

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة أبي بكر بلقايد- تلمسان

Université Aboubakr Belkaïd- Tlemcen –

Faculté des sciences

Département de Chimie

Laboratoire de Chimie Analytique et d'Electrochimie



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du **diplôme** de **MASTER**

En : chimie

Spécialité : chimie physique et analytique

Par : **KHEDIM Meriem**

Sujet

Etude par modélisation moléculaire de l'effet inhibiteur de quelques dérivés d'hydrazone vis-à-vis de la corrosion d'un acier au carbone en milieu acide

Soutenu, le 02 /07 /2017 , devant le jury composé de :

Professeur Said GHALEM

Président

Université de Tlemcen

Docteur Sihem AZIZI

Examinatrice

Université de Tlemcen

Docteur Houria HAREK

Encadreur

Université de Tlemcen

Année universitaire : 2016/2017

Remerciements

En premier lieu, je remercie Mr. Benamer DAHMANI, Professeur à l'Université Aboubakr Belkaïd de Tlemcen, notre grand modèle à qui nous devons tout le respect. Je suis très reconnaissante envers lui, j'étais fortement marquée par sa qualité humaine et scientifique, il nous conseillait de faire de notre mieux, et nous demandait toujours d'accomplir le plus 'dur' et de travailler encore plus, c'était justement pour un but pertinent que je l'ai dernièrement compris.

Merci à mon encadrant Mme Houria HAREK, enseignante docteur à l'Université Aboubakr Belkaïd de Tlemcen, rigoureuse et compétente qui, malgré son temps chargé et ses préoccupations diverses, elle a fait de son mieux avec moi, elle m'a suivi pas à pas, elle n'a pas cessé de m'encourager et de me fournir les connaissances scientifiques précieuses qui ont contribuées à la richesse et à la bonne qualité de ce projet.

Merci à mon co-encadrant Mr. Yahiya HAREK, Professeur à l'Université Aboubakr Belkaïd de Tlemcen, pour ses idées illuminantes et ses propositions si importantes, ainsi que pour sa simplicité et sa mise en service.

Je tiens à remercier les membres du jury qui m'ont fait l'honneur d'être présents aujourd'hui et d'examiner ce travail.

Aussi, un grand merci pour tous mes enseignants qui m'ont accompagné durant mon parcours sans exception.

Toute ma gratitude à tous les membres du laboratoire de "Chimie Analytique et d'Electrochimie et Spectrochimie et Pharmacologie Structurale" qui étaient vraiment très accueillants, Mme Imane ICHCHOU pour la précieuse aide qu'elle m'avait fourni, sa disponibilité pendant le séjour que j'ai passé à ses côtés, ses discussions passionnantes m'ont été très utiles et m'ont appris des tas de choses. Egalement à tous les doctorants pour leurs serviabilités.

Dédicace

Un grand merci pour mes chers parents qui s'inquiétaient toujours pour moi, qui sans eux je n'aurais pas pu arriver jusque-là, à ma sœur qui a été toujours là pour le meilleur et pour le pire et dont je n'arrive pas à trouver les mots convenables pour exprimer mon admiration, à mon frangin et mes petites frangines qui m'ont toujours entouré par la bonne humeur, à mon bien aimé grand-père...que dire ai-je? Je vous embrasse et je vous aime énormément.

Merci finalement à mon mari qui était toujours présent pour m'aider, pour me soulager la déchéance dont j'avais vécue de temps en temps et pour me donner un nouveau souffle qui me soutient de nouveau et me repousse un pas en avant, à toute sa famille qui sont d'ailleurs une deuxième famille pour moi, j'avais connu une seconde mère, un second père et même des grands frères et sœurs si gentilles et très compréhensives je leurs dit : je vous serais toujours reconnaissante.

Mes remerciements sont destinés à tous mes amis, mes collègues et à toute ma promotion d'étude.

A` tous ceux qui me sont chers...

Liste des figures

Chapitre 2

Figure1. Structures moléculaires des inhibiteurs étudiés.....	32
Figure2. Géométries optimisées des inhibiteurs étudiés.....	34
Figure 3. Les orbitales frontières HOMO et LUMO des molécules d'inhibiteurs.....	39

Liste des tableaux

Chapitre 2

Tableau I. Efficacités inhibitrices de l'acier en milieu H_2SO_4 0,5M à 30°C , en présence d'inhibiteur 10^{-4} M et indices quantiques obtenus pour les trois inhibiteurs par les méthodes DFT et semi-empiriques PM3 et AM135

Tableau II. Densités de charges de Mulliken des différents hétéroatomes, obtenues pour les trois inhibiteurs par les méthodes DFT et semi-empiriques PM3 et AM138

Tableau III. Moment dipolaire (μ) et efficacités inhibitrices, obtenues par polarisation potentiodynamique, pour l'acier en milieu H_2SO_4 0,5M à 30°C , en présence de 10^{-4} M en inhibiteur41

Tableau IV. Dureté, mollesse et efficacité inhibitrice des inhibiteurs étudiés42

Tableau V. Valeurs du potentiel d'ionisation, de l'affinité électronique, de l'électronégativité et du nombre d'électrons échangés pour chacun des trois inhibiteurs44

Sommaire

Remerciements	1
Dédicace	2
Liste des figures	3
Liste des tableaux	4
<i>INTRODUCTION GENERALE</i>	7
<i>CHAPITRE 1</i>	10
<i>RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE</i>	10
I. BASES DE LA MÉCANIQUE QUANTIQUE:	11
II- MÉTHODES DE LA MÉCANIQUE QUANTIQUE:	12
II.1. Méthode <i>ab-initio</i> :	12
II.1.1. Méthode de Hartree (1927):	12
II.1.2. Méthode de Hartree-Fock (1933):	13
II. 1. 3. Méthode de Hartree-Fock-Roothaan (1951):	14
II.2. Méthodes semi-empiriques:	18
II.3. Méthodes Post-SCF:	20
II.4. Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT):	21
II.4.1. Fondement de la théorie DFT:	21
II.4.2. Premier théorème de Hohenberg et Kohn (1964):	21
II.4.3. Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn:	22
II.4.4. Méthode de Kohn et Sham:	23
II.4.5. Terme d'échange-corrélation:	23
II.4.6. Approximation de la Densité Locale (LDA):	25
II.4.7. Approximation du Gradient Généralisé (GGA) et Fonctionnelles Hybrides: ..	26
III. CONCLUSION :	27
<i>CHAPITRE 2</i>	28

<i>CORRELATION ENTRE LES INDICES QUANTIQUES ET L'EFFICACITE INHIBITRICE DES MOLECULES.</i>	28
I. MATERIEL ET METHODES:.....	31
II. RESULTATS :	32
II.1. Géométries optimisées des inhibiteurs étudiés:	32
II.2. Énergies des orbitales moléculaires HOMO et LUMO:	32
II.3. Charges de Mulliken:	34
II.4. Moment dipolaire:.....	38
II.5. Dureté et Mollesse:	39
II.6. Nombre d'électrons transférés (ΔN) :	40
III. CONCLUSION:	44
<i>CONCLUSION GENERALE</i>	46
REFERENCES:.....	48

INTRODUCTION GENERALE

Le développement informatique spectaculaire, avec les nouvelles générations d'ordinateurs et l'augmentation de la puissance de calcul, a donné lieu à des progrès importants dans le domaine de la chimie quantique qui permet aujourd'hui d'évaluer avec une bonne précision, par les simulations quantiques, différentes propriétés moléculaires et de simuler des processus réactionnels complexes.

Les codes de chimie quantique sont basés sur de nombreuses méthodes qui permettent la résolution de l'équation de Schrödinger. Ces codes sont utilisés pour minimiser l'énergie totale en fonction des paramètres structuraux et pour prédire la structure la plus stable des composés étudiés. Les fonctions d'onde ainsi obtenues permettent de calculer différentes propriétés géométriques, électroniques et spectroscopiques de ces composés. Ces méthodes permettent donc aussi bien l'interprétation de résultats expérimentaux, que la prédiction quantitative fiables des énergies et des structures et la participation au design d'architectures moléculaires à propriétés électroniques remarquables.

Les méthodes de la chimie quantique, notamment la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité ou DFT, ont prouvé leur efficacité dans de nombreux domaines tels que la biologie, la physique des matières condensées, la science des matériaux, les polymères et la catalyse. L'application de cette méthode pour l'étude des inhibiteurs de corrosion organiques fait l'objet du travail exposé dans la présente étude.

L'étude de la corrosion et de son inhibition par des inhibiteurs organiques est un champ de recherche très actif [1]. Beaucoup de chercheurs rapportent que l'effet d'inhibition dépend principalement des propriétés physico-chimiques et électroniques des inhibiteurs organiques (groupements fonctionnels, effets stériques, densité électronique des atomes donneurs, etc.) [2,3]. Le mécanisme inhibant est généralement expliqué par l'adsorption physique et/ou chimique d'un film à la surface métallique [4, 5]. Il est également bien connu que les composés organiques qui agissent en tant qu'inhibiteurs sont riches en hétéroatomes tels que le soufre, l'azote et l'oxygène [6,7]. Ces composés et leurs dérivés inhibent efficacement la corrosion dans différents milieux et sont choisis essentiellement à partir de la connaissance empirique basée sur leurs propriétés physico-chimiques macroscopiques. Récemment, la prévision théorique de l'efficacité des inhibiteurs de corrosion a connu un grand essor parallèlement aux progrès informatiques et le développement d'algorithmes efficaces qui ont soutenu le développement courant des calculs quantiques [8]. La prédiction de l'efficacité de

ces inhibiteurs permet de réduire le nombre de composés possibles à examiner et d'économiser le temps, les produits et l'argent.

Le présent travail s'articule autour de deux chapitres. Le premier chapitre rappelle des généralités sur les méthodes de la chimie quantique, notamment les différentes méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger, ainsi que et les développements théoriques qui ont mené à l'identification actuelle de la DFT comme un outil indispensable en chimie quantique informatique. Plusieurs polémiques et difficultés directement liées à l'apparition de cette méthode ont été décrites et discutées.

Le second chapitre décrit l'application de la DFT dans le domaine de l'inhibition de la corrosion et a pour objectif de déterminer les corrélations entre la structure moléculaire de trois inhibiteurs de la corrosion dérivés d'hydrazone et leur efficacité inhibitrice vis-à-vis de la corrosion du fer en milieu acide, au moyen de méthodes quantiques telles que la méthode DFT avec les fonctionnelles hybrides B3LYP et les trois bases (3-21G ; 6-31G++(d, p) et 6-311G++(d, p), et les méthodes semi-empiriques AM1 et PM3.

CHAPITRE 1

RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE.

Dans ce chapitre, nous exposons les différentes méthodes quantiques, allant des méthodes *ab-initio*, base de la mécanique quantique, à la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), en passant par les méthodes semi-empiriques et les techniques corrélées dites post-HF qui permettent d'atteindre des solutions précises de l'équation de Erwin Schrödinger.

I. BASES DE LA MÉCANIQUE QUANTIQUE:

En 1925, une nouvelle mécanique a été créée grâce aux efforts de nombreux chercheurs tels que W. Heisenberg et E. Schrödinger, N. Bohr, M. Born et beaucoup d'autres. C'est « la Mécanique quantique » qui a permis d'expliquer de nombreuses propriétés physico-chimiques [9,10].

L'équation principale à résoudre est l'équation établie par Erwin Schrödinger en 1925 [11], nommée depuis l'équation de Schrödinger et qui s'écrit [12] :

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

où \hat{H} est l'Hamiltonien moléculaire, ψ la fonction d'onde et E l'énergie du système. L'Hamiltonien est donné par l'expression suivante :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \Delta \mathbf{i} - \frac{\hbar^2}{2M_K} \sum_{K=1}^N \Delta \mathbf{K} + \sum_{i,j} \frac{e^2}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^n \frac{ze^2}{r_{ki}} + \sum_{K=1} \sum_{L=1} \frac{Z_K Z_L e^2}{R_{KL}}$$

Les deux premiers termes de l'Hamiltonien sont respectivement les opérateurs énergie cinétique des « n » électrons (indexés \mathbf{i}) et des « N » noyaux atomiques (indexés K). Les trois autres termes représentent les différents potentiels d'interaction électron-électron, électron-noyau et noyau-noyau.

L'équation de Schrödinger peut être simplifiée en l'écrivant sous une forme plus condensée:

$$\mathbf{H} = \mathbf{T}_E + \mathbf{T}_N + \mathbf{V}_{EE} + \mathbf{V}_{NE} + \mathbf{V}_{NN}$$

Dans le cas d'un système polyatomique et multiélectronique, la résolution de l'équation de Schrödinger est trop complexe. Pour la simplifier Max Born et Robert Oppenheimer ont proposé une approximation qui porte leurs noms.

