

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

Université 20 Août 1955 Skikda
Faculté de Technologie
Département de Génie Mécanique

N° d'ordre : **D 012 199 001 D**

Série:.....

THÈSE

Pour l'obtention du diplôme
DE DOCTORAT EN SCIENCES

Option : Mécanique des Matériaux et des Surfaces

THÈME

**Étude computationnelle par DFT d'une famille de
dérivés thiophéniques inhibiteurs de la corrosion de
l'aluminium: Adsorption et Réactivité**

Présentée Par : **Hamza ALLAL**

Soutenue le 24 Février 2019

Devant la commission d'examen:

Mr. Legouira Messaoud	Président	Université 20 août 1955 Skikda	Professeur
Mr. Belfaitah Ali	Examineur	Université de Constantine 1	Professeur
Mr. Benmekhbi Lotfi	Examineur	Université de Constantine 3	Maître de Conférences (A)
Mr. Boulcina Raouf	Examineur	Université Batna 2	Maître de Conférences (A)
Mr. Bouhadiba Abdelaziz	Examineur	Université 20 août 1955 Skikda	Maître de Conférences (A)
Mr. Belhocine Youghourta	Invité	Université 20 août 1955 Skikda	Maître de Conférences (A)
Mme. Zouaoui Emna	Rapporteur	Université 20 août 1955 Skikda	Professeur

Remerciements

Je tiens d'abord à exprimer ma profonde reconnaissance et mes remerciements les plus sincères à ma directrice de thèse Madame Zouaoui Emna, professeur à l'Université 20 Août 1955 de Skikda, pour avoir encadré ce travail avec beaucoup de détermination de patience et pour ses nombreux conseils précieux.

Ce travail a été réalisé dans le cadre d'une collaboration avec Monsieur Belhocine Youghourta, Maître de Conférences au sein de l'Université 20 Août 1955 de Skikda, une collaboration très singulière, basée tout d'abord sur la confiance et l'enthousiasme, mené avec nos propres moyens, et qui a abouti à des résultats satisfaisants. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude pour sa disponibilité, pour son soutien, et pour sa précieuse contribution.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Monsieur le Professeur Legouira Messaoud d'avoir accepté de présider mon jury de thèse, pour sa gentillesse, et notamment pour la discussion que nous avons eu avant la date de ma soutenance, et que j'ai trouvée très importante.

Je remercie également Messieurs, Belfaitah Ali, Benmekhbi Lotfi, Boulcina Raouf et Bouhadiba Abdelaziz d'avoir accepté de participer au jury de cette thèse et d'évaluer ce travail.

Je tiens à exprimer ma sincère et profonde gratitude à Madame Boulechfar Rahima, Professeur au sein de l'Université 20 Août 1955 de Skikda, pour les discussions enrichissantes que nous avons eues autour des calculs DFT périodiques.

Je tiens particulièrement à remercier mon ancien enseignant Monsieur Merazig Hocine, Professeur à l'Université Frères Mentouri Constantine-1, pour sa générosité scientifique et humaine. Je le remercie également pour sa présence le jour de ma soutenance, en faisant le déplacement malgré toutes ses charges.

Je remercie très spécialement et chaleureusement Madame Thouraya Bouchemat, Professeur à l'université Constantine-1, pour ses conseils précieux et son soutien tout au long de la thèse.

Je tiens à remercier vivement Messieurs, Sayad Mohammed, Rehai Marouane et Ramram Samir de m'avoir soutenu et aidé pendant toute la durée de cette thèse, notamment le jour de ma soutenance.

J'exprime mes sincères et chaleureux remerciements à mes proches collègues et chers amis, Maamar Ouali, Boulegheb Mohamed Moiz, Bahita Karim, Tréki Adel, Boughaba Imed, Cherouana Ramzi, Smair Nadir, Boussafel Adel, Bousba Salim, Damous Maamar, Zaiter Hichem, Larit Faiza, Mecibah Wahiba, Delimi Amel et Amouchi Nesrine.

Je remercie spécialement Tréki Rima, Bouzid Salha, Bouaichi Wafa, Megaouib Salma, Maza Soumeiya et Zadi Soumia, qui ont toujours fait preuve d'un soutien et d'une gentillesse permanente à mon égard.

My Periodic Table of Remerciements



1 A_N Ammouchi. N.																	2 T_R Tréki. R.	3 B_Y Belhocine. Y.
4 D_A Delimi. A.	5 M_H Merazig. H.	6 B_T Bouchemat. T.											7 Sm Sayad. M.	Om Ouali. M.	8 M_S Maza. S.	9 B_S Bousba. S.		
10 N_A Nakeb. A.	11 A_M Allal. M.	12 B_I Boughaba. I.	13 B_M Boulegheb. M.	14 B_K Bahita. K.	15 C_R Cherouana. R.	16 B_A Boussafel. A.	17 R_M Rehai. M.	18 S_N Smair. N.	19 Z_S Zadi. S.	20 D_M Damous. M.								
21 M_W Mecibah. W.	22 L_F Larit. F.	23 B_A Bouhekot. A.	24 B_B Boulegheb. B.	25 C_N Cherouana. N.	26 O_R Oubaida. R.	27 B_S benyoussef. S.	28 R_S Ramam. S.	29 A_A Allal. A.	30 T_A Tréki. A.	31 B_R Boudchicha. R.								
												32 Z_E Zouaoui. E.	33 B_R Boulechfar. R.	34 B_R Boulcina. R.	35 B_L Benmekhbi. L.	36 B_A Bouhadiba. A.	37 B_A Belfaitah. A.	38 L_M Legouira. M.

*À Mon défunt père,
À ma très chère mère*

À Mon Épouse

À Ma Sœur

À Ma Nièce Haoua

À Mes deux Frères Mostapha et Antar

À Mes deux Garçons Adem et Mehdi

Table des matières

Table des matières	IV
Liste des Figures	VII
Liste des Tableaux	XI
Liste des Abréviations	XIII
Introduction générale	1
 <u>Chapitre I. Synthèse Bibliographique</u>	 <u>4</u>
I. A. Introduction	5
I. B. Aluminium et alliages d'aluminium	5
I. B. 1. Comportement de l'aluminium vis-à-vis la corrosion	6
I. B. 1. Composition des alliages d'aluminium	7
I. B. 2. Corrosion de l'aluminium et ses alliages	9
I. B. 2. 1. Sensibilité des alliages d'aluminium à la corrosion	9
I. B. 2. 2. Corrosion localisée	10
I. C. Aperçu sur les inhibiteurs de corrosion	12
I. C. 1. Classification des inhibiteurs	13
I. C. 1. 1. Capteurs environnementaux	16
I. C. 1. 2. Inhibiteurs d'interface	16
a) Inhibiteurs de corrosion en phase liquide	16
a. 1) Inhibiteurs anodiques	16
a. 2) Inhibiteurs cathodiques	17
a. 3) Inhibiteurs mixtes	17
b) Inhibiteurs de corrosion en phase vapeur	19
I. C. 2. Aspects mécanistiques de l'inhibition de la corrosion	19
I. C. 2. 1. Capteurs environnementaux	19
I. C. 2. 2. Inhibiteurs anodiques (passivants)	20
I. C. 2. 3. Inhibiteurs Cathodiques	21
I. C. 3. Mécanisme d'action (Adsorption)	22
I. C. 4. Investigation bibliographique sur les inhibiteurs de la corrosion	24
I. C. 4. 1. Inhibiteurs minéraux (inorganiques)	24
I. C. 4. 2. Inhibiteurs organiques	25

I. C. 5. La molécule du thiophène et ses dérivés	26
I. D. Descripteurs chimiques de réactivité et de régiosélectivité dérivant de la DFT conceptuelle	31
I. E. Conclusion	37
<u>Chapitre II. Etude computationnelle de la réactivité et la régiosélectivité chimique du thiophène et de ses dérivés</u>	38
II. A. Introduction	39
II. B. Détails et moyens des calculs	39
II. C. Inhibiteurs non-protonés (formes neutres)	40
II. C. 1. Descripteurs globaux	40
1) Orbitales moléculaires frontières (FMOs)	42
2) Potentiel d'ionisation (I) et Affinité électronique (A)	44
3) Le gap HOMO-LUMO (ΔE_{gap})	45
4) Moment dipolaire (μ)	46
5) Énergie totale (TE)	47
6) Dureté (η) et Mollesse chimiques (σ)	48
7) Électrophilicité globale (ω)	49
8) Nucléophilicité globale (N)	49
9) Polarisabilité $\langle \alpha \rangle$	50
10) Volume (V^{vdw}) et Surface (SA) moléculaire de van der Waals	50
11) Pouvoir d'électro-donneur et d'électro-accepteur	51
12) Fraction des électrons transférés (ΔN)	53
II. C. 1. 1. L'effet de solvant (Eau)	54
II. C. 1. 2. Effets de la fonctionnelles	57
II. C. 2. Descripteurs Locaux	60
II. C. 2. 1. Charges atomiques	60
II. C. 2. 2. Fonctions de Fukui condensées (f_k^+ , f_k^-), électrophilicité locale (ω_k^+ , ω_k^-) et mollesse locale (δ_k^+ , δ_k^-)	61
II. D. Affinité protonique (première protonation)	63
II. E. Inhibiteurs protonées (formes protonées)	66
1) Orbitales moléculaires frontières (FMOs)	68
II. F. Conclusion	70

