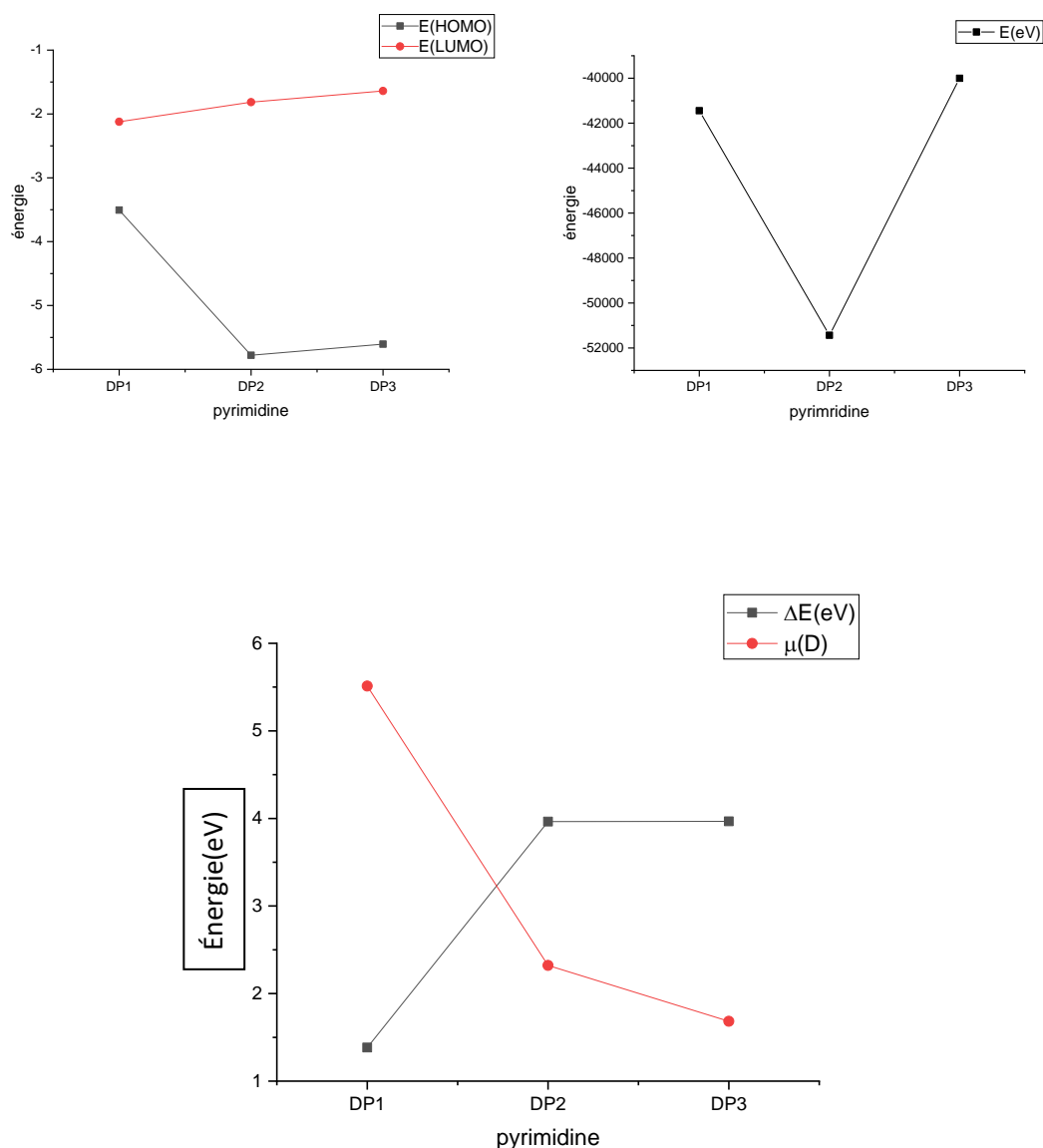
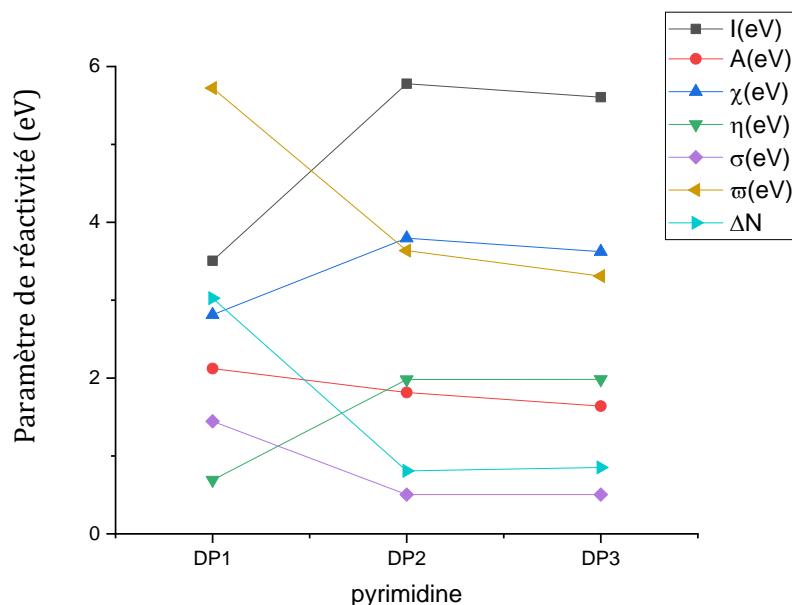


Figure II.1 : les descripteurs quantiques orbitales de DP1,DP2 et DP3

Les données reportées dans le tableau II.1 montrent que pour la molécule DP1, la valeur de l'énergie E_{HOMO} de -3.506 eV est élevée par rapport aux deux inhibiteurs DP2 et DP3, pareillement l'énergie E_{LUMO} de -2.122 eV dans DP1 est faible comparée à celles des 2 autres inhibiteurs. Les variations d'énergie de ces orbitales dépendent du groupement fonctionnel lié au noyau pyridinimique de base : CN, Cl et CH₃. Par voie de conséquence, le gap observé est plus significatif dans DP2 et DP3 d'environ 3,96 eV et vaut seulement 1.38 eV dans le cas de DP1 indiquant ainsi une efficacité d'inhibition élevée de ce dernier par rapport au deux autres. La capacité inhibitrice d'une molécule est liée aussi au moment dipolaire (μ). Celui-ci présente la valeur maximal de 5.51 Debye pour le premier inhibiteur DP1 ce qui montre que l'adsorption en présence de ce dérivé est plus élevée.

Tableau II.2 : les descripteurs quantiques réactivité

Inhibiteur	I (eV)	A(eV)	χ (eV)	η (eV)	σ (eV)	ω (eV)	ΔN
DP1	3.5058	2.1223	2.8140	0.6918	1.4456	5.7235	3.0255
DP2	5.7786	1.8148	3.7967	1.9819	0.5046	3.6366	0.8081
DP3	5.6056	1.6393	3.6225	1.9832	0.5042	3.3085	0.8515

**Figure II.2** : les descripteurs quantiques de réactivité de DP1, DP2, DP3

Lorsque la valeur de ΔE est faible, les électrons peuvent quitter facilement l'orbitale HOMO ce qui s'accorde avec la valeur de la fraction d'électrons transférés ΔN calculé pour l'inhibiteur DP1 dont la valeur ν positive et inférieure à 3.6 et vaut 3.02; ce qui confirme 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 dégradation des surfaces métalliques.