Approximation de Born-Oppenheimer:

Elle se justifie par le rapport de masse entre les particules constitutives du noyau et les électrons. Un proton étant environ 1830 fois plus lourd qu'un électron [13], l'approximation

de Born-Oppenheimer [14] suppose que les noyaux sont fixes par rapport aux électrons. Par conséquent, l'opérateur énergie cinétique T_N des noyaux peut être négligé et l'opérateur de répulsion entre noyaux V_{NN} reconnu comme une constante. L'équation à résoudre s'écrit alors:

$$H\psi = \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \Delta_i + \sum \sum \frac{e^2}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^n \sum_{K=1}^N \frac{Z e^2}{r_{ki}} \right] \psi = E\psi$$

II- MÉTHODES DE LA MÉCANIQUE QUANTIQUE:

II.1. Méthode *ab-initio*:

II.1.1. Méthode de Hartree (1927):

Proposée par D. Hartree, son principe repose sur le fait que l'interaction de chaque électron avec tous les autres est remplacée par l'interaction de cet électron avec un champ moyen créé par la totalité des électrons [15], c'est la méthode du champ auto-cohérent. Cette méthode décrit les fonctions d'ondes polyélectroniques sous forme de produits de fonctions d'ondes monoélectroniques afin de permettre de les calculer.

Energie de Hartree :

$$E = \sum_{i=1}^n H_{ii}^c + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n J_{ij}$$

« H_{ii} » Signifie l'énergie cinétique de l'électron (i) + l'énergie d'attraction de cet électron avec tous les noyaux.

$$H_{ii}^c = \int \psi_i(i) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \sum_{K=1}^N \frac{Z e^2}{r_{Ki}} \right] \psi_i(i) d\tau_i$$

« J_{ij} » Signifie l'énergie de répulsion entre l'électron (i) et l'électron (j) occupant les orbitales moléculaires ψ (i) et ψ (j) respectivement d'où ij intégrale coulombienne biélectronique.

$$J_{ij} = \int_i^n \int_j^n \psi_i^2(i) \frac{e^2}{r_{ij}} \psi_j^2(j) d\tau_i d\tau_j$$

II.1.2. Méthode de Hartree-Fock (1933):

Le principe d'antisymétrie de la fonction d'onde n'a pas été respecté par la méthode de Hartree [16]. En effet, il est impossible que deux électrons soient simultanément dans le même état quantique.

$$\psi(x_1, \dots, x_i, \dots, x_j, \dots, x_N) = -\psi(x_1, \dots, x_j, \dots, x_i, \dots, x_N)$$

En 1929, Slater a simplement présenté les fonctions d'onde respectant le principe d'exclusion de Pauli sous une forme matricielle: le déterminant de Slater [17] qui s'annule si deux lignes sont identiques c.à.d. si deux électrons sont décrits par le même spin d'orbitale et jouent le même rôle. Ce déterminant s'écrit :

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_1(2) & \dots & \varphi_1(N) \\ \varphi_2(1) & \varphi_2(2) & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_N(1) & \dots & \dots & \varphi_N(N) \end{vmatrix}$$

Il peut être noté :

$$\psi = |\varphi_1(1)\varphi_2(2)\dots\varphi_N(N)|$$

Energie de Fock:

$$E_{Fock} = 2 \sum_{i=1}^n H_{ii}^c + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij})$$

K_{ij} : Intégrale bioélectronique d'échange qui signifie l'énergie de répulsion entre deux électrons qui sont échangés entre les orbitales moléculaires $\psi(i)$ et $\psi(j)$.

La méthode de Hartree-Fock a plusieurs inconvénients: le calcul de l'énergie totale nécessite le calcul des intégrales H_{ii}^c , J_{ij} et K_{ij} . Ces dernières exigent la connaissance des orbitales $\psi(i)$ et $\psi(j)$. Or Fock n'a donné aucune expression de ces orbitales. Cette méthode décrit par ailleurs imparfaitement la répulsion électronique. Chaque électron évolue librement dans le champ des noyaux et le champ moyen des autres électrons, le mouvement d'un électron n'influe donc pas, comme il le devrait, sur la position instantanée d'un autre électron.

Il manque également l'énergie de corrélation électronique. En conséquence, la probabilité que deux électrons soient proches est trop forte:

$$\mathbf{E}_{\text{corrélations}} = (\mathbf{E}_{\text{SCF}} - \mathbf{E}_{\text{exact}})$$

Les états électroniques ne peuvent enfin pas toujours être décrits par un seul déterminant de Slater.

II. 1. 3. Méthode de Hartree-Fock-Roothaan (1951):

Roothaan a débloqué la crise des méthodes *ab-initio* en utilisant la méthode LCAO : (Linear Combination of Atomic Orbitals) ou (Combinaison Linéaire des Orbitales Atomiques) [18] qui a été établie par Lennard-Jones en 1929. En raison de l'impossibilité de calculer analytiquement la fonction électronique des molécules, la fonction d'onde moléculaire ψ s'écrit alors en fonction des n orbitales φ des atomes que comporte la molécule :

$$\psi_k = \sum_{r=1}^N c_{kr} \varphi_r$$

Le produit $c_{kr}\varphi_r$ présente le pourcentage des orbitales atomiques dans chaque orbitale moléculaire et c_r le coefficient correspondant. La solution de l'équation de Schrödinger dans l'approximation LCAO nécessite le calcul d'un grand nombre d'intégrales de l'ordre de n^4 où n étant le nombre des OA du système.

L'application de l'approximation LCAO aux fonctions propres de l'opérateur de Hartree-Fock conduit aux équations de Roothaan [19] :

$$\sum_{r=0}^n c_{kr} (F_{rs} - e_k S_{rs}) = 0$$

ou sous forme matricielle :

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SCE}$$

où F est la matrice de Fock, C la matrice des coefficients des orbitales atomiques dans les orbitales moléculaires, S la matrice de recouvrement des orbitales atomiques telle que $S_{rs} = \int \varphi_r \varphi_s d\tau$ et E la matrice diagonale des énergies.

II.1.3.1. Processus SCF pour la résolution des équations de Roothaan (système séculaire):

Les méthodes dites du champ auto-cohérent ou SCF (Self Consistent Field) utilisent le principe variationnel pour résoudre l'équation. Le meilleur ensemble de spins d'orbitales est celui qui minimise l'énergie.

II.1.3.2. Analyse de population de Mulliken:

a). Indices de liaison:

Si deux *OM* sont liantes entre les atomes *r* et *s*, nous comprenons intuitivement que les atomes *r* et *s* sont fortement liés.

Soit ψ_k est une orbitale moléculaire occupée :

$$\psi_k = \sum_{r=1}^m C_{kr} \varphi_r$$

L'indice de liaison entre les deux orbitales atomiques φ_r et φ_s est définie par :

$$\rho_{rs} = \sum_{K=1}^{occ} \nu_K C_{Kr} C_{Ks} S_{rs}$$

où ν_K est le nombre d'occupation de φ_r (2, 1 ou 0) et S_{rs} le recouvrement entre les orbitales atomiques φ_r et φ_s .

La matrice dont les éléments sont ρ_{rs} est appelée matrice de population de Mulliken.

b). Population électronique:

Une grande partie du nuage électronique de la molécule est localisée sur une orbitale atomique φ_r si les orbitales moléculaires de la molécule ont une composante importante sur cette dernière. Mulliken a quantifié cette charge qui s'appelle : population électronique d'une orbitale φ_r :

$$q_r = \sum_K \nu_K C_{Kr}^2$$

Cette quantité se nomme également ' charge ' de φ_r .

II. 1. 3. 3. Choix des bases atomiques:

Connaissant l'expression exacte des solutions de l'équation de Schrödinger pour l'atome d'hydrogène, Slater proposa d'exprimer les orbitales atomiques comme des vecteurs propres modifiés de ce système monoatomique [20]. On parle d'orbitale de « Slater Type Orbital » (STO).

Malheureusement, le calcul d'intégrales de produits de fonctions exponentielles décroissantes étant complexe, Pople proposa de les remplacer par des sommes de fonctions gaussiennes [21]. Ces sommes de fonctions gaussiennes sont capables de reproduire le comportement au voisinage du noyau de l'orbitale de Slater et facilitent le calcul. En effet, le produit de fonctions gaussiennes étant une fonction gaussienne, le calcul d'intégrale devient simplifié. On parle de contraction de fonctions gaussiennes, ou « Contracted Gaussian Type Orbital » (CGTO).

Le choix de la base d'OA $\{\varphi_r\}$ s'impose sur :

a). Orbitales de Slater:

-Base minimale

C'est le choix le plus naturel: les OA occupées dans les atomes libres sont utilisées. Par exemple, les orbitales 1s, 2s, 2px, 2py et 2pz pour les atomes de la deuxième période : B, C, N, O, F et Ne ou l'orbitale 1s pour H et He. Il reste à choisir les exposants de ces orbitales. Les exposants valables pour les atomes libres ne sont pas un bon choix pour les atomes liés, on les détermine par minimisation de l'énergie, seul critère de choix possible dans les méthodes ab-initio. En pratique, il a été constaté que ces exposants varient peu d'une molécule à l'autre et des valeurs standard sont donc utilisées.

-Bases double zeta

Le nombre d'OA est doublé : chaque OA de la base minimale est remplacé par deux OA d'exposants différents. Celle de plus grand exposant est dite contractée et celle de faible exposant est dite diffuse. On parle alors de base double zeta ou dZ. Cette base apporte de la flexibilité à la fonction d'onde. Les calculs utilisant ce type de base reproduisent beaucoup mieux les observables expérimentales.

-Bases polarisées:

Se dit d'une base à laquelle on ajoute des OA de polarisation, c'est-à-dire de nombre quantique l supérieur à ceux des OA d'une base minimale. Exemple : orbitales 3d pour les éléments de la deuxième période : Be, B, C, N, O, F, Ne ou 2p pour H, He et Li.

-Bases diffuses:

Ce sont des orbitales de très faible exposant (0,1 à 0,03). Elles sont indispensables à la description des anions (description des affinités électroniques).

b). Bases de gaussiennes contractées:

Les intégrales bi-électroniques $\langle rs, tu \rangle$ sont difficiles à calculer en base d'OA de Slater, elles le sont bien plus facilement en base de gaussiennes. On remplace donc chaque orbitale de Slater par une combinaison linéaire de gaussiennes. L'orbitale ainsi construite est sensée ressembler le plus possible à une OA de Slater.

Notons que plus le nombre N de gaussiennes pour représenter est grand, plus le calcul est précis (en général N est compris entre 1 et 6). Des bases standard ont également été déterminées. Il est donc devenu inutile, sauf dans des cas très particuliers, de déterminer soi-même les meilleurs exposants et les meilleurs coefficients de contraction.

c). Bases standard:

Ce sont des bases de gaussiennes contractées.

-Bases de Pople:

Les bases minimales sont dénommées STO-NG où N est le nombre de gaussiennes par OA. Exemple : STO-2G, STO-3G, STO-6G.

Dans les bases double-dzeta, les orbitales de la couche de valence sont dédoublées, celles de cœur sont traitées au niveau simple dzeta. Le premier chiffre désigne le nombre de gaussiennes pour chaque OA de cœur, le suivant concerne l'OA de valence la plus contractée, le dernier (en général) concerne l'orbitale la plus diffuse. Ainsi, dans la base 6-31G: les orbitales 1s du carbone, par exemple, sont représentées par une contraction de 6 gaussiennes et chaque orbitale 2s et 2p est dédoublée en 2 orbitales, l'une représentée par 3 gaussiennes et l'autre par 1 seule gaussienne.

Autres bases classiques: 3-21G, 4-31G, 6-31G.

aug-cc-pVTZ: augmented correlation consistent-pVTZ : Base de qualité triple-zeta sur les orbitales de valence: 6-311G

aug: fonctions diffuses sur tous les atomes

p: fonctions de polarisation sur tous les atomes

Bases de qualités triples dzeta: 6-311G.

Afin de tenir compte des effets d'environnement, il est nécessaire d'introduire des fonctions supplémentaires dans la base:

6-31++G**, base 6-31G à laquelle est ajouté:

- + des fonctions diffuses aux atomes lourds
- + des fonctions diffuses aux atomes d'hydrogène
- * des fonctions de polarization aux atomes lourds
- * des fonctions de polarization aux atomes d'hydrogène

Soulignons que dans le cas des grosses molécules qui contiennent des atomes lourds, le nombre d'orbitales « de cœur » de ces atomes est énorme par rapport aux orbitales de valence alors qu'ils ne jouent aucun rôle dans les réactions chimiques. On peut donc les considérer comme invariantes d'une molécule à l'autre ce qui réduit le temps de calcul.

