

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université 8 Mai 1945 Guelma

Faculté de Mathématiques, d'Informatique et des Sciences de la Matière

Département de Science de la matière



Mémoire de fin d'études Master

Spécialité : Chimie Physique

Intitulé

**" Évaluation théorique des effets inhibiteurs de
corrosion des composés organiques "**

Présenté par : KOUARTA Aya

Soutenue le : 24/06/2025, devant le Jury composé de :

Mr. Meki KADRI	Pr	Université 8 Mai 1945, Guelma	Président
Mme. Safia HIMRI	MCB	Université 8 Mai 1945, Guelma	Directeur de mémoire
Mme. Selma AMRANI	MCB	Université 8 Mai 1945, Guelma	Examineur

Année universitaire: 2024/2025

Remerciements :

Avant d'entamer ce travail modeste, il m'est particulièrement cher d'exprimer mes plus profonds remerciements :

À Dieu le Tout-Puissant, source de lumière et de sagesse, qui m'a accordé la patience, la force et la détermination nécessaires pour mener à bien ce parcours.

*À ma directrice de mémoire, Madame **HIMRI Safia**, dont les conseils éclairés, l'accompagnement constant et la bienveillance ont grandement contribué à la réalisation de ce mémoire. Je lui suis profondément reconnaissante pour sa disponibilité et sa confiance.*

J'adresse également mes sincères remerciements aux membres du jury, pour l'honneur qu'ils me font en acceptant d'évaluer ce travail, ainsi que pour leurs observations précieuses qui ne manqueront pas d'enrichir ma réflexion.

Merci 



Dédicace :



Je dédie cette modeste œuvre, remplie de mes efforts et de mes espoirs :

À la mémoire de mon père-bien aimé AHMED, parti trop tôt mais vivant à jamais dans mon cœur. Puisse Dieu lui accorder Sa miséricorde et lui ouvrir les portes de son paradis.

À ma mère chérie WASSILA, source inépuisable d'amour, de courage et de prières. Sans elle, rien n'aurait été possible.

À mon frère HAYTHEM, et à mes sœurs AMINA et MALAK, pour leur présence constante, leur soutien silencieux, et leur affection qui m'a portée.

À mes petites nièces, MERYEM, TAWBA et HANINE qui apportent tant de joie et de lumière dans ma vie.

À toute ma famille, qui m'a entourée d'amour, de patience et de bienveillance tout au long de ce parcours.

Que ce travail soit le reflet de ma reconnaissance profonde et de mon attachement à chacun de vous.

SOMMAIRE

<i>Résumé</i>	I
<i>Liste des figures</i>	IV
<i>Liste des tableaux</i>	V
<i>Liste des abréviations</i>	VI
<i>Introduction générale</i>	01

Partie 1 : Etat de l'art

Chapitre I : Généralités sur la corrosion et ses inhibiteurs

I.1 Corrosion	03
I.1.1 Définition	03
I.1.2 Causes de la corrosion	03
I.1.3 Types de corrosion	03
I.1.4 Facteurs de la corrosion	04
I.2 Méthodes de protection contre la corrosion	04
I.2.1. Sélection du matériau.	05
I.2.1.1. Importance du film d'oxyde	05
I.2.1.2. Classement des métaux selon le pH	05
I.2.2. Protection par revêtement	05
I.2.2.1. Revêtements métalliques	05
I.2.2.2. Revêtements non métalliques	05
I.2.3 Protection électrochimique	06
I.2.4. Protection par inhibiteurs	06
I.3 Inhibiteurs de corrosion	07
I.3.2 Propriétés des inhibiteurs	07
I.3.3 Classes d'inhibiteurs	07
I.3.4 Utilisation des inhibiteurs	09
I.4 Inhibiteurs de corrosion organiques	10
I.4.1 Mode d'action des inhibiteurs organiques	10
I.4.1.1 Adsorption à la surface métallique	10
I.4.1.2 Formation d'une barrière filmogène	10
I.4.1.3 Modification des réactions électrochimiques	10
I.4.1.4 Renforcement ou formation de barrières par interaction avec le milieu corrosif	11
I.4.1.5 Effets spécifiques des composés azotés	11

I.5 Étude de la molécule Thiadiazole et de ses dérivés	11
I.5.1 État de l'art.....	11
I.6 Méthodologie d'adsorption	13
I.6.1 Systèmes à l'état isolé.....	13
II.6.1.1 Étude de l'atome isolé.....	13
II.6.1.2 Construction des surfaces Fe(110).....	13
I.6.2 Construction des systèmes molécules/substrat.....	15
Références bibliographiques	17

Chapitre II : Méthodes quantiques

II.1 Introduction	18
II.2 Quelques notions théoriques de base quantiques	19
II.2.1 Fonction d'onde, Hamiltonien et équations de Schrödinger.....	19
II.2.2 Approximation de Born-Oppenheimer	22
II.2.3 Approximation Orbitale	24
II.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	26
II.3.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn	27
II.3.2 Théorèmes de Kohn-Sham	28
II.3.3 Expression du terme d'échange et de corrélation E_{xc}	29
II.3.3.1 Approximation de la densité locale (LDA)	30
II.3.3.2 Extensions non-locales pour l'approximation de la densité locale (GGA)	30
II.3.3.3 Fonction de connexion adiabatique, fonctionnelle hybride	31
II.4 Analyses de population	32
II.4.1 Analyse de population de Mulliken (MPA)	33
II.4.2 Analyse de population naturelle (NPA).....	34
II.4.3 Charges dérivant du potentiel électrostatique (MK)	35
II.5 Indices de réactivité dérivant de la DFT conceptuelle	35
II.5.1 Principe HSAB global	35
II.5.2 Indices de Fukui	37
II.5.3 Molleses locales	38
Références bibliographiques	40

Partie 2 : Etude Computationnelle

Chapitre III : Calculs, résultats et discussions

III.1 Introduction.....	41
III.2 Détails de calcul	41
III.3 Résultats et discussions.....	43
III.3.1 Analyse structurale et étude de la stabilité relative des molécules : Calculs DFT	43
III.3.2 Descripteurs de réactivité globale.....	43
III.3.2.1 Analyse des orbitales moléculaires frontières (FMO) (Propriétés électroniques).....	43
III.3.2.2 Analyse des descripteurs de réactivité (χ , μ , η et ω).....	45
III.3.3 Analyse de la densité électronique	48
III.3.4 Descripteurs de réactivité locale (indices de Fukui).....	49
III.3.5 Analyse structurale et étude de la stabilité relative des systèmes molécules/Substrat : Simulations de Monte Carlo.....	51
Références bibliographiques.....	56
Conclusion générale.....	57

Résumé

La capacité d'une série de dérivés de la molécule thiadiazole 2-amino-1,3,4-thiadiazole (ATD), y compris le 5-amino-1,3,4-thiadiazole-2-thiol (ATDT), le 2-amino-5-éthyl-1,3,4-thiadiazole (AETD) et le 2-amino-5-tert-butyl-1,3,4-thiadiazole (ATBTD), à inhiber la corrosion d'un substrat en fer dans du HCl 1 M a été étudiée.

Une étude théorique approfondie a été menée pour examiner les modes d'adsorption et les structures électroniques, et pour identifier et quantifier la nature des interactions à l'interface inhibiteur/substrat, en utilisant des calculs de théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT/B3LYP) basés sur la méthode de Grimme pour la correction DFT-D, en combinaison avec un ensemble de base double numérique plus polarisation (DNP), et des simulations de Monte Carlo basées sur l'algorithme de recuit simulé via un contrôle automatisé de la température en utilisant les modules DMol3 et Adsorption Locator implémentés dans le logiciel Material studio 17.0. L'effet du solvant a été représenté par le modèle de solvation implicite COSMO. Les inhibiteurs étudiés montrent une adsorption spontanée et favorable, mais l'ordre d'efficacité attendu est : ATDT > ATBTD > AETD > ATD. Le ATDT étant l'inhibiteur le plus efficace parmi les molécules étudiées.

Mots clés : Thiadiazole, Inhibiteurs de corrosion, DFT/B3LYP et Monte Carlo.

Abstract

The capacity of a series of derivatives of the thiadiazole molecule 2-amino-1,3,4-thiadiazole (ATD), including 5-amino-1,3,4-thiadiazole-2-thiol (ATDT), 2-amino-5-ethyl-1,3,4-thiadiazole (AETD) and 2-amino-5-tert-butyl-1,3,4-thiadiazole (ATBTD), to inhibit the corrosion of an iron substrate in 1 M HCl was investigated.

An extensive theoretical study was carried out to examine adsorption modes and electronic structures, and to identify and quantify the nature of interactions at the inhibitor/substrate interface, using density functional theory (DFT/B3LYP) calculations based on Grimme's method for DFT-D correction, in combination with a dual digital plus polarisation (DNP) basis set, and Monte Carlo simulations based on the simulated annealing algorithm via automated temperature control using the DMol3 and Adsorption Locator modules implemented in Material studio 17 software. The effect of the solvent was represented by the implicit solvation model COSMO. The inhibitors studied show spontaneous and favorable adsorption, but the expected order of effectiveness is: ATDT > ATBTD > AETD > ATD. ATDT was the most effective of the inhibitors studied.

Key words: Thiadiazole, corrosion inhibitors, DFT/B3LYP and Monte Carlo.

ملخص

تمت دراسة قدرة سلسلة من مشتقات جزيء 2-أمينو-1،3،4-ثياديازول (ATD) بما في ذلك: 5-أمينو-1،3،4-ثياديازول-2-ثيول (ATDT)، 2-أمينو-5-إيثيل-1،3،4-ثياديازول (AETD) و 2-أمينو-5-تيرت-بوتيل-1،3،4-ثياديازول (ATBTD) لتنشيط تآكل ركيزة الحديد في 1 ميلي حمض الهيدروكلوريك .

تم إجراء دراسة نظرية مستفيضة لفحص أنماط الامتزاز والبنى الإلكترونية، ولتحديد وقياس طبيعة التفاعلات في الواجهة البينية للمشبط/الركيزة باستخدام حسابات نظرية الكثافة الوظيفية (DFT/B3LYP) استنادًا إلى طريقة جبري لتصحيح DFT-D، بالاقتران مع مجموعة أسس الاستقطاب الرقمي المزدوج زائد الاستقطاب (DNP) ، ومحاكاة مونت كارلو القائمة على خوارزمية التلدين المحاكى عبر التحكم الآلي في درجة الحرارة باستخدام وحدتي DMol3 و Adsorption Locator المنفذتين في برنامج Material studio 17.0. تم تمثيل تأثير المذيب بواسطة نموذج الذوبان الضمني COSMO أظهرت المثبطات التي تمت دراستها امتصاصًا تلقائيًا وملانًا، ولكن الترتيب المتوقع للفعالية هو :

$ATD < AETD < ATBTD < ATDT$ وقد كان ATDT الأكثر فعالية من بين المثبطات المدروسة.

الكلمات المفتاحية: ثياديازول، مثبطات التآكل، DFT/B3LYP ومونت كارلو.

LISTE DES FIGURES

Figure I. 1 : Classement des inhibiteurs de corrosion.....	08
Figure I.2 : Formation des couches barrières cathodiques et anodiques interfèrent avec les réactions électrochimiques dans le cas d’une étude en milieu acide.....	09
Figure I. 3 : Isomères de thiadiazole.....	12
Figure I.4 : Structures moléculaire du thiadiazole et de ses dérivés.....	12
Figure I. 5 : Construction d’une cellule de simulation d’un slab asymétrique.....	14
Figure I. 6 : Boite de simulation unitaire pour l’étude de l’adsorption de la molécule ATD et ses d’dérivés.....	16
Figure III.1 : Structures géométriques optimisées de thiadiazole et de ses dérivés.....	42
Figure III.2 : Structure cellulaire du métal avec un plan atomique à 6 couches.....	42
Figure III.3 : Répartition des orbitales moléculaires HOMO-LUMO de ATD et ses dérivés.....	47
Figure III.4 : Cartes des densités électroniques de thiadiazole et de ses dérivés.....	48
Figure III.5 : Isosurfaces des indices de Fukui nucléophiles, électrophiles et radicaux de ATD et ses dérivés.....	50
Figure III.6 : Mode d'adsorption du thiadiazol et de ses dérivés sur la surface du Fe (110) en phase gazeuse.....	53
Figure III.7 : Mode d'adsorption du thiadiazol et de ses dérivés sur la surface du Fe (110) en phase aqueuse.....	55

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1: Principaux facteurs de corrosion.....	04
Tableau III.1 : E_{HOMO} , E_{LUMO} , E_{gap} , potentiel chimique (μ), électronégativité (χ), dureté (η) et électrophilicité (ω) des inhibiteurs ATD, ATDT, AETD et ATBTD calculées en phase gazeuse (phase aqueuse) par la méthode B3LYP.....	44
Tableau III.2: Résultats des descripteurs calculés par la simulation de Monte Carlo pour l'adsorption du thiadiazol et de ses dérivés sur la surface de Fe (110) en phase gazeuse.....	51
Tableau III.3: Résultats et descripteurs calculés par la simulation de Monte Carlo pour l'adsorption du thiadiazol et de ses dérivés sur la surface de Fe (110) en phase aqueuse.....	53

LISTE DES ABREVIATIONS

DFT : la théorie de la densité fonctionnelle

MC: Monte Carlo

Inh: inhibiteurs

ATD: 2-amino-1,3,4-thiadiazole

ATDT: 5-amino-1,3,4-thiadiazole-2-thiol

AETD: 2-amino-5-éthyl-1,3,4-thiadiazole

ATBTD: 2-amino-5-tert-butyl-1,3,4-thiadiazole

B3LYP: Becke - 3 parameters - Lee, Yang, Parr

FMO : orbitales moléculaires frontières

HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital

LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbital

E_{HOMO} : Énergie HOMO

E_{LUMO} : Énergie LUMO

E_{gap} : Ecart énergétique

IF : indices de Fukui

μ: potentiel chimique

χ: électronégativité

η: dureté totale

ω: électrophilicité

I : potentiel d'ionisation

A : affinité électronique

f_k^+ : attaque nucléophile

f_k^- : attaque électrophile

f_k^0 : attaque radicale

DNP : double polarisation numérique

E_{ad} : Energie d'Adsorption

Introduction Générale

Introduction générale

Le phénomène de corrosion représente un enjeu économique et technique majeur car il provoque la dégradation des propriétés mécaniques et physiques des métaux, compromettant la sécurité et la durabilité des infrastructures, véhicules et équipements industriels.

La prévention de la corrosion passe par des méthodes variées telles que l'application de revêtements protecteurs, la conception de matériaux résistants ou l'utilisation d'inhibiteurs chimiques.

Les inhibiteurs de corrosion à base de composés hétérocycliques contenant du soufre et de l'azote, tels que le 2-amino-1,3,4-thiadiazole (ATD) et ses dérivés 5-amino-1,3,4-thiadiazole-2-thiol (ATDT), 2-amino-5-éthyl-1,3,4-thiadiazole (AETD) et 2-amino-5-tert-butyl-1,3,4-thiadiazole (ATBTD), ont suscité un intérêt croissant en raison de leur efficacité à inhiber la corrosion des métaux, notamment l'acier et le cuivre, en milieu acide ou salin. Ces composés agissent principalement par adsorption sur la surface métallique, formant une couche protectrice qui limite l'interaction entre le métal et l'agent corrosif.

Les études computationnelles, notamment basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), permettent de comprendre les mécanismes moléculaires de cette inhibition en analysant la distribution électronique, les orbitales moléculaires et les sites actifs d'adsorption.

L'interaction des paires d'électrons libres sur les atomes d'azote et de soufre du cycle thiadiazole avec les orbitales d du métal favorise une adsorption chimique et physique efficace, ce qui est corrélé à une haute efficacité inhibitrice. De plus, les substituants alkyles ou thiols en position 5 modifient les propriétés électroniques et stériques des molécules, influençant leur capacité à se fixer sur la surface métallique et ainsi leur performance inhibitrice. Les résultats des simulations DFT combinés aux celle de Monte Carlo (MC) confirment que ces dérivés de thiadiazole sont des inhibiteurs mixtes, agissant à la fois sur les réactions anodiques et cathodiques de la corrosion.

Bien que le mécanisme d'inhibition de la corrosion soit étudié depuis longtemps, il n'est pas encore complètement élucidé, ce qui constitue précisément l'objet de notre travail de mémoire. Ce travail vise à comprendre comment les molécules inhibitrices interagissent avec la surface métallique pour ralentir ou empêcher la corrosion à l'échelle atomique.

Cette étude est basée sur des méthodes de la chimie quantique afin de déterminer les géométries les plus stables, les structures électroniques, les interactions et les changements énergétiques accompagnant le processus d'adsorption.

Cette mémoire est structurée comme suit :

- **La première partie**, correspond à **l'état de l'art** qui est constituée de deux chapitres :
***Le premier chapitre** décrit le phénomène de corrosion, les inhibiteurs de corrosion : 2-amino-1,3,4-thiadiazole (ATD), 5-amino-1,3,4-thiadiazole-2-thiol (ATDT), 2-amino-5-éthyl-1,3,4-thiadiazole (AETD) et 2-amino-5-tert-butyl-1,3,4-thiadiazole (ATBTD) et les interactions gouvernant la formation des systèmes inhibiteur/métal.
***Le deuxième chapitre** est consacré à la description des méthodes quantiques et les approximations utilisées dans les calculs effectués dans notre travail pour déterminer les différentes propriétés des systèmes inhibiteur/métal.
- **La deuxième partie**, concerne les résultats et discussions.
***Dans le troisième chapitre**, nous présentons en détails la méthodologie suivie pour les différents calculs ainsi que les résultats et leurs discussions.

Enfin nous clôturons notre mémoire par une **conclusion générale**.

Partie 1 : Etat de l'art

*Chapitre I : Généralités sur la corrosion et
ses inhibiteurs*

I.1 Corrosion

I.1.1 Définition

La corrosion est l'interaction de la structure d'un matériau avec l'environnement agressif (Agents atmosphériques, réactifs chimiques, ...).

Le phénomène se traduit par une réaction hétérogène chimique ou électrochimique à la surface du matériau c'est-à-dire les métaux passent de l'état métallique à l'état original d'oxydes plus stables par rapport au milieu considéré. Ils subissent ainsi, une destruction relativement lente et progressive se traduisant par une diminution de poids, altération de la surface et affaiblissement des propriétés mécaniques [1].

I.1.2 Causes de la corrosion

Les causes de la corrosion sont multiples et complexes, elles résultent d'interactions chimiques et /ou physiques entre le matériau et son environnement.