Chapitre III. <u>Étude de l'adsorption du thiophène et de ses dérivés sur la surface de l'Aluminium</u>	<u>71</u>
III. A. Introduction	72
III. B. Détails et moyens de calculs	72
III. C. Détermination des paramètres optimaux de calcul	73
III. C. 1. Paramètre de maille d'équilibre	73
III. C. 2. Grille de points-k	74
III. C. 3. Énergie de coupure E_{cutoff} et E_{cutrho}	75
III. C. 4. Smearing σ	76
III. D. Propriétés électroniques	77
III. E. Construction et choix du modèle de surfaces d'Aluminium	80
III. F. Adsorption de la molécule du thiophène et de ses dérivés sur la surface Al(111)	83
III. G. Conclusion	89
 Conclusion générale et perspectives	 90
Annexe. I. Méthodes de calcul de la chimie computationnelle	92
Annexe. II. Résultats supplémentaire (Descripteurs calculés/Diverses fonctionnelles)	126
Annexe. III.	133
Références bibliographiques	145
Résumé	159

Liste des Figures

Figure I-1. Évolution de la production mondiale d'aluminium [5].

Figure I-2. Simulation d'une couche barrière $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ sur Al(111).

Figure I-3. Processus de formation des différents oxydes d'aluminium et séquences de transformation vers la phase d'oxyde stable $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [11].

Figure I-4. Les différentes séries d'alliages d'aluminium.

Figure I-5. Diagramme de potentiel-pH pour le système aluminium-eau à 25 ° C [14].

Figure I-6. Représentation schématique de l'activité de piqûre d'un alliage d'aluminium dans une solution contenant du chlorure [20].

Figure I-7. Représentation schématique des étapes du mécanisme de la rupture du film d'oxyde naturel (Al_2O_3) [21].

Figure I-8. Classification des inhibiteurs [27].

Figure I-9. Représentation schématique de la cinétique de la corrosion du fer **(a-b)**; **(b)**: inhibiteurs anodique et cathodique.

Figure I-10. Quelques exemples d'inhibiteurs organiques.

Figure I-11. Diagramme de polarisation d'un métal actif-passif montrant la dépendance du courant vis-à-vis de la concentration en inhibiteur de type passivation [27].

Figure I-12. Courbe de polarisation en présence de l'inhibiteur cathodique [27].

Figure I-13. Schéma simplifié de certains modes d'interaction avec une surface métallique en cours d'inhibition [43].

Figure I-14. Principaux composés hétérocycliques employés comme inhibiteurs de corrosion.

Figure I-15. Quelques exemples d'inhibiteurs dérivés de thiophène employés comme inhibiteurs de la corrosion.

Figure I-16. Dépendance de l'efficacité de l'inhibiteur ($\log K_1$) en fonction des moments dipolaires (μ) pour les thiophènes à substituant électrophiles.

Figure I-17. Structures moléculaires des cinq dérivés de thiophène étudiés.

Figure I-18. Produits dérivés de l'énergie et fonctions de réponse dans l'ensemble canonique.

Figure II-1. Structures des inhibiteurs étudiés non-protonées optimisées au niveau B3LYP/def2-TZVPP.

Figure II-2. Structures optimisées et orbitales frontières HOMO LUMO des dérivés thiophéniques neutres calculées au niveau B3LYP/def2-TZVPP.

Figure II-3. Corrélation de l'affinité électronique (A) avec le pourcentage d'efficacité inhibitrice ($IE\%$) des dérivés thiophéniques.

Figure II-4. Corrélation du gap énergétique (ΔE_{gap}) avec le pourcentage d'efficacité inhibitrice ($IE\%$) des dérivés thiophéniques.

Figure II-5. Corrélation du moment dipolaire (μ) avec le pourcentage d'efficacité inhibitrice ($IE\%$) des dérivés thiophéniques.

Figure II-6. Corrélation du: **a**): pouvoirs d'électro-donation (ω^-); **b**): d'électro-acceptation (ω^+); **c**): indice d'électrophilicité net ($\Delta\omega^\pm$) et **d**) Indice (Δn_{back-d}) de back-donation électronique avec le pourcentage d'efficacité inhibitrice ($IE\%$) des dérivés thiophéniques.

Figure II-7. Corrélation entre fraction des électrons transférés (ΔN) et le pourcentage d'efficacité inhibitrice ($IE\%$) des dérivés thiophéniques.

Figure II-8. Corrélation de l'énergie de gap (ΔE_{gap}) avec le pourcentage d'efficacité inhibitrice ($IE\%$) des dérivés thiophéniques; **a**): phase gazeuse, **b**): C-PCM, **c**): COSMO et **d**) SMD.

Figure II-9. Corrélation de l'énergie de gap (ΔE_{gap}) avec le pourcentage d'efficacité inhibitrice ($IE\%$) des dérivés thiophéniques.

Figure II-10. Corrélation de l'énergie de gap (ΔE_{gap}) avec le pourcentage d'efficacité d'inhibition ($IE\%$) des dérivés thiophéniques.

Figure II-11. Longueur de liaisons (Å) et angles de liaison (°) pour les espèces optimisées des dérivés thiophéniques (neutres et protonées).

Figure II-12. Structures des inhibiteurs étudiés sous formes protonées optimisées au niveau B3LYP/def2-TZVPP.

Figure II-13. HOMO et LUMO des dérivés de thiophène étudiés obtenus au niveau B3LYP / def2-TZVPP sous formes protonées.

Figure III-1. Évolution de l'énergie totale de l'atome d'aluminium isolé en fonction du volume de la maille.

Figure III-2. Énergie totale de l'atome d'aluminium isolé en fonction du nombre de points-k; Avec : $\sigma = 0.1$ eV, $E_{cutwfc} = 30$ (Ry) et $E_{cutho} = 250$ (Ry).

Figure III-3. Évolution de l'énergie totale de l'atome d'aluminium isolé en fonction de l'énergie de coupure E_{cutwfc} ; Avec : $\sigma = 0.1$ eV, $E_{cutho} = 250$ (Ry), points-k $16 \times 16 \times 16$.

Figure III-4. Évolution de l'énergie totale de l'atome d'aluminium isolé en fonction du paramètre E_{cutho} ; Avec : $\sigma = 0.1$ eV, $E_{cutwfc} = 30$ Ry (points-k $16 \times 16 \times 16$).

Figure III-5. Évolution de l'énergie totale de l'atome d'aluminium isolé en fonction du facteur de smearing σ (type Methfessel-Paxton). Avec : $E_{cutwfc} = 30$ Ry, $E_{cutho} = 250$ Ry , k-points ($16 \times 16 \times 16$).

Figure III-6. Densité d'état électronique totale (DOS) de l'atome d'aluminium isolé. Le niveau de Fermi est situé à 0 eV ($E_f = 0$ eV).

Figure III-7. Structure de bandes de l'atome d'aluminium isolé : **(a)** structure expérimentale; **(b)** structure calculée; **(c)** La première zone de Brillouin d'un réseau cubique à faces centrées (fcc), avec les points de haute symétrie.

Figure III-8. Exemple d'un fichier input(Quantum ESPRESSO).

Figure III-9. Surfaces Al(111), Al(011) et Al(001).

Figure III-10. Modèles de cellule Al(111), Al(011) et Al(001).

Figure III-11. Sites d'adsorption considérés.

Figure III-12. Différents modes d'adsorption étudiés des molécules inhibitrices sur la surface Al(111).

Figure III-13. Géométries d'adsorption à l'équilibre des molécules inhibitrices non protonées sur la surface Al(111) (vues de dessus et de côté).

Figure III-14. Géométries d'adsorption à l'équilibre des inhibiteurs (non-protonés) sur la surface Al(111) (vues en perspective).

Figure III-15. Liaisons d'adsorption à l'équilibre de molécules d'inhibiteur étudiées non protonées sur la surface de Al(111).

Figure III-16. Géométries d'adsorption à l'équilibre de la molécule TPHCAL-H⁺ sur la surface de Al(111), vues: (a) en perspective, (b) de dessus et (c) de côtés.

Liste des Tableaux

Tableau I-1. Sélection de valeurs expérimentales du potentiel de charge nulle.