II.2. Méthodes semi-empiriques:

Les méthodes semi-empiriques sont dérivées des méthodes *ab-initio*. Elles sont basées sur l'expérience et elles considèrent deux approximations dont la première consiste à ne prendre en considération que les électrons de valence; le nombre d'orbitales atomiques de base sera par conséquent réduit. La deuxième approximation, nommée RDN (Recouvrement Différentiel Nul) ou NDO (Neglect of Differential Overlap) a été proposée en 1952 par Pann dans le but de réduire le nombre d'intégrale à calculer, en particulier les intégrales de répulsion biélectroniques multicentrées [22,23]. On distingue plusieurs variantes :

-CNDO (Complete Neglect of Differential Overlap) [24,25]: proposée par Pople, Segal et Santry en 1965. Elles négligent complètement les intégrales de répulsions entre les atomes non chimiquement liés. Son défaut majeur réside dans son échec pour le traitement des systèmes à couche ouverte.

-INDO (Intermediate Neglect of Differential Overlap) [24,25]: proposée par Pople, Beveridge et Dobosh en 1967. C'est une correction de la méthode CNDO. Elle permet de distinguer entre les états singulets et les états triplets d'un système en conservant les intégrales d'échange.

-MINDO/3 (Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap) [26,27]: proposée par Bingham, Dewar et Lo en 1975. La paramétrisation est effectuée en se référant aux résultats expérimentaux et non pas aux résultats *ab-initio*. Cependant, elle surestime le calcul exact des chaleurs de formation, des potentiels d'ionisation et des distances interatomiques dans la plupart des molécules de dimension moyenne.

-MNDO (Modified Neglect of Diatomic Overlap): Proposée par Dewar et Thiel en 1977. Cette méthode est basée sur l'approximation NDDO (Neglect of diatomic Differential Overlap). Elle néglige le recouvrement différentiel entre orbitales atomiques sur des atomes différents. Elle a été élaborée de façon à reproduire les grandeurs physicochimiques caractérisant les états fondamentaux d'un grand nombre de composés organiques et minéraux. Les enthalpies de formation, les chaleurs de réactions, les barrières de rotation, les potentiels d'ionisation, les moments dipolaires et les géométries moléculaires calculées par MNDO sont en bon accord avec les données expérimentales.

-AM1 (Austin Model 1): Proposée par Dewar en 1985. C'est une amélioration de la méthode MNDO. Elle diffère de MNDO dans l'expression pour le calcul des répulsions cœur-cœur (noyau-électrons internes).

-PM3 (Parametric Method 3): Proposée par Stewart en 1989. PM3 est la troisième paramétrisation de MNDO [28]; AM1 étant considérée la seconde [29]. Elles négligent généralement le calcul de certaines intégrales et les remplacent par des paramètres expérimentaux.

-SAM1 (Semi-ab-initio Model 1): Proposée par Dewar en 1993. Elle inclut la corrélation électronique.

-MNDO/d: C'est la méthode la plus récente. Elle a été proposée en 1996 et étudie les éléments du bloc "d" du tableau périodique.

II.3. Méthodes Post-SCF:

Les méthodes citées précédemment ne traitent pas les effets de corrélation électronique alors que les méthodes post-SCF permettent de les traiter, ce qui permet de quantifier par le calcul les propriétés thermodynamiques telles que l'enthalpie d'activation, l'énergie de Gibbs des réactions, l'énergie de dissociation. Elles rassemblent deux catégories: les méthodes perturbatives de Moller-Plesset d'ordre n (MP n) [30] et les méthodes d'interaction de configurations (CI) [31,32]. Dans ces méthodes, la fonction d'onde corrélée est sous forme d'une combinaison linéaire de déterminants de Slater.

L'énergie de corrélation d'un système correspond à la différence entre l'énergie Hartree-Fock et l'énergie exacte non-relativiste du système :

$$E_{\text{corr}} = E_{\text{exacte}} - E_{\text{HF}}$$

La méthode perturbative de Møller-Plesset notée MP2 est la méthode la plus efficace et économique en temps de calcul. Sa théorie peut aller à des ordres supérieurs (MP3, MP4, etc...)

-Méthode MP2:

Dans cette méthode, l'Hamiltonien dans l'équation de Schrödinger est remplacé par la somme des deux contributions : l'opérateur de Fock F et le potentiel de corrélation V comme suit :

$$(F+V)\psi = E\psi$$

Avec :

$$V = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{1}{r_{ij}} - \sum (2J_i - K_{ij})$$

Quand la corrélation électronique est introduite, le nombre d'intégrales à calculer devient vite énorme, ce qui demande des temps de calcul extrêmement importants. Cette méthode ne peut donc être raisonnablement utilisée que sur des systèmes ne contenant qu'un nombre restreint d'atomes. Pour cette raison, la formulation d'autres méthodes moins dépendantes de la dimension ont été recherchées comme la théorie de la fonctionnelle de densité DFT.

II.4. Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT):

Actuellement, la DFT a un grand succès car elle peut traiter des systèmes de grande taille en incluant les effets de corrélation électronique.

II.4.1. Fondement de la théorie DFT:

La théorie de la fonctionnelle de densité est fondée sur le postulat élaboré en 1927 par Thomas et Fermi qui établit que toute propriété de l'état fondamental est uniquement déterminée par sa densité électronique ρ . L'énergie totale est donc une fonctionnelle de ρ [33].

Une relation fonctionnelle entre l'énergie de l'état fondamental et sa densité électronique a été établie par Hohenberg et Kohn (HK) [34]. Avec leurs deux théorèmes, ils ont montré qu'il existe une fonctionnelle de densité qui permet de calculer l'énergie de l'état fondamental d'un système.

II.4.2. Premier théorème de Hohenberg et Kohn (1964):

« L'énergie moléculaire, la fonction d'onde et toutes les autres propriétés électroniques de l'état fondamental sont déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(x, y, z)$ ».

A partir de ce théorème, nous constatons que la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ peut être utilisée comme variable pour la résolution de l'équation de Schrodinger.

Le nombre d'électrons de système moléculaire peut être connu en intégrant sa densité électronique:

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = n$$

Rappelons l'Hamiltonien d'un système moléculaire polyélectronique :

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \Delta_i + \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} + \sum v(\mathbf{r}_i)$$

où $v(\mathbf{r}_i)$ est le potentiel externe qui correspond à l'attraction de l'électron (i) avec tous les noyaux qui sont externes par rapport au système d'électrons.

L'énergie totale peut s'écrire comme une somme de trois fonctionnelles:

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{ne}[\rho]$$

Cette fonctionnelle contient $T[\rho]$, l'énergie cinétique électronique et $V_{ee}[\rho]$, l'énergie potentielle due à l'interaction entre électrons et $V_{ne}[\rho]$ qui exprime l'attraction électron-noyau, alors que :

$$T[\rho] = \int \left[\frac{1}{2} \Delta^2 \rho(r) \right] dr$$

$$V_{ne}[\rho] = \int \rho(r) V(r) dr$$

Cependant, $V_{ee}[\rho]$ est composée de deux parties, la première correspond à l'interaction coulombienne classique $J[\rho]$ alors que la deuxième partie dite non classique est appelée l'énergie d'échange et de corrélation $K[\rho]$.

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{1}{r_{12}} \rho(r_1) \rho(r_2) dr_1 dr_2$$

$$K[\rho] = \frac{1}{4} \iint \frac{1}{r_{12}} \rho(r_1, r_2) \rho(r_2, r_1) dr_1 dr_2$$

La fonctionnelle peut donc s'écrire comme suit:

$$E[\rho] = \int \rho(r) V(r) dr + F[\rho]$$

$$F[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho]$$

$F[\rho]$ est la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn qui tient compte de tous les effets interélectroniques. Elle est indépendante du potentiel externe.

II.4.3. Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn:

Pour une densité d'essai $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ telle que $\tilde{\rho}(\mathbf{r}) \geq 0$ et $\int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = n$, l'inégalité est vérifiée:

$$E_0[\rho] \leq E[\tilde{\rho}]$$

D'après la définition:

$$\delta E = \int \frac{\delta E}{\delta \rho} d\rho dr = 0$$

Cette relation est donc vérifiée si:

$$\frac{\delta E}{\delta \rho} = 0$$

II.4.4. Méthode de Kohn et Sham:

Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn cités précédemment ne donnent pas une procédure pour calculer l'énergie E_0 à partir de la densité électronique ρ ni comment déterminer cette dernière (ρ) sans déterminer la fonction d'onde. Pour résoudre ce problème, Kohn et Sham (1955) ont élaboré une méthode pratique pour déterminer E_0 à partir de ρ_0 [35]. Ils ont considéré un système fictif de référence S constitué par les n électrons non interagissant.

Kohn et Sham ont reformulé le problème de manière à ce que le système de référence ait la même densité que l'état fondamental. Dans ce système de référence, étant donné que les électrons ne réagissent pas entre eux l'Hamiltonien s'écrit:

$$H_s = \sum_{i=1}^n \left[-\frac{1}{2} \Delta_i + V_s(r_i) \right] = \sum_{i=1}^n h_i^{KS}$$

Donc :

$$h_i^{KS} = -\frac{1}{2} \Delta_i + V_s(r_i)$$

Par conséquent, les équations de Kohn et Sham, pour l'électron i , peuvent s'écrire comme suit:

$$h_i^{KS} \theta_i^{KS} = \varepsilon_i^{KS} \theta_i^{KS}$$

II.4.5. Terme d'échange-corrélation:

Dans le cas général, l'expression de l'énergie d'échange-corrélation est la suivante:

$$E_{XC}[\rho] = E_X[\rho] + E_C[\rho]$$

Le premier terme correspond à l'énergie d'échange qui exprime les interactions électroniques de même spin. Le second est l'énergie de corrélation qui exprime les interactions électroniques de spins différents.

La fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation est définie comme suit:

$$E_{XC}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho]$$

Soit ΔT la différence d'énergie cinétique entre le système réel (électron interagissant) et le système de référence (électrons non interagissant) :

$$\Delta T = T[\rho] - T_s[\rho]$$

Et ΔV_{ee} la différence entre la vraie répulsion électron-électron et la répulsion coulombienne entre deux distributions de charge ponctuelle. Son expression s'écrit :

$$\Delta V_{ee} = V_{ee}[\rho] - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

Donc :

$$E[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})V(\mathbf{r})d\mathbf{r} + T_s[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \Delta T[\rho] + \Delta V_{ee}[\rho]$$

L'énergie totale peut être écrite :

$$[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})V(\mathbf{r})d\mathbf{r} + T_s[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

Le problème majeur pour les calculs DFT selon le schéma de Kohn et Sham est de trouver une bonne approximation pour l'énergie d'échange-corrélation.

L'équation aux valeurs propres correspondante pour un électron (noté 1) est de la forme :

$$\left[-\frac{1}{2}\Delta_1^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{1\alpha}} + \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} + V_{xc}(\mathbf{1}) \right] \theta_i^{KS}(\mathbf{1}) = \varepsilon_i^{KS} \theta_i^{KS}(\mathbf{1})$$

où $V_{xc}(\mathbf{1})$ est le potentiel d'échange-corrélation qui est défini comme la dérivée de l'énergie échange-corrélation E_{xc} par rapport à la densité électronique.

V_{eff} Présente le potentiel effectif qui sert à construire l'Hamiltonien \mathbf{h}^{KS} qui dépend de la densité électronique, les fonctions propres θ^{KS} , et des équations de Kohn et Sham, ce qui implique :

$$\left[-\frac{1}{2}\Delta_1^2 + V_{eff} \right] \theta_i^{KS}(\mathbf{1}) = \varepsilon_i^{KS} \theta_i^{KS}(\mathbf{1})$$

Comme la méthode de Hartree Fock, la méthode Kohn et Sham nécessite une résolution par processus SCF.

Le processus SCF:

En pratique, on choisit une densité électronique d'essai à partir de laquelle le potentiel effectif est calculé. En injectant ce potentiel dans l'expression précédente, on obtient une nouvelle densité électronique comme résultat et donc un nouveau potentiel effectif. Le processus est poursuivi jusqu'à atteindre la convergence c'est-à-dire le potentiel effectif ne varie plus. Une fois la convergence atteinte, l'énergie s'écrit :

$$E_{elect} = \sum_{i=1} \sum_i -\frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 - \int V_{XC}(Y) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{XC}[\rho] + U_{NN}$$

L'énergie $E_{XC}[\rho]$ peut être déterminée soit par des fonctionnelles locales, dépendant uniquement de la densité ρ (formalisme LDA) soit par des fonctionnelles non locales qui sont reliées à la fois à la densité et son gradient $\nabla\rho(\mathbf{r})$, on parle de la GGA.