Les différents paramètres qui provoquent la corrosion d'un matériau sont :

- Composition chimique et microstructure du métal.
- Composition chimique de l'environnement.
- Paramètres physiques (température, concentration, irradiation, etc.).
- Sollicitations mécaniques (contraintes, chocs, frottement, etc.) [2-3].

Donc on peut dire que les phénomènes de corrosion dépendent du matériau et du milieu environnant. On peut distinguer trois types de corrosion. Chimique, électrochimique ou biochimique.

I.1.3 Types de corrosion

La corrosion peut se développer suivant différents processus qui définissent chacun un type de corrosion [4].

- **Corrosion chimique (Sèche)**

Il s'agit d'une réaction purement chimique entre la surface d'un matériau et un gaz ou un liquide non électrolyte. Par exemple, l'oxydation de l'acier ordinaire à haute température par l'oxygène de l'air est une corrosion chimique.

- **Corrosion Electrochimique (Humide)**

C'est une réaction électrochimique entre la surface d'un matériau et un liquide électrolyte. Elle est accompagnée de la formation de piles qui sont le siège de circulation de courant électrique telle que la dégradation de l'aluminium par l'acide sulfurique dilué.

- **Corrosion Biochimique (Bactérienne)**

C'est l'attaque bactérienne des matériaux métalliques, en particulier dans les canalisations enterrées et les réservoirs. En effet, le métabolisme du développement de certaines bactéries provoque la formation d'acide sulfurique qui attaque le métal [4]

I.1.4 Facteurs de la corrosion

Les phénomènes de la corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs et ils peuvent être classés en quatre groupes principaux (**Tableau I.1**) [5].

Tableau I.1: Principaux facteurs de corrosion.

Facteurs du Milieu Corrosif	Facteurs métallurgiques	Facteurs définissant les conditions d'emploi	Facteurs dépendant du temps
-Concentration du réactif - Teneur en oxygène - pH du milieu - Température - Pression	-Composition de l'alliage -Procédés d'élaboration -Impuretés -Traitement thermique -Traitement mécanique	- Etat de surface - Forme des pièces - Emploi d'inhibiteur - Procédés d'assemblage	-Vieillessement -Tensions mécaniques -Modification des revêtements protecteurs

I.2 Méthodes de protection contre la corrosion

La lutte contre la corrosion est considérée par plusieurs méthodes de protection. On distingue cinq méthodes pour contrôler la corrosion

- ✓ Sélection du matériau
- ✓ Revêtements
- ✓ Changer l'environnement (par ajout d'inhibiteur de corrosion)
- ✓ Changer le potentiel (la protection électrochimique)
- ✓ Conception.

I.2.1. Sélection du matériau

I.2.1.1. Importance du film d'oxyde

La résistance à la corrosion de l'acier inoxydable (Cr, Fe, Ni, Mo) est due à son habilité à former un film d'oxyde protecteur à sa surface. Ce film mince est invisible, mais généralement protège l'acier des environnements oxydants (l'air et l'acide nitrique). Cependant ce film perd son effet protecteur dans des environnements tels l'acide chlorhydrique et les chlorures. Pour l'acier inox, l'absence d'oxygène détruit le film d'oxyde protecteur ce qui le rend susceptible à la corrosion [6].

I.2.1.2. Classement des métaux selon le pH

Les diagrammes potentiel-pH (E-pH) de plusieurs métaux dans l'eau à 25°C aident à prévoir le comportement d'un métal selon le pH de l'eau. Selon ces diagrammes on prévoit une zone de corrosion par dissolution, de corrosion par gazéification, de passivation par des couches d'oxyde ou hydroxyde, de passivation par couche d'hydroxyde et d'immunité [6].

I.2.2. Protection par revêtement

La structure à protéger est isolée de l'agressivité du milieu corrosif en utilisant les revêtements. Ils peuvent être métalliques ou non métalliques [7].

I.2.2.1. Revêtements métalliques

Les revêtements métalliques sont couramment employés pour protéger l'acier, notamment contre la corrosion atmosphérique. Selon leur comportement, il existe deux types de revêtements métalliques [7] :

✓ Revêtements nobles ou cathodiques : le métal protecteur est plus noble que le métal à protéger.

Exemple : revêtement de nickel ou de cuivre sur acier.

✓ Revêtements moins nobles anodiques ou sacrificiels : le métal protecteur est moins noble que le métal à protéger.

Exemple : la galvanisation (revêtement de zinc sur acier).

I.2.2.2. Revêtements non métalliques

✓ **Revêtements organiques** : Les revêtements organiques forment une barrière plus ou moins imperméable entre le substrat métallique et le milieu, ils se divisent en trois familles [7] :

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

✓ **Revêtements inorganique**

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

I.2.3 Protection électrochimique

a. Protection cathodique

Dans ce cas, on porte le métal à un potentiel suffisamment négatif pour qu'il soit parcouru par un courant de réduction et donc ne puisse pas être le siège d'une réaction d'oxydation. La réaction de réduction est en général la réduction de l'eau en dihydrogène. La protection cathodique permet de protéger un métal contre la corrosion. Elle consiste à abaisser le potentiel électrochimique de ce métal à un niveau suffisant dit de passivation [8].

Cette dernière est obtenue de deux façons :

- A l'aide d'une anode soluble à un potentiel plus électronégatif que le métal à protéger (anode sacrificielle), directement reliée à la structure à protéger et mise dans le même électrolyte.
- A l'aide d'une installation électrique comportant une alimentation de courant continu dont le pôle négatif est relié à l'élément à protéger et le pôle positif de cette alimentation est reliée à une anode mise dans le même électrolyte.

b. Protection anodique

Elle consiste à placer un matériau métallique à un potentiel légèrement plus élevé que le potentiel d'abandon. Elle concerne les matériaux naturellement passivés (aciers inoxydables) [8].

I.2.4. Protection par inhibiteurs

Elle est réalisée par l'addition d'un composé chimique appelé « inhibiteur de corrosion », soit comme protection permanente ou temporaire (stockage, nettoyage ou décapage). L'inhibiteur ajouté à faible concentration dans l'électrolyte (le milieu corrosif), ralentit ou élimine le processus de corrosion sans affecter les caractéristiques physico-chimiques, en particulier la résistance mécanique d'un métal placé dans ce milieu [6].

I.3 Inhibiteurs de corrosion

I.3.1 Définition

Un inhibiteur de corrosion est une substance qui, ajoutée en petite concentration à un environnement, provoque une diminution significative de la vitesse de corrosion d'un métal situé dans cet environnement [9].

I.3.2 Propriétés des inhibiteurs

D'une manière générale un inhibiteur doit :

- Abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans en affecter les caractéristiques physicochimiques, en particulier la résistance mécanique.
- Etre stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants.
- Etre stable aux températures d'utilisation.
- Etre efficace à faible concentration.
- Etre compatible avec les normes de non-toxicité.
- Etre peu onéreux.

I.3.3 Classes d'inhibiteurs

On peut classer les inhibiteurs de plusieurs façons :

- ✓ par domaine d'application,
- ✓ par réaction partielle,
- ✓ par mécanisme réactionnel [9].

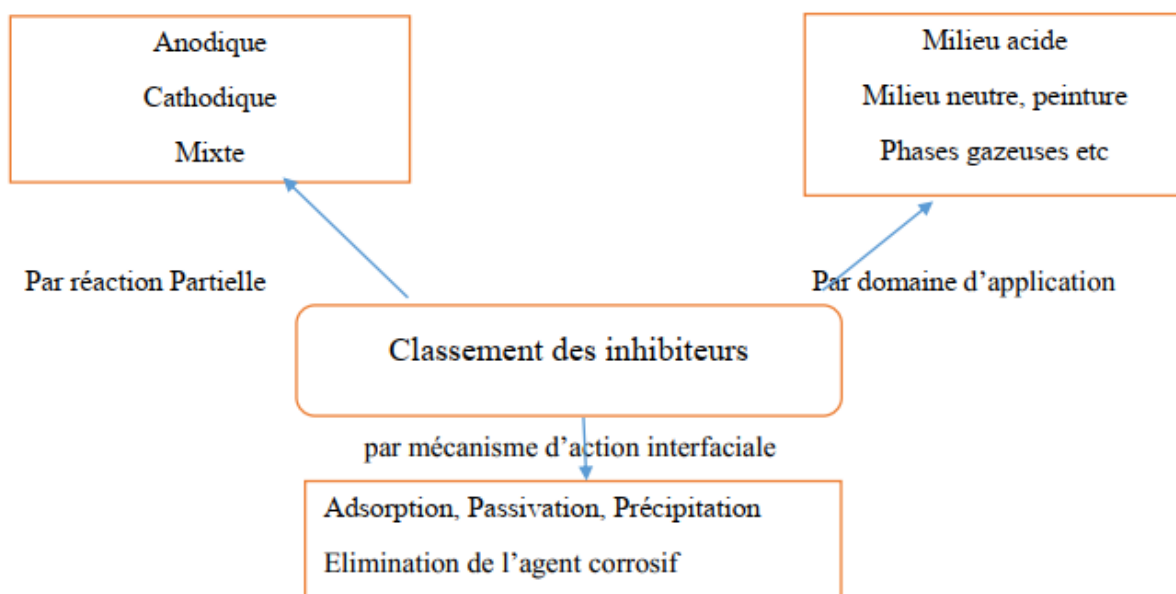


Figure I.1. Classement des inhibiteurs de corrosion [10]

Selon leur nature, on distingue deux types :

- ✓ Les inhibiteurs organiques qui offrent un large domaine d'applications, et pour des raisons écologiques, ils sont maintenant les plus utilisés.
- ✓ Les inhibiteurs inorganiques ou minéraux qui peuvent être des anions ou des cations.

Parmi les inhibiteurs anioniques, on trouve les chromates, les phosphates, les molybdates, les nitrates, les nitrites, les silicates, etc... [11].

Selon la réaction électrochimique à inhiber :

On peut distinguer :

- ✓ Les inhibiteurs anodiques,
- ✓ Les inhibiteurs cathodiques,
- ✓ Les inhibiteurs mixtes,

L'inhibiteur de corrosion forme une couche barrière sur la surface métallique (Figure I.2) qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de l'oxydation

du métal) soit les sites cathodiques (siège de la réduction du dioxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton H^+ en milieu acide) [12].

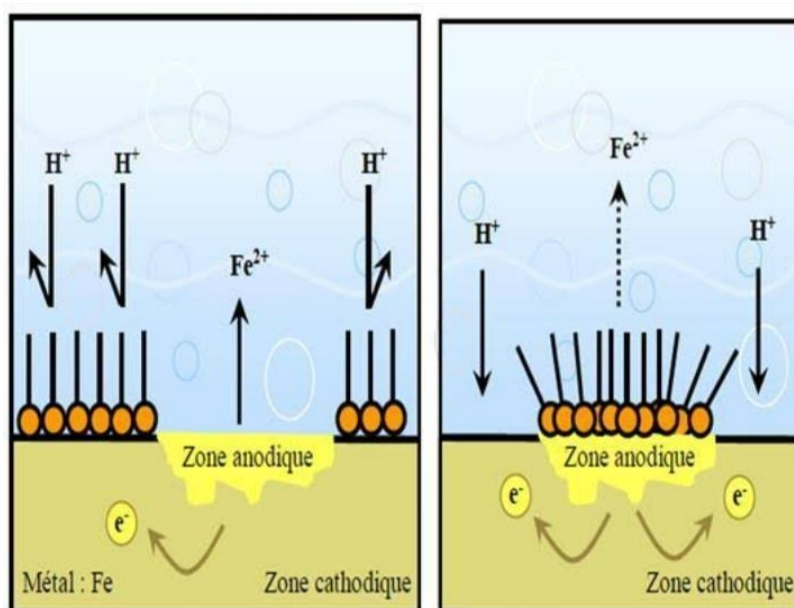


Figure I.2 : Formation des couches barrières cathodiques et anodiques interfèrent avec les réactions électrochimiques dans le cas d'une étude en milieu acide.

A partir du mécanisme d'action :

- ✓ Les inhibiteurs d'adsorption : Il s'agit d'inhibiteurs filmant qui s'adsorbe à la surface pour donner un film protecteur. Ces substances sont des substances organiques du type monoamines ou polyamines,
- ✓ Les inhibiteurs passavants [13]

I.3.4 Utilisation des inhibiteurs

Les inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application :

- ✓ Le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux des procédés industriels, eaux de chaudières, etc.) ;
- ✓ L'industrie du pétrole : forage, extraction, raffinage, stockage et transport, dans cette industrie, l'utilisation des inhibiteurs de corrosion est primordiale pour la sauvegarde des installations ;
- ✓ Les peintures où les inhibiteurs de corrosion sont des additifs assurant la protection anticorrosion des métaux.
- ✓ La protection temporaire des métaux, que ce soit pendant le décapage acide, le nettoyage des installations ou le stockage à l'atmosphère (inhibiteurs volatils, incorporation aux huiles et graisses de protection temporaire) ou pour le traitement des huiles de coupe [14].

I.4 Inhibiteurs de corrosion organiques

Les inhibiteurs organiques contiennent principalement des hétéroatomes comme l'azote (N), le soufre (S) et l'oxygène (O), qui jouent un rôle clé dans leur efficacité. Les groupes fonctionnels courants dans ces molécules sont les amines (-NH₂), thiol (-SH), hydroxyles (-OH), et carboxyles (-COOH). Ces groupes permettent aux inhibiteurs de se fixer sur la surface métallique par adsorption, formant une couche protectrice qui limite le contact du métal avec l'environnement corrosif [15].

Les inhibiteurs contenant du soufre sont souvent plus efficaces que ceux à base d'azote, car le soufre est un meilleur donneur d'électrons, ce qui favorise une meilleure interaction avec la surface métallique.

I.4.1 Mode d'action des inhibiteurs organiques

Les principaux mécanismes d'action des inhibiteurs organiques de corrosion reposent essentiellement sur leur capacité à former une barrière protectrice à la surface du métal, limitant ainsi le contact entre le métal et le milieu corrosif. Voici les mécanismes détaillés :

I.4.1.1 Adsorption à la surface métallique

Les inhibiteurs organiques s'adsorbent sur la surface du métal grâce à la présence d'hétéroatomes (azote, oxygène, soufre) et de doubles liaisons dans leur structure moléculaire. Cette adsorption peut être physique (forces de Van der Waals) ou chimique (liaisons

covalentes ou coordination). L'adsorption forme une couche monomoléculaire qui protège la surface métallique en empêchant l'accès des agents corrosifs comme l'eau, l'oxygène ou les ions (souvent modélisé par l'isotherme de Langmuir) [16].

I.4.1.2 Formation d'une barrière filmogène

Certains inhibiteurs, notamment les amines filmantes, possèdent des groupes hydrophiles qui se fixent sur le métal et des groupes hydrophobes qui s'orientent vers l'extérieur, formant ainsi un film continu, imperméable et protecteur. Ce film barrière empêche la diffusion de l'eau et de l'oxygène dissous vers la surface métallique, réduisant ainsi la corrosion [17].

I.4.1.3 Modification des réactions électrochimiques

Les inhibiteurs organiques peuvent agir en bloquant les sites anodiques (où se produit l'oxydation du métal) ou cathodiques (où se produit la réduction, par exemple de l'oxygène ou des protons). Selon leur action, ils sont classés en inhibiteurs anodiques, cathodiques ou mixtes. Cette couche modifie les réactions électrochimiques à la surface, augmentant le surpotentiel et ralentissant la vitesse de corrosion [18].

I.4.1.4 Renforcement ou formation de barrières par interaction avec le milieu corrosif

Dans certains cas, les inhibiteurs favorisent la formation ou le renforcement d'une couche d'oxyde ou d'hydroxyde naturelle sur le métal, ou précipitent des sels protecteurs sur les zones faibles de cette couche, améliorant ainsi la protection contre la corrosion [19].

I.4.1.5 Effets spécifiques des composés azotés

Les composés organiques azotés, comme les amines ou pyridines, peuvent aussi neutraliser ou alcaliniser localement le milieu corrosif, réduisant son agressivité. Ils contribuent également à l'hydrophobisation de la surface métallique, renforçant la barrière protectrice [20].

En résumé, les inhibiteurs organiques de corrosion agissent principalement par adsorption et formation d'une couche protectrice à la surface du métal, qui empêche le contact avec les agents corrosifs, modifie les réactions électrochimiques de corrosion, et peut renforcer les barrières naturelles existantes. Ils peuvent aussi modifier localement le milieu corrosif pour réduire son agressivité [21].

I.5 Étude de la molécule Thiadiazole et de ses dérivés.

I.5.1 État de l'art

Les Thiadiazoles sont des composés hétérocycliques à cinq membres contenant deux atomes d'azote et un atome de soufre dans leur cycle. Ils existent sous plusieurs isomères, notamment les formes 1,2,3-thiadiazole, 1,2,4-thiadiazole, 1,2,5-thiadiazole et 1,3,4-thiadiazole (**Figure. 1**), ce dernier étant le plus étudié en raison de ses nombreuses activités pharmacologiques et de sa stabilité chimique.

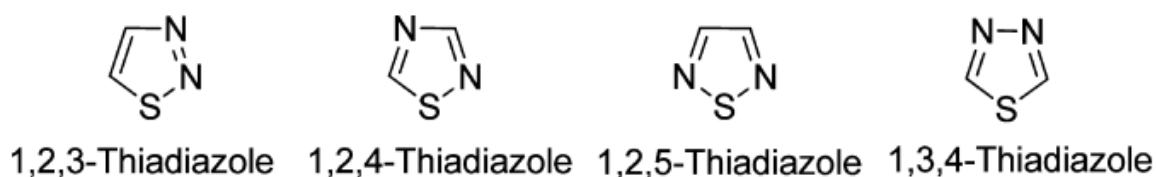


Figure I. 3 : Isomères de thiadiazole.