Tableau I-2. Quelques exemples d'inhibiteurs inorganiques testés sur l'aluminium.

Tableau II-1. Longueurs des liaisons, angles et angles dièdres des structures d'inhibiteurs étudiés non-protonées optimisées au niveau B3LYP/def2-TZVPP.

Tableau II-2. Paramètres chimiques quantiques calculés ^(a) pour les formes neutres des dérivés de thiophène étudiés.

Tableau II-3. Paramètres chimiques quantiques calculés ^(b) pour les formes neutres des dérivés thiophéniques.

Tableau II-4. Nucléophilicité globale (N) calculée selon quatre différentes méthodes [125].

Tableau II-5. Paramètres de réactivité chimique calculés ^(c) pour les formes neutres des dérivés thiophéniques.

Tableau II-6. Fraction des électrons transférés (ΔN) calculés suivant quatre différentes méthodes [109].

Tableau II-7. Descripteurs chimiques quantiques calculés ^(a) pour les formes neutres des dérivés du thiophène (phase gazeuse).

Tableau II-8. Descripteurs chimiques quantiques calculés ^(a) pour les formes neutres des dérivés du thiophène (COSMO).

Tableau II-9. Descripteurs chimiques quantiques calculés ^(a) pour les formes neutres des dérivés du thiophène (SMD).

Tableau II-10. Charges atomiques calculées pour les dérivés de thiophène étudiés sous leurs formes neutres.

Tableau II-11. Fonctions de Fukui condensées (f_k^+ , f_k^-), électrophilicité locale (ω_k^+ , ω_k^-) et mollesse locale (δ_k^+ , δ_k^-), associées aux attaques nucléophiles et électrophiles, respectivement.

Tableau II-12. Affinité protonique calculée (*PA*) pour les dérivés du thiophène.

Tableau II-13. Longueurs des liaisons, angles et angles dièdres des inhibiteurs protonées optimisés au niveau B3LYP/def2-TZVPP.

Tableau II-14. Descripteurs chimiques quantiques calculés pour les formes protonées des dérivés thiophéniques.

Tableau III-1. Énergies d'interaction de l'inhibiteur TPHCAL sur différents sites d'adsorption des surfaces Al(111), Al(011) et Al(001).

Tableau III-2. Énergies d'interaction des inhibiteurs étudiés sur la surface Al(111) calculées en dynamique moléculaire.

Tableau III-3. Énergies d'interaction de inhibiteurs TPHCAL-H + sur la surface Al(111).

Liste des Abréviations

TPHCAL	Thiophenecarboxaldehyde
ACTPH	2-acetylthiophene
TPHCAC	2-thiophenecarboxylic acid
CLTPH	2-chlorothiophene
TPH	Thiophene
MD	Molecular dynamics simulations
DFT	Density Function Theory
IE%	Experimental inhibition efficiency
PZC	Zero charge potential
EIS	Electrochemical impedance spectroscopy
FMO	Frontier molecular orbital theory
HSAB	Hard and Soft Acids and Bases
I	Ionization potential
A	Electron affinity
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
ΔE_{gap}	Energy gap (LUMO–HOMO gap)
μ	Dipole moment
V^{vdw}	Molecular volume for van der Waals
SA	Surface-area for van der Waals
TE	Total energy
$\langle \alpha \rangle$	Polarizability
χ	Electronegativity
π	Chemical potential
η	Global hardness
σ	Softness
ω	Electrophilicity
N	Nucleophilicity
ΔN	Fraction of electrons transferred
ΔE	Associated molecule–metal interaction energy

ω^+	Electroaccepting power
ω^-	Electrodonating power
$\Delta\omega^\pm$	Net electrophilicity
$\Delta E_{\text{back-d}}$	Back-donations of electrons
f_K^+	Nucleophilic attack (<i>Fukui functions</i>)
f_K^-	Electrophilic attack (<i>Fukui functions</i>)
δ_K^+	Local Softness index (Nucleophilic attack)
δ_K^-	Local Softness index (Electrophilic attack)
ω_K^+	Local Electrophilicity index (Nucleophilic attack)
ω_K^-	Local Electrophilicity index (Electrophilic attack)
C-PCM	Conductor-like Polarizable Continuum Model
COSMO	Conductor-like Screening Solvation Model
SMD	Solvation Model with Density
NPA	Natural population analysis
def2	Basis sets of the Karlsruhe group
TZVPP	Basis set with “new” polarization functions
BZ	Brillouin-zone
E_{cutwfc}	Kinetic energy cut-off for wave function
E_{cutrho}	Kinetic energy cutoff for the charge density and potential
σ	Smearing
DOS	Density of state
PBE	Perdew-Burke-Ernzerhof exchange-correlation functional
GGA	Generalized Gradient Approximation
LDA	Local Density Approximation

Introduction générale

La corrosion des métaux est un phénomène naturel qui est à l'origine de la dégradation des installations industrielles, il revêt plusieurs formes et entraîne des coûts financiers relatifs à la sécurité, la fiabilité et la durabilité des équipements. Face à ces préoccupations, il est donc essentiel de développer des techniques de protection des métaux telles que les revêtements, la protection électrochimique ou l'utilisation des inhibiteurs pour empêcher ou retarder le processus de corrosion.

Les inhibiteurs de corrosion présentent l'avantage d'être peu coûteux et constituent un moyen adéquat de protection dans le milieu corrosif, cependant, et en général leur toxicité vis-à-vis de l'environnement et la santé humaine limite leur intérêt.

Au cours des vingt dernières années, plusieurs chercheurs ont focalisé leurs travaux de recherches sur les composés organiques à base d'hétérocycles aromatiques qui peuvent être utilisés comme inhibiteurs de corrosion plus efficaces et moins toxiques.

La classe de composés hétérocycliques à cinq chaînons est d'une importance fondamentale en chimie, grâce notamment à leurs remarquables et riches caractéristiques structurales (présence d'hétéroatomes, l'aromaticité, électrons- π , groupes fonctionnels et la géométrie). Parmi ces composés, on distingue en particulier la famille des dérivés du thiophène employés comme inhibiteurs de la corrosion.

Les expériences électrochimiques menées aux laboratoires apportent de précieux renseignements sur les mécanismes réactionnels et l'efficacité inhibitrice, cependant elles ne reflètent pas fidèlement les conditions réelles d'utilisation et ne permettent pas de mettre en évidence les mécanismes d'adsorption et les interactions entre les inhibiteurs et les métaux au niveau moléculaire.

Aux cotés de l'expérience, les modélisations et simulations en chimie théorique ont connu un essor considérable dans le domaine des matériaux, offrant la possibilité de traiter des systèmes de plus en plus complexes, les méthodes quantiques et les simulations de dynamique moléculaire (MD) sont particulièrement importantes dans l'étude du

comportement électrochimique des matériaux, permettant ainsi, de sonder leur structure électronique, et par conséquent, d'analyser à l'échelle moléculaire les propriétés de corrosion.

La corrélation entre les paramètres de réactivité chimique et la nature des groupements substitués dans les molécules ainsi que l'identification des sites impliqués dans le processus d'adsorption sont des données importantes qui permettent d'orienter les expérimentateurs vers la synthèse de nouveaux inhibiteurs plus performants vis-à-vis de la corrosion, notre travail s'inscrit dans cette thématique et vise la compréhension et la rationalisation des interactions entre les inhibiteurs et la surface de l'aluminium.

L'objectif de ce travail comporte deux volets : la détermination de la relation entre la structure moléculaire et la réactivité chimique des dérivés thiophéniques étudiés par la DFT et l'élucidation de leur mécanisme d'adsorption sur la surface de l'aluminium par simulation de dynamique moléculaire.

Cette thèse est organisée en trois chapitres.

Dans le premier chapitre, une synthèse bibliographique comportant trois volets est effectuée, dans le premier volet, nous exposons les principaux alliages de l'aluminium ainsi que leurs propriétés, puis nous abordons succinctement le processus de la corrosion de l'aluminium notamment la corrosion par piqûres, le deuxième volet concerne un aperçu sur les inhibiteurs de corrosion et leur classification, en se focalisant essentiellement sur les inhibiteurs de type organiques hétérocycliques non-toxiques (voire non-cancérigènes), biodégradables et respectueux de l'environnement, tout en mettant l'accent en particulier sur le thiophène et ses dérivés. Le troisième volet est consacré à l'illustration des différents descripteurs chimiques quantiques dérivant de la DFT, pouvant être utilisés pour décrire la réactivité et la régiosélectivité des systèmes chimiques, dans le but de déterminer la relation entre la structure moléculaire et l'efficacité inhibitrice.