II.4.6. Approximation de la Densité Locale (LDA):

Dans l'approximation LDA (Local Density Approximation), il a été supposé que la densité électronique varie uniformément. L'énergie d'échange-corrélation s'écrit :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}(\rho) d\mathbf{r} = E_X^{LDA}[\rho] + E_C^{LDA}[\rho]$$

L'énergie d'échange-corrélation par électron s'écrit :

$$\varepsilon_{XC}(\rho) = \varepsilon_X[\rho] + \varepsilon_C[\rho]$$

Le terme d'échange, appelé "échange de Dirac" [36] ainsi que le terme de corrélation sont donnés par les expressions ci-dessous :

$$\varepsilon_X[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} (\rho(\mathbf{r}))^{1/3}$$

$$\varepsilon_C[\rho] = \rho(\mathbf{r})$$

L'énergie d'échange pour un électron s'écrit donc :

$$E_X^{LDA}[\rho] = \int -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} [\rho(\mathbf{r})]^{4/3} d\mathbf{r}$$

II.4.7. Approximation du Gradient Généralisé (GGA) et Fonctionnelles Hybrides:

La densité électronique d'un système n'est pas seulement uniforme, elle peut même varier très rapidement dans l'espace, lorsque l'on passe d'un niveau à un autre dans l'atome, ou bien d'un atome à un autre dans une molécule.

L'Hamiltonien de l'approximation GGA consiste à exprimer une fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation en fonction de la densité et son gradient.

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int \epsilon_{XC}^{GGA}(\rho \nabla \rho) dr$$

De nombreuses fonctionnelles ont été développées pour l'échange et la corrélation. Parmi les plus utilisées, nous pouvons citer la fonctionnelle d'échange de Becke (B), et pour la corrélation les fonctionnelles de Lee, Wang et Parr (LYP) [37], de Perdew (P86, contrepartie de la fonctionnelle d'échange de PW86) [38] et celle de Perdew et Wang (PW91) [39]. Nous pouvons également citer les fonctions de Becke (B88) [40], celle de Perdew (PW86) [41] et celle de Handy et Cohen (OPTX) [42].

Il convient de noter que n'importe quelle fonctionnelle d'échange ou de corrélation d'une méthode peut être combinée à une autre fonctionnelle d'échange ou de corrélation d'une autre méthode, Ex : B3LYP/6-31G*.

- **Fonctionnelle hybride B3LYP (Becke à 3 paramètres- Lee, Wang et Parr) [34] :**

Il s'agit du fonctionnel hybride la plus populaire. C'est une fonctionnelle à 3 paramètres combinant les fonctionnelles d'échanges suivantes : fonctionnelle locale, de Becke(88) et celle de Hartree-Fock avec les fonctionnelles de corrélation de Vosko, wilk, Nusair (LDA) et de gradient GGA de Lee, Wang et Parr.

L'énergie de cette fonctionnelle s'écrit :

$$E_{XC}^{B3LYP}(\mathbf{1} - a_0 - a_x)E_X^{LDA} + a_x E_X^{B88} + a_c E_C^{LYP} + (\mathbf{1} - a_c)E_C^{VWN} + a_0 E_X^{HF}$$

où $a_0 = 0.20$, $a_x = 0.72$ et $a_c = 0.81$. Ces paramètres sont des quantités semi-empiriques déterminées par un lissage des chaleurs de formation d'un ensemble standard de molécules.

Cette fonctionnelle donne des résultats remarquablement précis pour un grand nombre de systèmes [43]. Il a également été démontré qu'elle permet, contrairement aux GGA, de décrire correctement les propriétés magnétiques de composés moléculaires, de métaux de

transition et de ligands. Cependant, elle est loin de mettre un point final aux problèmes liés à l'échange et à la corrélation en DFT [44,45].

- **Avantages de la DFT:**

La DFT permet souvent d'obtenir, à plus faible coût, des résultats d'une précision proche de celle obtenue avec les calculs post Hartree-Fock. De plus, elle peut être utilisée pour étudier des systèmes relativement gros, contenant jusqu'à plusieurs centaines d'électrons, que les calculs post-Hartree-Fock ne peuvent pas traiter. Ceci explique le fait que la DFT soit aujourd'hui très utilisée pour étudier les propriétés des systèmes moléculaires ou même biologiques.

Les nombreux travaux effectués ces dernières années montrent que les calculs DFT donnent de bons résultats sur des systèmes très divers (métalliques, ioniques, organométalliques, etc...) et pour de nombreuses propriétés (structures moléculaires, fréquences de vibration, potentiels d'ionisation, etc...).

Toutefois, ces méthodes souffrent encore de plusieurs défauts. En effet, les bons ou les mauvais résultats de la DFT sont toujours difficilement interprétables sur certains systèmes. Il n'existe par ailleurs aucun véritable critère permettant d'améliorer une fonctionnelle donnée, ce qui rend parfois l'utilisation de la DFT délicate. De plus, les états excités ne sont pas accessibles dans le formalisme développé. Des développements récents utilisant un formalisme dépendant du temps pour une description des états excités ont été faits.

III. CONCLUSION :

Les méthodes quantiques permettent d'avoir accès à un ensemble de grandeurs qui aide à élucider la structure électronique des systèmes chimiques.

Le choix de la méthode (type de calcul) dépend du problème étudié (degré de liberté du système et précision souhaitée du calcul) ainsi que les ressources de calculs (puissance de l'ordinateur) c'est-à-dire la limitation du nombre d'atomes par le potentiel de calcul de la machine et du coût en temps et donc en argent.

CHAPITRE 2

***CORRELATION ENTRE LES INDICES
QUANTIQUES ET L'EFFICACITE INHIBITRICE DES
MOLECULES.***

La méthode de la théorie de la fonctionnelle de densité est utilisée dans un grand nombre de disciplines: physique des matières condensées, science des matériaux, domaine des polymères et de la catalyse, ... mais c'est à l'interface de la chimie (surtout organique) et de la biologie que les développements ont été les plus spectaculaires avec deux grandes applications: la conception rationnelle des médicaments et l'ingénierie des protéines.

Cette méthode et en particuliers la DFT-B3LYP a également prouvé son efficacité dans le domaine de la corrosion. L'application de cette méthode pour l'étude des inhibiteurs de corrosion organiques fait l'objet du travail exposé dans le présent chapitre.

La corrosion est définie comme « l'interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même, de son environnement ou du système technique dont ils font partie » [46]. C'est un phénomène universellement connu qui cause un grand préjudice à l'économie internationale. La protection contre ce fléau comprend une panoplie de traitements telles que la protection cathodique, les traitements de surface ou encore la modification du milieu corrosif par ajout d'inhibiteurs de corrosion. Ces derniers constituent un moyen original pour lutter contre la corrosion. Ils sont définis comme étant des composés chimiques qui, ajoutés à faible concentration au milieu corrosif, ralentissent ou stoppent le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu.

L'étude de l'inhibition de la corrosion des métaux en milieu acide constitue un domaine de recherche très attractif en raison de la large utilisation des solutions acides dans l'industrie. La majorité des inhibiteurs utilisés dans ce milieu sont des composés organiques contenant des hétéroatomes tels que l'azote, le soufre et l'oxygène [47]. Les données de la littérature montrent que la plupart de ces composés agissent par adsorption à la surface du métal en formant une mince couche protectrice par combinaison entre les ions de l'inhibiteur et la surface métallique. L'adsorption de ces composés dépend essentiellement de leur structure chimique, de la nature et de la charge superficielle du métal ainsi que du milieu agressif. Ces paramètres, entre autres conditions expérimentales, sont des facteurs notables qui déterminent l'ampleur de l'adsorption qui dicte à son tour l'efficacité inhibitrice ou taux d'inhibition de la corrosion [48].

La connaissance des propriétés moléculaires d'un inhibiteur donné, telles que la structure moléculaire, la densité électronique et la solubilité, contribue à la compréhension du mécanisme d'inhibition de la corrosion [49,50]. Le recours aux calculs théoriques favorise donc le choix des inhibiteurs les plus efficaces en comparant dans la plupart des cas les propriétés obtenues par les méthodes quantiques aux données expérimentales.

Le présent travail a pour objectif d'étudier les structures moléculaires et électroniques de trois dérivés d'hydrazone 2-[(2-Hydroxybenzylidène) amino] benzoic acid, 4-[(4-Nitrobenzylidène)amino]benzoic acid et 2-[(E)-(4-Nitrobenzylidène) amino]- benzoic acid que nous appellerons pour simplifier HBABA, NBABA et (E) NBABA (Figure 1) afin de déterminer la relation entre la structure moléculaire de ces composés et leur efficacité inhibitrice (%EI).

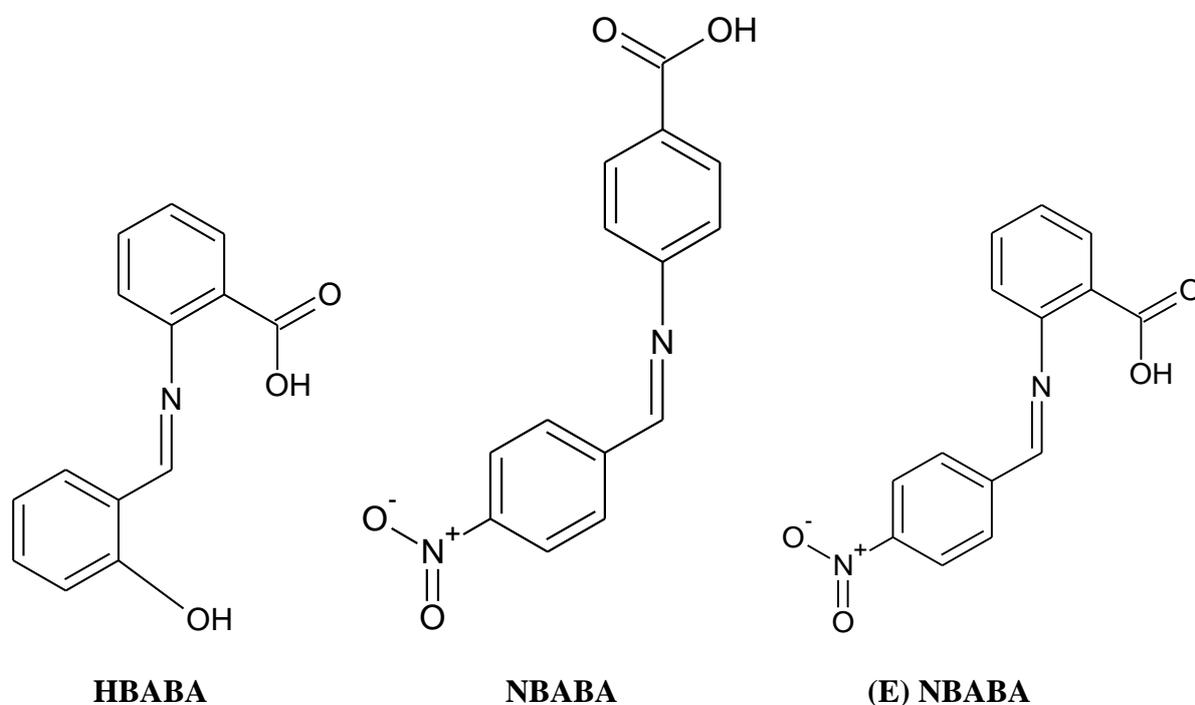


Figure 1. Structures moléculaires des inhibiteurs étudiés.

I. MATERIEL ET METHODES:

Tous les calculs ont été réalisés avec le programme GAUSSIAN 09W [51]. La géométrie des molécules étudiées a été optimisée en utilisant deux méthodes:

La méthode DFT avec les fonctionnelles hybrides B3LYP (Becke-3-paramètres-Lee-Yang-Parr) avec les bases 3-21G; 6-31G++ (d, p) et 6-311G++ (d, p).

Les méthodes semi-empiriques AM1 et PM3.

Nous avons également procédé au calcul d'indices structuraux tels que la distribution de charge, l'énergie des orbitales moléculaires E_{HOMO} (Highest Occupied Molecular Orbital) et E_{LUMO} (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) et le moment dipolaire (μ).