Le noyau 1,3,4-thiadiazole se distingue par une faible basicité due à l'effet inductif de l'atome de soufre et par une aromaticité relativement élevée, ce qui lui confère une bonne stabilité in vivo et une faible toxicité. Les dérivés du 1,3,4-thiadiazole présentent un large éventail d'activités anti-corrosives. Ces dérivés sont reconnus pour leur efficacité en tant qu'inhibiteurs de corrosion, particulièrement dans des milieux acides agressifs comme les solutions d'acide chlorhydrique ou sulfurique. Leur action inhibitrice repose principalement sur leur capacité à s'adsorber sur la surface métallique, formant une couche protectrice qui bloque les sites actifs et limite le transfert de charge et de masse, ce qui ralentit la corrosion du métal [22,23]. Nous nous intéresserons à une série de quatre substituants parmi ces dérivés y compris : 2-amino-1,3,4-thiadiazole (ATD), 5-amino-1,3,4-thiadiazole-2-thiol (ATDT), 2-amino-5-ethyl-1,3,4-thiadiazole (AETD) et 2-amino-5-tert-butyl-1,3,4-thiadiazole (ATBTD), qui fera l'objet de notre étude comme indiquée dans la (1-4 dans **Figure I.2**) ci-dessous :

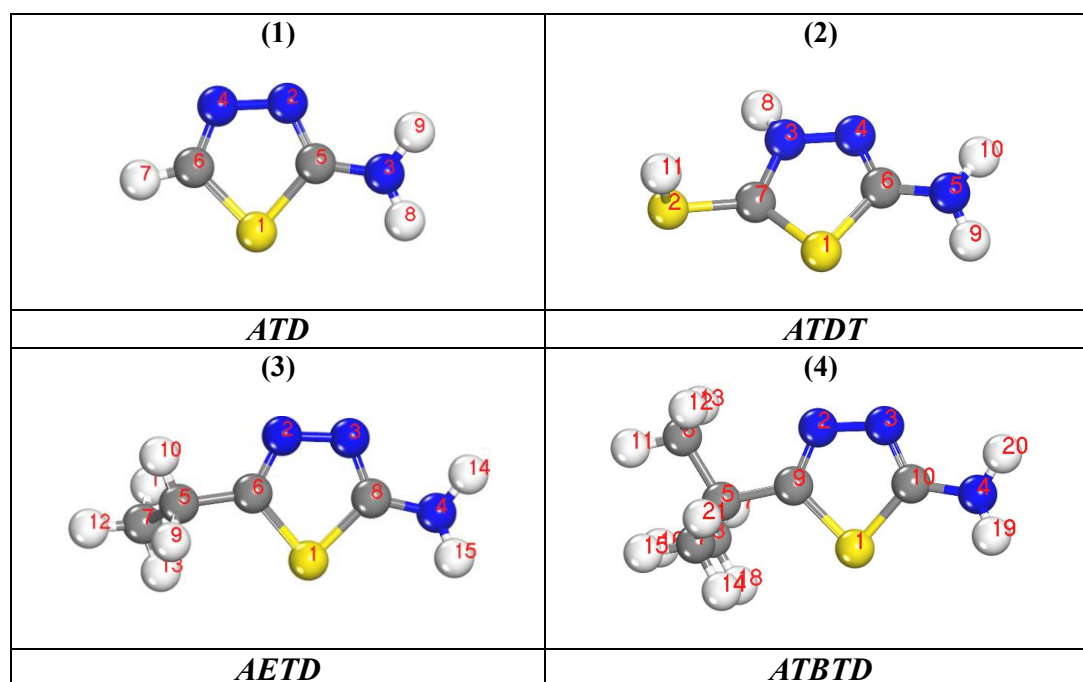


Figure I.4 : Structures moléculaire du thiadiazole et de ses dérivés.

I.6 Méthodologie d'adsorption

Les méthodes expérimentales ne nous fournissent pas d'informations à l'échelle atomique sur l'interaction de la molécule de 2-amino-1,3,4-thiadiazole (ATD) et de ses dérivés avec la surface métallique. Les méthodes de chimie quantiques sont idéales pour aborder cette problématique et comprendre la réactivité de ces molécules organiques, notamment pour étudier les modes d'adsorption, les structures électroniques et déterminer la nature des interactions à l'interface inhibiteur/substrat. Elles permettent également d'analyser les propriétés électroniques.

Notre étude théorique se concentre sur l'analyse des interactions entre la molécule 2-amino-1,3,4-thiadiazole (ATD) et ses dérivés et une surface de fer afin de mieux comprendre le mécanisme d'inhibition et d'évaluer leur efficacité.

I.6.1 Systèmes à l'état isolé

Il est nécessaire de s'intéresser dans un premier temps aux systèmes isolés pour étudier les interactions entre une surface de fer et des inhibiteurs de corrosion. Ceci afin d'obtenir des données de référence (paramètres géométriques, densités électroniques) auxquelles nous pourrions comparer les propriétés des systèmes fer/molécules en interaction [24].

II.6.1.1 Étude de l'atome isolé

- **Dimensions de la cellule de simulation**

Une taille adéquate de la cellule de simulation est nécessaire pour l'étude des atomes à l'état isolé afin d'éliminer les interactions entre l'atome et ses images périodiques. Le principe est d'augmenter la taille de la cellule de simulation jusqu'à l'obtention de la convergence de l'énergie totale.

- **Etude de Fer massif**

Les propriétés du fer massif sont fréquemment modélisées en utilisant des cellules unitaires dans les simulations atomistiques. Cette approche consiste à représenter le matériau par sa plus petite unité répétitive, la cellule unitaire, qui contient un nombre minimal d'atomes et reproduit la structure cristalline périodique du fer massif [25].

II.6.1.2 Construction des surfaces Fe(110)

Les cellules de simulation permettant l'étude des surfaces correspondent à l'empilement successif de plans atomiques (slabs) et d'une partie représentant une zone de vide (**Figure I.3**). La cellule de simulation est reproduite dans les trois directions de l'espace selon les conditions périodiques indiquées par les vecteurs du réseau ($\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$). Il faut s'assurer, d'une part, que le vide soit suffisamment large pour éliminer les interactions du slab de la cellule de simulation avec ses images périodiques selon la direction Z. D'autre part, la couche de matériau doit être assez épaisse pour reproduire la densité électronique en volume et les propriétés de surface.

Nous nous intéressons à la modélisation d'une surface Fe(110). Les vecteurs du réseau sont donnés par la formule.1 et les positions atomiques par la formule.2, où l est le nombre total de couches dans la cellule de simulation (couches de « vide » et couches atomiques). La construction du slabs se fait par la méthode asymétrique. Cette dernière méthode a l'avantage de diminuer les temps de calcul liés à la relaxation des plans atomiques. Ce choix est particulièrement adapté à l'étude de l'adsorption d'espèces chimiques sur la surface [27].

$$\begin{pmatrix} \vec{a} \\ \vec{b} \\ \vec{c} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\sqrt{2}}{2} & 0 & 0 \\ -\frac{\sqrt{2}}{4} & \frac{\sqrt{6}}{4} & 0 \\ 0 & 0 & l\frac{\sqrt{3}}{3} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a.\vec{i} \\ a.\vec{j} \\ a.\vec{k} \end{pmatrix} \quad (1)$$

$$\begin{pmatrix} \vec{P}_1 \\ \vec{P}_2 \\ \vec{P}_3 \\ \vec{P}_4 \\ \vdots \\ \vec{P}_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ \frac{1}{3} & \frac{2}{3} & \frac{1}{l} \\ \frac{2}{3} & \frac{1}{3} & \frac{2}{l} \\ 0 & 0 & \frac{3}{l} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \dots & \dots & \frac{n-1}{l} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{a} \\ \vec{b} \\ \vec{c} \end{pmatrix} \quad (2)$$

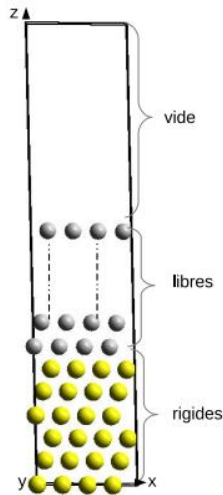


Figure I. 5 : Construction d'une cellule de simulation d'un Slab asymétrique.

Jaune : couches rigides fixées aux paramètres de mailles du massif. Gris clair : couches libres de relaxer.

• Modèle asymétrique

Les slabs asymétriques sont beaucoup utilisés dans l'étude des systèmes adsorbant/substrat [105, 117, 118], où l'adsorption des molécules se fait sur une seule surface pour des raisons de temps de calcul. La méthode de construction des slabs asymétriques consiste à fixer les premiers plans à la base du slab au paramètre de maille du massif et à laisser les plans au-dessus libres (**Figure I.3**). La première étape dans la construction du modèle asymétrique est donc de déterminer le nombre de couches rigides dans le slab de sorte qu'elles n'influencent pas les propriétés de la surface libre et qu'elles reproduisent la densité électronique en volume [27]. Alors nous avons fixé le nombre de plans atomiques à 6 couches.

I.6.2 Construction des systèmes molécules/substrat

Pour étudier le mécanisme d'adsorption de la molécule thiadiazol et de ses dérivés sur le Fer, nous avons choisi de modéliser le substrat Fe(110) par un slab asymétrique, sur lequel les molécules sont adsorbées uniquement sur une face (**Figure I. 4**).

Ce choix est dicté par des temps de calcul moins longs, car l'adsorption sur une seule face d'un slab permet d'éviter l'utilisation de plusieurs slabs. Nous avons choisi un slab de 726

atomes constitués d'un empilement de six plans atomiques (121 atomes par plan), dont les deux plans situés à la base du slab sont fixés aux paramètres structuraux du massif de Fer afin de simuler la densité électronique en volume.

Nous avons construit des configurations initiales dans lesquelles les molécules sont positionnées à la surface du substrat, sans aucune contrainte imposée à la molécule. La molécule est ainsi libre de se déplacer dans la cellule de simulation dans les trois dimensions de l'espace [27].

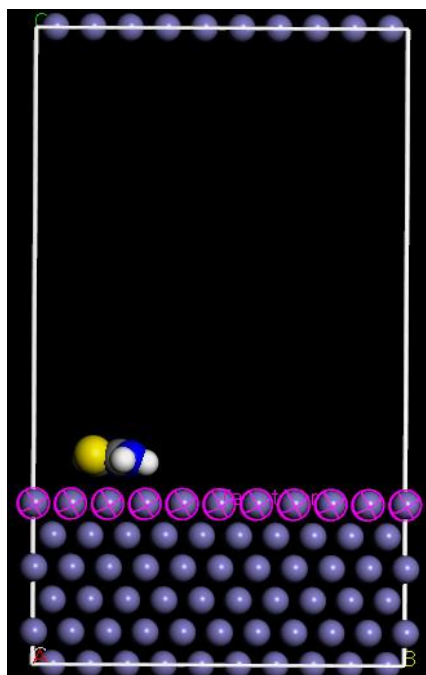


Figure I. 6 : Boite de simulation unitaire pour l'étude de l'adsorption de la molécule ATD et ses d' dérivés

Références

- [1] S. HIMRI (Etude de l'électrodéposition de revêtements métalliques anticorrosifs a cycma et contrôle de qualité des bains électrolytiques) Mémoire d'Ingénieurat Guelma 2008
- [2] W. Mekhaznia, Adsorption et inhibition de la corrosion d'un composé organique contenant du soufre sur un acier doux dans des solutions de HCl et de H₂SO₄, Mémoire de master, Université de Tebessa, Algérie, 2017.
- [3] K. Saouli. F. Laiadhi, Etude de l'efficacité de l'inhibiteur organique (extrait d'oignon) sur la corrosion de l'acier C45 en milieu acide, Mémoire de master, Université de Biskra, Algérie, 2021.
- [4] N. Belhadj, Etude par voltamétrie cyclique de l'efficacité inhibitrice de nouveaux composés organiques bases de Schiff vis à vis de la corrosion d'un acier destiné à la construction dans un milieu simulant l'eau interstitielle du béton, Mémoire de magistère, Université Ferhat AbbasSétif 1, Algérie, 2018.
- [5] B. Mezhoud, Inhibiteurs de corrosion d'acier et d'alliage d'aluminium, Thèse de doctorat, Université de Constantine 1, Algérie, 2019.
- [6] R. Moussaoui, Protection cathodique de l'acier au carbone par un courant impose et anode sacrificielle (Al-5%Zn-0,4%Sn) dans NaCl 3%, Mémoire de master, Université de Tizi-Ouzou, Algérie, 2013.
- [7] Z. Laggoun, Evaluation de l'activité inhibitrice de corrosion d'une série de dérivés azolés, Mémoire de Master, Université de Biskra, Algérie, 2021.
- [8] A. Abd Almajeed Madi Abdallah, Synthèse, Caractérisation de nouveaux ligands bases de Schiff en vue d'application dans la protection contre la corrosion et en biologie, Thèse de doctorat, Université de Sétif 1, Algérie
- [9] A. Addala, Synthèse et application de nouvelles bases de Schiff dans la protection contre la corrosion des aciers destinés à la construction, Thèse de magister, Université Ferhat Abbas de Sétif, Algérie, 2007.
- [10] H. Ghezal, Etude gravimétrique de l'inhibition de la corrosion de l'acier A 52 en milieu acide par l'huile essentielle de l'Artémisia herba, Mémoire de master, Université de Msila, Algérie, 2019.
- [11] A. Ait Aghzzaf, Argiles en tant que réservoirs d'inhibiteurs de corrosion métallique issus de ressources naturelles dans des peintures pour la protection des métaux, Thèse de Doctorat Université de Lorraine, France, 2014.
- [12] I. Ichchou, Etude électrochimique de l'inhibition classique ou par des monocouches autoassemblées d'un dérivé de la thio-urée, vis-à-vis de la corrosion en milieu acide de l'acier au carbone XC38, Mémoire de magister, Université de Tlemcen, Algérie, 2011.
- [13] M. Mansouri, Etude de corrosion en utilisant les inhibiteurs, Mémoire de master,

Université Mohamed Khider de Biskra, Algérie, 2020.

[14] B. Mezhoud, Synthèse des inhibiteurs contre la corrosion des aciers, Thèse de magister, Université Mentouri-Constantine, Algérie, 2011.

[15] F. Chiter, Etude théorique d'inhibiteurs verts de corrosion : adsorption de la 8-hydroxyquinoline sur surfaces d'aluminium, Thèse de doctorat, Université de Toulouse, France, 2015.

Chapitre II : Méthodes quantiques

II.1 Introduction

La chimie quantique est une discipline dédiée à la recherche de la fonction d'onde de systèmes variés tels que les molécules neutres, les ions, les clusters d'atomes, ou encore les surfaces solides. Ces fonctions d'onde permettent de calculer des propriétés structurales (telles que les géométries, les fréquences de vibration, etc.), énergétiques (comme les énergies de liaison, les énergies d'excitation, etc.), ainsi que réactionnelles (par exemple les barrières d'activation et les liaisons chimiques) en appliquant les lois de la mécanique quantique.

Cependant, les fonctions d'onde exactes des systèmes complexes sont inaccessibles dans leur totalité. Il est seulement possible de les approximer par des méthodes approchées. L'objectif de ces approximations est de résoudre les équations analytiques et de réduire les coûts en termes de ressources informatiques.

Actuellement, il existe deux grandes familles de méthodes de calcul quantique. La première consiste à optimiser directement la fonction d'onde, tandis que la seconde vise à déterminer la densité électronique optimale du système étudié. Cette dernière est connue sous le nom de théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [1].

Dans ce chapitre, nous explorerons les aspects essentiels de ces méthodes, en mettant particulièrement l'accent sur les différentes approximations utilisées dans chacune d'elles.

II.2 Quelques notions théoriques de base

II.2.1 Fonction d'onde, Hamiltonien et équations de Schrödinger

Lorsqu'on étudie un système composé de plusieurs particules (N particules), on décrit son état à travers une fonction d'onde notée $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$. Cette fonction ne donne pas directement une signification physique, mais c'est le carré de son module qui permet de déterminer la probabilité de présence d'une particule à un endroit donné dans l'espace. Ainsi, à chaque point, cette probabilité est bien définie.

Grâce à cette fonction d'onde, on peut calculer toutes les grandeurs mesurables du système, à condition d'appliquer les bons opérateurs quantiques correspondant à chaque propriété. Ces valeurs calculées peuvent ensuite être comparées aux résultats expérimentaux. L'opérateur fondamental ici est l'Hamiltonien (H), qui représente l'énergie totale du système.

En chimie, lorsqu'on traite des systèmes composés de noyaux et d'électrons, on néglige généralement les forces gravitationnelles ainsi que les effets du spin nucléaire. L'Hamiltonien qui décrit ce type de systèmes s'écrit comme suit :

$$H = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_K \nabla_K^2}_1 - \underbrace{\sum_K \sum_A \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Z_A}{r_{KA}}}_2 + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_K \sum_{k \neq l} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot r_{kl}}}_3 - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2M_A} \sum_A \nabla_A^2}_4 + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_A \sum_B \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Z_A \cdot Z_B}{R_{AB}}}_5$$

$$H = T_e + V_{ne} + V_{ee} + T_n + V_{nn} \quad (\text{II. 1})$$

Où ∇_k^2 : est le laplacien d'un électron défini comme la suivante :

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

Le même formalisme est appliqué à ∇_A^2

- $\hbar$: constante de Planck h divisée par 2π .
- ϵ_0 : permittivité du vide.
- m_e : masse de l'électron.
- e : charge de l'électron.
- M_A : masse du noyau A.
- r_{KA} : distance entre les noyaux électron k et le noyau A.
- R_{AB} : est la distance entre les noyaux de l'atome A et de l'atome B dont les charges nucléaires sont respectivement Z_A et Z_B .

Les cinq termes de l'équation de l'hamiltonien équation (II.1) peuvent être interprétés comme suit :

1. l'énergie cinétique des électrons,
2. l'énergie potentielle des électrons dans le champ des noyaux,
3. l'énergie de répulsion électrostatique entre électrons,
4. l'énergie cinétique des noyaux,
5. l'énergie de répulsion électrostatique entre les noyaux.

En unité atomiques, l'hamiltonien prend la forme suivante :

$$H = -\frac{1}{2} \sum_k^n \nabla_k^2 - \sum_k^n \sum_A^N \frac{Z_A}{r_{kA}} + \frac{1}{2} \sum_k^n \sum_{l \neq k}^n \frac{1}{r_{kl}} - \frac{1}{2} \sum_A^N \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 + \sum_A^N \sum_B^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (\text{II. 3})$$

La résolution exacte de cette l'équation (II.6) est réalisable uniquement dans des cas très simple, comme l'atome d'hydrogène ou certains systèmes hydrogénoïdes. Pour des molécules polyélectroniques, on est obligé de recourir à des approximations telles que :

- l'approximation de Born-Oppenheimer (qui suppose que les noyaux sont fixes pendant que les électrons se déplacent),
- l'approximation d'électron indépendant,
- ou encore l'approximation orbitale basée sur les combinaisons linéaires d'orbitales atomiques (C.L.A.O).