Le deuxième et troisième chapitre rapportent les résultats de deux études computationnelles, la première porte sur la réactivité et la régiosélectivité des inhibiteurs étudiés à savoir, thiophenecarboxaldehyde, 2-acetylthiophene, 2-thiophenecarboxylic acid, 2-chlorothiophene et thiophène, abrégés respectivement, TPHCAL, ACTPH, TPHCAC,

CLTPH et TPH, la seconde est dédiée à la simulation par la dynamique moléculaire (MD) de l'adsorption de ces inhibiteurs sur différentes surfaces de l'aluminium.

Cette thèse se termine par une conclusion qui résume les principaux résultats obtenus et des perspectives futures.

Les différentes méthodes de la chimie quantique sont rassemblées en Annexes-1 à la fin de la thèse.

Chapitre I.

Synthèse Bibliographique

I. A. Introduction

L'aluminium est un métal léger qui abonde dans la croûte terrestre, il représente un secteur industriel prépondérant en progression croissante. Avec une consommation mondiale annuelle de 25 millions de tonnes [3], l'aluminium est le leader dans le domaine de la métallurgie des métaux non ferreux. La production d'aluminium augmente régulièrement depuis 1950 (**Figure I-1**) [3], et les estimations vont dans le sens d'une multiplication par 2 ou 3 d'ici 2030 [4-5].

À cause de sa légèreté et sa durabilité, l'aluminium est utilisé dans de nombreuses applications, notamment les moyens du transport, la construction et les emballages alimentaires.

Pour améliorer ses propriétés mécaniques, l'aluminium est souvent utilisé sous forme d'alliages.

I. B. Aluminium et alliages d'aluminium

Les applications des alliages d'aluminium couvrent largement de nombreux domaines de l'ingénierie, de la construction (bâtiments, constructions navale), de l'électrotechnique (composants électriques; fils), du transport (voitures, avions et wagons de chemin de fer) et, de l'emballage rigides et souples (feuilles, aliments et canettes).

Chaque domaine particulier impose des exigences strictes en matière de propriétés d'alliage d'aluminium, car ces derniers exhibent des propriétés avantageuses telles que, la légèreté, la durabilité, la formabilité, la résistance à la corrosion, la conductivité thermique, l'efficacité d'anodisation, l'aptitude au traitement de surface, la diversité des alliages, la diversité des semi-produits et la facilité de recyclage.

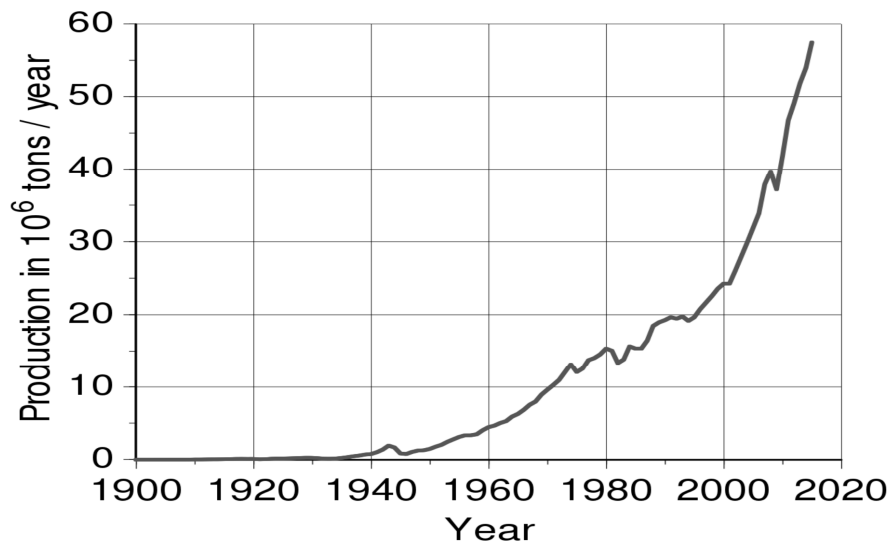


Figure I-1. Évolution de la production mondiale d'aluminium [5].

I. B. 1. Comportement de l'aluminium vis-à-vis la corrosion

La résistance de l'aluminium à la corrosion est due à la formation spontanée d'une couche barrière adhérente et imperméable d'oxyde d'aluminium (Al_2O_3), souvent désignée par couche de passivation. La couche (Al_2O_3) présente la particularité d'être isolante et limite fortement le transport électronique [6].

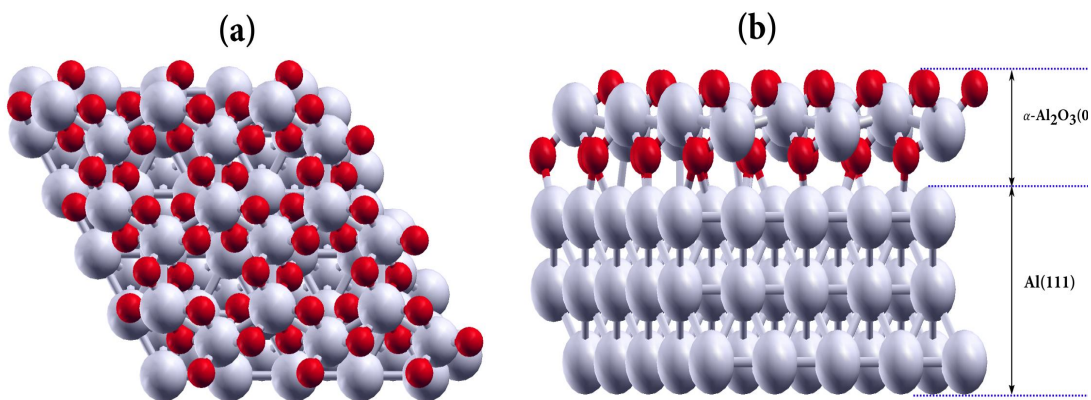


Figure I-2. Simulation d'une couche barrière $\alpha-Al_2O_3(0001)$ sur $Al(111)$.

Néanmoins, l'oxyde d'aluminium existe sous plusieurs formes polymorphes, considérées comme des structures métastables telles que $\zeta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$ et $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ et de la structure la plus stable thermiquement ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) [7-10]. La Figure I-3., montre les différents domaines de stabilité des couches d'oxyde susceptibles de se former à la surface de l'aluminium en fonction de la température.

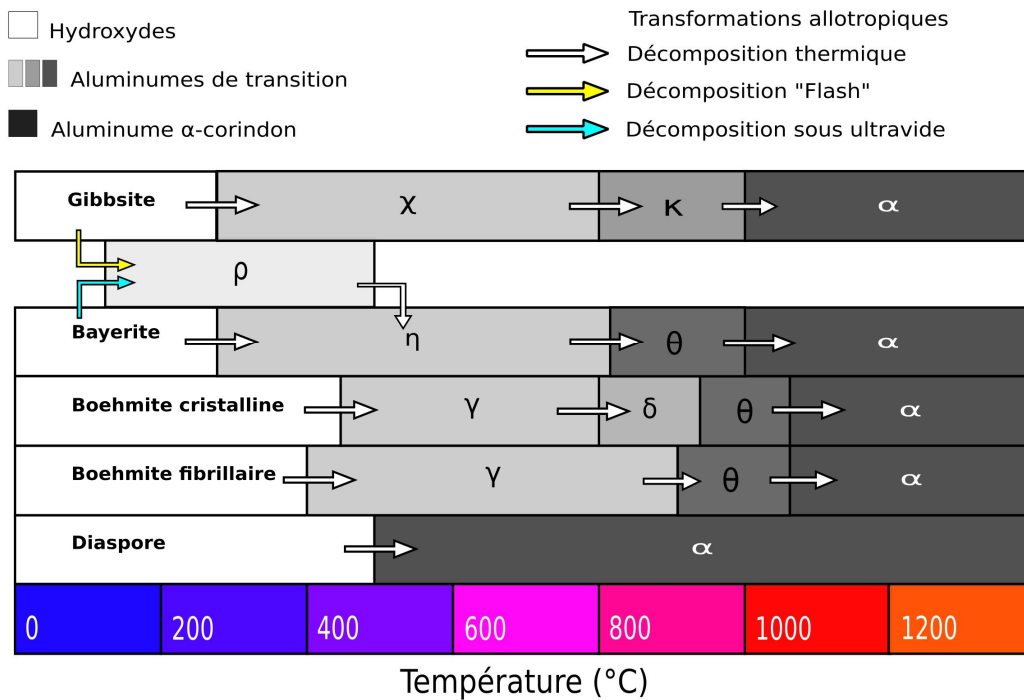


Figure I-3. Processus de formation des différents oxydes d'aluminium et séquences de transformation vers la phase d'oxyde stable $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [11].