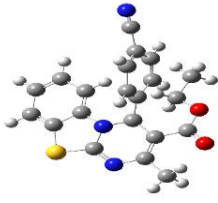
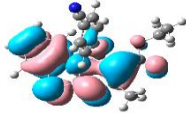
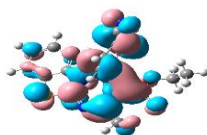
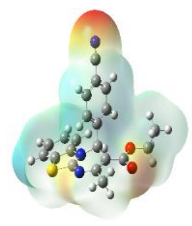
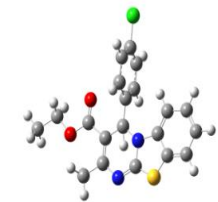

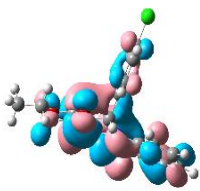
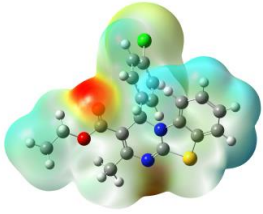
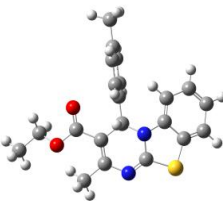
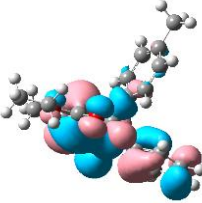
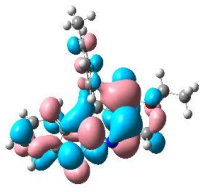
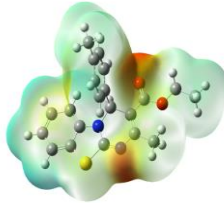
L'indice d'électrophile (ω) mesure la capacité des molécules à recevoir des électrons, plus la valeur ω d'une molécule augmente plus son caractère électrophile augmente et plus il diminue, c'est son caractère nucléophile qui augmente. D'après les résultats regroupés dans le tableau ci-dessus, le plus grand indice d'électrophilie est obtenu pour l'inhibiteur DP1

d'environ 5.7eV contre 3.6 eV et 3.2 eV pour DP2 et DP3 respectivement. Le composé DP1 présente donc une attitude électrophile élevée a un potentiel d'inhibition élevé.

Les valeurs de l'électronégativité calculées pour les molécules inhibitrices suggèrent un transfert d'électrons de l'orbitale HOMO de l'inhibiteur vers l'orbitale 3d vide des surfaces métalliques supposées formées de Fer. Les valeurs obtenues suivant la séquence suivante : DP1<DP3<DP2. La faible valeur de χ pour l'inhibiteur DP1 peut être due à l'électronégativité élevée de l'atome d'azote du groupement CN.

Dans le tableau suivant on présente les structures optimisées, leur orbitales HOMO et LUMO ainsi que le potentiel électrostatique moléculaire.

Tableau II.3 : Structures optimisés, HOMO, LUMO et MEP de la 1^{er} série d'inhibiteurs

Inhibiteur	Structure optimisé	HOMO	LUMO	MEP
DP1				
DP2				
DP3				

V.2 Étude DFT de la série de dérivés pyrimidine DP4, DP5

Dans cette partie, nous avons étudié par DFT la série de dérivés de pyrimidine DP4 et DP5. Les principaux résultats sont résumés dans les tableaux II.4 et II.5 et les figures II.3 et II.4 suivants.

Tableau II.4 : les descripteurs quantiques orbitalaire

Inhibiteur	E(eV)	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	ΔE (eV)	μ (D)
DP4	-41503.531	-6.0340	-2.1360	3.8980	5.5716
DP5	-41893.363	-7.8496	-2.8272	5.4669	2.8565

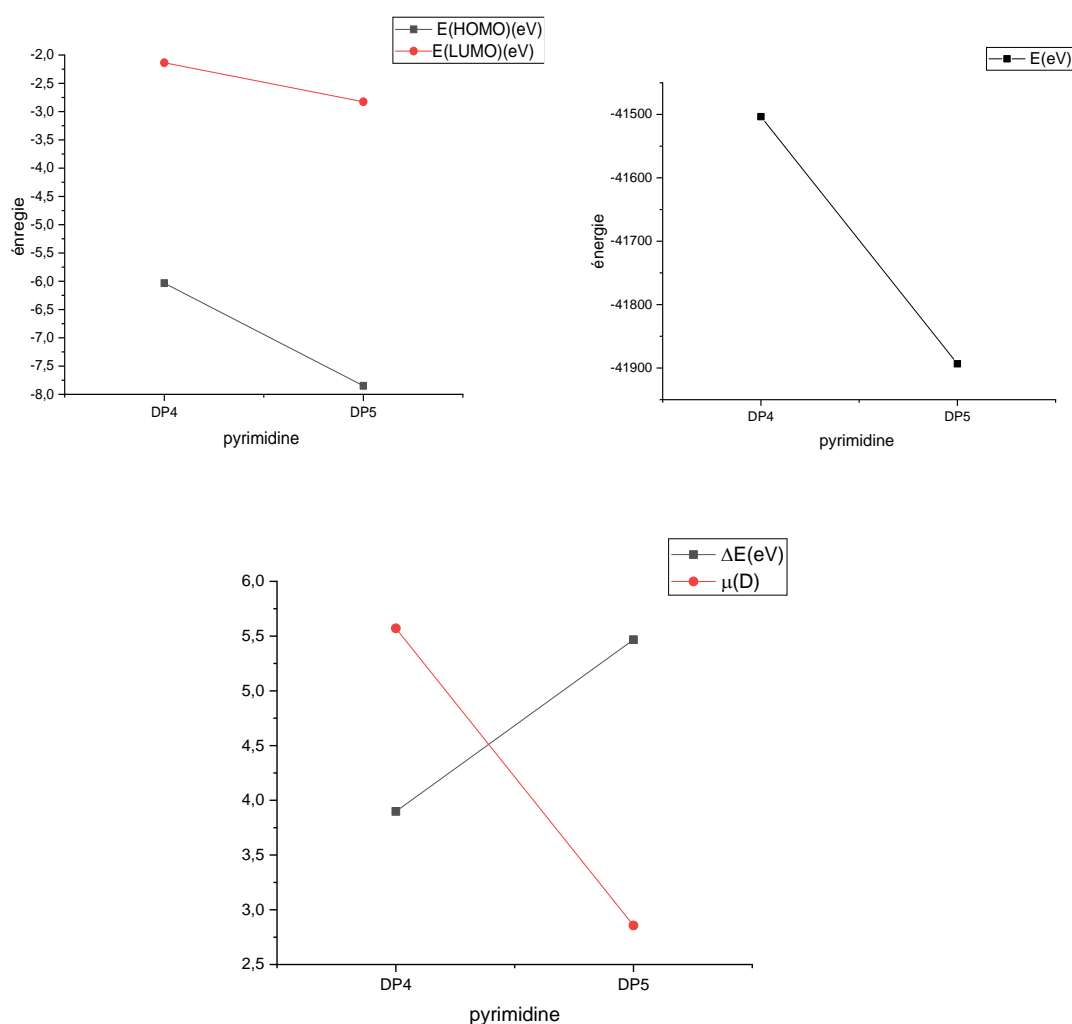


Figure II.3 : les descripteurs quantiques orbitalaire de DP4 et DP5

En suivant le même raisonnement adopté pour la première série d'inhibiteurs, on remarque que :

Dans cette série, la valeur la plus élevée de l'énergie $E_{\text{HOMO}} = -6.034$ eV est calculée pour l'inhibiteur DP4 et l'énergie de la LUMO de DP5 est inférieure à celle de DP4 donc cet inhibiteur possède un pouvoir donneur d'électron plus important que l'inhibiteur DP5.