Ces méthodes permettent de mieux comprendre la structure électronique des molécules. A partir de la fonction d'onde, on peut aussi analyser les spectres de vibration d'onde, on peut aussi analyser les spectres de vibration, les moments dipolaires et quadripolaires, ou encore calculer des indices de réactivité chimique comme ceux de Fukui.

La fonction d'onde et l'hamiltonien doivent satisfaire à l'équation de Schrödinger dépendante du temps, qui s'écrit comme suit :

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t) = -i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t)}{\partial t} \quad (\text{II. 4})$$

Comme on peut le constater, les forces liées à l'énergie potentielle ne dépendent que des coordonnées spatiales des particules, et non du temps. Cela permet de simplifier l'équation (II.4). Ainsi, la solution peut être exprimée comme le produit d'une fonction spatiale et d'une fonction temporelle :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t) = \sum_{k=1}^{\infty} c_k \Psi_k(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \exp\left(\frac{-iEt}{\hbar}\right) \quad (\text{II. 5})$$

Pour déterminer la partie spatiale d'un système quantique, on résout l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$H\Psi_k(r_1, r_2, \dots, r_N) = E_k \Psi_k(r_1, r_2, \dots, r_N) \quad (\text{II. 6})$$

Dans cette expression, est l'hamiltonien et représente l'énergie associée à l'état stationnaire décrit par la fonction d'onde. L'état de plus basse énergie est appelé état fondamental ; tous les autres, possédant une énergie supérieure, sont dits excités.

II.2.2 Approximation de Born-Oppenheimer :

Vers 1927, Born et Oppenheimer ont proposé une méthode pour simplifier l'équation (II.6) en distinguant le mouvement des électrons de celui des noyaux dans la fonction d'onde Ψ .

Cette approche [2] repose sur le principe que les électrons, étant beaucoup plus légers que les noyaux (environ 1836 fois plus légers que les protons), se déplacent donc beaucoup plus rapidement. En conséquence, ils s'ajustent presque instantanément aux changements de position des noyaux.

Autrement dit, pour une configuration nucléaire donnée (notée R), seule la partie électronique $\psi(R)$ de l'énergie totale E est nécessaire pour décrire le système. Cela revient à résoudre séparément deux équations de Schrödinger : l'une pour les électrons, et l'autre pour les noyaux.

Dans ce cadre, la fonction d'onde du système peut être exprimée comme un produit de deux fonctions distinctes : l'une décrivant la partie électronique et l'autre représentant la dynamique nucléaire.

Donc s'écrire sous la forme d'un produit de deux fonctions :

$$\Psi(r, R) = \psi_R(r) \cdot \phi_r(R) \quad (\text{II. 7})$$

Où :

- $\Psi(r, R)$: Est la fonction d'onde totale du système (électrons + noyaux).
- $\phi_r(R)$: est la fonction d'onde nucléaire qui dépend uniquement des coordonnées nucléaires R .
- $\psi_R(r)$: représente la fonction d'onde électronique qui dépend des coordonnées électroniques r et paramétriquement de la position des noyaux R .
- r : représente les coordonnées des électrons, c'est-à-dire leurs positions dans l'espace
- R : représente les coordonnées nucléaires, c'est-à-dire la configuration spatiale des atomes dans la molécule.

Dans le contexte de cette approximation, on peut déterminer la fonction d'onde électronique en considérant que les noyaux sont à des positions bien définies et immobiles. Cela signifie que leur énergie cinétique reste constante. Dans ces conditions, l'hamiltonien du système se simplifie et prend la forme suivante :

$$H(r, R) = H_e(r, R) + \sum_A^N \sum_B^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (\text{II. 8})$$

Avec

$$H_e(r, R) = -\frac{1}{2} \sum_k^n \nabla_k^2 + V(r, R) \quad (\text{II. 9})$$

En remplaçant H et $\Psi(r, R)$ par leurs nouvelles expressions, on arrive l'équation suivante :

$$H_e(r, R)\Psi_e(r, R) = \varepsilon(R)\Psi_e(r, R) \quad (\text{II. 10})$$

Ici :

- r : Représente les coordonnées électroniques.
- R : celles des noyaux.
- $H_e(r, R)$: Est la fonction d'onde électronique dépendant paramétriquement de R .
- $\varepsilon(R)$: Correspond à l'énergie électronique pour une configuration nucléaire donnée.

Cette équation permet d'étudier le comportement des électrons pour chaque position fixe des noyaux, ce qui simplifie grandement l'analyse du système moléculaire.

La fonction d'onde électronique est une solution propre de l'opérateur, associée à la valeur propre, pour des positions fixes des noyaux. L'énergie totale du système dans cette configuration figée s'obtient en ajoutant à l'énergie de répulsion entre les noyaux. En résolvant l'équation (II.10) pour différentes positions successives des noyaux, on obtient alors une fonction dépendante de qui décrit l'évolution de l'énergie du système en fonction de la géométrie nucléaire.

$$U(R) = E(R) + \sum_A^N \sum_B^N \frac{Z_A \cdot Z_B}{R_{AB}} \quad (\text{II. 11})$$

Cette énergie représente donc l'énergie de Born-Oppenheimer du système, qui dépend de la position des noyaux. Elle est souvent représentée sous forme de surface d'énergie appelée surface de Born-Oppenheimer (ou surface de B.O). Born et Oppenheimer ont montré que le déplacement des noyaux dans une molécule peut être modélisé par une équation de Schrödinger, dans laquelle l'énergie potentielle est remplacée par l'énergie électronique obtenue à partir de l'équation (II.10).

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_A^N \frac{1}{M_A} \cdot \nabla_{R_A}^2 + U(R) \right] \phi(R) = E_N \phi(R) \quad (\text{II. 12})$$

Dans cette équation, joue le rôle de potentiel qui guide le mouvement des noyaux. L'ensemble des différentes conformations permet alors de tracer une surface d'énergie. Cette surface, dépendant de variables (pour une molécule linéaire), est structurée par des minimums qui correspondent aux géométries les plus stables de la molécule. La configuration qui donne l'énergie la plus basse est considérée comme la géométrie d'équilibre. L'analyse de la forme de cette surface permet aussi de déterminer les fréquences de vibration, le moment dipolaire, la polarisabilité et d'autres propriétés importantes.

II.2.3 Approximation Orbitale

En chimie, on s'intéresse particulièrement à la structure électronique la plus stable. Dans ce contexte, on utilise l'approximation orbitale, qui consiste à résoudre l'équation électronique pour différentes configurations des noyaux.

Cependant, résoudre cette équation directement reste difficile à cause du terme de répulsion entre électrons présent dans l'hamiltonien.

Pour contourner cette difficulté, on réécrit l'hamiltonien sous forme d'une somme d'hamiltoniens molélectroniques, selon ce qu'on appelle l'approximation du champ moyen :

$$H_e = \sum_i^n h_i \quad (\text{II. 13})$$

Avec

$$h_i = -\frac{1}{2} v_k^2 - \sum_k^N \frac{Z_{eff}}{r_k}$$

Z_{eff} : représente La charge effective du noyau.

Dans le cadre de cette approximation, la fonction d'onde du système est exprimée comme un produit de fonctions monélectroniques appelées orbitales :

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

Cependant, cette fonction ne prend pas en compte le spin des électrons car ce terme est

Absent de l'hamiltonien électronique. Pour décrire correctement la distribution électronique, il est donc nécessaire d'introduire les coordonnées de spin. Le spin est une propriété intrinsèque des électrons, purement quantique, et n'a pas d'équivalent en mécanique classique.

Ainsi, pour un électron dont le spin est aligné selon l'axe z , on note la fonction de spin $\alpha(s)$, et dans le sens opposé, $\beta(s)$.

La fonction d'onde complète est alors composée d'une partie spatiale et d'une partie de spin. On appelle cela une « spin-orbitale », et elle s'écrit comme suit :

$$\phi(r, s) = \chi(r)\eta(s) \quad (\text{II. 14})$$

Où :

r et s représentent respectivement les coordonnées spatiales et de spin de l'électron.

Pour un système composé de $2n$ électrons, la fonction d'onde totale Ψ peut être approximée, dans sa forme la plus simple, comme un produit de spin-orbitales normalisées :

$$\Psi = \phi_1(1) \cdot \phi_2(2) \cdot \phi_3(3) \dots \dots \dots \phi_{2n}(2n) \quad (\text{II. 15})$$

Cependant, cette expression ne respecte pas encore les principes fondamentaux de la mécanique quantique concernant les électrons. En particulier, elle ne tient pas compte de leur indistinguabilité ni du principe d'exclusion de Pauli [3], qui stipule que deux électrons ne peuvent occuper la même spin-orbitale.

Comme démontré par Pauli, pour les fermions (particules de spin $1/2$), la fonction d'onde doit être antisymétrique par rapport à l'échange de deux électrons. Cela signifie qu'en permutant deux électrons, la fonction d'onde doit changer de signe :

$$\Psi(1, 2, \dots, k, \dots, 2) = -\Psi(1, k, \dots, 2, \dots, 2) \quad (\text{II. 16})$$

Or, dans la représentation de Hartree, cette condition n'est pas satisfaite puisque deux électrons peuvent théoriquement partager une même spin-orbitale.

Hartree et Fock [4] ont généralisé cette approche en introduisant une représentation de la fonction d'onde conforme au principe d'exclusion de Pauli, en la formulant comme un déterminant de Slater, construit à partir de spin-orbitales distinctes [5, 6] :

$$\Psi(X_1, X_2, \dots, X_{2n}) = \frac{1}{\sqrt{2n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(X_1) & \phi_2(X_1) & \dots & \phi_n(X_1) \\ \phi_1(X_2) & \phi_2(X_2) & \dots & \phi_n(X_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(X_n) & \phi_2(X_n) & \dots & \phi_n(X_n) \end{vmatrix} \quad (\text{II.17})$$

Les variables X_i représentent ici les coordonnées spatiales et de spin de chaque électron.

$\frac{1}{\sqrt{2n!}}$: Ce facteur correspond au coefficient de normalisation, où n désigne le nombre total d'électrons dans le système. Ce facteur correspond au coefficient de normalisation, où désigne le nombre total d'électrons dans le système.

Lorsqu'on échange deux électrons, cela revient mathématiquement à permuter deux colonnes du déterminant de Slater. Or, une telle permutation modifie le signe du déterminant. Cela implique que deux électrons ne peuvent pas partager exactement la même spin-orbitale, sans quoi le déterminant s'annulerait. C'est pourquoi les spin-orbitales doivent toutes être différentes les unes des autres (voir équation II.16).

L'objectif ici est donc de trouver un ensemble de spin-orbitales qui minimisent l'énergie totale du système. Cette recherche de la configuration la plus stable repose sur le principe variationnel, et la méthode la plus utilisée pour cela est l'approche auto-cohérente de Hartree-Fock.

II.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT

La théorie de la fonctionnelle de la densité, souvent appelée DFT, a connu un essor considérable et est désormais largement utilisée pour analyser les propriétés des systèmes physiques et chimiques.

Dans ce cadre, l'énergie de l'état fondamental d'un système dépend directement d'une fonctionnelle de la densité électronique tridimensionnelle. En appliquant le principe variationnel, on obtient des équations connues sous le nom d'équations de Kohn-Sham, qui présentent de fortes similitudes avec celles de Hartree-Fock.

Le principe repose sur le remplacement, dans l'opérateur de Fock, de la partie d'échange par un potentiel d'échange-corrélation, obtenu à partir d'une fonctionnelle d'énergie dépendant uniquement de la densité électronique.

Un des avantages majeurs de la DFT est que, malgré l'impossibilité de connaître l'expression exacte de cette énergie d'échange-corrélation, les approximations utilisées donnent souvent des résultats satisfaisants, comparables, voire meilleurs, que ceux obtenus par la méthode MP2, avec en plus l'avantage d'un coût en ressources beaucoup plus faible.

II.3.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Dans un système électronique, on définit la densité électronique $\rho(r)$ comme le nombre d'électrons par unité de volume en un point donné [7]. Cette densité est exprimée par :

$$\rho(r_1) = \int \dots \int |\Psi(r_2, r_3, \dots, r_n)|^2 ds_1 dr_2 dr_3 \dots dr_n \quad (\text{II. 18})$$

Où :

Ψ est la fonction d'onde du système.

Cette formule représente une simple fonction dépendant des trois variables spatiales x, y et z , intégrée sur l'ensemble des électrons sauf un. De plus, la densité électronique satisfait la relation :

$$\int \rho(r) dr = n \quad (\text{II. 19})$$

Hohenberg et Kohn [8] ont démontré que l'énergie fondamentale d'un système, ainsi que toutes ses propriétés électroniques, sont entièrement déterminées par la densité électronique. En d'autres termes, il est possible de décrire complètement un système par sa densité électronique, sans avoir besoin de connaître sa fonction d'onde complexe.

1- Premier théorème de Hohenberg et Kohn

Pour un système à n électrons dans son état fondamental non dégénéré, la densité électronique $\rho(r)$ permet de déterminer de façon unique le potentiel externe des noyaux $V(r)$. En d'autres termes $\rho(r)$, suffit pour définir entièrement la fonction d'onde de l'état fondamental Ψ ainsi que toutes les propriétés du système, l'énergie est alors exprimée par :

$$E[\rho] = \langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad (\text{II. 20})$$

Ainsi, la densité électronique contient toutes les informations nécessaires pour retrouver l'énergie.

2. Second théorème de Hohenberg et Kohn

Le second théorème, présenté par Hohenberg et Kohn [8, 9], découle logiquement du premier. Il s'appuie sur le principe variationnel pour exprimer l'énergie comme une fonction de la densité électronique.

Pour toute densité ρ admissible, vérifiant $\rho(r) \geq 0$ et $\int \rho(r) dr = n$, l'énergie est toujours supérieure ou égale à l'énergie de l'état fondamental :

$$E_0 \leq E_V[\rho] = \langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad (\text{II. 21})$$

Où :

$E_V[\rho]$: est la fonctionnelle de l'énergie : $E_V[\rho] = T[\rho] + V_{ne}[\rho] + V_{ee}[\rho]$

Cependant, même si les théorèmes de Hohenberg et Kohn garantissent l'existence d'une fonctionnelle exacte, ils n'indiquent pas comment construire concrètement cette fonctionnelle $E[\rho]$. Cela oblige donc à faire appel à des approximations.

II.3.2 Les équations de Kohn-Sham

Puisqu'il n'existe pas de forme analytique simple pour l'hamiltonien complet (voir équation 2.14), Kohn et Sham ont proposé une méthode alternative [10]. Ils ont introduit des orbitales moléculaires fictives permettant de reformuler le problème en scindant l'hamiltonien entre une partie classique et un terme de correction.

Ainsi, l'énergie électronique totale d'un système à électrons peut être approximée par :

$$E^e[\rho] = \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \int \phi_i(r_1) \nabla_i^2 \phi_i(r_1) dr_1}_1 - \underbrace{\sum_{A=1}^N \int \frac{Z_A}{|R_A - r_1|} \rho(r_1) dr_1}_2 + \underbrace{\frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1) \rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2}_3 + \underbrace{E_{xc}[\rho]}_4$$

$$E^e[\rho] = T_s[\rho] + V_{ne}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (\text{II. 22})$$

Les quatre termes de l'équation (II.22) peuvent être interprétés comme suit :

1. Énergie cinétique de n électrons non-interagissant [97, 98, 99] avec la même densité

$\rho(r_1) = \sum_{i=1}^n \phi_i(r_1) \phi_i(r_1)$ que le système actuel d'électrons interagissant.

2. Potentiel externe qui tient compte de l'attraction électron-noyau.

3. Interaction Coulombienne ($J[\rho]$) entre les deux distributions de charge $\rho(r_1)$ et $\rho(r_2)$.

4. Énergie d'échange et de corrélation ($Exc[\rho]$) contient la différence entre l'énergie cinétique du système non-interagissant ($Ts[\rho]$) par rapport au système interagissant ($T[\rho]$), et le terme non classique du potentiel d'interaction électron-électron (V_{ee}) et $J[\rho]$, soit :

$$E_{xc} = T[\rho] - T[\rho] + V_{ee} - J[\rho] \quad (II.23)$$

En appliquant le principe variationnel (équation II.21) et en tenant compte de la contrainte (équation II.19) grâce au multiplicateur de Lagrange, les orbitales $\phi_i(r_i)=1, \dots, n$ de l'équation (II.22), sont des solutions du système d'équations à un électron de Kohn-Sham

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{|R_A - r_1|} + \int \frac{\rho(r_2)}{(|r_1 - r_2|)} d(r_2) + V_{xc}(r_2) \right] \phi_i(r_1) = h_{ks} \phi_i(r_1) = \varepsilon_i \phi_i(r_1) \quad (II.23)$$

Où : ε_i sont les énergies des orbitales KS,

Le potentiel d'échange et de corrélation V_{xc} est défini comme la dérivée fonctionnelle de E_{xc} en fonction de la densité électronique :

$$V_{xc}(\rho) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} \quad (II.24)$$

Cependant, Ce terme V_{xc} n'est pas connu de manière exacte et on utilise donc diverses approximations pour continuer le développement. Grace aux travaux de Kohn et Sham en 1965, il est devenu possible d'utiliser un ensemble d'équations monoélectroniques (équation II.22) pour obtenir la densité électronique et calculer l'énergie totale du système.

Il est important de noter que les orbitales de Kohn-Sham [14] ϕ_i n'ont pas de signification physique directe, mais elles permettent de reconstruire la densité électronique $\rho(r)$.

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^n |\phi_i(r)|^2 \quad (II.25)$$

Le problème de la détermination de la densité électronique $\rho(r)$ reste posé dans le cadre des équations de Kohn-Sham. En pratique, la forme exacte de la fonctionnelle $E_{xc}[\rho]$ n'est pas connue, en particulier pour ce qui concerne les contributions d'échange et de corrélation. Cela impose donc le recours à des fonctionnelles approchées, notamment dans les calculs moléculaires, comme l'avait proposé Dirac [15] pour un gaz d'électrons homogène.

Pour résoudre les équations de Kohn-Sham, on utilise la méthode dite du champ autocohérent (SCF). Celle-ci consiste à attribuer des densités électroniques initiales, par exemple en se basant sur les orbitales KS, puis à itérer les calculs jusqu'à ce que l'énergie totale atteigne un état de convergence.

II.3.3 Expression du terme d'échange et de corrélation E_{xc}

La dépendance explicite de la fonctionnelle d'échange et de corrélation par rapport à la densité électronique (équation II.24) n'étant pas connue, diverses approximations ont été proposées dans la littérature. Ces formules sont plus ou moins sophistiquées selon les méthodes adoptées.