I. B. 1. Composition des alliages d'aluminium

Malgré leurs propriétés naturelles de résistance à la corrosion, la résistance mécanique de l'aluminium pur est relativement faible limitant son usage pour des applications d'ingénierie où des propriétés mécaniques sont requises [3]. Par conséquent, l'aluminium se lie aux autres éléments pour former des alliages d'aluminium, comme le cuivre, le silicium, le magnésium, le manganèse et le zinc à des concentrations allant de 1% à 7% [3], afin d'améliorer leur propriétés mécaniques en vue d'applications spécifiques, offrant ainsi un bon compromis entre résistance mécanique et formabilité tout en conservant leur propriétés.

La classification des alliages d'aluminium est basée sur la nature des éléments d'alliages ajoutés (Cu, Si, Mg, Mn, Zn, ...etc.) [3], comme le résume la Figure I-4. A l'aide de l'éditeur graphique NovaMind [12], nous avons exposé et résumé brièvement les différentes séries d'alliages d'aluminium proposé par *Christian Vargel* dans son livre (pp. 61-69) intitulé (*CORROSION OF ALUMINIUM*) [3].

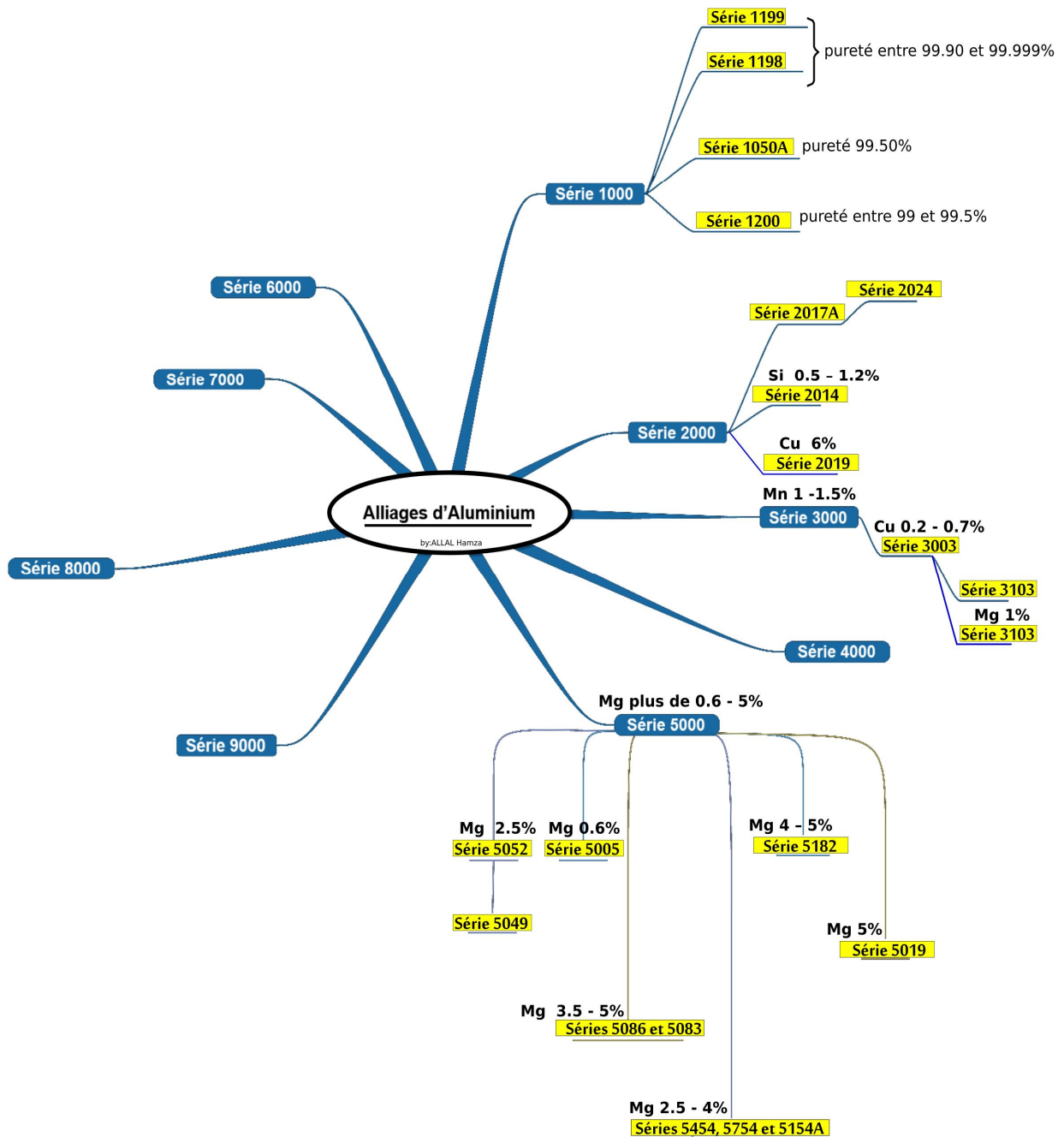


Figure I-4. Les différentes séries d'alliages d'aluminium.

I. B. 2. Corrosion de l'aluminium et ses alliages

I. B. 2. 1. Sensibilité des alliages d'aluminium à la corrosion

L'aluminium pur est un métal très réactif, grâce à son faible potentiel de réduction (-1,66 V) [13]. Cependant, dans des conditions normales de température et de pression, l'aluminium est recouvert d'un film mince d'oxyde (Al_2O_3) amorphe qui le protège de la corrosion en milieu neutre. Tandis qu'en présence d'acides ou d'alcalins, l'aluminium peut modifier son comportement vis-à-vis de la corrosion.

Dans les solutions aqueuses, la modélisation thermodynamique de l'aluminium pourrait être présentée sur un diagramme de potentiel-pH (Figure I-5.) [14], reflétant ainsi les conditions théoriques auxquelles l'aluminium devient actif ou passif.

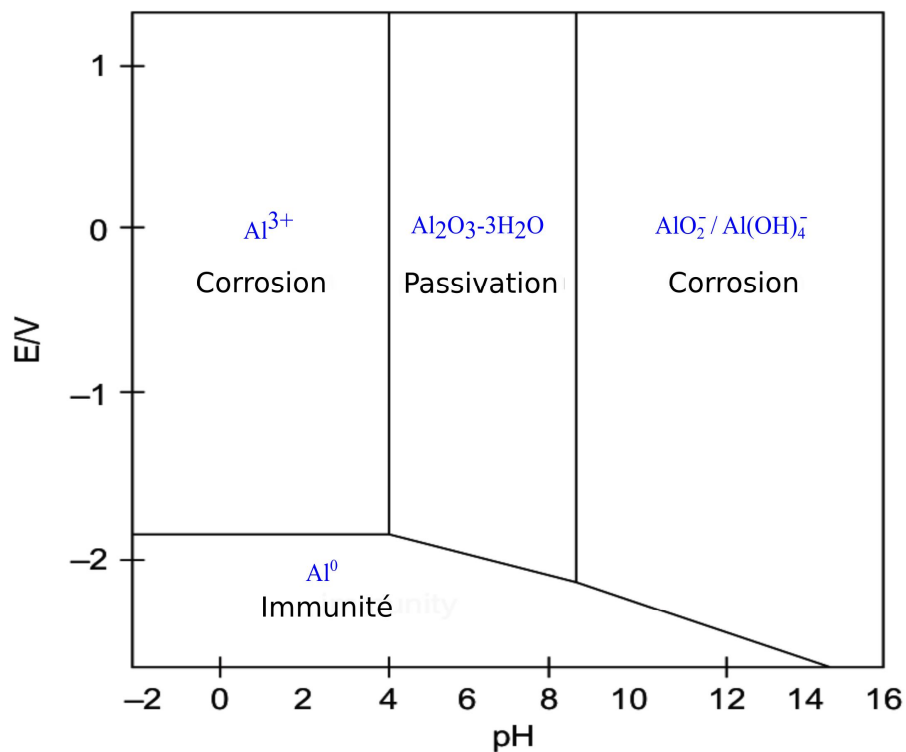


Figure I-5. Diagramme de potentiel-pH pour le système aluminium-eau à 25 ° C [14].

On peut constater que l'aluminium est stable dans la gamme de pH comprise entre 4 et 9 en raison de la présence du film d'oxyde. Cependant, dans les environnements acides et alcalins, l'aluminium se corrode avec la formation d'espèces ioniques Al^{3+} et AlO_2^- , respectivement. Il convient également de noter que la passivité de l'aluminium dans les solutions neutres peut être annulée s'il existe dans la solution des espèces agressives, comme les chlorures qui peuvent provoquer la rupture du film d'oxyde, favorisant ainsi la corrosion localisée par piquûre [15].

I. B. 2. 2. Corrosion localisée

Comme on peut le constater, le processus de la corrosion locale peut être provoquée sur les alliages d'aluminium [3], même dans des conditions où l'aluminium est recouvert d'un film passif. La composition du film d'oxyde varie de manière significative avec les éléments d'alliage.