D'autre part, l'écart énergétique ΔE est de 3.898 eV et 5.467 eV pour DP4 et DP5 respectivement. Ceci confirme la structure de DP4 est plus réactive que DP5. De même pour le moment dipolaire qui est plus important dans DP4 confirmant que l'efficacité inhibitrice est bien plus importante dans le cas du composé DP4 que DP5 .

Dans le tableau II.5 on rapporte l'ensemble des descripteurs de réactivité pour les deux dérivés inhibiteurs DP4 et DP5 qu'on représente également sur la figure II.4.

Tableau II.5: les descripteurs quantiques réactivité

Inhibiteur	I (eV)	A(eV)	χ (eV)	η (eV)	σ (eV)	ω (eV)	ΔN
DP4	6.0340	2.1360	4.0850	1.9490	0.5130	4.2810	0.7478
DP5	7.8496	2.8272	3.6909	2.5112	0.3982	2.7123	0.6589

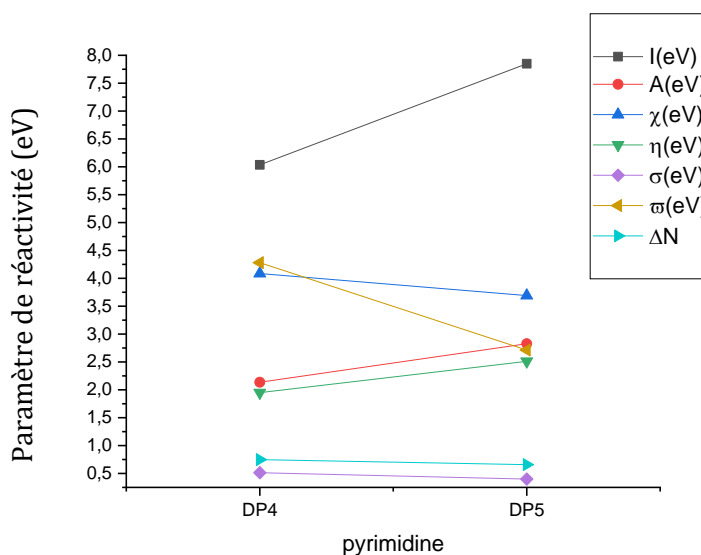


Figure II.4 : Les descripteurs de réactivité de DP4 et DP5

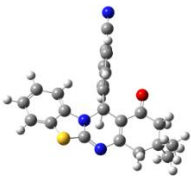
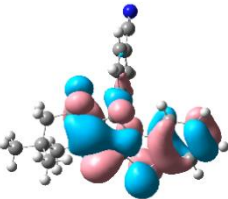

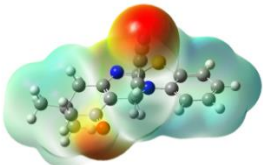
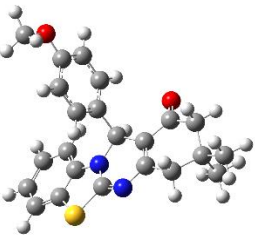
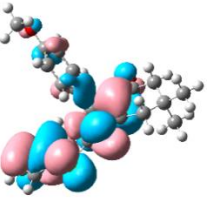
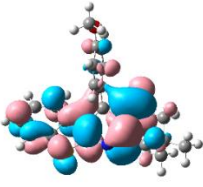
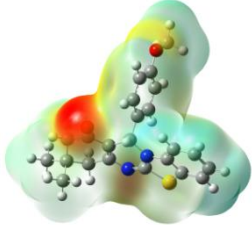
Les valeurs des fractions de charges transférées dans cette série sont presque égales obtenus dans cette série $\Delta N(\text{DP4}) \approx \Delta N(\text{DP5})$ ($0.7478 \approx 0.6589$) respectivement confirmant

ainsi que les deux inhibiteurs peuvent donner des électrons au métal facilement et de la même manière pour engendrer des liaisons et entraîner par conséquent la formation de couches inhibitrices stables.

Par ailleurs, la valeur la plus élevée de l'indice d'électrophilie est calculée pour l'inhibiteur DP4, $\omega=4.281$ eV . Ce résultat confirme le caractère électrophile de l'inhibiteur. De son côté le DP5 prend la valeur de l'électronégativité la plus faible. D'où l'ordre suivant dans l'évaluation de l'efficacité inhibitrice dans cette série : **DP4>DP5**.

Les structures optimisées des dérivés DP4 et DP5, les orbitales frontières et les MEP sont regroupés dans le tableau II.6 suivant :

Tableau II.6 : Structures optimisées, HOMO, LUMO et MEP de la 2^{ème} série d'inhibiteurs

inhibiteur	Structure optimisé	HOMO	LUMO	MEP
DP4				
DP5				

V.3 Étude DFT de la série de dérivés pyrimidine DP6, DP7 et DP8

Les propriétés électroniques et la structure moléculaire sur l'efficacité d'inhibition du la troisième série de dérivé de pyrimidine DP6, DP7, DP8 qui obtener par B3LYP/6-311G. Les calculs quantiques a été effectué résumé dans les tableaux II.7 et le tableau II.8.

La structure optimisée, Potentiel électrostatique moléculaire (MEP) et les distributions des densités électroniques de l'orbitale moléculaire frontière (HOMO et LUMO) de chaque inhibiteur dans série présenté dans le tableau II.9

Tableau II.7 : les descripteurs quantiques orbitalaire

Inhibiteur	E(eV)	$E_{HOMO}(eV)$	$E_{LUMO}(eV)$	$\Delta E(eV)$	$\mu(D)$
DP6	-32118.846	-5.6486	-1.7331	3.9151	6.4509
DP7	-42107.297	-5.4889	-1.4190	4.0699	3.8861
DP8	-99609.584	-5.4876	-1.4190	4.0686	3.8067