II.3.3.1 Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation la plus simple de l'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho]$ est celle de la densité locale (LDA). Elle suppose qu'un gaz homogène d'électrons est utilisé comme modèle. La fonctionnelle se divise alors en deux contributions : une pour l'échange et une autre pour la corrélation. Lorsque la densité électronique est constante, l'énergie d'échange est décrite précisément à l'aide de l'expression donnée par Dirac [16] :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}(\rho) dr \quad (\text{II. 26})$$

Où ε_{xc} : représente la densité d'énergie d'échange-corrélation.

Si l'on décompose l'énergie d'échange-corrélation, on peut l'exprimer comme la somme de l'énergie ε_x et de l'énergie de corrélation ε_c , soit :

$$\varepsilon_{xc} = \varepsilon_x + \varepsilon_c \quad (\text{II. 27})$$

L'énergie d'échange proposée par Dirac [17], en tant qu'approximation de ε_x est donnée par :

$$E_{x,Dirac}^{LDA}[\rho(r)] = -C_x \int \rho^{\frac{3}{4}}(r) dr \quad \text{Avec} \quad C_x = -\frac{3}{4} \cdot \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II. 28})$$

Il est important de noter que des formes simplifiées de l'approximation de la densité locale (LDA) étaient déjà utilisées bien avant l'apparition officielle de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Par exemple, la méthode de Hartree-Fock-Slater prend en compte uniquement la partie d'échange de l'énergie. Les équations correspondant à cette méthode pour le calcul de l'énergie d'échange peuvent être retrouvées dans les travaux publiés par Slater [18] et Dirac [19].

Par la suite, plusieurs recherches ont été menées pour obtenir des expressions de plus en plus précises pour l'approximation de la densité locale. Une fonctionnelle très utilisée a été élaborée par VOSKO, Wilk et Nusair [20] (VWN) pour décrire l'énergie de corrélation. Cette approche est aujourd'hui largement connue sous le nom abrégé de « VWN ».

II.3.3.2 Extensions non-locales pour l'approximation de la densité locale(GGA)

Lorsqu'on applique l'approximation de densité électronique homogène aux atomes ou aux molécules, on constate que l'énergie d'échange est souvent sous-estimée, tandis que l'énergie de corrélation est, au contraire, surestimée. Pour mieux prendre en compte les inhomogénéités présentes dans les systèmes moléculaires de taille finie, plusieurs améliorations ont été proposées.

En observant que la corrélation entre électrons de même spin est beaucoup moins importante dans un système fini que dans un gaz d'électrons homogène, de nouvelles expressions pour l'énergie de corrélation ont été avancées, notamment dans les travaux de 1978 [21].

Dans cette approche, la corrélation entre électrons ayant le même spin a été complètement supprimée, de sorte que leur contribution à l'énergie totale d'échange-corrélation est uniquement attribuée à l'effet d'échange.

Quant à l'énergie d'échange, Becke [22] a proposé une expression modifiée, obtenue en ajoutant un terme dit « non local » (NL) au terme local utilisé jusque-là.

$$E_{XC} = E_{XC}^{LDA} + E_{XC}^{NL} \quad (\text{II. 29})$$

Ou :

- E_{XC}^{LDA} : représente le terme d'échange selon l'approximation locale de la densité (LDA).
- E_{XC}^{NL} : est le terme correctif non-local qui permet de mieux représenter les variations de la densité électronique dans l'espace.

Ainsi , pour améliorer l'approximation locale de la densité (LDA), une correction dite non locale, aussi appelée correction par gradient , a été introduite. Plusieurs fonctionnelles prenant en compte cette correction ont alors été proposées, parmi lesquelles on peut citer P86[23], PW91[24] ET LYP[25].

II.3.3.3 Fonction de connexion adiabatique, fonctionnelle hybride

Jusqu'à présent, l'énergie d'échange-corrélation E_{xc} est définie comme la différence entre l'énergie cinétique d'un système de particules interagissantes et non interagissantes, à laquelle s'ajoute la différence entre l'interaction exacte $V_{ee}[\rho]$ et l'interaction coulombienne classique $J[\rho]$ (voir équation II.23).

La fonction de connexion adiabatique, $E_{xc}[\rho]$, peut alors être exprimée sous la forme d'une intégrale reliant un système non interagissant de Kohn-Sham au système totalement interagissant :

$$\begin{aligned} E_{xc} &= (V_{ee}[\rho] - J[\rho]) + (T[\rho] - T_s[\rho]) = \int_0^1 \langle \Psi_\lambda | T + \lambda V_{ee} | \Psi_\lambda \rangle d\lambda - J[\rho] \\ &= \int_0^1 \frac{\partial \langle \Psi_\lambda | T + \lambda V_{ee} | \Psi_\lambda \rangle}{\partial \lambda} d\lambda - J[\rho] = \int_0^1 \frac{\partial (T + \lambda V_{ee})}{\partial \lambda} d\lambda - J[\rho] \end{aligned} \quad (\text{II. 30})$$

où λ est un paramètre de couplage électronique, variant de 0 (système non interagissant) à 1 (système complètement interagissant), c'est-à-dire ($0 \leq \lambda \leq 1$).

Dans les limites particulières, on a :

$$E_{xc,\lambda=0} = E_x^{HF} \quad E_{xc,\lambda=1} = E_x^{LDA} \quad (\text{II. 31})$$

Les fonctionnelles hybrides, largement utilisées aujourd'hui, reposent sur ce principe. L'une des plus connues est la fonctionnelle B3LYP [26], qui combine :

- une fonctionnelle d'échange locale,
- l'échange de Becke,
- et l'échange Hartree-Fock (HF), avec la fonctionnelle de corrélation locale VWN et une correction par le gradient de Lee, Yang et Parr.

Par exemple, pour la fonctionnelle B3LYP [27, 28] ou G96LYP [29, 30, 31, 32], l'intégrale de l'équation (II.30) est remplacée par une combinaison linéaire :

$$E_{xc}^{B3LYP} = \alpha E_{xc}^{LDA} + \beta E_{xc}^{NL} + \delta E_x^{HF} \quad (\text{II. 32})$$

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) connaît un succès croissant, notamment grâce à ses besoins moindres en ressources informatiques comparés aux méthodes post-Hartree-Fock telles que CI ou MP2, pour des niveaux de précision similaires [33,34]. À titre d'illustration, une comparaison entre plusieurs niveaux de calcul [48] souligne une tendance

largement reconnue dans la littérature : les méthodes DFT corrigées par le gradient se révèlent particulièrement efficaces pour modéliser les interactions intermoléculaires modérément fortes, sans transfert de charge, ou principalement électrostatiques. Par ailleurs, lorsqu'il s'agit de systèmes contenant des métaux de transition (d-métaux), les résultats issus de la DFT tendent à être plus proches des observations expérimentales que ceux obtenus par les méthodes ab initio classiques.

II.4 Analyses de population

Dès 1943, Mulliken a proposé une méthode pour décomposer les éléments de la matrice de densité en contributions attribuées à chaque atome [35]. Cette approche, toujours largement utilisée aujourd'hui, repose sur le principe que, dans une molécule neutre, la somme des charges atomiques nettes doit être nulle. En attribuant de manière stricte une portion de la densité électronique à un atome donné, plusieurs autres méthodes de partition de la densité ont également vu le jour dans la littérature [36,37].

Parmi les propriétés accessibles par les calculs de mécanique quantique numérique, la densité électronique occupe une place essentielle. Elle décrit comment les électrons sont répartis dans le système et sert également de base pour réaliser une analyse de population. Cette dernière consiste à représenter la densité sous forme de charges ponctuelles localisées sur des centres atomiques — parfois réels, parfois virtuels. Il est important de noter que la notion de charge atomique n'a pas d'existence physique directe et ne peut être déterminée que par des approximations. L'analyse de population la plus couramment adoptée dans les calculs en chimie quantique reste celle proposée par Mulliken.

II.4.1 Analyse de population de Mulliken (MPA)

Dans le contexte de l'analyse de population proposée par Mulliken [38], la charge nette q_k associée à un atome K, dont le numéro atomique est Z_k , est déterminée selon la relation suivante :

$$q_k = Z_k - N_k \quad (\text{II. 32})$$

Z_k : Représente le numéro atomique de l'atome K (c'est-à-dire le nombre de protons dans son noyau).

N_k : Correspond à la population électronique totale autour de cet atome, autrement dit au nombre d'électrons qui lui sont attribués.

$$N_k = \sum_{r \in K} N_r \quad (\text{II. 34})$$

N_r : La charge globale sur l'orbitale atomique ϕ_r appartenant à l'atome k.

$$N_r = n_r + \frac{1}{2} \sum n_{r-s} \quad (\text{II. 35})$$

Avec :

n_r : Population nette de l'orbitale atomique ϕ_r de base

$$n_r = \sum_i n_{r,i} \quad (\text{II. 36})$$

n_{r-s} : Population de recouvrement entre les orbitales atomiques ϕ_r et ϕ_s

$$n_{r-s} = \sum_i n_{r-s,i} \quad (\text{II. 37})$$

n_{r-s} : Contribution de l'orbitale moléculaire ϕ_i dans la population nette de l'orbitale atomique ϕ_r

$$n_{r,i} = n_i C_{r,i}^2 \quad (\text{II. 38})$$

$n_{r-s,i}$: Contribution de l'orbitale moléculaire ϕ_i dans la population de recouvrement entre les orbitales atomiques ϕ_r et ϕ_s

$$n_{r-s,i} = n_i (2C_{r,i}C_{s,i}S_{r,s}) \quad (\text{II. 39})$$

Remarque sur l'analyse de Mulliken :

Il est important de noter que les charges obtenues par l'analyse de Mulliken dépendent fortement du choix de la base d'orbitales atomiques. En effet, l'utilisation de bases plus étendues peut parfois conduire à des valeurs de charges peu réalistes [39]. Malgré cette limite, cette méthode reste largement utilisée grâce à sa simplicité et à sa disponibilité dans la majorité des logiciels de chimie quantique.

Cependant, plusieurs défauts peuvent être relevés [40] :

- Dans l'équation (II.35), le facteur $\frac{1}{2}$ indique que la densité issue du recouvrement est partagée de manière égale entre les deux orbitales atomiques ϕ_r et ϕ_s , même si ces dernières sont localisées sur des atomes ayant des électronégativités différentes.

- De plus, un léger changement dans la taille ou la nature de la base peut provoquer des variations importantes dans les valeurs des charges calculées.

Pour corriger ces faiblesses, d'autres approches peuvent être envisagées, notamment l'analyse de population naturelle (NPA) ou le calcul de charges basées sur le potentiel électrostatique.

II.4.2 Analyse de population naturelle (NPA)

L'analyse de population naturelle repose sur la construction d'une nouvelle base orthonormée d'orbitales atomiques. Cette approche a l'avantage d'éliminer tout recouvrement entre les orbitales appartenant à des atomes différents, supprimant ainsi les charges (ou populations) issues de ces recouvrements [41].

Les charges naturelles (NPA) sont notamment obtenues à l'aide de logiciels comme GAUSSIAN.

Un des grands avantages de cette méthode est que les charges calculées sont très peu affectées par le choix de la base d'orbitales atomiques [42]. Cela rend l'analyse NPA particulièrement intéressante pour comparer des résultats issus de logiciels ou de bases différentes.

II.4.3 Charges dérivant du potentiel électrostatique (MK)

La méthode MK consiste à déterminer les charges atomiques à partir d'un lissage du potentiel électrostatique, en suivant l'algorithme développé par Merz, Singh et Kollman [43].

Dans ce type d'analyse de population, les charges sont directement obtenues à partir du potentiel électrostatique, qui décrit l'énergie résultant de l'interaction entre la distribution de charges statiques $\rho(r)$ d'un système atomique ou moléculaire et une charge test positive placée en un point donné r .

Le potentiel électrostatique $V(r)$, Créé au point r par les électrons et les noyaux du système, peut être exprimé de la manière suivant [57] :

$$V(r) = \sum_A \frac{Z_A}{|R_A - r_A|} - \int \frac{\rho(r')dr'}{|r' - r|} \quad (\text{II. 40})$$

La première interprétation donnée à potentiel est souvent liée à la prédiction des sites réactionnels [44, 45, 46, 47]. Dans la majorité des logiciels de chimie quantique, cette expression est simplifiée en négligeant l'intégrale, ce qui conduit à une forme plus directe :

$$V(r) = \sum_A \frac{Z_A}{|R_A - r_A|} \quad (\text{II. 41})$$

Il s'agit ici de l'approximation dite des charges nettes. Cependant, cette approche présente une limite importante : elle ne prend pas en compte les effets de coopération entre les atomes au sein d'une même molécule. En effet, seules les charges localisées sur chaque atome sont considérées, ce qui peut réduire la précision des prédictions.

II.5 Indices de réactivité dérivant de la DFT conceptuelle

II.5.1 Principe HSAB global

Le principe HSAB (acides et bases durs et mous), proposé par Pearson [48], stipule que :

« Les acides durs ont tendance à interagir avec des bases dures, tandis que les acides mous privilégient les bases molles. »

Les notions de dureté et de mollesse pour les acides et les bases peuvent être définies comme suit :

- **Acide dur** : Il s'agit d'une entité chimique acceptant des électrons, généralement de petite taille, portant une charge positive importante. Il se distingue par l'absence d'électrons de valence facilement excitables et se montre peu polarisable.
- **Acide mou** : Contrairement à l'acide dur, il possède une charge positive plus faible, une grande taille, et plusieurs électrons périphériques facilement mobilisables, ce qui le rend plus polarisable.
- **Base dure** : C'est une espèce donneuse d'électrons dotée d'une faible polarisabilité, d'une électronégativité élevée, difficile à oxyder, et dont les orbitales vacantes sont hautes en énergie et peu accessibles.
- **Base molle** : Elle se caractérise par une forte polarisabilité, une électronégativité faible, et une plus grande facilité à s'oxyder. Ses orbitales vacantes sont généralement de basse énergie.

L'application du principe HSAB à l'échelle globale permet d'évaluer certaines propriétés fondamentales d'un système moléculaire isolé.

L'électronégativité : Elle se définit comme la capacité d'un système à attirer un électron. Elle dépend de deux grandeurs :

- **Le potentiel d'ionisation (PI)**, qui représente l'énergie nécessaire pour retirer un électron.
- **L'affinité électronique (AE)**, qui traduit l'énergie libérée lors de l'ajout d'un électron.

La formule mathématique de l'électronégativité est donnée par :

$$\chi = \frac{PI + AE}{2} \quad (\text{II. 42})$$

Le potentiel chimique reflète la tendance qu'ont les électrons à quitter une molécule donnée. Il s'agit d'une grandeur intrinsèque caractéristique du système moléculaire, exprimée par la relation suivante :

$$\mu = \left[\frac{\partial E}{\partial N} \right]_v = -\chi \quad (\text{II. 43})$$

Où :

χ : désigne l'électronégativité du système.

La dureté chimique, notée η , permet de qualifier le comportement d'une molécule :

- ✓ Une faible valeur de η indique que la molécule est dite molle (soft).
- ✓ Une valeur élevée de η suggère que la molécule est dure (hard).

La mollesse globale S est quant à elle définie comme l'inverse de la dureté :

$$S = \frac{1}{2\eta} \quad (\text{II. 44})$$

En chimie théorique, l'étude des interactions entre molécules — et donc de leur réactivité chimique — repose en grande partie sur ces paramètres. Afin de localiser les sites réactifs d'une molécule, notamment vis-à-vis de l'attaque par des espèces électrophiles ou radicalaires, plusieurs outils conceptuels ont été développés. Si l'analyse des charges atomiques constitue une première approche, les recherches récentes [49,50] ont mis en évidence l'intérêt d'une application locale du principe HSAB pour décrire les interactions spécifiques entre parties de molécules.

Ainsi, deux indicateurs théoriques sont couramment employés pour prédire les zones réactives d'une structure moléculaire isolée :

- ✓ Les indices de Fukui

✓ Les mollesses locales

II.5.2 Indices de Fukui

L'indice de Fukui f_k , associé à un site k de la molécule, est défini comme la dérivée partielle de la densité électronique $\rho(r)$ par rapport au nombre d'électrons N , à potentiel externe $v(r)$ constant [51] :

$$f_k = \left[\frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right]_{v(r)} = \left[\frac{\delta \mu}{\delta v(r)} \right]_N \quad (\text{II. 45})$$

La forme condensée des fonctions de Fukui pour une molécule comportant électrons a été introduite par Yang et Mortier [52] et se décline selon le type d'attaque chimique :

✓ Pour une attaque électrophile $f_k^- = [q_k(N) - q_k(N - 1)]$ (II. 45. a)

✓ Pour une attaque nucléophile $f_k^+ = [q_k(N + 1) - q_k(N)]$ (II. 45. b)

✓ Pour une attaque radicalaire $f_k^0 = [q_k(N + 1) - q_k(N)]$ (II. 45. c)

$q_k(N)$: Population électronique de l'atome k dans la molécule neutre.

$q_k(N + 1)$: Celle dans la molécule anionique.

$q_k(N - 1)$: Celle dans la molécule cationique.

Il a été démontré [53] que, pour des réactions contrôlées par les orbitales frontières, une valeur élevée de indique une forte réactivité locale du site considéré.

II.5.3 Mollesses locales

La mollesse locale S_k permet de savoir à quel point un atome dans une molécule peut réagir facilement. Elle est définie selon la référence [54] par la relation suivante :

$$S_k = \left[\frac{\partial \rho(r)}{\partial \mu} \right]_{v(r)} = \left[\frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right] \left[\frac{\partial \rho(N)}{\partial \mu} \right]_{v(r)} = S f_k \quad (\text{II. 46})$$

Les valeurs de la mollesse locale condensée peuvent être calculées simplement en utilisant les fonctions de Fukui condensées et la mollesse globale S , grâce aux formules suivantes :

$$S_k^- = S[q_k(N) - q_k(N - 1)] = S f_k^- \quad (\text{II. 47})$$

$$S_k^+ = S[q_k(N + 1) - q_k(N)] = S f_k^+ \quad (\text{II. 48})$$

Pour faire ces calculs, il faut connaître la répartition des électrons sur chaque atome de la molécule.