Certains éléments vont renforcer les propriétés protectrices du film d'oxydes en formant des oxydes mixtes, si leurs structures sont compatibles [16]. C'est le cas du magnésium. Pour cette raison, les alliages de la série 5000 ont une excellente résistance à la corrosion. En revanche, d'autres éléments tels que le cuivre vont affaiblir ces propriétés protectrices. Cela explique la faible résistance à la corrosion des alliages contenant du cuivre des séries 2000 et 7000 [3].

En conditions normales de température et de pression, les alliages d'aluminium sont recouverts d'un film d'oxyde localement défectueux en raison de la microstructure très diverse des alliages. Ces défauts se situent en particulier à proximité des zones intermétalliques et des joints de grains. La dégradation passive du film peut effectivement se produire dans les zones faibles provoquant le développement d'une corrosion localisée.

Il existe différentes formes de corrosion localisée de l'aluminium, à savoir galvanique, par piquûres, filiforme, caverneuse, sous contrainte, exfoliante et, inter-granulaire.

a) Corrosion par piqûres

La corrosion par piqûres se produit quand il y a une rupture du film d'oxyde passif, dû à différents facteurs (comme le pH, la température, les espèces agressives et les films de surface) [16-17].

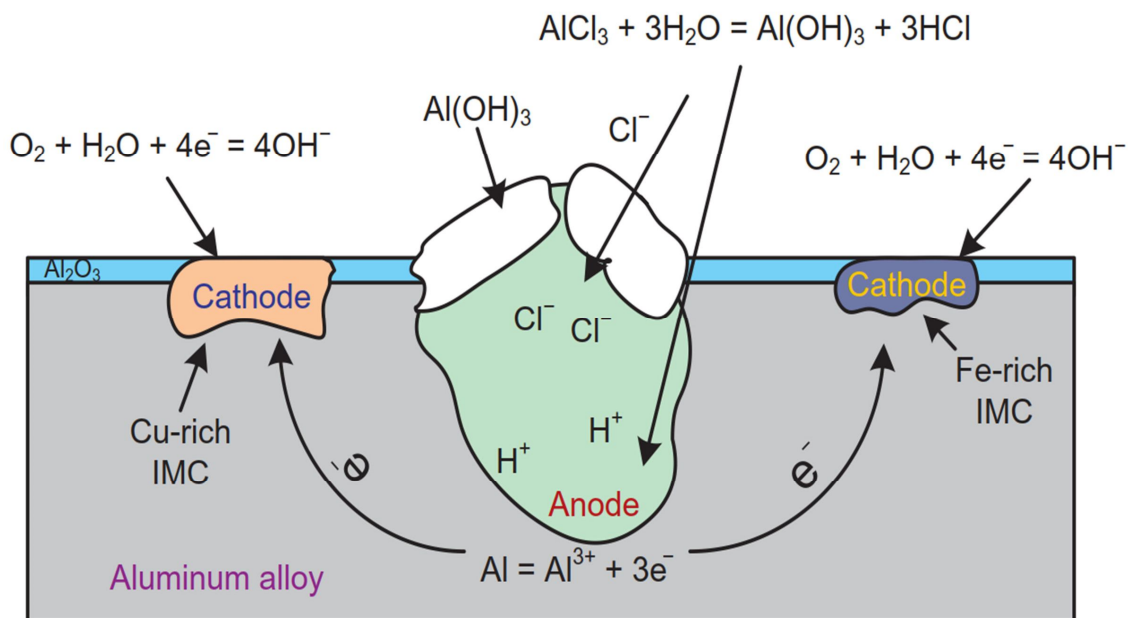


Figure I-6. Représentation schématique de l'activité de piqûre d'un alliage d'aluminium dans une solution contenant du chlorure [20].

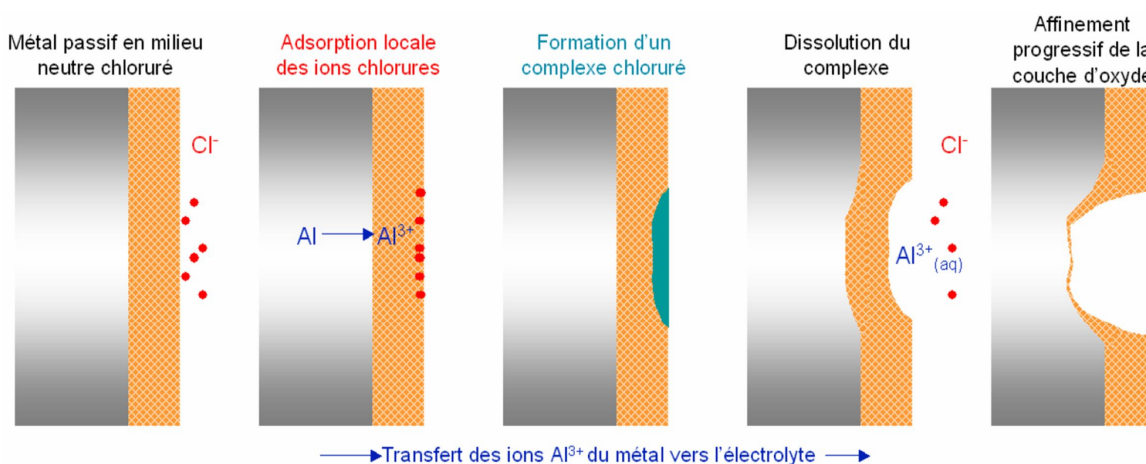


Figure I-7. Représentation schématique des étapes du mécanisme de la rupture du film d'oxyde naturel (Al_2O_3) [21].

Foroulis et al. [18] et O'Grady et al. [19] ont proposé dans leurs travaux, des mécanismes possibles d'initiation de piqûres dus à l'adsorption d'ions agressifs. La Figure I-6., schématise l'activité de piqûre d'un alliage d'aluminium dans une solution contenant du chlorure proposé par Uhlig's [20]. De plus, la Figure I-7, [21], rapporte les étapes du mécanisme de la rupture du film d'oxyde naturel (Al_2O_3), proposé par Foley [22], montrantque, la diminution de l'épaisseur de la couche d'oxyde est causée par l'adsorption des ions chlorures à l'interface qui favorise par la suite le transfert des cations métalliques de l'oxyde vers l'électrolyte.

I. C. Aperçu sur les inhibiteurs de corrosion

La corrosion est un processus électrochimique qui conduit progressivement à la destruction des métaux par dissolution anodique [1]. Par conséquent, diverses tentatives doivent être utilisées pour prévenir ou retarder ce processus destructeur. Parmi les méthodes utilisées, l'application des inhibiteurs comme étant l'une des méthodes la plus pratiques et économiques.

Un inhibiteur de corrosion des métaux est un composé chimique de type organique et/ou inorganique, ajouté en petites quantités dans un milieu agressif, afin de réduire et/ou de contrôler le taux de corrosion des métaux en modifiant l'état de leur surfaces.

Afin de simplifier la comparaison entre les inhibiteurs, on étudie leur capacité d'inhibition qui s'exprime par l'efficacité inhibitrice en pourcentage (**IE%**) en indiquant dans quelle mesure la vitesse de corrosion est ralentie par la présence de l'inhibiteur. L'efficacité inhibitrice **IE%** est donnée comme suite [1]:

$$IE\% = \left(\frac{w_0 - w}{w_0} \right) 100 \quad \text{I.1}$$

Où w_0 et w désignent respectivement les taux de corrosion en l'absence et en présence de l'inhibiteur dans le même environnement.

I. C. 1. Classification des inhibiteurs

Bien qu'il existe diverses catégorisations d'inhibiteurs dans la littérature [23-25], leur classification n'est pas définie de manière complètement satisfaisante.

Généralement, les inhibiteurs de corrosion sont classés en fonction de leur nature moléculaire (substances organiques ou inorganiques), de leur domaine d'application, du mécanisme d'action électrochimique (inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes), et aussi, du mécanisme réactionnel interracial mis en jeu (adsorption et/ou formation d'un film) [26].

En revanche, cette classification n'est pas exhaustive car on peut trouver des inhibiteurs présentant des caractéristiques propres à chaque groupe de ce classement.

L'un des moyens les plus courants consiste à les classer en fonction de leur réaction à la surface du métal (c'est-à-dire : inhibiteurs anodiques, cathodiques et mixtes).

S. Papavinasam a suggéré une classification qualitative (illustrée dans la Figure I-8.) des inhibiteurs de corrosion, en montrant quelles inhibiteurs peuvent être classés en deux grandes catégories : capteur environnementaux et inhibiteurs d'interface [26-27].