Ces paramètres ont été ensuite utilisés pour estimer les valeurs de paramètres dérivés comme l'énergie de gap (ΔE), l'affinité électronique (A), le potentiel d'ionisation (I), la dureté totale (η), l'électronégativité (χ) et le nombre d'électrons transférés (ΔN) de la molécule d'inhibiteur à l'atome métallique [52].

Dans ce qui suit, nous discuterons en détail les résultats obtenus par la DFT. Ceux obtenus par les méthodes semi-empiriques sont présentés à titre d'informations supplémentaires.

II. RESULTATS :

II.1. Géométries optimisées des inhibiteurs étudiés:

Les géométries optimisées des inhibiteurs étudiés sont présentées dans la figure 2. Les résultats obtenus montrent que la molécule HBABA présente une configuration non planaire.

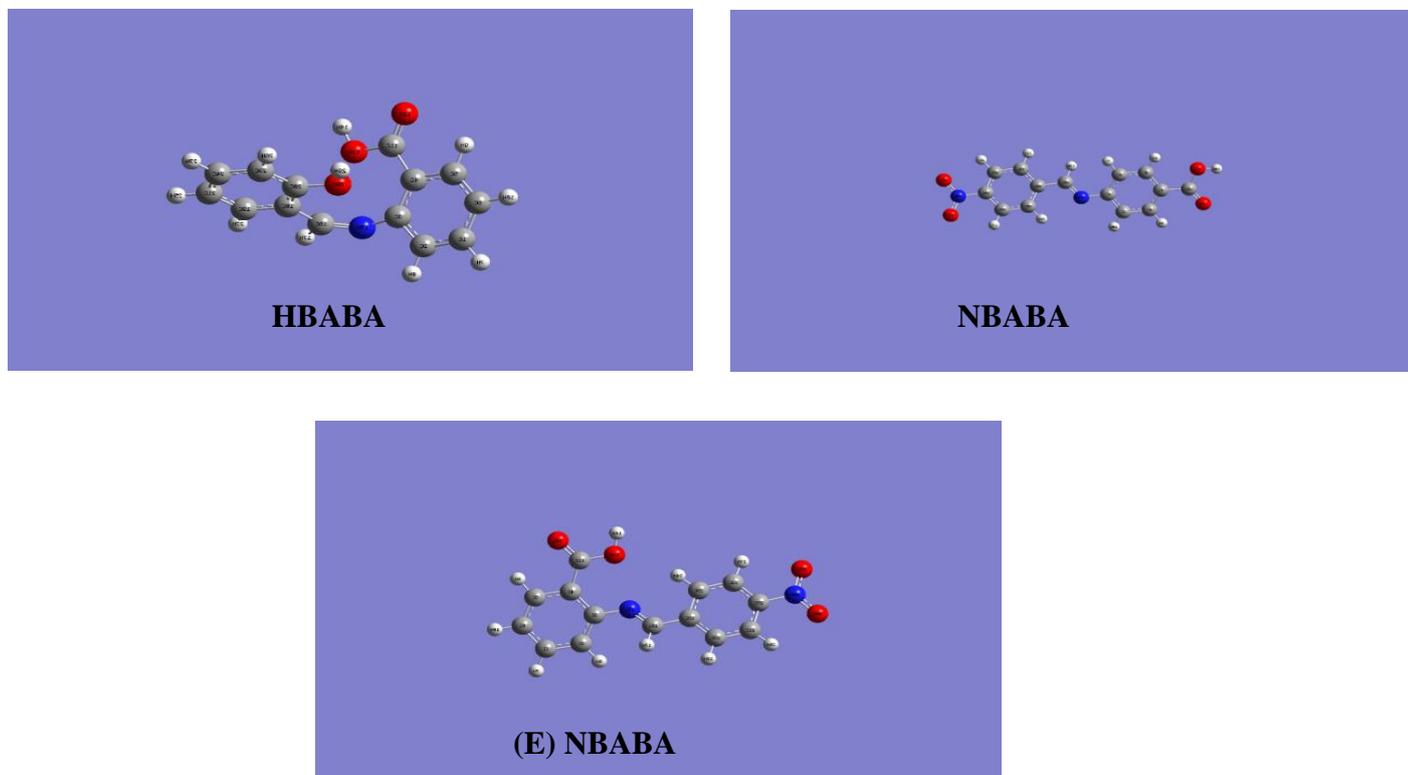


Figure 2. Géométries optimisées des inhibiteurs étudiés

II.2. Énergies des orbitales moléculaires HOMO et LUMO:

L'effet inhibiteur d'un composé est associé à son adsorption à la surface du métal par l'intermédiaire d'interactions donneur-accepteur entre les électrons π de la molécule d'inhibiteur et les orbitales d vacantes des atomes superficiels du métal. Selon la théorie des orbitales moléculaires frontières, la réactivité chimique est fonction d'interactions entre les orbitales HOMO et LUMO. L' E_{HOMO} est associée à la capacité de la molécule à donner des électrons à un accepteur approprié avec des orbitales d vides et l' E_{LUMO} indique sa capacité à accepter des électrons. La littérature montre que plus la valeur de l' E_{LUMO} est basse, plus la capacité de la molécule à accepter des électrons est grande. De la même façon, plus la valeur d' E_{HOMO} de l'inhibiteur est élevée, plus son pouvoir donneur d'électrons à l'orbitale inoccupée de la surface de métal est grand et plus son efficacité inhibitrice est élevée. Par exemple, les orbitales "d" vacantes dans l'atome de fer peuvent accepter des électrons de la HOMO de la

molécule d'inhibiteur tandis que l'atome de métal donne à son tour ses électrons 4s à LUMO de l'inhibiteur [53].

Des relations similaires ont été retrouvées entre le taux d'inhibition de la corrosion et l'énergie du gap ΔE . Cette dernière donne des informations cruciales sur la stabilité du complexe inhibiteur-métal formé. Une faible différence d'énergie entre les orbitales frontières du donneur et de l'accepteur indique la mollesse et la réactivité de la molécule est associée à une plus grande efficacité inhibitrice (l'énergie nécessaire pour enlever un électron de la dernière couche occupée étant faible) [54,55].

Le tableau I présente les indices chimiques quantiques tels que: E_{HOMO} , E_{LUMO} , et ΔE calculés pour chacun des trois composés. Ce tableau présente également les valeurs des efficacités inhibitrices, obtenues par polarisation potentiodynamique (courbes de polarisation), de l'acier en présence des inhibiteurs à la concentration $10^{-4}M$ en milieu H_2SO_4 0,5M à 30°C.

Tableau I. Efficacités inhibitrices de l'acier en milieu H_2SO_4 0,5M à 30°C, en présence d'inhibiteur $10^{-4} M$ et indices quantiques obtenus pour les trois inhibiteurs par les méthodes DFT et semi-empiriques PM3 et AM1.

Inhibiteur		BABA	NBABA	(E) NBABA	
Efficacité inhibitrice (EI%)		48	61	61	
DFTB3LYP	3-21G	E_{HOMO} (eV)	-5,1677	-5,7939	-5,6908
		E_{LUMO} (eV)	-1,3002	-2,6683	-2,5212
		ΔE (eV)	3,8676	3,1256	3,1696
	6-31G++ (d, p)	E_{HOMO} (eV)	-5,5591	-6,1551	-6,0523
		E_{LUMO} (eV)	-1,8371	-3,2327	-3,1079
		ΔE (eV)	3,722	2,9224	2,9444
	6-311G++ (d, p)	E_{HOMO} (eV)	-5,4204	-6,2065	-6,1042
		E_{LUMO} (eV)	-1,7405	-3,2961	-3,1655
		ΔE (eV)	3,6799	2,9104	2,9387
Semi-empirique	AM1	E_{HOMO} (eV)	-8,28077	-9,06059	-8,92296
		E_{LUMO} (eV)	-0,11342	-1,4261	-1,32328
		ΔE (eV)	8,167344	7,634496	7,59968
	PM3	E_{HOMO} (eV)	-8,1929	-8,9526	-8,8272
		E_{LUMO} (eV)	-0,1923	-1,3736	-1,2915
		ΔE (eV)	8,0006	7,579	7,5358

Les résultats obtenus montrent que c'est le composé NBABA qui a les valeurs les plus basses de l' E_{LUMO} . Elles sont égales à -2.668, -3.232, -3.296, -1.426 et -1.373 eV dans les méthodes DFT/B3LYP (3-21G, 6-31G++ (d, p) et 6-311G++ (d, p) et semi-empiriques AM1 et PM6, respectivement. Ce résultat concorde avec les observations expérimentales puisque ce composé présente l'efficacité inhibitrice la plus élevée (EI= 61%). La valeur la plus élevée de l' E_{LUMO} a été retrouvée pour le HBABA. Ce composé ayant l'efficacité d'inhibition la plus basse (EI= 48%).

L'inhibiteur NBABA présente également les valeurs les plus basses de ΔE dans la méthode de la théorie de la fonctionnelle de densité DFT avec les différentes bases. Cet inhibiteur a donc la réactivité la plus élevée comparée aux autres composés. Il a une capacité de s'adsorber sur la surface du métal plus grande et par conséquent le taux d'inhibition le plus élevé, ce qui est en accord avec les résultats expérimentaux. Nous constatons également que le composé NBABA a les valeurs les plus basses de ΔE (7,599 3 et 7,535 eV) dans les méthodes semi-empiriques AM1 et PM3 respectivement, ce qui signifie que son pouvoir inhibiteur est plus grand que celui des deux autres inhibiteurs.

Aucune relation claire n'a été objectivée entre l'efficacité d'inhibition de la corrosion et l' E_{HOMO} .

II.3. Charges de Mulliken:

Un autre indice important est la densité de charge de Mulliken [56] 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 [57,58].

Il a été montré qu'un système conjugué contenant des hétéroatomes tels que le phosphore, l'azote, le soufre, et l'oxygène dans sa structure est un bon inhibiteur de la corrosion puisqu'il est susceptible de donner des paires d'électrons au métal ce qui conduit à son adsorption sur la surface métallique par formation d'un film protecteur qui empêche la corrosion du métal [59,60]. Les composés avec un groupement $-C=N-$ (azométhine) et des électrons π présentent une excellente inhibition de la corrosion en milieu acide [61,62]. Les électrons π ou les paires électroniques localisées sur les hétéroatomes procurent un caractère nucléophile à la molécule d'inhibiteur lorsqu'elle interagit avec la surface électrophile du métal [63].

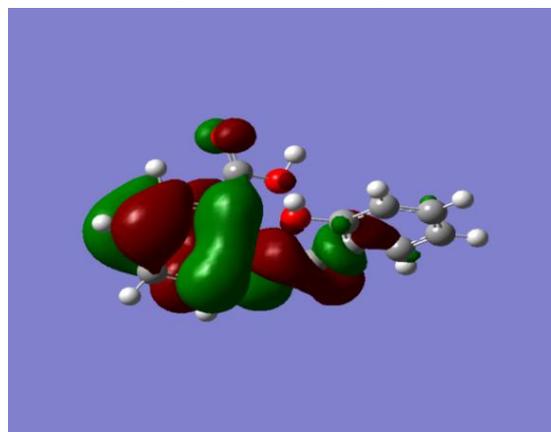
Les densités de charges de Mulliken des différents hétéroatomes ont été calculées et regroupées dans le tableau II. L'examen de ces résultats montre qu'il existe plus d'un centre actif dans les molécules d'inhibiteurs. La revue de la littérature montre en effet que plus les charges atomiques partielles du centre adsorbé sont négatives, plus il donne facilement ses électrons aux orbitales "d" inoccupées du métal. Dans les trois inhibiteurs étudiés, l'atome N15 présente la charge négative la plus élevée avec des valeurs égales à -0.64, -0.65 et -0.65 eV pour le HBABA, le (E) NBABA et le NBABA respectivement, selon la méthode DFT/B3LYP/3-21G et des valeurs égales à -0.40, -0.41 et -0.44 eV pour le HBABA, (E)NBABA et NBABA respectivement selon la méthode semi-empirique AM1.

Nous constatons également que l'atome O12 a la charge négative la plus élevée avec des valeurs égales à -0.47, -0.47 et -0.49 eV pour le HBABA, NBABA et (E)NBABA respectivement, selon la méthode DFT/B3LYP/6-31G++ (d, p) ; des valeurs égales à -0.30 à -0.30 à -0.32 eV pour le HBABA, à NBABA et à (E)NBABA respectivement, selon DFT/B3LYP/6-311++G (d, p) et des valeurs égales à -0.39, -0.40 et -0.40 eV pour le NBABA, (E)NBABA, HBABA respectivement suivant la méthode semi-empirique PM3.