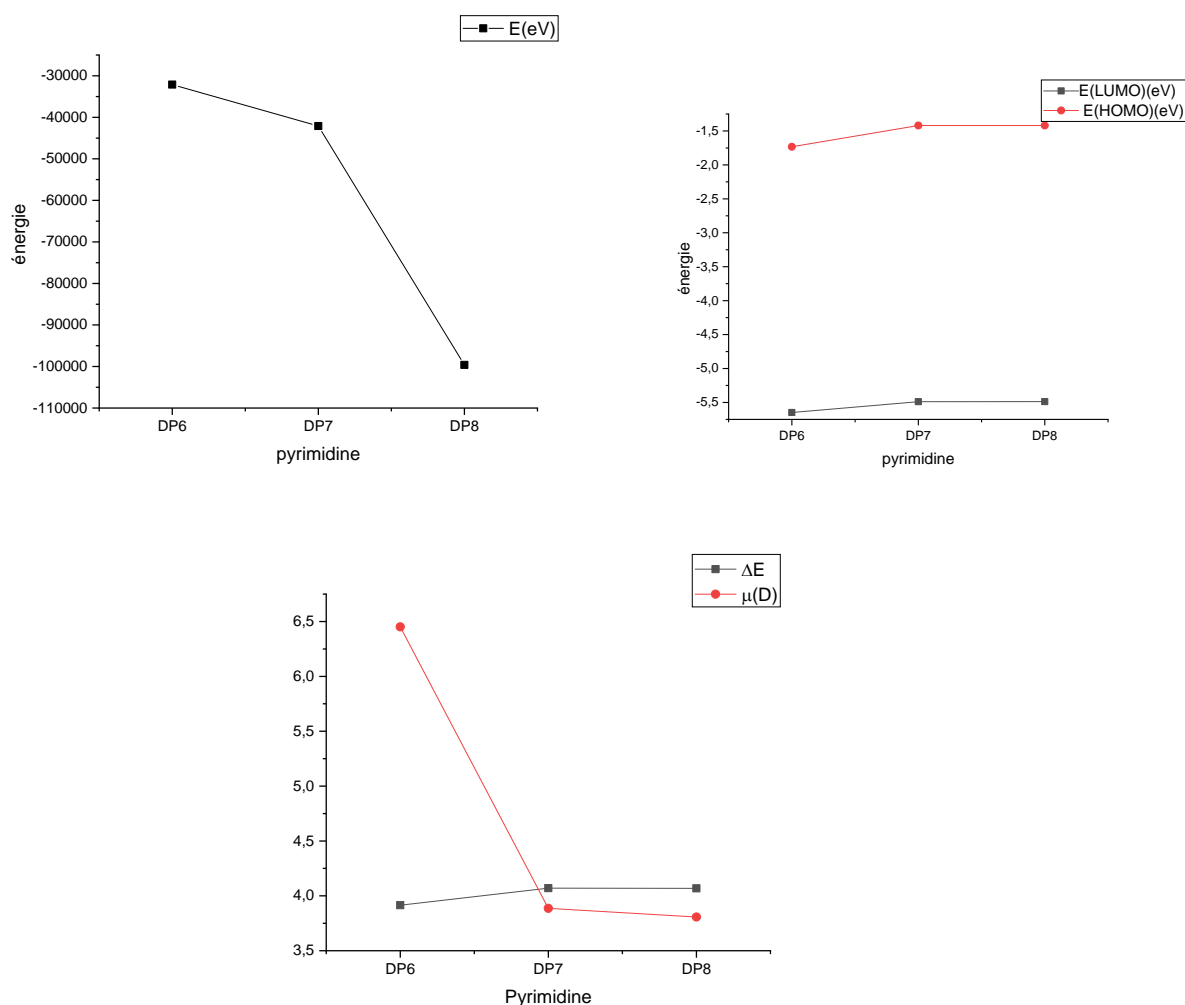


Figure II.5 : Descripteurs quantiques orbitalaire de DP6,DP7 et DP8

On remarque d'une part que les valeurs des énergies de la HOMO dans les inhibiteurs DP7 et DP8 sont presque les mêmes et valent -5.4889 eV et -5.4876 eV respectivement et pour le dérivé DP6, l'énergie $E_{HOMO} = -5.6486$ eV. Cette valeur différente mais pas trop faible comparée aux deux autres. D'autre part, les valeurs des énergies de la LUMO sont identiques dans le cas des inhibiteurs DP7 et DP8 telles que $E_{LUMO} = -1.4190$ eV par contre dans le cas du dérivé DP6 l'énergie $E_{LUMO} = -1.7331$ eV. Ces valeurs assez proches n'indiquent pas une nette différence quant à l'évaluation de l'activité inhibitrice de cette série de dérivés pyrimidine. En outre, l'inhibiteur DP6 présente la valeur du gap la plus faible de 3.915 eV par rapport à celles calculées pour DP7 et DP8 qui sont très proches de presque 4.07 eV.

Il en ressort, à partir des descripteurs orbitaux calculés pour les trois dérivés, que les inhibiteurs DP7 et DP8 auront presque le même pouvoir inhibiteur à la surface métallique, ceci est dû à la grande ressemblance de leur structure. En effet, la différence se situe au niveau des atomes de chlore et de brome dont le comportement chimique est presque identique. Cependant pour le dérivé DP6, bien que ses paramètres ne soient pas très loin de ceux de DP7 et DP8, il reste le meilleur dans la série de point de vue réactivité. Notons aussi que le moment dipolaire est le même dans les inhibiteurs DP7 et DP8 et la valeur maximale est calculée pour l'inhibiteur DP6, ceci est dû à la présence du groupement fonctionnel CN.

L'ensemble des descripteurs de réactivité pour les inhibiteurs DP6, DP7 et DP8 sont donnés dans le tableau suivant et représentés figure II.6

Tableau II.8: les descripteurs quantiques réactivité

Inhibiteur	I (eV)	A(eV)	χ (eV)	η (eV)	σ (eV)	ω (eV)	ΔN
DP6	5.6486	1.7331	3.6909	1.9577	0.5108	3.4792	0.8451
DP7	5.4889	1.4190	3.4539	2.0349	0.4914	2.9313	0.8713
DP8	5.4876	1.4190	3.4533	2.0328	0.4916	2.9312	0.8717

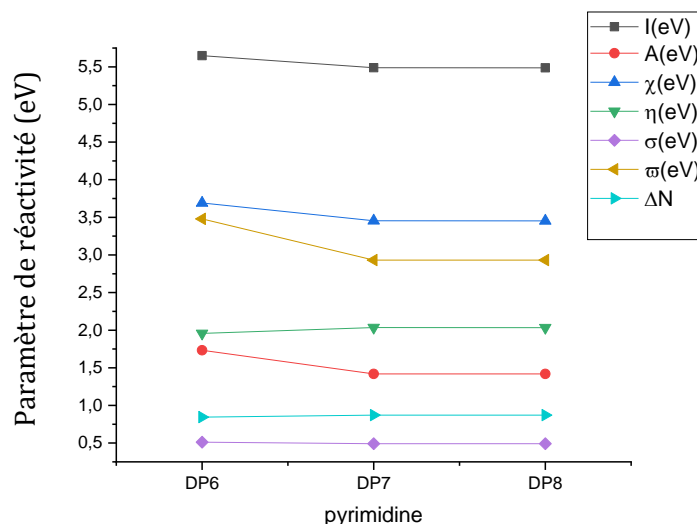
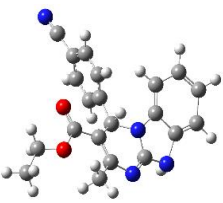
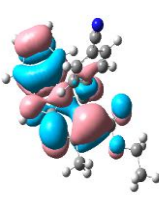
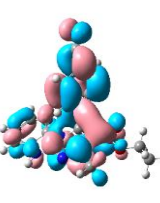
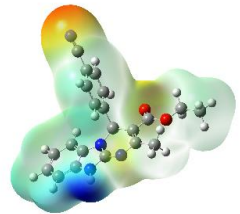


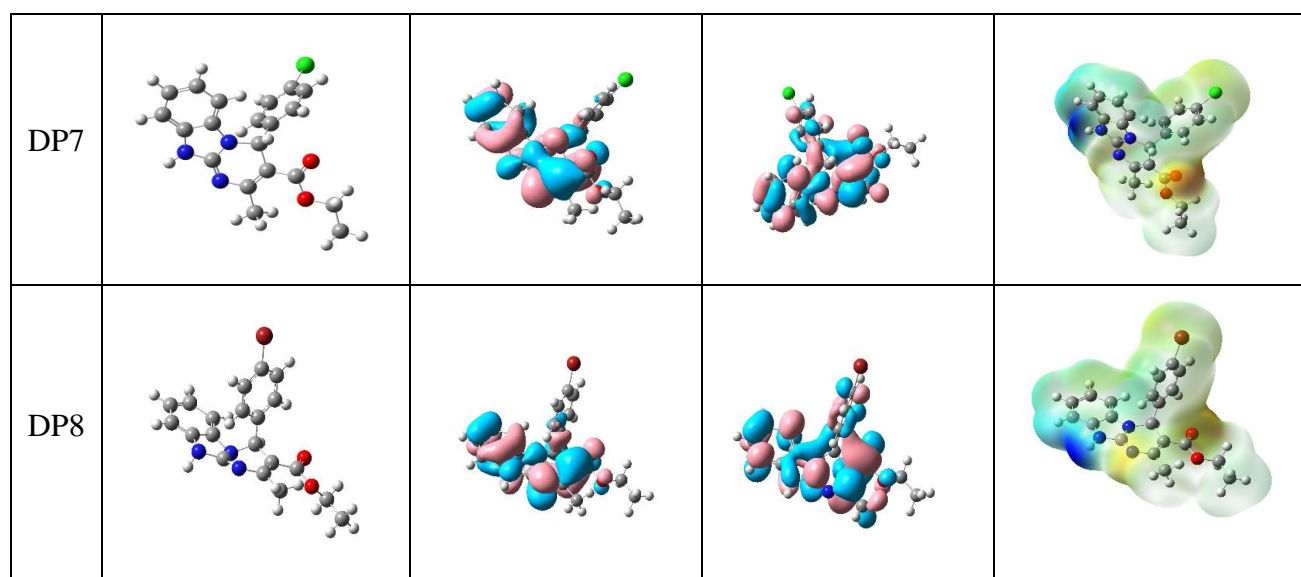
Figure II.6 : les descripteurs quantiques réactivité de DP6, DP7 et DP8