Références bibliographiques

- [1]. D.A. De Vito, thèse de doctorat, université DE GENÈVE, Modélisation de réactions chimiques par des méthodes de chimie quantique : Adsorption du méthanol sur une surface de γ -alumine ; Échange de molécules d'eau dans des complexes hexaaquo de rhodium (III) et iridium (III), 2003, 196p.
- [2]. M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. Rev. 1927, 84, 457.
- [3]. W. Pauli, Phys. Rev. 1940, 58, 719.
- [4]. (a) D.R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. 1928, 24, 89. (b) D.R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. 1928, 24, 426.
- [5]. (a) J.C. Slater, Phys. Rev. 1930, 48, 35. (b) J.C. Slater, Adv. Quantum Chem. 1972, 6,1.
- [6]. J.C. Slater, J.Chem. Phys. 1930, 36,57.
- [7]. (a) R.S. Mulliken, Phys. Rev. 1928, 32, 186. (b) R.S. Mulliken, Phys. Rev. 1928, 32, 761. (c) R.S. Mulliken, Phys. Rev. 1929, 33, 730.
- [8]. Szabo, A. Ostlund, N.S. (1996). modern Quantum Chemistry : introduction to Advanced Electronic Structure Theory. Dover Publications.
- [9]. S.F. Boys, Proc. Roy. Soc. 1950, A200, 542.
- [10]. W.J. Hehre, R.F. Stewart, J.A. Pople, J. Chem. Phys. 1969, 2657. (b) J.S. Binkley, J.A. Pople, W.J. Hehre, J. Am. Chem. Soc. 1980, 102, 939.
- [11]. P. Badzioz et F. Solms. Comput. Chem. 12, 233. 1988.
- [12]. M.J.S. Dewar et W. Thiel, J. Am. Chem. Soc. 99, 4899, 1977.
- [13]. J.M.S. Dewar et W. Thiel, Theor. chim. Acta. 46, 89, 1977.
- [14]. W. Thiel, QCPE. 11, 353, 1978.
- [15]. a- W. Cdavdon, Comput. J. 10, 406, 1986 b- R. Fletcher et M.J.D. Powell, comut. J. 6, 163, 1963 c- R. Fletcher, Comput. J. 8, 33, 1965 d- M.J.D. Powell, J.Inst. Math.Appl. 7, 21, 1971.
- [16]. a- C.G. Broyden, J. Inst. Math. Appl. 6, 222, 1970 b- R. Fletcher, Comput.J. 13, 317, 1970 c- D. Goldfarb, Math.Comput. 24,23, 1970 d- D.F. Shanno, Math. Comput. 24, 647, 1970.
- [17]. M.J.S. Dewar, E.G. Zoebisch, E.F. Healy et J.J.P. Stewart, J. Am. Chem. Soc. 107, 3902, 1985.
- [18]. M.J.S. Dewar, C. Jie et E.G. Zoebisch, Organometalics. 7,513, 1988.
- [19]. M.J.S. Dewar, E.G. Zoebisch, Theochem, 180, 1, 1988.

- [20]. M.J.S. Dewar, C.Jie, *Organometalics*, 6, 1486, 1987.
- [21]. M.J.S. Dewar, K.M. Merz, *Organometalics*, 7, 522, 1988.
- [22]. J.J.P. Stewart, *J. comp. Chem.* 10, 209, 221, 1989.
- [23]. J.J.P. Stewart, *J. comp. Chem.* 12, 320, 1991.
- [24]. J.J.P. Stewart, *J. Comp. Chem.* 11, 543, 1990.
- [25]. M.J.S. Dewar, E.F. Healy, A.J. Holder et Y.C. Yuan, *J. Comp. Chem.* 11, 541, 1990.
- [26]. R.G. Parr, R.A. Donnelly, M. Levy, W.E. Palke, *J. Chem. Phys.* 68, 381, 1978.
- [27]. P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B.* 136, 864, 1964.
- [28]. R.G. Parr, W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University press New-York, 1989.
- [29]. T. Ziegler, *Chem. Rev.* 91, 651, 1991.
- [30]. A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* 88, 1053, 1988.
- [31]. L.H. Thomas, *Proc. Camb. Phil. Soc.* 23, 542, 1927.
- [32]. E. Fermi, *Rend. Accad. Lincei*, 6, 602, 1927.
- [33]. W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev. A*, 140, 1133, 1965.
- [34]. P.A.M. Dirac, *Proc. Camb. Phil. Soc.* 26, 376, 1930.
- [35]. J.C. Slater, *Phys. Rev.* 385, 1951.
- [36]. S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* 58, 1200, 1980.
- [37]. H. Stoll, E.G. Golta, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta.* 49, 143, 1978.
- [38]. A.D. Becke, *Phys. Rev. A*, A 38, 3098, 1988.
- [39]. J.P. Perdew, *Phys. Rev. B.* 33(12), 8822, 1986.
- [40]. J.P. Perdew, Y. Wang, in *Electronic Structure of Solids*, ed. P. Ziesche, H. Eschrig, *Academie Verlag*, Berlin, p11, 1991.
- [41]. A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98, 5648, 1993.
- [42]. C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B.* 37, 785, 1988.
- [43]. B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.* 157, 200, 1989.
- [44]. C. Adamo, V. Barone, *J. Comput. Chem.* 19, 419, 1998.

[45]. P.M.W. Gill, Mol. Phys. 89, 433, 1996.

[46]. P.W. Atkins, R.S. Friedman, Molecular Quantum Mechanics, third edition, Oxford University Press, p301, 1997.

[47]. J. Andzelm, E. Wimmer, J. Chem. Phys. 96, 1280, 1992.

[48]. A.M. Ferrari, P. Uglienco, E. Garrone, J. Chem. Phys. 105(10), 4129, 1996.

Partie 2 : Etude Computationnelle

Chapitre III : Calculs, résultats et discussions

III.1 Introduction

L'utilisation de la chimie computationnelle telle que la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) offre une description quantique précise des propriétés électroniques des molécules, tandis que les simulations de Monte Carlo (MC) fournissent une approche stochastique efficace pour explorer les espaces conformationnels et thermodynamiques. En combinant ces deux approches complémentaires, il devient possible de réaliser une modélisation exhaustive, alliant la rigueur quantique à un échantillonnage statistique approfondi, afin d'étudier de manière détaillée les phénomènes chimiques et physiques au niveau moléculaire.

Nous présentons dans la section suivante une investigation théorique sur certains dérivés du thiadiazole en tant qu'inhibiteurs de corrosion, y compris 2-amino-1,3,4-thiadiazole (ATD), 5-amino-1,3,4-thiadiazole-2-thiol (ATDT), 2-amino-5-éthyl-1,3,4-thiadiazole (AETD) et 2-amino-5-tert-butyl-1,3,4-thiadiazole (ATBTD).

III.2 Détails de calcul

Tous les calculs présentés dans ce chapitre ont été effectués en utilisant le logiciel **Materials Studio** (version 5.5) développé par Accelrys Inc. (San Diego, Californie) [1]. Ce logiciel de chimie computationnelle de haute performance intègre plusieurs modules spécialisés qui ont été utilisés dans notre étude. Trois d'entre eux ont été mobilisés :

- **Dmol3**, est un puissant outil de calcul basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), conçu pour simuler et prédire la structure électronique et les propriétés des molécules et des matériaux avec rapidité et précision.
- **Forcite**, un outil de mécanique moléculaire classique permettant des calculs énergétiques rapides ainsi qu'une optimisation fiable des géométries moléculaires et des structures périodiques.
- **Adsorption Locator**, qui utilise la méthode Monte Carlo par recuit simulé pour identifier les sites d'adsorption potentiels dans un système métal-adsorbat [2,3].

Les molécules des inhibiteurs ont été dessinées dans l'environnement graphique de Materials Visualizer, les atomes d'hydrogène ont été ajoutés, puis les structures ont été ajustées à l'aide des fonctions de nettoyage moléculaire.

Ensuite les structures ont été optimisées en utilisant des calculs de théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT/B3LYP) basés sur la méthode de Grimme pour la correction DFT-D, en combinaison avec un ensemble de base double numérique plus polarisation (DNP), et des

simulations de Monte Carlo basées sur l'algorithme de recuit simulé via un contrôle automatisé de la température.

Les structures géométriques optimisées du thiadiazole et de ses dérivés sont indiquées dans la figure ci-dessous. (1-4 dans **Figure III. 1**).

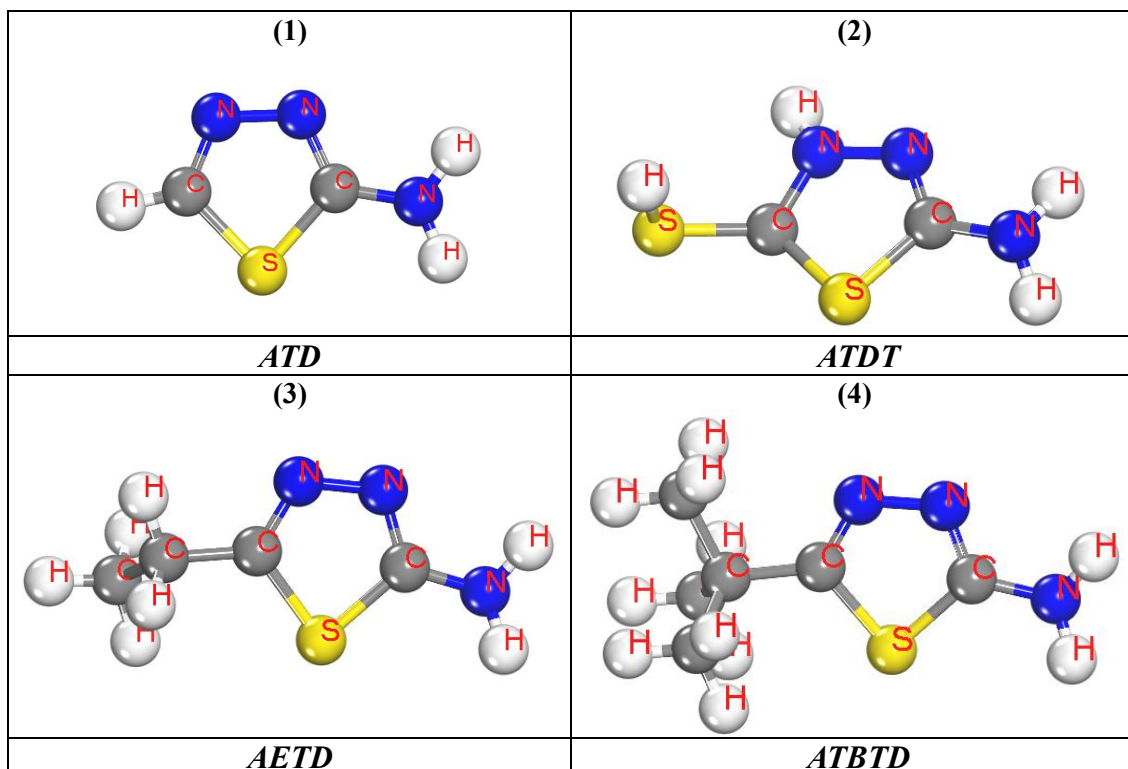


Figure III. 1 : Structures géométriques optimisées de thiadiazole et de ses dérivés ;

La structure cellulaire unitaire du métal était disponible dans Materials Studio. La surface du métal a été préparée à l'aide du module de Constructeur de Surface dans Materials Studio en utilisant les plans de clivage souhaités hkl (110). Comme le montre la **Figure III.2**.

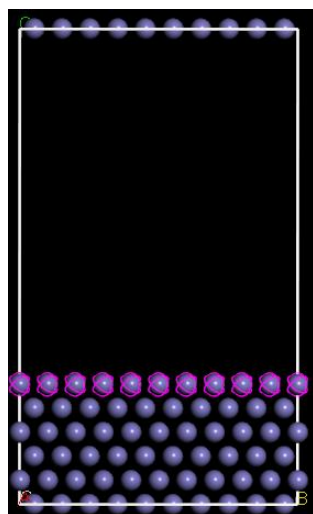


Figure III.2 : Structure cellulaire du métal avec un plan atomique à 6 couches.

III.3 Résultats et discussions

III.3.1 Analyse structurale et étude de la stabilité relative des molécules :

Calculs DFT

Les calculs de la chimie quantique, notamment basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT/B3LYP, permettent de calculer plusieurs paramètres pour évaluer la performance des inhibiteurs organiques de corrosion. Ces paramètres renseignent sur la réactivité moléculaire, l'affinité d'adsorption et la capacité d'interaction avec la surface métallique. Les énergies des orbitales HOMO/LUMO, l'écart énergétique (E_{gap}), le potentiel chimique (μ), la dureté globale (η), le transfert électronique, l'électronégativité (χ) et l'électrophilicité (ω) sont des paramètres quantiques fondamentaux qui déterminent la capacité d'adsorption des inhibiteurs organiques sur une surface métallique en influençant leur réactivité chimique et leur interaction électronique avec le métal.

III.3.2 Descripteurs de réactivité globale

III.3.2.1 Analyse des orbitales moléculaires frontières (FMO) (Propriétés électroniques)

D'après la théorie des orbitales moléculaires frontières (FMO), HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) et LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) sont respectivement associés aux capacités des molécules de donner et d'accepter des électrons. Ils sont donc des paramètres clés pour évaluer la réactivité chimique et l'efficacité potentielle des inhibiteurs de corrosion. Une E_{HOMO} élevée indique une bonne capacité à donner des électrons, facilitant ainsi l'interaction avec la surface métallique pour former une couche protectrice. À l'inverse, une E_{LUMO} basse reflète une bonne aptitude à accepter des électrons, ce qui peut aussi contribuer à la stabilisation de l'inhibiteur adsorbé [4].

Le théorème de Koopmans [5] est un pont entre la théorie DFT et la théorie MO et il peut être utilisé pour prédire les valeurs du potentiel d'ionisation (IP) et de l'affinité électronique (EA) des molécules. Selon ce théorème, le PI et l'AE peuvent être exprimés par les équations suivantes :

$$\text{IP} = - E_{\text{HOMO}} \quad (1)$$

$$\text{EA} = - E_{\text{LUMO}} \quad (2)$$

En outre, la différence d'énergie entre HOMO et LUMO, appelée écart énergétique (ΔE), est également un paramètre essentiel pour la description de la réactivité d'une molécule.

$$\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}} \quad (3)$$

Les résultats des paramètres des énergies HOMO, LUMO, E_{gap} et de réactivité μ , η , χ et ω de la molécule ATD et de ses dérivés sont résumés dans le **Tableau III.1**.

Tableau III.1: E_{HOMO} , E_{LUMO} , E_{gap} , potentiel chimique (μ), électronégativité (χ), dureté (η) et électrophilicité (ω) des inhibiteurs ATD, ATDT, AETD et ATBTD calculées en **phase gazeuse (phase aqueuse)** par la méthode B3LYP, avec ses représentations schématiques correspondantes sur la **Figure III. 3**.

<i>Inhibitor</i>	<i>E_{HOMO} (Ha)</i>	<i>E_{LUMO} (Ha)</i>	<i>E_{gap} (Ha)</i>	<i>μ (Ha)</i>	<i>χ (Ha)</i>	<i>η (Ha)</i>	<i>ω (Ha)</i>
ATD	-0.24 (-0.24)	-0.02 (-0.03)	0.21 (0.21)	-0.13 (-0.13)	0.13 (0.13)	0.10 (0.10)	0.08 (0.09)
ATDT	-0.10 (-0.11)	-0.01 (-0.01)	0.09 (0.10)	-0.05 (-0.06)	0.05 (0.06)	0.04 (0.05)	0.03 (0.03)
AETD	-0.23 (-0.24)	-0.02 (-0.03)	0.21 (0.21)	-0.13 (-0.14)	0.13 (0.14)	0.10 (0.10)	0.08 (0.09)
ATBTD	-0.23 (-0.24)	-0.02 (-0.03)	0.21 (0.21)	-0.13 (-0.13)	0.13 (0.13)	0.10 (0.10)	0.08 (0.09)

➤ Energies HOMO et LUMO

1. En phase gazeuse

Pour l'ATDT :

- **E_{HOMO} élevé** (-0.10 Ha) indiquant une forte capacité de don d'électrons, supérieure aux autres composés. Cela s'explique par la présence du groupement thiol (-SH) qui augmente la densité électronique.
 - **E_{LUMO} élevé** (-0.01 Ha) traduisant une faible affinité électronique.
 - **Écart E_{gap} minimal** (0.09 Ha) suggérant une réactivité accrue mais une stabilité réduite
 - **E_{HOMO} similaires** (-0.23 à -0.24 Ha) montrant une capacité de don modérée, typique des amines aromatiques.
 - **E_{LUMO} comparables** (-0.01 à -0.02 Ha) avec une acceptation électronique limitée
- **Écarts E_{gap} élevés** (0.21 Ha) impliquant une grande stabilité chimique mais réactivité réduite.
- Les groupes alkyle (ethyl, tert-butyl) n'affectent pas significativement les niveaux orbitaux en phase gazeuse
 - La substitution par thiol (ATDT) modifie radicalement le profil électronique via :
 - ✓ Stabilisation par conjugaison π
 - ✓ Augmentation de la polarisabilité moléculaire

✓ Création de sites actifs supplémentaires pour l'adsorption

2. En phase aqueuse

- **Énergie HOMO (E_{HOMO})** : ATDT présente un E_{HOMO} très élevé (-0.11 Ha) comparé aux autres inhibiteurs (-0.24 Ha), ce qui suggère une plus grande capacité à donner des électrons au métal.
- **Énergie LUMO (E_{LUMO})** : Les valeurs E_{LUMO} des inhibiteurs sont toutes négatives, avec ATDT ayant la valeur la moins négative (-0.01 Ha), ce qui pourrait indiquer une moindre capacité à accepter des électrons comparée aux autres.
- **Écart énergétique E_{gap}** : ATDT a un E_{gap} très faible (0.10 Ha), ce qui indique une haute réactivité et donc une meilleure capacité à inhiber la corrosion. En revanche, les autres inhibiteurs (ATD, AETD, ATBTD) ont des E_{gap} élevés (0.21 Ha), suggérant une moindre réactivité.