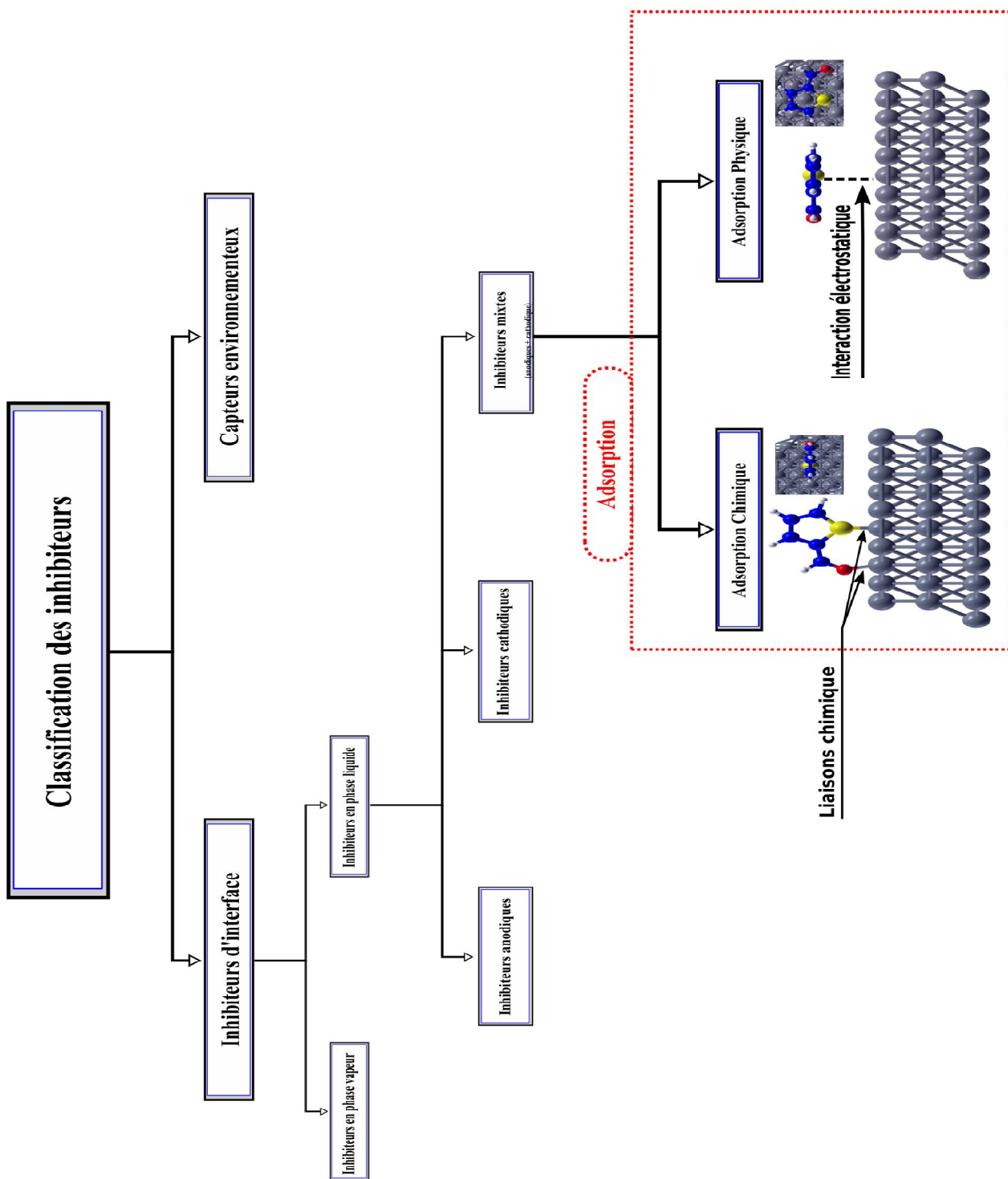


Figure I-8. Classification des inhibiteurs [27].

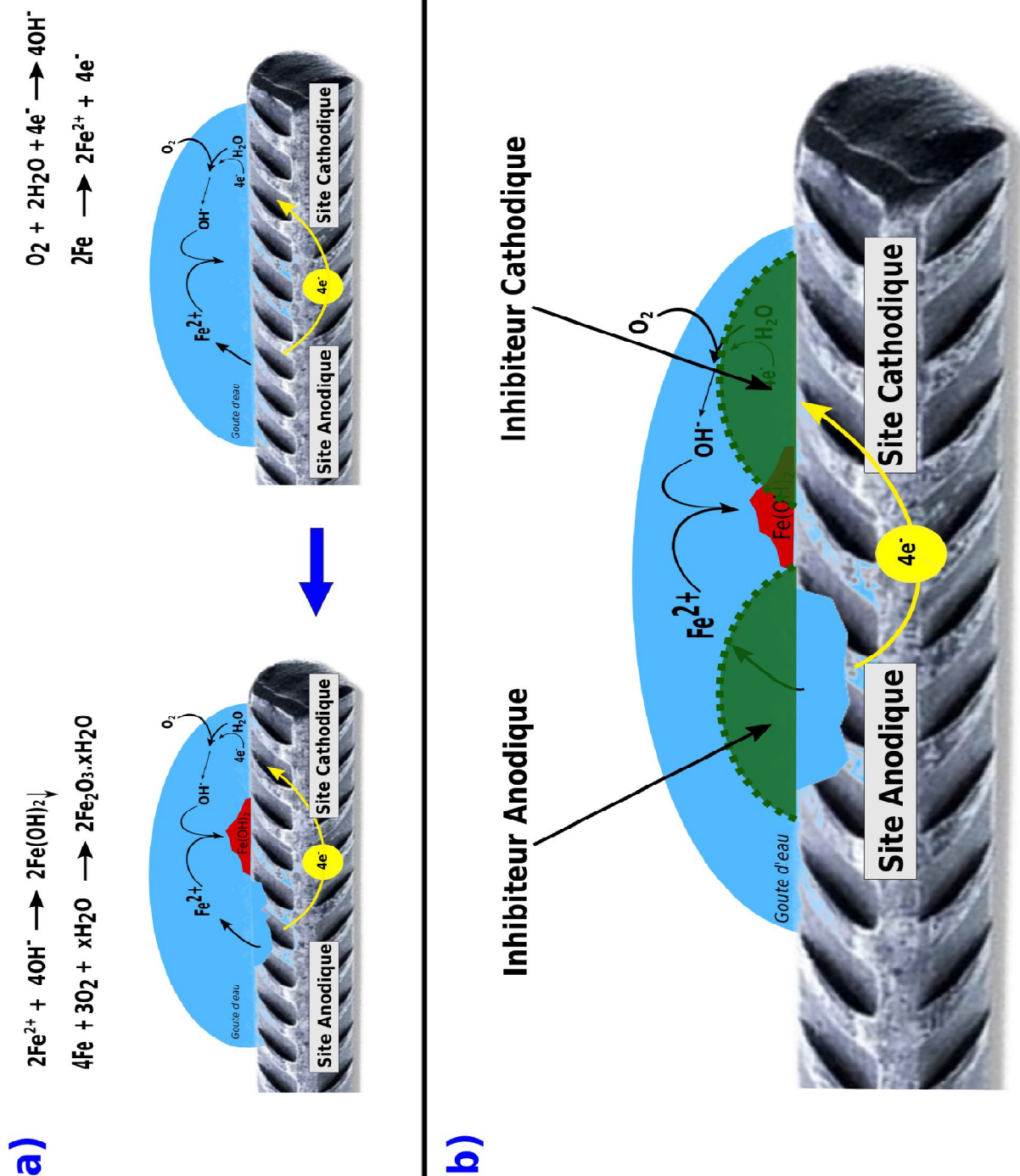


Figure I-9. Représentation schématique de la cinétique de la corrosion du fer (**a-b**); (**b**): inhibiteurs anodique et cathodique.

I. C. 1. 1. Capteurs environnementaux

La corrosion peut être contrôlée en éliminant les espèces corrosives dans un milieu. Les inhibiteurs qui diminuent la corrosivité du milieu en absorbant les substances agressives sont appelés agents capteurs environnementaux.

Dans les solutions quasi neutres et alcalines, la réduction de l'oxygène est une réaction cathodique courante, dans de telles situations, la corrosion peut être contrôlée en diminuant la teneur d'oxygène en utilisant des agents piègeurs (par exemple l'hydrazine [28]).