Les valeurs des fractions ΔN sont toutes positives et presque égales d'environ 0.85 dans les trois dérivés DP6, DP7 et DP8. Par conséquent, ces derniers auront le même comportement en tant que donneurs d'électrons à la surface métallique. De son côté, l'indice électrophile (ω) calculé suit la séquence suivante $DP7 < DP8 < DP6$, bien que DP7 et DP8 restent très proches. Par suite, on conclut de l'ensemble des descripteurs orbitaires et de réactivité rapportés que le dérivé pyrimidine DP6 présente le meilleur pouvoir inhibiteur dans cette série.

La structure optimisée, le potentiel électrostatique moléculaire (MEP) ainsi que les orbitales moléculaires frontières HOMO et LUMO des trois inhibiteurs DP6, DP7 et DP8 sont rassemblés dans le tableau II.9 suivant :

Tableau II.9 : Structures optimisées, HOMO, LUMO et MEP de la 3^{ème} série d'inhibiteurs

inhibiteur	Structure optimisé	HOMO	LUMO	MEP
DP6				



V.4 Comparaison de l'activité inhibitrice entre DP1, DP4, DP6

Dans cette partie, on présente une comparaison entre les paramètres quantiques des meilleurs inhibiteurs dans les trois séries étudiées afin de reconnaître l'inhibiteur le plus efficace parmi les huit dérivés choisis. Les principaux paramètres sont résumés dans le tableau II.10 et représentés sur la figure II.7

Tableau II.10 : Les paramètres quantiques orbitales et réactivités

Paramètre quantique	$E_{\text{HOMO}}(\text{eV})$	$E_{\text{LUMO}}(\text{eV})$	$\Delta E(\text{eV})$	$\mu(\text{D})$	$\chi(\text{eV})$	$\omega(\text{eV})$	ΔN
DP1	-3.5058	-2.1223	1.3831	5.5119	2.8140	5.7235	3.0255
DP4	-6.0340	-2.1360	3.8980	5.5716	4.0850	4.2810	0.7478
DP6	-5.6486	-1.7331	3.9151	6.4509	3.6909	3.4792	0.8451

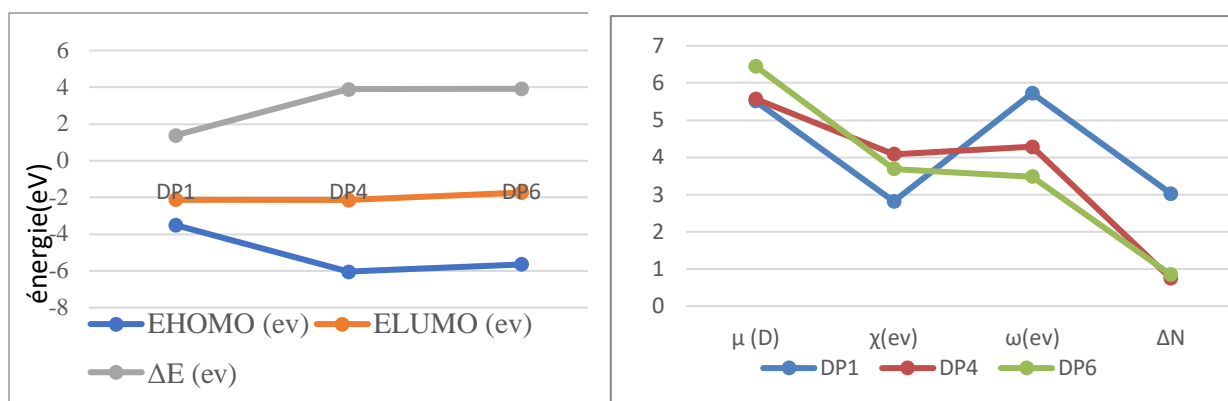
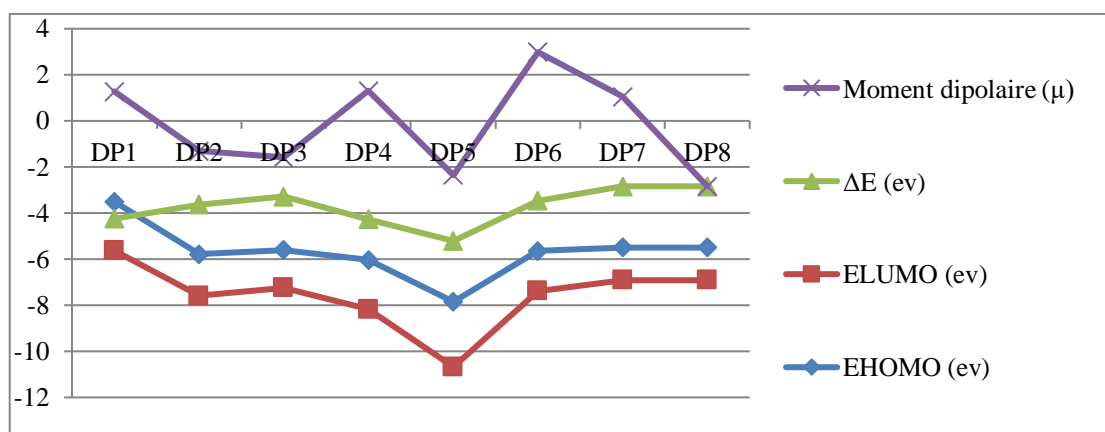


Figure II.7: variation d'énergie des inhibiteurs

D'après ces résultats, on remarque que d'une façon général, les descripteurs quantiques les plus favorables sont calculés pour le dérivé DP1. En effet, le dérivé DP1, avec le plus faible écart énergétique par rapport à DP4 et DP6, interagi plus facilement avec le métal. Pareillement, pour les trois paramètres de réactivité, le dérivé DP1 possède les meilleures valeurs : la faible électronégativité, la plus grande valeur de l'indice électrophilie et la meilleure fraction ΔN . Ceci révèle que l'inhibiteur DP1 possède le meilleur pouvoir inhibiteur dans les trois séries d'inhibiteurs dérivés de pyrimidine de notre étude.