III.3.2.2 Analyse des descripteurs de réactivité (χ , μ , η et ω)

Les indices globaux de réactivité chimique, notamment le potentiel chimique (μ), l'électronégativité (χ), la dureté globale (η) et l'électrophilicité (ω), sont aussi des paramètres clés pour évaluer l'efficacité potentielle des inhibiteurs de corrosion, ils ont été calculés en utilisant les équations suivantes [6] :

$I = -E_{HOMO}$	(1)	<i>I</i> : Energie d'ionization (Ha)
$A = -E_{LUMO}$	(2)	<i>A</i> : Affinité électronique (Ha)
$E_{gap} = I - A$	(3)	<i>E_{gap}</i> : Ecart énergétique (Ha)
$\chi = (I + A) / 2$	(4)	χ : Electronégativité (Ha)
$\mu = -\chi$	(5)	μ : Potentiel chimique (Ha)
$\eta = (I - A) / 2$	(6)	η : Dureté globale (Ha)
$\omega = \mu^2 / 2\eta$	(7)	ω : Electrophilicity (Ha)

✓ Potentiel chimique (μ) et électronégativité (χ)

1. En phase gazeuse

ATD, AETD et ATBTD présentent des μ très négatifs (-0.13 Ha) et des χ élevés (0.13 Ha), ce qui suggère une bonne capacité d'adsorption et d'interaction avec le métal. ATDT a un μ moins négatif (-0.05 Ha) et une χ plus faible (0.05 Ha), indiquant une moindre tendance à attirer les électrons.

✓ **Dureté globale (η)**

Une faible dureté indique une molécule plus molle, plus polarisable et plus réactive. ATDT a la plus faible dureté (0.04 Ha), ce qui signifie qu'elle est plus molle et plus susceptible de s'adapter électroniquement lors de l'interaction avec la surface métallique, favorisant potentiellement une meilleure inhibition. En revanche, ATD, AETD et ATBTD ont des duretés plus élevées (0.10 Ha), ce qui suggère une plus grande stabilité électronique mais une moindre flexibilité dans l'adsorption.

✓ **Indice d'électrophilicité (ω)**

ATD, AETD et ATBTD présentent la plus haute électrophilicité (0.08 Ha), ce qui indique qu'ils sont de bons électrophiles et donc efficaces pour interagir avec les électrons du métal, favorisant l'inhibition. ATDT a la plus faible ω (0.03 Ha), ce qui suggère une moindre capacité électrophile.

2. En phase aqueuse

ATD, AETD et ATBTD présentent des μ très négatifs (-0.13 à -0.14 Ha) et donc une électronégativité élevée ($\sim$ 0.13 Ha), ce qui suggère qu'ils sont plus aptes à attirer les électrons comparés à ATDT qui a un μ égale à (-0.06 Ha) et une électronégativité faible (0.06 Ha). Cela implique que ATDT est beaucoup moins électronégatif et donc moins susceptible d'interagir électroniquement avec la surface métallique.

✓ **Dureté globale (η)**

Les inhibiteurs ATD, AETD et ATBTD ont des duretés élevées (0.10 Ha), ce qui signifie qu'ils sont relativement stables et moins polarisables. En revanche, ATDT a une dureté faible (0.05 Ha), ce qui indique une molécule plus molle et plus polarisable, donc plus réactive mais potentiellement moins stable. Une dureté élevée est souvent associée à une meilleure résistance à la corrosion car la molécule est moins susceptible de subir des modifications électroniques lors de l'adsorption.

✓ **Électrophilicité globale (ω)**

Les valeurs élevées de ω pour ATD, AETD et ATBTD ($\sim$ 0.09 Ha) indiquent qu'ils sont de bons électrophiles, capables d'acquérir une charge électronique supplémentaire lors de l'interaction avec la surface métallique, ce qui favorise leur adsorption et leur efficacité inhibitrice. ATDT, avec une électrophilicité faible (0.03 Ha), ce qui peut expliquer une moindre capacité inhibitrice.

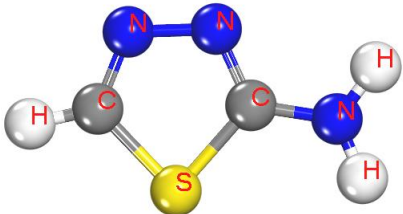
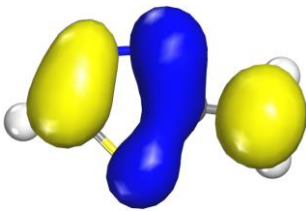
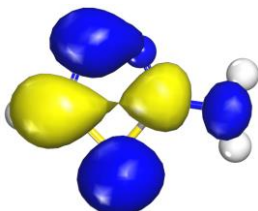
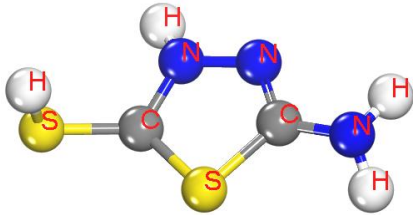
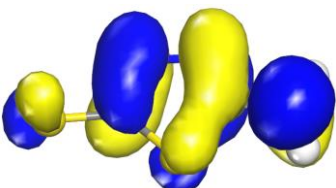
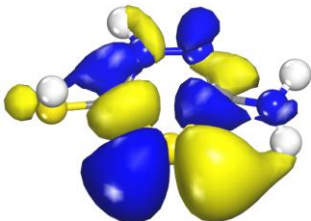
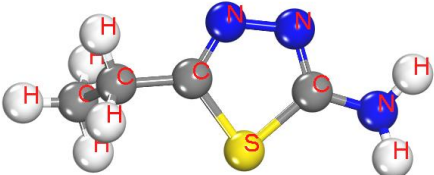
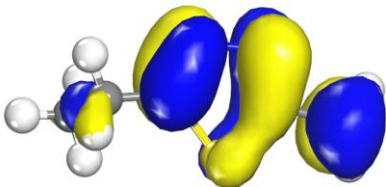
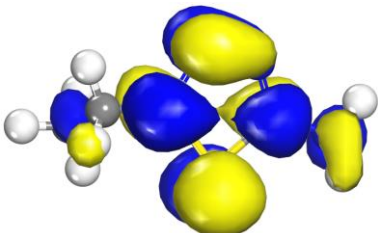
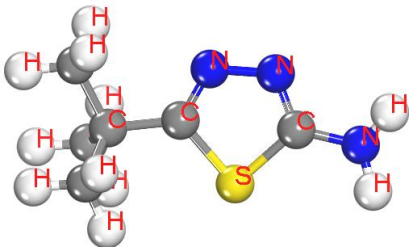
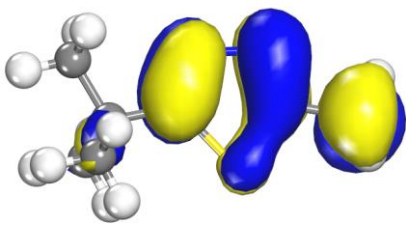
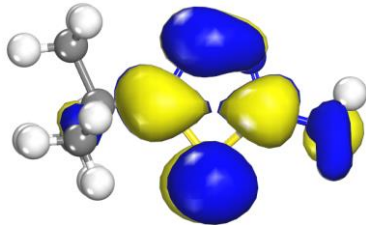
Structure	HOMO	LUMO
 ATD	 -0.24	 -0.03
 ATDT	 -0.11	 -0.01
 AETD	 -0.24	 -0.03
 ATBTD	 -0.24	 -0.03

Figure III. 3 : Répartition des orbitales moléculaires HOMO-LUMO de ATD et ses dérivés.

La répartition des orbitales HOMO : Pour ces inhibiteurs, HOMO est généralement localisé sur les atomes d'azote et de soufre du cycle thiadiazole ainsi que sur les groupes fonctionnels amino ou thiol. Cette localisation indique que ces sites sont les plus actifs dans le don d'électrons vers la surface métallique, favorisant ainsi l'adsorption chimique et la formation d'une couche protectrice contre la corrosion.

La répartition des orbitales LUMO : Dans ces composés, LUMO est souvent réparti sur le cycle thiadiazole et les substituants alkyles (éthyl, tert-butyl) qui modifient la densité

électronique. Cette distribution favorise l'interaction avec les orbitales vacantes des métaux, renforçant l'adsorption et la stabilité de l'inhibiteur à la surface.

Effet des substituants : La présence de groupes alkyles comme l'éthyl (AETD) ou tert-butyl (ATBTD) modifie la densité électronique et l'énergie des orbitales HOMO et LUMO, influençant ainsi la capacité d'adsorption et l'efficacité inhibitrice.

III.3.3 Analyse de la densité électronique

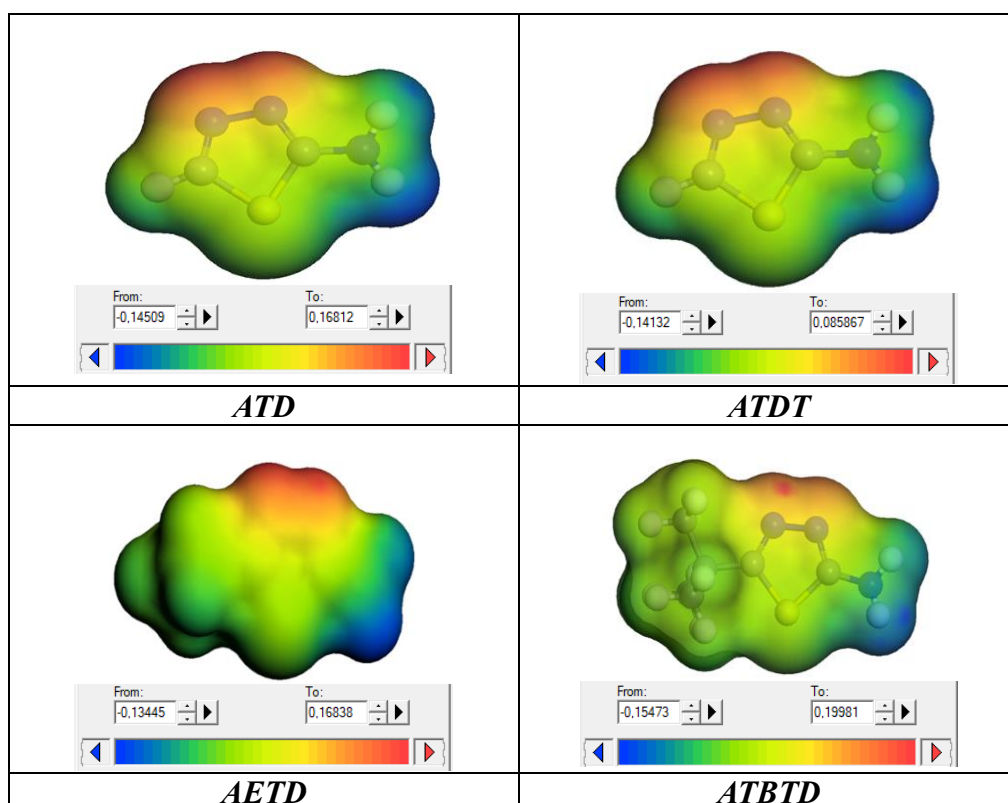


Figure III. 4 : Cartes des densités électroniques de thiadiazole et de ses dérivés.

Les résultats de la densité électronique pour les quatre inhibiteurs de corrosion dans la **Figure III. 4** ci-dessus, montrent des variations significatives dans les valeurs extrêmes de densité électronique, ce qui reflète des différences dans la distribution électronique au sein des molécules et leur potentiel d'interaction avec la surface métallique.

- ATD présente une plage de densité électronique allant de -0.14509 à 0.16812, indiquant une distribution électronique relativement équilibrée entre les zones riches en électrons (négatives) et pauvres en électrons (positives).
- ATDT, avec une plage de -0.14132 à 0.085867, montre une densité électronique maximale plus faible que ATD, ce qui peut s'expliquer par la présence du groupe thiol

(-SH) qui influence la densité électronique locale, notamment par la formation possible de liaisons de coordination avec le métal via le soufre.

- AETD, avec une plage similaire à ATD (-0.134454 à 0.16838), suggère que l'introduction du groupe éthyle en position 5 n'affecte pas drastiquement la distribution électronique globale, mais peut modifier la lipophilie et l'adsorption sur la surface métallique.
- ATBTD, avec la plage la plus large (-0.15473 à 0.19981), indique une plus grande variation de densité électronique, probablement due à la présence du groupe tert-butyl volumineux qui peut induire des effets stériques et électroniques plus marqués, favorisant potentiellement une meilleure interaction et protection de la surface métallique.

En termes d'efficacité inhibitrice, une densité électronique élevée dans certaines régions de la molécule (zones riches en électrons) est souvent associée à une meilleure capacité à interagir avec les sites actifs du métal, notamment via des interactions de coordination ou des liaisons covalentes partielles.

III.3.4 Descripteurs de réactivité locale (indices de Fukui)

Les indices de Fukui (f_k^+ , f_k^- , f_k^0) sont des descripteurs quantiques locaux permettant d'identifier les sites réactifs d'une molécule, c'est-à-dire les atomes les plus susceptibles de subir une attaque nucléophile (f_k^+), électrophile (f_k^-), ou de présenter une attaque radicalaire (f_k^0) lors de l'adsorption sur une surface métallique [7-9]. Dans le contexte des inhibiteurs de corrosion, ces indices aident à prédire les atomes qui interagiront préférentiellement avec la surface du métal, typiquement le fer.

Pour un atome k, les indices de Fukui sont définis comme suit :

- Attaque électrophile : $f_k^- = q_k(N) - q_k(N - 1)$ (8)

- Attaque nucléophile : $f_k^+ = q_k(N + 1) - q_k(N)$ (9)

- Attaque radicalaire : $f_k^0 = \frac{q_k(N+1) - q_k(N-1)}{2}$ (10)

Où $q_k(N)$, $q_k(N + 1)$, et $q_k(N - 1)$ représentent les populations électroniques sur l'atome k pour les systèmes des électrons à N, N+1 et N-1.

Les différents indices de Fukui sur les atomes de ATD et ses dérivés ont été calculés avec la méthode B3LYP et l'ensemble de base à double polarisation numérique (DNP) en utilisant la population de Hirshfeld avec l'approximation de la différence de fnite via le code DMol3 implémenté dans le logiciel Materials Studio. Dans notre étude, le code DMol3 a été choisi

pour son efficacité et sa précision dans le traitement quantitatif et qualitatif de la réactivité de différents systèmes en une seule étape de calcul.

Les indices de Fukui f_k^+ , f_k^- et f_k^0 sont représentés sur la **Figure III. 5**

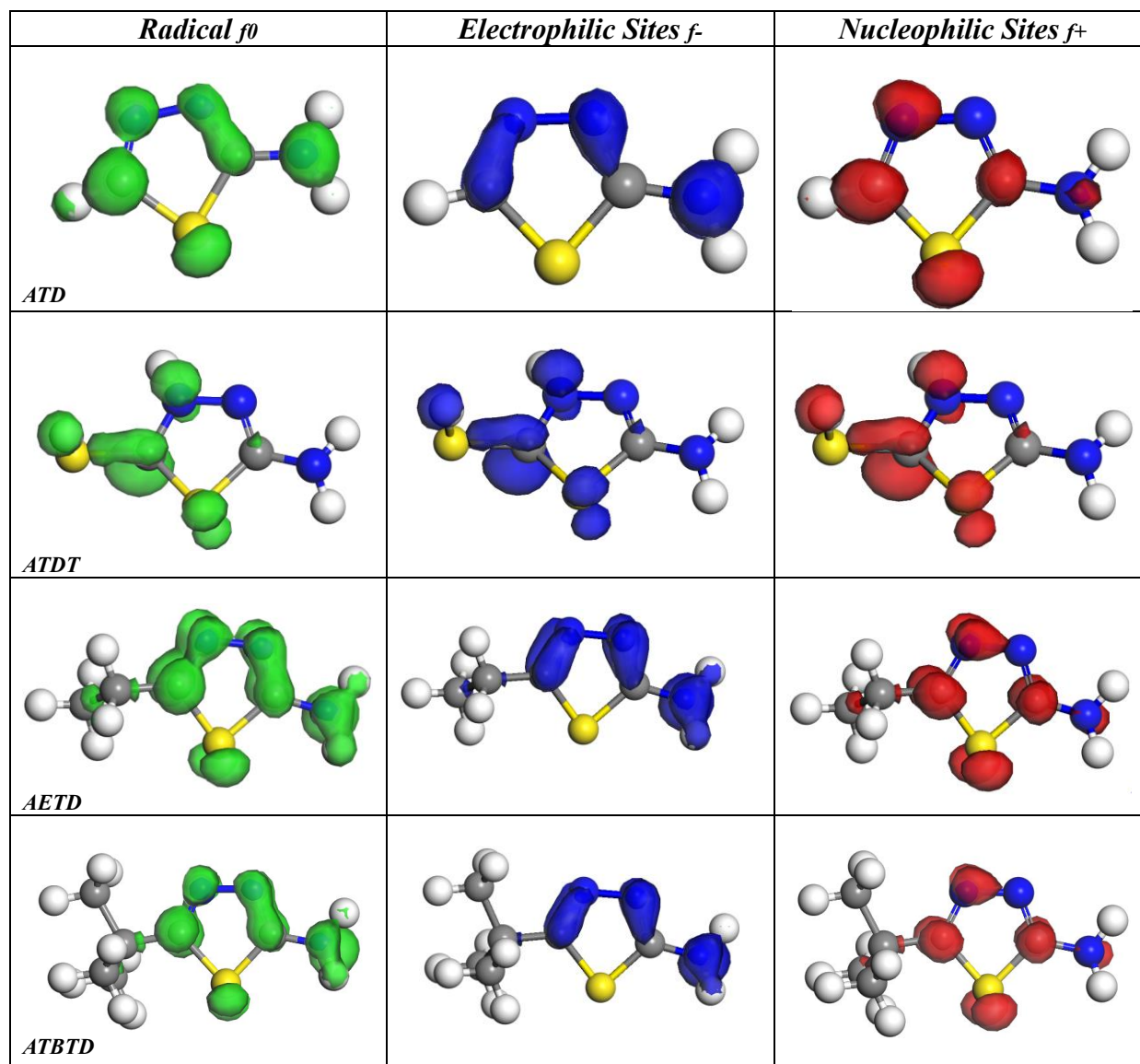


Figure III. 5 : Isosurfaces des indices de Fukui nucléophiles, électrophiles et radicaux de ATD et ses dérivés.

- **Sites électrophiles (f^-) :** Ces régions correspondent aux zones où la molécule peut céder des électrons, favorisant ainsi l'adsorption sur des sites métalliques électrophiles. Pour les composés ATD et dérivés, les atomes d'azote et de soufre du cycle thiadiazole, ainsi que les groupes amino ($-NH_2$), sont généralement identifiés comme les principaux sites nucléophiles. Ces sites sont cruciaux pour la formation de liaisons coordinatives avec les

orbitales vacantes du métal, favorisant l'adsorption chimique et donc l'inhibition de la corrosion.