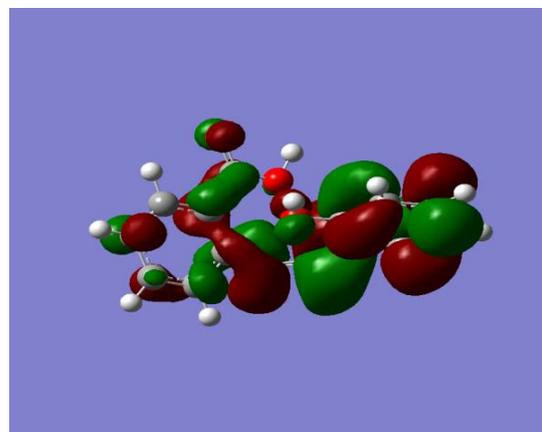
Tableau II. Densités de charges de Mulliken des différents hétéroatomes, obtenues pour les trois inhibiteurs par les méthodes DFT et semi-empiriques PM3 et AM1.

		Inhibiteurs			
		HBABA	NBABA	(E) NBABA	
Efficacité inhibitrice (EI%)		48	61	61	
DFT B3LYP	3-21G	O12	-0,504624	-0,501635	-0,468291
		O13	-0,202136	-0,20489	-0,204943
		N15	-0,637737	-0,647827	-0,647827
		N28	/	0,171872	0,171902
		O28	-0,22978	/	/
		O29	/	-0,323955	-0,325812
		O30	/	-0,325403	-0,327346
	6-31G++ (d, p)	O12	-0,47479	-0,488156	-0,467604
		O13	-0,059864	-0,058978	-0,066369
		N15	0,214223	0,271098	0,241594
		N28		-0,245207	-0,250306
		O28	-0,13389	/	/
		O29	/	-0,020206	-0,022231
		O30	/	-0,028889	-0,026315
	6-311G++ (d, p)	O12	-0,3066	-0,318991	-0,295154
		O13	0,069535	0,110546	0,092385
		N15	0,405883	0,29986	0,351546
		N28	/	-0,18811	-0,203682
		O28	0,067211	/	/
		O29	/	0,008218	0,009869
		O30	/	0,001352	0,002745
Semi-empirique	AM1	O12	-0,369887	-0,356753	-0,356172
		O13	-0,068747	-0,071081	-0,072866
		N15	-0,397627	-0,437315	-0,412602
		N28		0,576745	-0,577071
		O28	-0,039724	/	/
		O29	/	-0,354529	-0,35589
		O30	/	-0,356054	-0,357473
	PM3	O12	-0,404765	-0,395961	-0,390957
		O13	-0,081701	-0,078167	-0,086462
		N15	-0,100155	-0,142943	-0,112663
		N28	/	1,343564	1,34411
		O28	-0,044692	/	/
		O29	/	-0,608539	-0,609448
		O30	/	-0,609176	0,610163

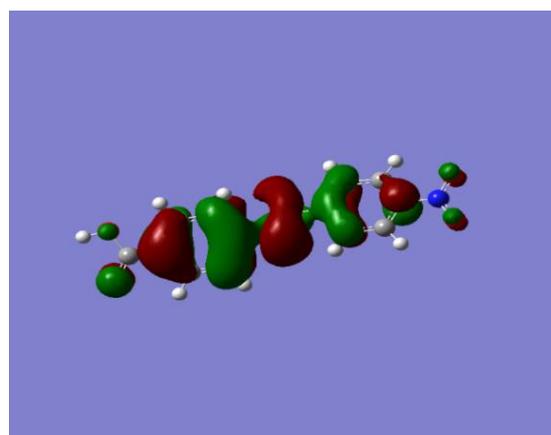
La figure 3 présente la répartition de la densité HOMO et LUMO des inhibiteurs étudiés. Les résultats obtenus montrent que le système de conjugaison des deux anneaux aromatiques dans les molécules d'inhibiteur peut donner des électrons π à la surface métallique et agir ainsi en tant que centre actif pour l'adsorption.



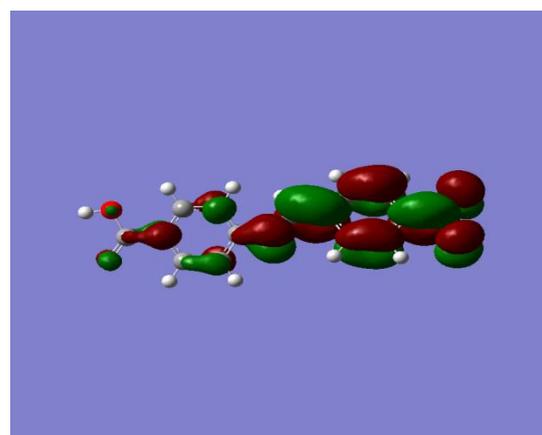
HBABA (HOMO)



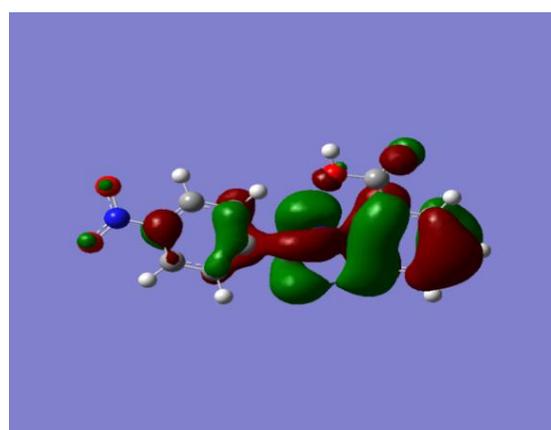
HBABA (LUMO)



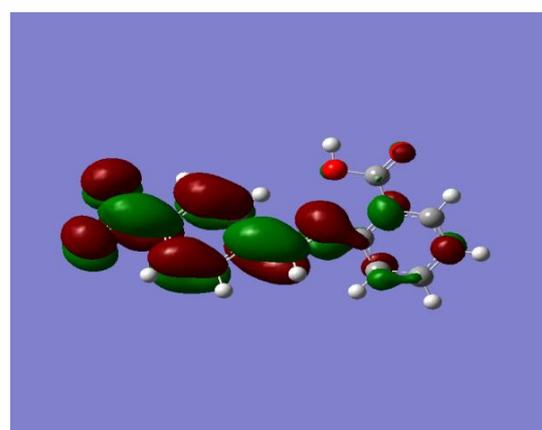
NBABA (HOMO)



NBABA (LUMO)



(E) NBABA (HOMO)



(E) NBABA (LUMO)

Figure 3. Les orbitales frontières HOMO et LUMO des molécules d'inhibiteurs.

II.4. Moment dipolaire:

Le moment dipolaire (μ) est l'un des indices qui sont les plus utilisés pour discuter et rationaliser la structure et la réactivité de nombreux systèmes chimiques [64]. Cet indice mesure la polarité pour les molécules diatomiques, qui est lié à la distribution des électrons dans une structure moléculaire [65,66]. Il y a un manque d'accord dans la littérature concernant la corrélation entre le moment dipolaire et l'efficacité inhibitrice [67,68]. Certains auteurs suggèrent que l'augmentation du moment dipolaire facilite l'adsorption de la molécule inhibitrice à la surface du métal et augmente donc son pouvoir inhibiteur [69]. À l'inverse, d'autres auteurs ont montré que les faibles valeurs du moment dipolaire favorisent l'accumulation des molécules d'inhibiteurs à la surface du métal [70].

Les différentes valeurs du moment dipolaire des molécules étudiées sont regroupées dans le tableau III. L'analyse de ces résultats montre que la valeur la plus basse du moment dipolaire (μ) est obtenue pour le composé NBABA qui présente la meilleure efficacité inhibitrice. Ces valeurs sont égales à 3.473, 4.075 et à 4.100 D dans les méthodes DFT/B3LYP/3-21G, 6-31G++ (d, p), et 6-311G++ (d, p), respectivement.

Aucune corrélation significative n'a été cependant observée entre le moment dipolaire et l'efficacité inhibitrice par les méthodes semi-empiriques. Le composé (E) NBABA ayant les valeurs les plus élevées de μ (5.319 et 4.540 D dans les méthodes semi-empiriques AM1 et PM3, respectivement).

Tableau III. Moment dipolaire (μ) et efficacités inhibitrices, obtenues par polarisation potentiodynamique, pour l'acier en milieu H_2SO_4 0,5M à 30°C, en présence de 10^{-4} M en inhibiteur.

		Inhibiteurs			
		HBABA	NBABA	(E) NBABA	
Efficacité inhibitrice (EI%)		48	61	61	
DFT B3LYP	3-21G	μ (D)	4,5996	3,4732	3,8986
	6-31G++ (d, p)	μ (D)	4,9065	4,0757	4,584
	6-311G++ (d, p)	μ (D)	4,7134	4,1	4,6009
Semi-empirique	AM1	μ (D)	3,8176	4,3798	5,3198
	PM3	μ (D)	3,3401	4,6959	5,54

II.5. Dureté et Mollesse:

Les tendances de liaison des inhibiteurs avec les atomes du métal peuvent être discutées en termes de HSAB (Hard-Soft-acid-base) [71]. Son principe repose sur le fait que les acides durs préfèrent se lier avec les bases dures et les acides mous avec les bases molles. Par ailleurs, les atomes métalliques sont connus pour être des acides mous. Les bases molles seront donc les plus efficaces comme inhibiteurs et l'efficacité inhibitrice augmentera par conséquent avec l'augmentation de la mollesse.

La dureté absolue (η) permet de mesurer la stabilité et la réactivité d'une molécule [72,73]. Une approximation de ce paramètre, dans la théorie des orbitales moléculaires, est donnée par la relation suivante [74] :

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

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

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

Le tableau IV regroupe les valeurs de la dureté, de la mollesse et de l'efficacité inhibitrice des inhibiteurs étudiés.

Tableau IV. Dureté, mollesse et efficacité inhibitrice des inhibiteurs étudiés.

		Inhibiteurs			
		HBABA	NBABA	(E) NBABA	
Efficacité inhibitrice (EI%)		48	61	61	
DFT B3LYP	3-21G	η	1,9338	1,5628	1,584808
		σ	0,5171	0,6399	0,631
	6-31G++ (d, p)	η	1,861	1,4612	1,4722
		σ	0,5373	0,6844	0,6793
	6-311G++ (d, p)	η	1,8399	1,4552	1,4693
		σ	0,5435	0,6872	0,6806
Semi-empirique	AM1	η	4,0837	3,8172	3,7998
		σ	0,2449	0,262	0,2632
	PM3	η	4,0003	3,7895	3,7679
		σ	0,2499	0,2639	0,2654

L'analyse de ces résultats montre que le composé NBABA a la mollesse σ la plus élevée avec des valeurs égales à 0.639, 0.684 et 0.687 eV dans la méthode DFT/B3LYP 3-21G, 6-31G++ (d, p) et 6-311G++ (d, p), respectivement, et en conséquence l'efficacité d'inhibition la plus élevée. Nous constatons également que l'inhibiteur HBABA a la dureté η la plus élevée avec des valeurs égales à 4.083 et 4.000 eV dans les méthodes semi-empiriques AM1 et PM3, respectivement, ce qui signifie qu'il a la plus basse réactivité parmi les trois inhibiteurs et donc la plus faible efficacité inhibitrice.

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

La fraction d'électrons transférés (ΔN) indique la tendance de la molécule à donner des électrons au métal. Toutefois, les valeurs de ΔN ne correspondent pas exactement au nombre d'électrons transférés du donneur à la molécule d'accepteur. L'expression «la capacité de donner des électrons» est plus appropriée que le «nombre d'électrons transférés» [75].

Les valeurs de ΔN sont corrélées avec l'efficacité inhibitrice résultante du transfert d'électrons. Une diminution dans le nombre d'électrons transférés ΔN indique une réduction du pouvoir donneur d'électrons de l'inhibiteur à la surface métallique. Selon Lukovits et al, si

$\Delta N < 3.6$, l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la possibilité de donner des électrons à la surface du métal [76]. La fraction d'électrons transférés (ΔN) peut être exprimée par l'équation suivante [76-78]:

$$\Delta N = \frac{[\chi_{metal} - \chi_{inhibiteur}]}{[2 * (\eta_{metal} + \eta_{inhibiteur})]}$$

où χ_{metal} et $\chi_{inhibiteur}$ désignent respectivement les électronégativités absolues du métal et de la molécule inhibiteur.

D'après le théorème de Koopmans, l'énergie d'ionisation I et l'affinité électronique A sont calculées par les relations suivantes [77] :

$$I = -E_{HOMO} \qquad A = -E_{LUMO}$$

Comme descripteur de base de la réactivité chimique, une basse énergie d'ionisation suggère une réactivité élevée et vice versa.