La figure II.8 suivante, résume les différents paramètres de tous les inhibiteurs en question



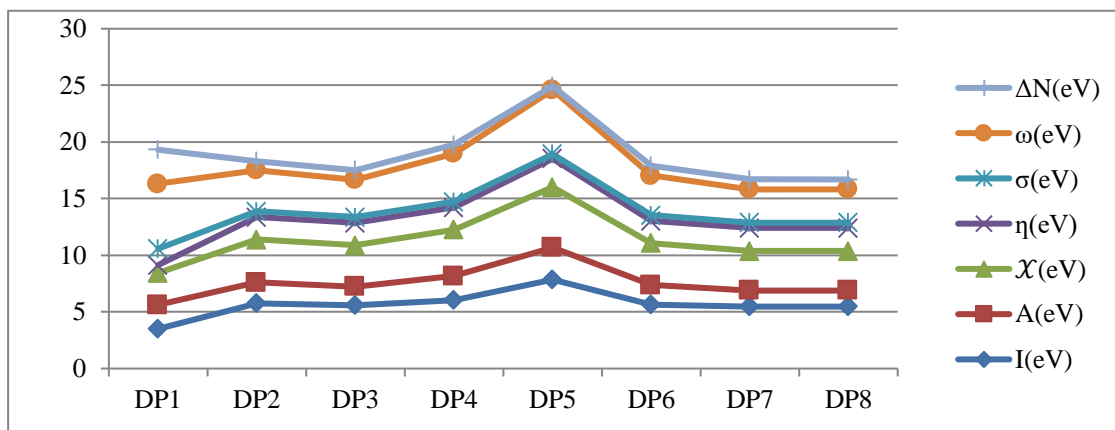


Figure II.8 : les descripteurs quantiques orbitaire et réactivité

Références

- [1] Schrödinger, E. (1926). Quantifizierung als Eigenwertproblem (Erste Mitteilung), *Annalen der Physik*, 79,361-376.
- [2] Rebie,C. Hamzaoui,C.(2019) Synthèse organique et étude théorique de quelques drivés de pyrrole via la réaction de Knorr. Mémoire de master de l'université de SAÏDA
- [3]Umaru,U.Ayuba,A.M.(2020).Quantum chemicalcalculations and moleculardynamic simulation studies on the corrosion inhibition of aluminium metal by myricetinderivatives. *Journal of New Technology and Materials*,10, 18-28.
- [4] Mert,B.D, Mert,M.E., Kardaş,G, Yazıcı,B.(2011).Experimental and theoretical investigation of 3-amino-1, 2, 4-triazole-5-thiol as a corrosion inhibitor for carbon steel in HCl medium. *Corrosion science*, 53, 4265-4272.
- [5] Atkins P.W, J. de Paula.(2002)Atkins' Physical Chemistry. Oxford University Press, Oxford
- [6] Sworakowski,J.(2018). How accurate are energies of HOMO and LUMO levels in small-molecule organic semiconductors determined from cyclic voltammetry or optical spectroscopy. *Synthetic Metals*, 235, 125-130.
- [7] Lewis,D.F.V, Ioannides,C, Parke D.V.(1994). Interaction of a series of nitriles with the alcohol-inducible isoform of P450: Computer analysis of structure—activity relationships. *Xenobiotica*, 24, 401-408.
- [8] Zhou, Z, Parr, R.G.(1990). Activation hardness: new index for describing the orientation of electrophilic aromatic substitution. *Journal of the American Chemical Society*, 112, 5720-5724.
- [9]Navajas,C, Poso, A, Tuppurainen, K, Gynther,J.(1996). Comparative Molecular Field Analysis (CoMFA) of MX Compounds using different Semi-empirical Methods: LUMO Field and its Correlation with Mutagenic Activity. *Quantitative Structure-Activity Relationships*, 15, 189-193.
- [10] Ramya,K,Anupama.K.K, Joseph, A.(2016). Electrochemical and computational aspects of surface interaction and corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid by *Phyllanthus amarus* leaf extract (PAE). *Journal of molecular liquids*, 216, 146-155.

- [11] Chattaraj,P.K, Roy,D.R, Uptal.S(2006). electrophilicity index. *Chemical reviews*, 107, 2065-2091
- [12] Parr, R.G, Donnelly, R. A., Levy, M, Palke, W. E. (1978). Electronegativity: the density functional viewpoint. *The Journal of Chemical Physics*, 68, 3801-3807
- [13] Kavitha,V, Gunavathy,N.(2014). Quantum chemical studies on inhibition efficiency of organic molecules of *Daucus carota* against corrosion of metals. *Asian Journal of Multidisciplinary Studies*, 2, 125-131.
- [14] Debab,H, Douadi,T, Daoud, D, Issaadi,S ,Chafaa, S.(2018). Electrochemical and quantum chemical studies of adsorption and corrosion inhibition of two new Schiff bases on carbon steel in hydrochloric acid media.
- [15] Lukovits,I, Kalman,E, Zucchi,F. (2001). Corrosion inhibitors correlation between electronic structure and efficiency. *Corrosion*, 57, 3-8.
- [16]Parr,RobertG.W.(1989).Yang.Densityfunctional theory of atoms and molecules. Oxford UniversityPress 1
- [17]JERGAN,E. E.(2021). Theoretical Studies via DFT Calculation of Pyrimidine Derivatives as Potential Corrosion Inhibitor. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 11, 2142-2151.
- [18]Boukli-Hacene.F.(2016).Etude de l'interaction de quelques sels de métaux avec les sucres en solution aqueuse par modélisation moléculaire. Thèse Doctorant de l'université Tlemcen.
- [19]Zhang,Z, Li,W, Zhang, W, Huang, X, Ruan, L, & Wu, L. (2018). Experimental, quantum chemical calculations and molecular dynamics (MD) simulation studies of methionine and valine as corrosion inhibitors on carbon steel in phase change materials (PCMs) solution. *Journal of Molecular Liquids*, 272, 528-538.
- [20] Kathirvel,K, Thirumalairaj,B, Jaganathan, M. (2014). Quantum chemical studies on the corrosion inhibition of mild steel by piperidin-4-one derivatives in 1 M H₃PO₄.*Open Journal of Metal* 4,73-85

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion Générale

Le travail présenté dans ce manuscrit a été consacré à l'évaluation théorique de l'activité inhibitrice de la corrosion de matériaux métalliques par 3 séries de dérivés de la pyrimidine dont la première série comporte les molécules : *2-Methyl-4-(4-cyanophenyl) -4H-pyrimido[2,1-b] benzothiazole-3-carboxylic acid ethyl ester*, *2-Methyl-4-(p-tolyl) -4H-pyrimido[2,1-b] benzothiazole-3-carboxylic acid ethyl ester* et *2-Methyl-4-(4-chlorophenyl) -4H-pyrimido[2,1-b] benzothiazole-3-carboxylic acid ethyl ester*. La deuxième série composé du *12-(4-cyanophenyl) -3,3-dimethyl-4,12-dihydro-2H-[1,3] benzothiazolo[2,3-b]quinazolin-1-one* et du *12-(4-methoxyphenyl)-3,3-dimethyl-4,12-dihydro-2H-[1,3]benzothiazolo[2,3-b]quinazolin-1-one* et la troisième série des dérivés *Ethyl 4-(4-Cyanophenyl)-2-Methyl-1,4-Dihydrobenzo [4,5]Imidazo[1,2-A]Pyrimidine-3-Carboxylate*, *Ethyl 4-(4-chlorophenyl)-2-methyl pyrimido [1,2-a]benzimidazole-3-carboxylate* et *Ethyl 4-(4-bromo phenyl)-2-methyl-1,4 dihydro-pyrimido [1,2-a]benzimidazole-3-carboxylate*. Et ce à l'aide de calculs quantiques basés principalement sur la théorie de la fonctionnelle de densité DFT. La géométrie de chaque molécule inhibitrice de la série étudiée a été totalement optimisée de déterminer une corrélation entre l'efficacité inhibitrice et les différents paramètres quantiques.