- **Sites nucléophiles (f^+)** : Ces zones indiquent où la molécule peut accepter des électrons. Dans les inhibiteurs étudiés, les substituants en position 5 (comme l'éthyle dans AETD ou le tert-butyle dans ATBTD) peuvent moduler ces sites électrophiles en influençant la densité électronique locale. Une augmentation des sites électrophiles peut favoriser des interactions avec des espèces nucléophiles présentes sur la surface métallique ou dans le milieu corrosif, renforçant ainsi l'effet inhibiteur.
- **Sites radicalux (f^0)** : Ces indices représentent des régions susceptibles à des réactions radicalaires, souvent liées à des mécanismes de transfert d'électrons. Dans ces molécules, les hétéroatomes du cycle thiadiazole jouent un rôle clé, stabilisant les radicalux et facilitant des interactions électroniques complexes avec la surface métallique, ce qui peut contribuer à la formation d'une couche protectrice stable.

III.3.5 Analyse structurale et étude de la stabilité relative des systèmes molécules /Substrat : Simulations de Monte Carlo

Les descripteurs issus de la simulation de Monte Carlo (énergie totale, énergie d'adsorption, adsorption rigide, énergie de déformation, dE_{ad}/dNi) permettent d'évaluer la stabilité, la force d'adsorption et l'efficacité potentielle des inhibiteurs de corrosion sur la surface Fe(110) [10,11]. Plus l'énergie d'adsorption est négative, plus l'interaction entre l'inhibiteur et la surface métallique est forte, ce qui suggère une meilleure efficacité inhibitrice [10,11].

1. En phase gazeuse

Tableau III.2: Résultats des descripteurs calculés par la simulation de Monte Carlo pour l'adsorption du thiadiazol et de ses dérivés sur la surface de Fe (110) en phase gazeuse.

Inhibiteurs	Energie Totale (KJ/Mol)	Energie d'Adsorption (KJ/Mol)	Adsorption Rigide (KJ/Mol)	Energie de Déformation (KJ/Mol)	dE_{ad}/dNi (KJ/Mol)
ATD	-417	-221	-221	0.42	-221
ATDT	-344	-349	-349	0.21	-349
AETD	-522	-294	-299	4.69	-294
ATBTD	-560	-320	-326	5.98	-320

L'énergie totale et l'énergie d'adsorption sont des indicateurs clés de l'affinité de chaque inhibiteur pour la surface métallique.

- Ici, ATBTD présente la plus faible énergie totale (-560 kJ/mol) et une forte énergie d'adsorption (-320 kJ/mol), ce qui suggère une interaction plus stable et plus forte avec la surface de fer. Ceci est probablement dû à la présence du groupe tert-butyl volumineux, qui favorise une meilleure couverture et interaction avec la surface métallique.
- AETD suit avec une énergie totale de -522 kJ/mol et une énergie d'adsorption de -294 kJ/mol, indiquant également une adsorption favorable mais légèrement moindre que ATBTD.
- ATDT a une énergie d'adsorption très élevée en valeur absolue (-349 kJ/mol) mais une énergie totale moins négative (-344 kJ/mol), ce qui peut indiquer une interaction forte localisée, notamment liée au groupe thiol (-SH) qui est connu pour son affinité avec les surfaces métalliques, mais avec une contribution différente à la déformation de la surface.
- ATD présente la plus faible énergie d'adsorption (-221 kJ/mol) et une énergie totale intermédiaire (-417 kJ/mol), ce qui suggère une interaction moins forte, possiblement liée à l'absence de groupes fonctionnels volumineux ou fortement polarisants.
- La faible énergie de déformation (de l'ordre de 0.21 à 5.98 kJ/mol) pour tous les inhibiteurs indique que l'adsorption ne modifie pas significativement la structure de la surface Fe(110), ce qui est favorable pour la stabilité du système inhibiteur-surface.
- Les valeurs proches entre l'énergie d'adsorption rigide et l'énergie d'adsorption totale confirment que la flexibilité des inhibiteurs et la surface n'introduisent que de faibles ajustements énergétiques, ce qui est cohérent avec une adsorption principalement physisorbée ou faiblement chimiquement liée.

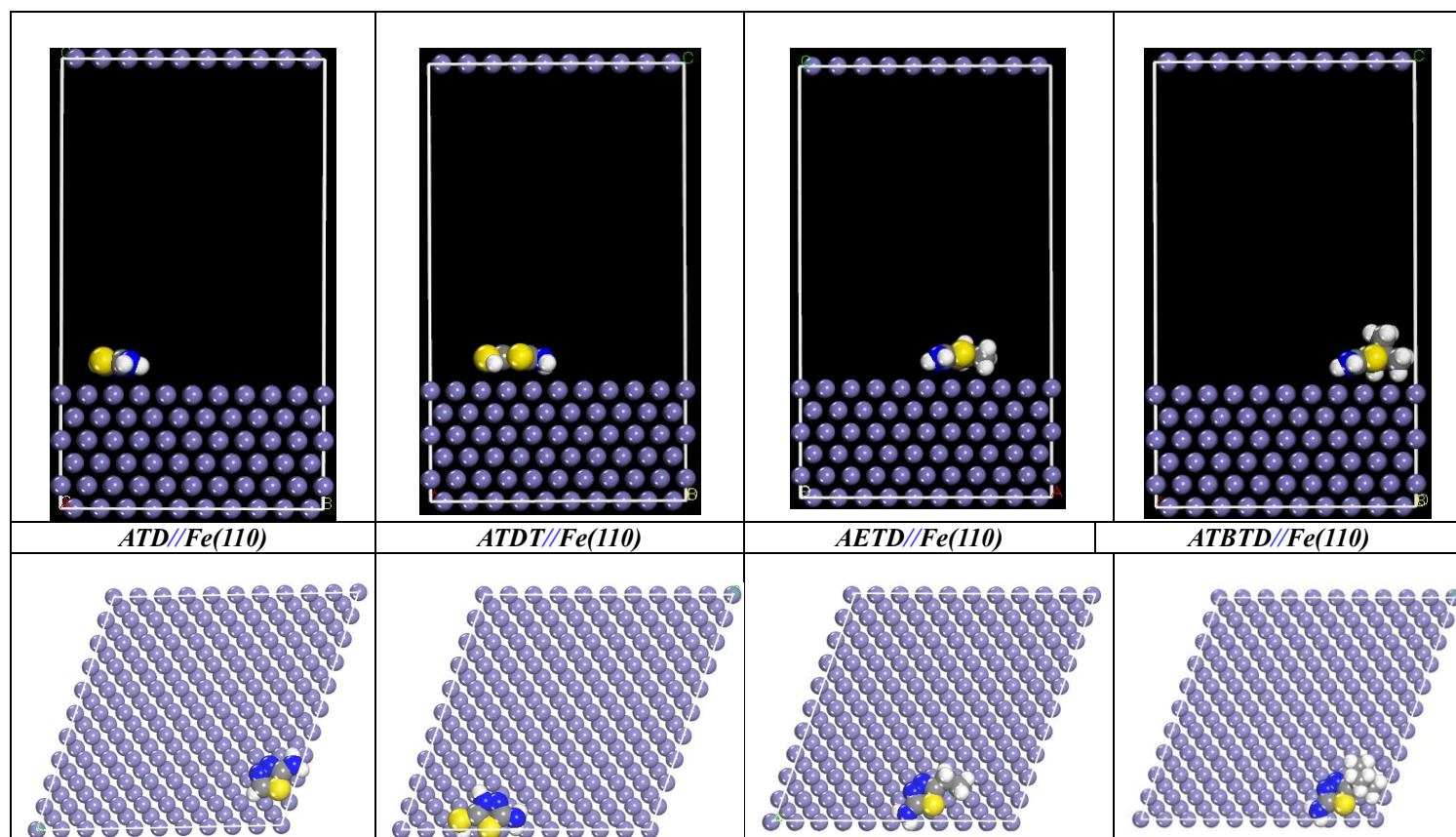


Figure III. 6 : Mode d'adsorption du thiadiazol et de ses dérivés sur la surface du Fe (110) en phase gazeuse.

En phase gazeuse, l'adsorption des inhibiteurs à base de thiadiazole sur Fe(110) est généralement à plat, par les atomes N et S comme indiqué dans la **Figure III. 6**.

Les inhibiteurs avec des groupes alkyles volumineux (comme ATBTD) présentent une affinité plus forte pour le substrat et une meilleure couverture de surface, ce qui se traduit par une inhibition accrue.

1. En phase aqueuse

Tableau III.3: Résultats et descripteurs calculés par la simulation de Monte Carlo pour l'adsorption du thiadiazol et de ses dérivés sur la surface de Fe (110) en phase aqueuse.

Inhibiteurs	Energie Totale (KJ/Mol)	Energie d'Adsorption (KJ/Mol)	Adsorption Rigide (KJ/Mol)	Energie de Déformation (KJ/Mol)	dEad/dNi (KJ/Mol)			
					Inh	H ₂ O	H ₃ O ⁺	Cl ⁻
ATD	-18 973	-18 776	-19 691	915	-316.39	-56.14	-610.27	-649.23
ATDT	-19 228	-19 233	-20 187	954	-973.82	-57.73	-645.21	-606.05
AETD	-19 036	-18 808	-19 703	895	-350.66	-61.17	-598.14	-660.02
ATBTD	-19 080	-18 839	-19 753	913	-381.87	-56.65	-614.04	-655.38

- ATDT présente l'énergie d'adsorption la plus négative (-19 233 kJ/mol), indiquant la plus forte interaction avec la surface Fe(110) et donc une adsorption plus stable et efficace.
- AETD et ATBTD montrent des valeurs proches, suggérant également une bonne efficacité, mais légèrement inférieure à ATDT.
- ATD a la valeur la moins négative, ce qui indique une adsorption plus faible que les autres inhibiteurs.
- L'adsorption rigide la plus négative est observée pour ATDT (-20 187 kJ/mol), ce qui confirme sa forte affinité pour la surface métallique.
- L'énergie de déformation, qui reflète la flexibilité de la molécule lors de l'adsorption, est la plus élevée pour ATDT (954 kJ/mol), suggérant une adaptation structurale importante pour maximiser l'interaction avec la surface.
- Les valeurs négatives de dE_{ad}/dN_i pour tous les inhibiteurs indiquent que leur adsorption est favorisée par rapport à celle des molécules d'eau, ce qui est essentiel pour l'efficacité inhibitrice en milieu aqueux.
- ATDT montre la valeur la plus négative pour le remplacement de l'eau (-973.82 kJ/mol), ce qui signifie qu'il est le plus compétitif pour occuper les sites actifs de la surface métallique.

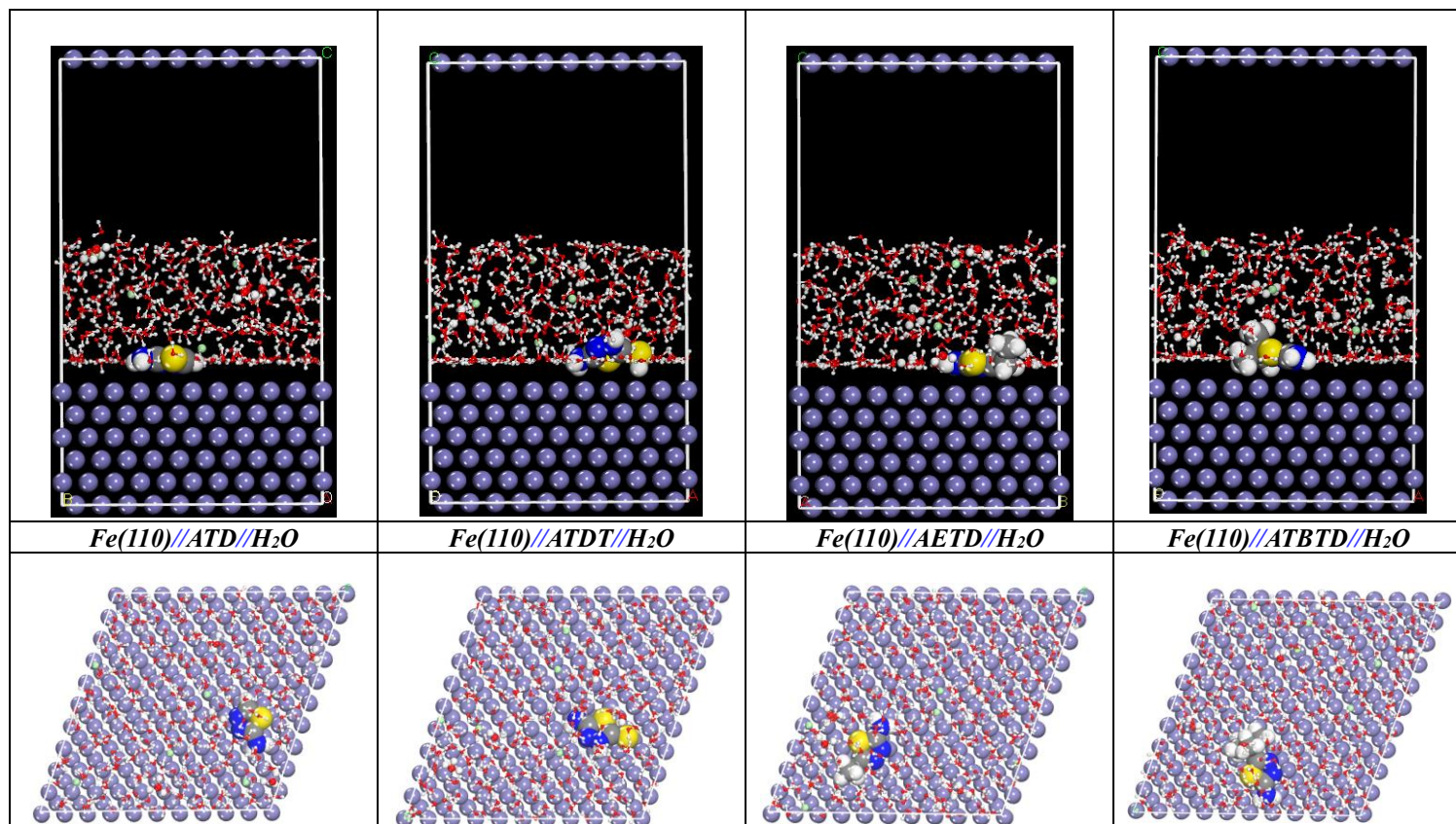


Figure III. 7 : Mode d'adsorption des dérivés du thiadiazol à la surface du Fe (110) en phase aqueuse.

D'après la **Figure III. 7**, on observe que les inhibiteurs à base de thiadiazole s'adsorbent préférentiellement à plat sur Fe(110), via les atomes N et S, avec une efficacité croissante selon la taille et la ramification de la chaîne latérale.

L'ordre d'efficacité attendu est : $ATDT > ATBTD > AETD > ATD$, avec des énergies d'adsorption plus négatives en phase aqueuse.

Références bibliographiques

- [1] K.F. Khaled, Molecular modeling and electrochemical investigations of the corrosion inhibition of nickel using some thiosemicarbazone derivatives, J. Appl. Electrochem. doi:10.1007/s10800-010-0252-1.
- [2] <https://www.3ds.com/assets/invest/2023-10/biovia-material-studio-dmol3.pdf>.
- [3] <https://launchtech.ae/biovia-materials-studio-overview.pdf>.
- [4] Parr, R. G., & Yang, W. (1989). Density-Functional Theory of Atoms and Molecules. Oxford University Press.
- [5] Koopmans T. Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den einzelnen Elektronen eines Atoms. Physica. 1934; 1:104-113.
- [6] Parr RG, Pearson RG. Journal of the American Chemical Society. 1983;105: 7512-7516.
- [7] Thomas A N, Habibat F C, Abdullahi M A, Fater I. Theoretical Investigations on Thiadiazole Derivatives as Corrosion Inhibitors on Mild Steel. Adv. J. Chem. A, 2023, 6(2), 141-154.
- [8] P. Udhayakalaa, T.V. Rajendiranb, S. Gunasekaranc, Theoretical Evaluation of Corrosion Inhibition Performance of Some Triazole Derivatives. J Adv Scient Res, 2012, 3(2): 71-77.
- [9] <https://www.scm.com/doc/GUI/Fukui.html>.
- [10] Oluwatoba E O, DFT and Monte Carlo Simulations on the Corrosion Inhibitive Potentials of some Furan-based Carbohydrazide Derivatives. Letters in Applied NanoBioScience, Volume 12, Issue 4, 2023, 113.
- [11] Mustapha A, Rachid O, Youssef A A, Hicham A O, Hassan B, Rachid A A, Ali A, Ayssar N, Mohamed H, Experimental and theoretical investigations of benzoic acid derivatives as corrosion inhibitors for AISI 316 stainless steel in hydrochloric acid medium: DFT and Monte Carlo simulations on the Fe (110) surface. RSC Adv., 2020, 10, 41137.

Conclusion Générale

Conclusion générale

Durant ce travail, nous avons réalisé une étude théorique détaillée de quatre molécules comme inhibiteurs de corrosion : 2-amino-1,3,4-thiadiazole (ATD), 5-amino-1,3,4-thiadiazole-2-thiol (ATDT), 2-amino-5-éthyl-1,3,4-thiadiazole (AETD) et 2-amino-5-tert-butyl-1,3,4-thiadiazole (ATBTD) pour évaluer leurs pouvoir inhibiteur en utilisant les méthodes de la fonctionnelle de la densité DFT (Density Functional Theory) et Monte Carlo (MC) en phases gazeuse et aqueuse.

Les études computationnelles, notamment celles basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), permettent d'analyser en détail la structure électronique de ces molécules, leurs orbitales moléculaires frontalières (HOMO, LUMO), la distribution de charges électroniques ainsi que les sites actifs d'adsorption. Ces analyses révèlent que :

- L'adsorption implique un transfert de charge des orbitales HOMO de l'inhibiteur vers les orbitales vides du fer, renforcé par la présence de groupes donneurs d'électrons (N, S, alkyles).
- Les indices de Fukui et les analyses de charges montrent que les atomes de soufre (S) et d'azote (N) sont les principaux sites actifs pour l'adsorption, favorisant la formation de liaisons de coordination avec le fer.
- L'efficacité d'adsorption et donc l'inhibition augmentent avec la longueur et la ramification de la chaîne alkyle sur le cycle thiadiazole.
- Plus l'énergie d'adsorption est négative, plus l'inhibiteur est stable sur la surface.

Les simulations de dynamique moléculaire complètent ces études en modélisant le comportement de ces inhibiteurs à l'interface métal-solution, montrent que les molécules s'adsorbent généralement à plat (orientation parallèle) sur la surface Fe(110), maximisant ainsi l'interaction entre les orbitales π du cycle aromatique et la surface métallique, ainsi que les liaisons via les atomes de soufre et d'azote.