L'électronégativité absolue χ de la molécule d'inhibiteur est donnée comme suit:

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

La fraction d'électrons transférés ΔN par l'inhibiteur à la surface du métal est également calculée en utilisant comme exemple les valeurs théoriques de $\chi(Fe)$ et $\eta(Fe)$ égales 7.0 eV mol⁻¹ et 0.0 eV mol⁻¹, respectivement [79-81].

Le tableau V rassemble les valeurs du potentiel d'ionisation, de l'affinité électronique, de l'électronégativité et du nombre d'électrons échangés pour chacun des trois inhibiteurs.

Tableau V. Valeurs du potentiel d'ionisation, de l'affinité électronique, de l'électronégativité et du nombre d'électrons échangés pour chacun des trois inhibiteurs.

			Inhibiteurs		
			HBABA	NBABA	(E) NBABA
Efficacité inhibitrice (EI%)			48	61	61
DFT B3LYP	3-21G	I	5,1677	5,7939	5,7939
		A	1,3002	2,6683	2,5212
		χ	3,2339	4,2311	4,106
		ΔN	0,9738	0,8859	0,9131
	6-31G++ (d, p)	I	5,5591	6,1551	6,0523
		A	1,8371	3,2327	3,1079
		χ	3,6981	4,6939	4,5801
		ΔN	0,8871	0,7891	0,8219
	6-311G++ (d, p)	I	5,4204	6,2065	6,1042
		A	1,7405	3,2961	3,1655
		χ	3,5805	4,7513	4,6349
		ΔN	0,9292	0,7726	0,8048
Semi-empirique	AM1	I	8,2808	9,0606	8,923
		A	0,1134	1,4261	1,3233
		χ	4,1971	5,2433	5,1231
		ΔN	0,3432	0,2301	0,247
	PM3	I	8,1929	8,9526	8,8272
		A	0,1923	1,3736	1,2915
		χ	4,1926	5,1631	5,0593
		ΔN	0,3509	0,2424	0,2575

Les résultats obtenus montrent que les trois molécules se comportent comme des donneurs d'électrons, la surface de l'acier étant l'accepteur. Ces composés se lient à la surface métallique et forment ainsi une couche adsorbée de molécules inhibitrices qui protège le métal contre la corrosion.

Si le ΔN était décisif pour les propriétés d'inhibiteur, le classement des composés devrait être HBABA > (E) NBABA > NBABA puisque les calculs indiquent que le HBABA a le ΔN le plus élevé selon toutes les méthodes avec des valeurs égales à 0.973, 0.887, 0.929, 0.343 et 0.350 eV, suivi du composé (E) NBABA avec des valeurs égales à 0.913, 0.821, 0.804, 0.243 et 0.257 eV, et enfin du NBABA qui a le plus bas ΔN avec des valeurs égales à 0.885, 0.789, 0.772, 0.230 et 0.242 eV dans les méthodes DFT/B3LYP/3-21G (d, p),

DFT/B3LYP/6-31G++ (d, p), DFT/B3LYP /6-311G++ (d, p), et les méthodes semi-empiriques AM1 et PM6 respectivement. Ce résultat n'est pas corrélé aux observations expérimentales puisque c'est le NBABA qui s'adsorbe le plus sur la surface du métal et qui présente l'efficacité inhibitrice la plus élevée.

III. CONCLUSION:

Des calculs de chimie quantique basés sur la méthode de la théorie de la fonctionnelle de densité DFT au niveau B3LYP à différentes bases et les méthodes semi-empiriques AM1 et PM6 ont été exécutés sur trois dérivés d'hydrazone qui ont été précédemment utilisés comme inhibiteurs de la corrosion de l'acier. Les indices quantiques des trois composés qui sont les plus appropriés pour décrire leur action potentielle comme des inhibiteurs de corrosion ont été calculés afin de déterminer leur corrélation avec l'efficacité inhibitrice de ces trois molécules. Les résultats obtenus permettent de tirer les conclusions suivantes:

Le classement des inhibiteurs selon leur efficacité inhibitrice est comme suit:

NBABA > (E) NBABA > HBABA selon la méthode DFT/B3LYP.

(E) NBABA > NBABA > HBABA selon les méthodes semi-empiriques.

Cette différence peut être expliquée par la ressemblance structurale de ces deux inhibiteurs. Les deux composés contiennent en effet les mêmes groupements fonctionnels dans leur structure (un groupement carboxyle COOH et un autre nitro NO₂) mais positionnés différemment: dans la molécule NBABA, les deux groupements sont situés en position "para" des deux anneaux de benzène alors que dans le composé (E) NBABA, c'est le NO₂ qui est en position "para" et le COOH en position "ortho".

Les bons inhibiteurs de la corrosion sont NBABA et (E) NBABA avec des efficacités inhibitrices très proches.

Aucune corrélation n'a été objectivée entre l'énergie HOMO et l'efficacité inhibitrice, contrairement à E_{LUMO}.

L'efficacité inhibitrice dépend essentiellement de l'énergie de gap ΔE , qui exprime la réactivité d'une molécule, et qui est corrélée avec l'efficacité des inhibiteurs étudiés. Lorsque ΔE diminue, la réactivité de l'inhibiteur à la surface métallique augmente. Le composé NBABA qui a le plus petit ΔE dans la méthode DFT/B3LYP avec les différentes bases est donc le meilleur inhibiteur. Dans les méthodes semi-empiriques, c'est le (E) NBABA qui a le gap le plus faible et c'est donc lui qui inhiberait le mieux la corrosion.

Une bonne corrélation a été observée entre l'efficacité inhibitrice et les moments dipolaires et entre l'efficacité inhibitrice et la dureté totale. Un faible moment dipolaire et une faible dureté étaient liés à une efficacité plus élevée.

L'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la valeur de la mollesse.

La géométrie moléculaire optimisée et la distribution des électrons dans les orbitales moléculaires frontières ont fourni des informations valables concernant le mode de transfert des charges pendant le processus d'adsorption.

L'étude théorique, en utilisant les calculs de DFT, donne une meilleure vue d'ensemble de la réactivité des inhibiteurs et une bonne corrélation avec les résultats expérimentaux. Les inhibiteurs en question s'adsorbent à la surface métallique dans le même ordre obtenu par les résultats expérimentaux.

En conclusion, cette étude montre une bonne corrélation entre le calcul théorique et les données électrochimiques et confirme la fiabilité des méthodes de la chimie quantique pour étudier l'inhibition de la corrosion des surfaces métalliques.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif du présent travail était d'étudier la corrélation entre la structure moléculaire de trois inhibiteurs de corrosion (HBABA, NBABA, (E) NBABA) et leur efficacité inhibitrice vis-à-vis de la corrosion de l'acier en milieu acide H_2SO_4 0.5M, au moyen de méthodes quantiques telles que la méthode DFT au niveau B3LYP avec trois bases différentes et les méthodes semi-empiriques AM1 et PM3.

Après avoir présenté brièvement, dans le premier chapitre, les méthodes quantiques traditionnelles qui constituent la base de l'approche de DFT, nous nous sommes intéressés dans le second chapitre à l'application de la DFT et des méthodes AM1 et PM3 dans le domaine de l'inhibition de la corrosion. La géométrie des molécules d'inhibiteurs étudiées a d'abord été optimisée à l'aide du programme GAUSSIAN 09W. Nous avons ensuite procédé au calcul de paramètres tels que l'énergie de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée E_{HOMO} , l'énergie de l'orbitale moléculaire la plus basse inoccupée 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 et la fraction d'électrons transférés (ΔN) de la molécule d'inhibiteur à l'atome superficiel.

Les résultats obtenus montrent que le classement des trois inhibiteurs selon leur efficacité inhibitrice diffère légèrement selon la méthode de calcul utilisée. Dans la méthode DFT avec ses trois bases, c'est l'inhibiteur NBABA qui a présenté l'efficacité inhibitrice la plus importante, suivi par les composés (E) NBABA, puis HBABA. Les méthodes semi-empiriques ont par contre montré que l'efficacité inhibitrice augmente dans l'ordre : (E) NBABA > NBABA > HBABA. Cette différence a été attribuée à la ressemblance structurale des inhibiteurs NBABA et (E) NBABA.

Les résultats obtenus montrent également une bonne corrélation entre l'étude expérimentale et l'étude théorique en utilisant les calculs de DFT. Une bonne corrélation a en effet été observée entre l'efficacité inhibitrice et l'énergie du gap, les moments dipolaires et la dureté totale. Des valeurs faibles de ces indices étaient liées à un taux d'inhibition de la corrosion plus élevé.

Le calcul quantique des charges atomiques de Mulliken a enfin montré que ce sont essentiellement les atomes d'azote N15 et d'oxygène O12 qui jouent le rôle de centres actifs pour l'adsorption de l'inhibiteur à la surface du métal.

REFERENCES:

- [1] M. Bouayed, H. Rabaa, A.Srhiri, J.Y. Saillard, A. Ben Bachir, Experimental and theoretical study of organic corrosion inhibitors on iron in acidic medium, *Corros. Sci.* 41(1999) 501-517.
- [2] M.A. Quraishi, R. Sardar, Corrosion inhibition of mild steel in acid solutions by some aromatic oxadiazoles, *Mater. Chem. Phys.* 78 (2002) 425-431.
- [3] E. Stupniset-Lizac, S. Podbrscek, T. Soric, Non-toxic organic zinc corrosion inhibitors in hydrochloric acid, *J. Appl. Electrochem.* 24 (1994) 779-784.
- [4] F. Touhami, A. Aouniti, Y. Abed, B. Hammouti, S. Kertit, A. Ramdani, K. Elkacemi, Corrosioninhibition of Armco iron in 1 M HCl media by new bipyrazolic derivatives, *Corros. Sci.* 42 (2000) 929-940.
- [5] L. Tang, X. Li, L. Li, G. Mu, G. Liu, Interfacial behavior of 4-(2pyridylazo) resorcin between steel and hydrochloric acid, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2006) 384-388.
- [6] M. Hosseini, S.F.L. Mertens, M. Ghorbani, M.R. Arshadi, Asymmetrical Schiff bases as inhibitors of mild steelcorrosion in sulphuric acid media, *Mater. Chem. Phys.* 78 (2003) 800-808.
- [7] N.C. Subramanyam, B.S. Sheshardi, S.A. Mayanna, Thiourea and substituted thioureas as corrosion inhibitors for aluminium in sodium nitrite solution. *Corros. Sci.* 34(1993) 563-571.
- [8] A. Domenicano, I. Hargittai, *Accurate Molecular Structures. Their Determination and importance*, Oxford University Press. New York . 1992.3
- [9] P.A.M. Dirac, *Lectures on Quantum Mechanics*, Belfer graduate School of Science, Yeshiva University, New York, 1964.
- [10] L. Landau et E. Lifchitz, *Mécanique quantique*, Editions Mir, Moscou, 1967.
- [11] C.M
- [12] E. Schrodinger, *Ann. phys. Leipzig*, 76, 361 (1926).
- [13] (fr) La masse d'un nucléon est à peu près 1837 fois plus grande que la masse d'un électron
- [14] (de) M. Born et R. Oppenheimer, «Zur Quantentheorie der Molekeln», dans *Annealen der Physik*, vol. 389, 1927, p. 457-484 [lien DOI]
- [15] J. C. Slater. *The self consistent field for molecules and solids*. Mc Graw Hill. N.Y. 1974
- [16] W. Pauli, Relation between the closing in on electron-group and the structure of complexes in the spectrum. *Z. Physik*, 31, 765 (1925).
- [17] J.C. Slater. "A simplification of the Hartree-Fock method". *Phys. Rev.* 81 (1951) 385-390
- [18] L. Messaadia, *Mémoire de Magister*, Université El-Hadj Lakhder, Batna, 2005.
- [19] C.C. Roothan, *Rev. Mod. Phys.*, 23, 6989 (1951).
- [20] J. C. Slater : Atomic shielding constants. *Physical Review*, 36(1):57-64, 1930.
- [21] W. J. Hehre, R. F. Stewart et J. A. Pople : Self-consistent molecular-orbital methods. I. Use of gaussian expansions of Slater-type atomic orbitals. *The Journal of Chemical Physics*, 51(6):2657-2664, 1969.
- [22] J. A. Pople, D. P. Santry, G. A. Segal, *J. Chem. Phys.* , 1966, 43, S129.
- [23] J. A. Pople, D. L. Beveridge, P. A. Dobosh, *J. Chem. Phys.* , 1967, 47, 2026.
- [24] Pople. J.A, Santry. D. P. and Segal, G.A., *J. Chem. Phys.*, 43, (1965), S129.
- [25] Pople. J.A. and Segal. G.A., *J. Chem. Phys.*, 43, (1965). S136
- [26] Baird. N.C. and Dewar. M.J.S., *J. Chem. Phys.*, 50, (1969), 1262.
- [27] Bingham. R.C, Dewar. M.J.S. and Lo. H., *J. Am. Chem. Soc.*, 97, (1975), 1285.
- [28] a) J.P.P. Stewart., *J. of Comput Chem.* 1989, 10, 209-220.
- [29] a) M.J.S. Dewar, E.G. Zoebisch, E.F. Healy, J.J.P. Stewart., *J. Am. Chem. Soc.* 1985, 107, 3902-3909.
- b) J.P.P. Stewart., *J. of Comput Chem.* 1989, 10, 221-264.