Le premier inhibiteur suscité, a fait l'objet de multiples calculs d'optimisation avec différentes méthodes de calcul quantique et à plusieurs niveaux de théorie pour essayer de comprendre l'impact de la densité électronique sur les résultats des calculs d'où l'adoption de la DFT pour les autres inhibiteurs. Par ailleurs, il est à noter que le niveau de théorie utilisé dans l'ensemble des calculs : B3LYP/6-311G (d, p) a été choisi non seulement par rapport à nos premiers résultats mais aussi par rapport à littérature dédiée à ce sujet.

L'analyse de l'activité inhibitrice de corrosion a été effectuée à l'aide d'une série de descripteurs quantiques de la réactivité à savoir les énergies des orbitales frontières : E_{HOMO} , E_{LUMO} , l'énergie du gap (ΔE), le moment dipolaire (μ), la dureté (η), la mollesse (σ), l'affinité électronique (A), le potentiel d'ionisation, l'indice d'électrophile (ω) et la fraction d'électrons transférés (ΔN) de la molécule d'inhibiteur à l'atome superficiel.

Tous les calculs DFT présentés dans ce mémoire ont été entrepris en phase gazeuse et ont permis d'établir un bon rapport entre l'efficacité inhibitrice et la structure moléculaire des différents inhibiteurs étudiés. Tous les paramètres électroniques ainsi que les indices de réactivité calculés ont abouti aux résultats suivants :

- ❖ Plus l'hétéroatome est chargé négativement, plus il peut être facilement adsorbé à la surface du métal par une réaction d'adsorption de type donneur-accepteur.

Conclusion Générale

- ❖ La distribution de charge de Mulliken a montré que quelques atomes de carbone peuvent aussi jouer le rôle de centres actifs pour l'adsorption de l'inhibiteur à la surface du matériau.
- ❖ L'effet du fort pouvoir protecteur est attribué aux indices chimiques quantiques comme suit : la plus grande valeur de l'énergie de l'HOMO, la faible valeur de l'énergie de la LUMO, l'énergie de gap la plus faible, au moment dipolaire et enfin à la fraction des électrons transférés pendant le phénomène de corrosion et qui renforce l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface métallique.
- ❖ Les différents paramètres calculés pour les dérivés de pyrimidine étudiés montrent que pour la première, seconde et troisième série d'inhibiteurs, le meilleur pouvoir inhibiteur est attribué aux dérivés DP1 DP4 et DP6 respectivement.

Enfin, il ressort de cette étude et par comparaison des différents descripteurs quantiques calculés par DFT pour l'ensemble des inhibiteurs que le dérivé pyrimidine DP1 présente la meilleure activité inhibitrice contre la corrosion des métaux par rapport à tous les autres.

ANNEXE
LOGICIEL DE CHIMIE QUANTIQUE
GAUSSIAN

I. Le logiciel Gaussian

GAUSSIAN est un logiciel de chimie quantique, créé à l'origine par John Pople et sorti en 1970 (Gaussian 70) [1]. Il a été depuis, plusieurs fois mis à jour. Le nom du logiciel provient de l'utilisation par Pople d'orbitales gaussiennes pour accélérer le calcul par rapport aux logiciels utilisant des orbitales de type Slater [2].



II.1 Gaussian 09 :

Dans notre étude nous avons utilisé la version Gaussian 09 est un programme de chimie de calcul qui fonctionne sur n'importe quel PC Windows 32-bit moderne, input de G09 peut avoir les extensions suivantes [3].

- Fichier d'entrée gaussian : .gjf
- Fichier de contrôle des lots : .Bcf
- Fichier d'entrée Avogadro : .com
- Fichier texte : .txt

II.2 Gaussian 16 :

Gaussian 16 est le dernier de la série de programmes gaussiens. Il fournit des capacités de pointe pour la modélisation de la structure électronique. 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 sur les calculs autres que vos ressources de calcul et de patience [4].

II.3 Fonctionnalités du programme Gaussian

Les principales fonctionnalités disponibles dans Gaussian et qui permettent de traiter les multiples caractéristiques physico-chimiques d'un système sont :

- ❖ Optimisation de la géométrie.
- ❖ Fréquences de vibration.
- ❖ Propriétés thermodynamiques.
- ❖ Effets de solvant.
- ❖ Spectres UV-visible, IR, RMN et Raman.

- ❖ Recherche des états de transitions.
- ❖ Chemins réactionnels intrinsèques

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].

III. GaussView :

Le logiciel GaussView est l'interface graphique la plus avancée et la plus puissante pour préparer les fichiers Gaussian. Avec GaussView, vous pouvez créer, configurer, surveiller et effectuer des calculs Gaussian et afficher graphiquement les résultats prévus.



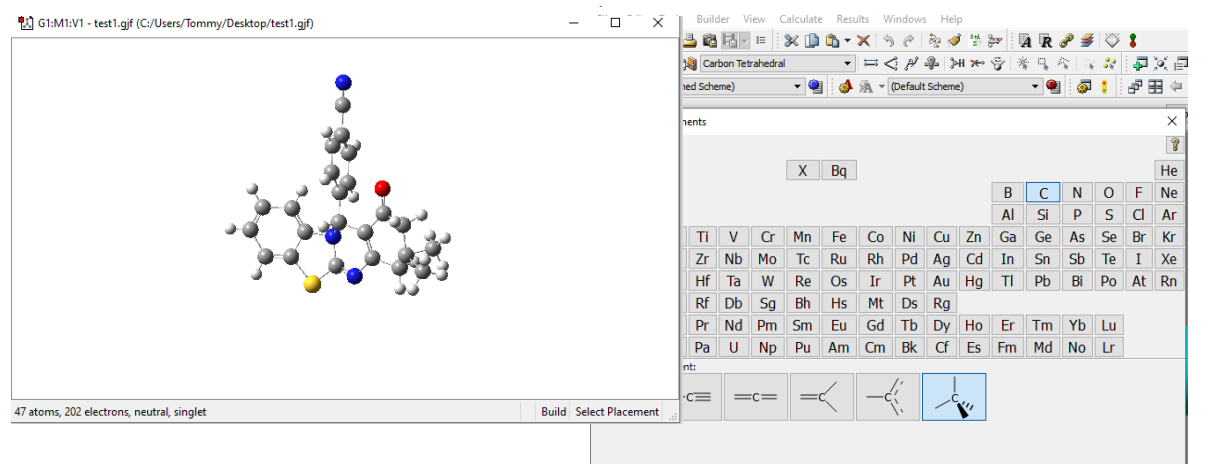
- ❖ GaussView vous permet de dessiner rapidement la structure des molécules que vous souhaitez grâce à des fonctions graphiques, puis de faire pivoter ou de zoomer.
- ❖ Facilite la préparation et l'ajustement de nombreux types de calculs de Gaussian. En utilisant ce logiciel, la préparation de fichiers d'entrée complexes afin d'effectuer des calculs normaux ou avancés peut être effectuée.
- ❖ GaussView vous permet de vérifier les résultats des calculs de Gaussian à l'aide de diverses technologies graphiques.

III.1 GaussView 6 :

GaussView 6 est l'interface graphique la plus avancée et la plus puissante disponible pour Gaussian 16. Avec GaussView, vous pouvez construire ou importer les structures moléculaires qui vous intéressent, configurer, lancer, surveiller et contrôler les calculs gaussiens, et afficher les résultats prédits graphiquement, le tout sans jamais quitter l'application. GaussView 6 comprend de nombreuses nouvelles fonctionnalités conçues pour rendre le travail avec de grands systèmes d'intérêt chimique pratique et simple. Il fournit également une prise en charge complète de toutes les nouvelles méthodes et capacités de modélisation disponibles dans Gaussian 16[6].