- [30]. C. Møller et M. S. Plesset, *Phys. Rev.* 46, 618 (1934).
- [31] I. Shavitt, H.F. Shaefer; "Methods of Electronic Structure Theory", Ed. Plenum Press, New-York. 1977, 189.
- [32] A. Jugl ; "Chimie Quantique Structurale et Eléments de Spectroscopie Théorique " . 1978
- [33] (a) L. H. Thomas, *Proc. Camb. Phil. Soc.* 23 (1927) 542.
(b) E. Fermi, *Z. Physik* 48 (1928) 73-79.
- [34] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* 136 (1964) 864-871
- [35] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* , 1965, 140, A1133
- [36]. J. C. Slater, *Phys. Rev.* 81, 385 (1951).
- [37]. C. Lee, W. Yang, et R. G. Parr, *Phys. Rev. B* 37, 785 (1988).
- [38] J. P. Perdew et Y. Wang, *Phys. Rev. B* 33, 8800 (1986).
- [39]. J. P. Perdew et Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45, 244 (1992).
- [40]. A. D. Becke, *Phys. Rev. A* 38, 3098 (1988).
- [41]. N. C. Handy et A. J. Cohen, *Mol. Phys.* 99, 403 (2001).
- [42]. P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, et M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* 98, 11623 (1994).
- [43]. V. Barone, *Chem. Phys. Lett.* 226, 392 (1994).
- [44]. M. D. Wodrich, C. Corminboeuf, et P. von Ragué Schleyer, *Org. Lett.* 8, 3631 (2006).
- [45]. E. M. Sproviero, J. A. Gascon, J. P. McEvoy, G. W. Brudvig, et V. S. Batista, *J. Inorg. Biochem.* 100, 786 (2006).
- [46] R. Latanision, *Mater. Perform.*, 26 (1987) 9.
- [47] M.S. Masoud, M.K. Awad, M.A. Shaker, M.M.T. El-Tahawy, *Corros. Sci.* 52 (2010) 2387
- [48] I.B. Obot, N.O. Obi-Egbedi, S.A. Umoren, *Anti-Fungal drugs as corrosion inhibitors for aluminium in 0.1 M HCl*, *Corros. Sci.* 51 (2009) 1868–1875.
- [49] G. Gece, *The use of quantum chemical methods in corrosion inhibitor studies*, *Corros. Sci.* 50 (2008) 2981–2992
- [50] N.O. Obi-Egbedi, I.B. Obot, *Inhibitive properties, thermodynamic and quantum chemical studies of alloxazine on mild steel corrosion in H₂SO₄*, *Corros. Sci.* 53 (2011) 263–275.
- [51] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida,
- [52] G. Gece, S. Bilgic, *A theoretical study of some hydroxamic acids as corrosion inhibitors for carbon steel*, *Corros. Sci.* 5 (2010) 3304-3308.
- [53] B. Dog ̃ru Mert, M.E. Mert, G. Kardas, B. Yazıcı, *Experimental and theoretical investigation of 3-amino-1,2,4-triazole-5-thiol as a corrosion inhibitor for carbon steel in HCl medium*, *Corros. Sci.* 53 (2011) 4265–4272.
- [54] a) R.G. Pearson, *Inorg. Chem.*, 27(1988) 734 ; b) I. Fleming, *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*, John Wiley and Sons Chichester, New York, Brishone, Toronto, Singapore, p. 33. ; c)G. Klopman, *J. Am. Chem. Soc.*, 90 (1967) 223; d) R.G. Pearson, *J. Am. Chem.Soc.*, 85 (1963) 3533.
- [55] I. Lukovits, K. Pálfi, I. Bakó, E. Kálmán, *Corrosion*, 53 (1997) 915
- [56] R.S. Mulliken, *Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wavefunction*. *J. Chem.Phys.* 23 (1955) 1833-1840
- [57] Hasanov, R.; Sadikoglu, M.; Bilgic, S. *Appl. Surf. Sci.* 2007, 253, 3913. doi:10.1016/j.apsusc.2006.08.025.
- [58] Khaled, K. F. *Electrochim. Acta* 2009, 54, 4345. doi:10.1016/j.electacta.2009.03. 002.

- [59] M. Lebrini, M. Lagrenée, H. Vezin, L. Gengembre, F. Bentiss, Electrochemical and quantum chemical studies of new thiadiazole derivatives adsorption on mild steel in normal hydrochloric acid medium, *Corros. Sci.* 47 (2005) 485–505.
- [60] G. Gece, The use of quantum chemical methods in corrosion inhibitor studies, *Corros. Sci.* 50 (2008) 2981–2992.
- [61] A.Fekry, R.Riham, Acetyl thiourea chitosan as an ecofriendly inhibitor for mild steel in sulphuric acid medium, *Electrochim. Acta* 5 (55) (2010) 1933–1939.
- [62] M.A. Hegazy, H.M. Ahmed, A.S. El-Tabei, Investigation of the inhibitive effect of p-substituted 4-(N, N, N-dimethyldodecylammonium bromide)benzylidenebenzene-2-yl-amine on corrosion of carbon steel pipelines in acidic medium, *Corros. Sci.* 53 (2011) 671–678.
- [63] E.E. Ebenso, D.A. Isabirye, N.O. Eddy, Adsorption and quantum chemical studies on the inhibition potentials of some thiosemicarbazides for the corrosion of mild steel in acidic medium, *Int. J. Mol. Sci.* 11 (2010) 2473–2498, <http://dx.doi.org/10.3390/ijms1106247>
- [64] A. Rochdi, O. Kassou, N. Dkhireche, R. Touir, M. El Bakri, M. Ebn Touhami, M. Sfaira, B. Mernari, B. Hammouti, Inhibitive properties of 2,5-bis(n-methylphenyl)-1,3,4-oxadiazole and biocide on corrosion, biocorrosion and scaling controls of brass in simulated cooling water, *Corros. Sci.* 80 (2014) 442–452.
- [65] N.O. Eddy, B.I. Ita, QSAR, DFT and quantum chemical studies on the inhibition potentials of some carbozones for the corrosion of mild steel in HCl, *J. Mol. Model.* 17 (2011) 359–376.
- [66] E.S.H. El Ashry, A. El Nemr, S.A. Esawy, S. Ragab, Corrosion inhibitors Part II: quantum chemical studies on the corrosion inhibitions of steel in acidic medium by some triazole, oxadiazole and thiadiazole derivatives, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 3957–3968.
- [67] L.M. Rodriguez-Valdez, A. Martinez-Villafane, and D. Glossman-Mitnik, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* 713 (2005) 65.
- [68] A. Stoyanova, G. Petkova, and S.D. Peyerimhoff, *Chem. Phys.* 279 (2002) 1.
- [69] M. Lagrenée, B. Mernari, N. Chaibi, M. Traisnel, H. Vezin, F. Bentiss, Investigation of the inhibitive effect of substituted oxadiazoles on the corrosion of mild steel in HCl medium, *Corros. Sci.* 43 (2001) 951.
- [70] M. Mahdavian, S. Ashhari, Corrosion inhibition performance of 2-mercaptobenzimidazole and 2-mercaptobenzoxazole compounds for protection of mild steel in hydrochloric acid solution, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 1720–1724.
- [71] Sastri, V. S.; Perumareddi, J. R. *Corrosion* 1996, 53, 671.
- [72] P. Geerlings, F. De Proft, *Int. J. Quantum Chem.*, 80 (2000) 227.
- [73] P.K. Chattaraj, S. Sengupta, *J. Phys.*, 100 (1996) 16126.
- [74] J.H. Henriquez-Roman, L. Padilla-Campos, M.A. Paez., J.H. Zagal, M.A. Rubio, C.M. Rangel, J. Costamangna, G. cardenas-Jron, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, 757 (2005) 1
- [75] X. Li, S. Deng, Hui, and T. Li, *Electrochim. Acta.* 54 (2009) 4089.
- [76] I. Lukovits, E. Kálmán, F. Zucchi, *Corrosion*, 57 (2001) 3.
- [77] V.S.Sastri, J.R. Perumareddi, *Corros. Sci.*, 53 (1997) 617.
- [78] R.G. Pearson, *Inorg. Chem.*, 27(1988) 734
- [79] K. Fukui, T. Yonezawa, H. Shingu, *J. Chem. Phys.* 20 (1952) 722.
- [80] S. Martinez, *Materials Chemistry and Physics*, 77 (2002) 97.
- [81] M.J.S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 4899.

Résumé :

Le présent travail a pour objectif d'étudier, au moyen de calculs quantiques, les structures moléculaires et électroniques de trois dérivés d'azométhine, HBABA, NBABA et (E)NBABA, afin de déterminer la corrélation entre la structure moléculaire de ces composés et leur efficacité inhibitrice vis-à-vis de la corrosion du fer en milieu acide.

Plusieurs méthodes de chimie quantique ont été utilisées: les méthodes semi-empiriques AM1 et PM3 et la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) au niveau B3LYP avec trois bases différentes 3-21G, 6-31++G(d,p) et 6-311++G(d,p).

Les paramètres calculés comprennent l'énergie de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée, l'énergie de l'orbitale moléculaire la plus basse inoccupée, l'énergie du gap, le moment dipolaire, la mollesse, la dureté, la fraction d'électron transférée de l'inhibiteur à la surface métallique, l'électronégativité et les densités de charge de Mulliken. Les résultats obtenus montre une bonne corrélation entre les calculs réalisés par la DFT et les résultats expérimentaux.

Mots clés: inhibition de la corrosion, théorie de la fonctionnelle de densité, méthode semi-empirique, indices quantiques, Gaussian.

Abstract :

The aim of this work is to study, using quantum calculations, the molecular and electronic structures of three azomethine derivatives, HBABA, NBABA and (E)NBABA, in order to determine the correlation between the molecular structure of these compounds and their inhibitory efficacy for the corrosion of iron in an acidic environment.

Several methods of quantum chemistry have been used: Semi-empirical methods AM1 and PM3 and the Functional Density Theory (DFT) at the B3LYP level with three different bases 3-21G, 6-31++G(d,p) et 6-311++G(d,p).

The calculated parameters include the energy of the highest occupied molecular orbital, The energy of the lowest unoccupied molecular orbital, gap energy, the dipole moment, the softness, the hardness, the electron fraction transferred from the inhibitor to the metal surface, electronegativity and charge densities of Mulliken. The results obtained show a good correlation between the calculations made by the DFT and the experimental results.

Keywords: corrosion inhibition, the Functional Density Theory (DFT), semi-empirical method, Quantum indices, Gaussian.

ملخص :

يهدف هذا العمل إلى التحقيق، عن طريق حسابات الكم، الهياكل الجزيئية والإلكترونية لثلاث مركبات مشتقة من الهيدرازون ، NBABA, HBABA,(E)NBABA لتحديد العلاقة بين التركيب الجزيئي لهذه المركبات وفعاليتها المثبطة لتآكل معدن الحديد في وسط حمضي.

واستخدمت عدة طرق كيمياء الكم: طرق شبه التجريبية AM1 و PM3 ونظرية الوظيفة (DFT) على مستوى B3LYP مع ثلاث قواعد مختلفة 3-21G, 6-31++G, 6-311++G(d,p) و (د، ع) G ++ 311-6 (د، ع).

تشمل المعلومات حساب طاقة أعلى مدار محتل، وطاقة أدنى مدار غير محتل، و طاقة الفرق بين هادين المدارين، لحظة ثنائي القطب، ليونة، والصلابة، و كمية الإلكترونات المتنقلة من العازل نحو سطح المعدن، وكثافة شحنات Mulliken. وأظهرت النتائج وجود علاقة جيدة بين الحسابات التي قدمها DFT والنتائج التجريبية.

الكلمات المفتاحية: تثبيط تآكل، والكثافة النظرية الوظيفة، طريقة شبه تجربي، مؤشرات الكم، مبرمج Gaussian