IV. Présentation des étapes générales d'un calcul avec Gaussian :

1. Dessiner la molécule : on utilise logiciel GaussView, cliquer au bouton builder
Pour le dessin « Ring Fragments » pour choisir les cycles, « Elément Fragments »
Pour choisir les atomes et « Modify bond » pour régler les liaisons, ...
2. Lancer la programme Gaussian pour exécuter les calculs
3. Choisir le type de calcul, la méthode, les bases, les fonctionnelles ...etc.
4. Afficher les résultats.
5. Visualiser des orbitales moléculaires, les surfaces d'énergie potentielle ...etc.



V. Les Bases

Le programme Gaussian utilise les orbitales de type Gaussienne (GTO). Des diverses bases d'orbitales atomiques disponibles :

- ❖ **La base STO-3G** est une base minimale très connue qui sous-traite 3 fonctions gaussiennes pour rapprocher les orbitales de type Slater plus précises (mais plus

difficiles à calculer). Par conséquent, un ensemble de base double Zeta pour l'hydrogène aurait deux fonctions, et un véritable ensemble de base double zéta pour le carbone aurait 10 fonctions [7].

- ❖ **La base 3-21G** : base telles que chaque orbitale atomique interne est représentée par une gaussienne contractée qui est elle-même une combinaison linéaire de 3 gaussiennes primitives. Alors que chaque orbitale de valence est représentée par deux fonctions gaussiennes contractées l'une est combinaison linéaire de 2 primitives et l'autre 1 gaussienne simple.
- ❖ **La base 6-311G** : représente une base du type triple zéta. Dans cette base l'orbitale interne est représentée par une seule STO combinaison linéaire de 6 GTO et les orbitales de valences sont représentées par 3 STO .
- ❖ **La base 6-31G** : signifie que chaque coquille intérieure (1 s orbitale) STO est une combinaison linéaire de 6 primitives et chaque coquille de valence STO est divisée en une partie intérieure et extérieure (Double Zeta) en utilisant 3 et 1 Gaussiens primitifs, respectivement [8].

Le nombre de fonctions gaussiennes additionnées pour décrire l'orbite de la coquille interne.

Le nombre de fonctions gaussiennes additionnées dans la deuxième STO

6-311G

Le nombre de fonctions gaussiennes qui composent le premier STO du double Zeta

Le nombre de fonctions gaussiennes additionnées dans la troisième STO.

Références

[1] Gaussian 09, M. c. Fresh, c. et. Trucks, eh. B. Schlegel, c. I.J. Scotiria, M. a. » Rob, c. R.I. Cheeseman, J. Scalmani, F. Baron, c. a. » Peterson, eh. Nakatsugi, s. Lee, M. Caricato, A. Marinish, c. Blueno, b. c. Janescu, R. Gomberts, b. Minochi, eh. b. Hrachian, J. V.F. ' Ortiz, a. V.F. ' Izmailov, c. l. Sonnenberg, D. Williams Young, F. Ding, F. Liberini, F. Ejidi, c. Gwings, p. Ping, a. Petron, t. Henderson, D. Ranasinghe, F. c. Zakrzewski, J. Gao, n. Riga, c. Zheng et. Liang, M. Hadda, M. Ahra, K. Toyota, r. Fukuda, c. Hasegawa, M. Ishida, t. Nakajima, y. Honda, ou Kitau, e. Nakai, t. Frevin, K. Thrussell, c. a. » Montgomery, Jr. I.J. Peralta, F. Oliaro, M. Berpark, c. Hyde, E.R. Brothers, K. N ' Codin, F. N ' Starorov, t. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavashari, A. Rendell, J. C. Burant, S. Q. Iyengar, c. Tomasi, M. Kosi, c. M. Milam, M. Clemu, X. Adar, r. Cammy, c. et. Ocherski, r. l. Martin, K. Morokoma, O. Farkas, J.B. Foresman, D. J. Fox. (2016), Gaussian, Inc., Wallingford CT.

[2] Barone, V, Bloino, J, Biczysko, M. (2009). Vibrationally-resolved electronic spectra in GAUSSIAN 09. Revision A, 2, 1-20.

[3] Tomberg, A. (2013) Gaussian 09w tutorial. An introduction to computational chemistry using G09W and Avogadro software 1-36.

[4] <http://www.gaussian.com>

[5] Seghir, I. (2021). Analyse de la structure électronique et des propriétés spectroscopiques de complexes de métaux de transition à l'aide de calculs quantiques basés sur la DFT. Thèse doctorat Université de Biskra.

[6] <https://iranchembook.ir/edu/6-gaussview>

[7] https://sidmartin-bio.com/what-is-sto-3g/#What_is_B3lyp

[8] https://chem.libretexts.org/Courses/Pacific_Union_College/Quantum_Chemistry/11%3A_Computational_Quantum_Chemistry/11.02%3A_Gaussian_Basis_Sets

Résumé:

Ce manuscrit présente une étude comparative de l'activité inhibitrice de 3 séries de dérivés pyrimidine de formule générale $C_{20}H_{17}N_2O_2S$, $C_{22}H_{19}N_2OS$ et $C_{20}H_{16}N_3O_2$ avec différents groupements fonctionnels, réalisée à l'aide de calculs quantiques basés essentiellement sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Dans cette étude, nous avons essayé d'établir la relation entre la structure électronique et l'activité inhibitrice des différents composés par un certain nombre des descripteurs orbitaux et de réactivité : l'énergie des orbitales frontières (HOMO/LUMO), le gap E , le moment dipolaire μ , la mollesse σ , la dureté η , la fraction d'électron transférée ΔN de l'inhibiteur à la surface métallique et l'électronégativité χ .

Mots clés : Corrosion, inhibiteur, dérivés pyrimidine, théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT), descripteurs quantiques.

Abstract

This manuscript presents a comparative study of the inhibitory activity of 3 series of general formula pyrimidine derivatives $C_{20}H_{17}N_2O_2S$, $C_{22}H_{19}N_2OS$ and $C_{20}H_{16}N_3O_2$ with different functional groups, performed using quantum calculations based essentially on the theory of functional density (DFT). In this study, we tried to establish the relationship between the electronic structure and the inhibitory activity of the different components by a number of the orbital and reactivity descriptors: the energy of the boundary orbitals (HOMO/LUMO), the gap E , the dipolar moment μ , the softness σ , the hardness η , the electron fraction transferred ΔN from the inhibitor to the metal surface and the electronegativity χ .

Keywords: Corrosion, Inhibitor, Pyrimidine derivatives, density functional theory (DFT), Quantum Descriptors.

ملخص

تقدم هذه المخطوطة دراسة مقارنة للنشاط المثبط لـ 3 سلاسل من مشتقات البيريميدين ذات الصيغة العامة $C_{20}H_{17}N_2O_2S$ $C_{22}H_{19}N_2OS$ $C_{20}H_{16}N_3O_2$ مع مجموعات وظيفية مختلفة، والتي يتم إجراؤها باستخدام الحسابات الكمومية بناءً على نظرية الكثافة الوظيفية (DFT). في هذه الدراسة، حاولنا تحديد العلاقة بين الهيكل الإلكتروني والنشاط المثبط للمكونات المختلفة بواسطة عدد من الواصفات المدارية والتفاعلية: طاقة المدارات الحدودية (HOMO/LUMO)، الفجوة ΔE ، العزم الثنائي القطب μ ، σ النعومة، η الصلابة، كسر الإلكترون المنقول ΔN من المثبط إلى السطح المعدني χ الكهروسلبية.

الكلمات المفتاحية: التآكل، المثبط، مشتقات البيريميدين، نظرية الكثافة الوظيفية (DFT)، واصفات الكم.