I. C. 1. 2. Inhibiteurs d'interface

Les inhibitions d'interface contrôlent la corrosion en formant un film à l'interface métal/environnement. Les inhibiteurs d'interface peuvent être classés en inhibiteurs liquides ou en phase vapeur.

a) Inhibiteurs de corrosion en phase liquide

Les inhibiteurs en phase liquide sont classés en :

- inhibiteurs anodiques (réduisent le taux d'oxydation anodique),
- inhibiteurs cathodiques (réduisent le taux de réduction cathodique)
- inhibiteurs mixtes (réduisent le taux des deux).

a. 1) Inhibiteurs anodiques

Les inhibiteurs anodiques sont habituellement utilisés dans des solutions presque neutres où des produits de corrosion peu solubles, tels que des oxydes, des hydroxydes ou des sels, sont formés. Ils forment et/ou facilitent la formation de films de passivation qui inhibent la réaction de dissolution du métal anodique.

Les inhibiteurs anodiques sont souvent appelés inhibiteurs passivant. Lorsque la concentration d'un inhibiteur anodique n'est pas suffisante, la corrosion peut être accélérée

plutôt qu'inhibée [26-27]. La concentration critique au-dessus de laquelle les inhibiteurs sont efficaces dépend de la nature et de la concentration des ions agressifs.

a. 2) Inhibiteurs cathodiques

Les inhibiteurs cathodiques contrôlent la corrosion en diminuant le taux de réduction ou en se précipitant sélectivement sur les zones cathodiques.

Néanmoins, les inhibiteurs cathodiques, tels que les sulfures et les séléniures, sont adsorbés sur la surface métallique, tandis que les composés d'arsenic, de bismuth et d'antimoine sont réduits à la cathode et forment une couche métallique [26-27].

Dans les solutions presque neutres et alcalines, les anions inorganiques, tels que les phosphates, les silicates et les borates forment des films protecteurs qui diminuent la vitesse de réaction cathodique en limitant la diffusion de l'oxygène à la surface métallique [26].

a. 3) Inhibiteurs mixtes

Environ 80% les inhibiteurs de corrosion sont des composés organiques qui ne peuvent être désignés spécifiquement comme anodiques ou cathodiques, connus sous le nom d'inhibiteurs mixtes [26].

Au cours des deux dernières décennies, les inhibiteurs organiques qui contiennent un ou plusieurs sites réactifs ont attiré l'attention des chimistes [29-36] (voir la Figure I-3.), ces composés ont été étudiés par les méthodes électrochimiques (gravimétrie, polarisation potentiodynamique et spectroscopie d'impédance). Les résultats indiquent que ces inhibiteurs suivent un comportement de type mixte. La Figure I-10., montre quelques exemples d'inhibiteurs organiques de type mixte.

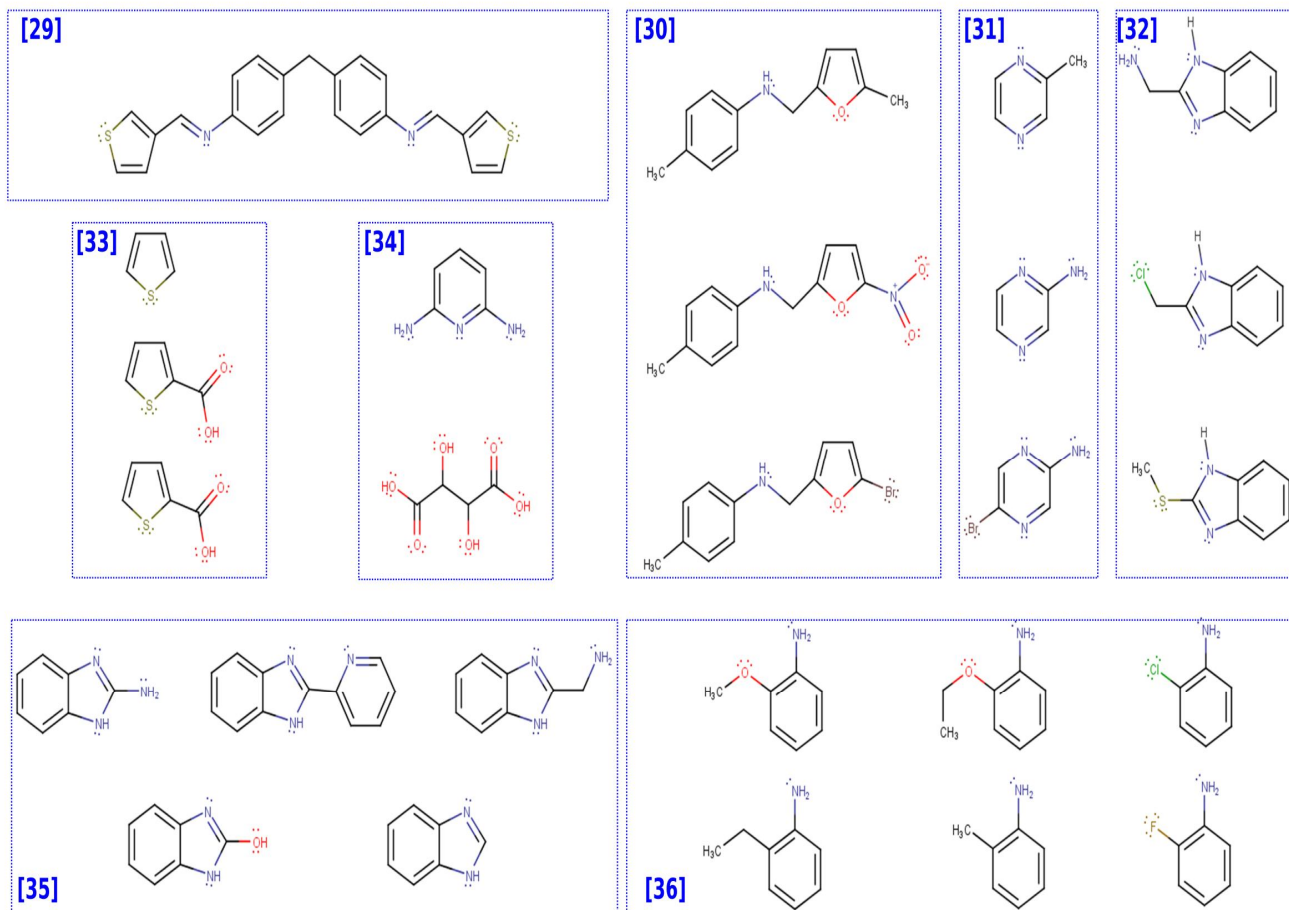


Figure I-10. Quelques exemples d'inhibiteurs organiques.

Les inhibiteurs mixtes influencent en même temps les deux sites de réaction anodique et cathodique, en formant un film adsorbant sur la surface métallique. Ils réduisent le taux de corrosion sans changement du potentiel de corrosion.

L'efficacité des inhibiteurs dépend, d'une part, des conditions environnementales (pH, température, charge superficielle et composition métallique) et d'autre part, des propriétés physico-chimiques de la structure moléculaire d'inhibiteur, telles que la géométrie, l'aromaticité, les groupes fonctionnels, l'effet stériques, et notamment la présence de centres réactifs dans leur structure chimique (électrons- π et hétéroatomes : N, O, P et S).

b) Inhibiteurs de corrosion en phase vapeur

Les inhibiteurs de phase vapeur , également appelés inhibiteurs de corrosion volatils, sont des composés qui sont transportés dans un système fermé vers le site de corrosion par volatilisation à partir d'une source. Dans les chaudières par exemple, les composés basiques volatils tels que la morpholine ou l'octadécylamine sont transportés avec de la vapeur pour empêcher la corrosion dans les tubes du condenseur en neutralisant l'acide du dioxyde de carbone [37-38]. Les composés de ce type empêchent la corrosion en rendant l'environnement alcalin.

Dans les espaces à vapeur fermés, tels que les conteneurs d'expédition, des solides volatils (sels de nitrite, de carbonate et de benzoate de dicyclohexylamine, de cyclohexylamine et d'hexaméthylèneimine) sont utilisés [37-38]. En général, les inhibiteurs en phase vapeur sont plus efficaces sur les métaux ferreux que non ferreux.

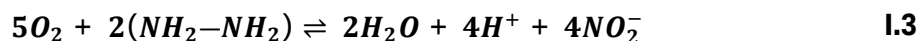
I. C. 2. Aspects mécanistiques de l'inhibition de la corrosion

I. C. 2. 1. Capteurs environnementaux

Dans les solutions quasi neutres, la réaction cathodique courante est typiquement la réduction de l'oxygène:



Les capteurs éliminent l'oxygène par réaction chimique; par exemple, l'hydrazine élimine et piège l'oxygène par la réaction suivante [27]:



I. C. 2. 2. Inhibiteurs anodiques (passivants)

Le mode d'action des inhibiteurs anodiques consiste à élever la valeur du potentiel de corrosion du matériau afin de l'amener à une valeur pour laquelle il y a formation d'un film passif protecteur.

Le mécanisme d'inhibition anodique peut être expliqué à l'aide du diagramme de polarisation d'un métal actif-passif (Figure I-11.) [27].

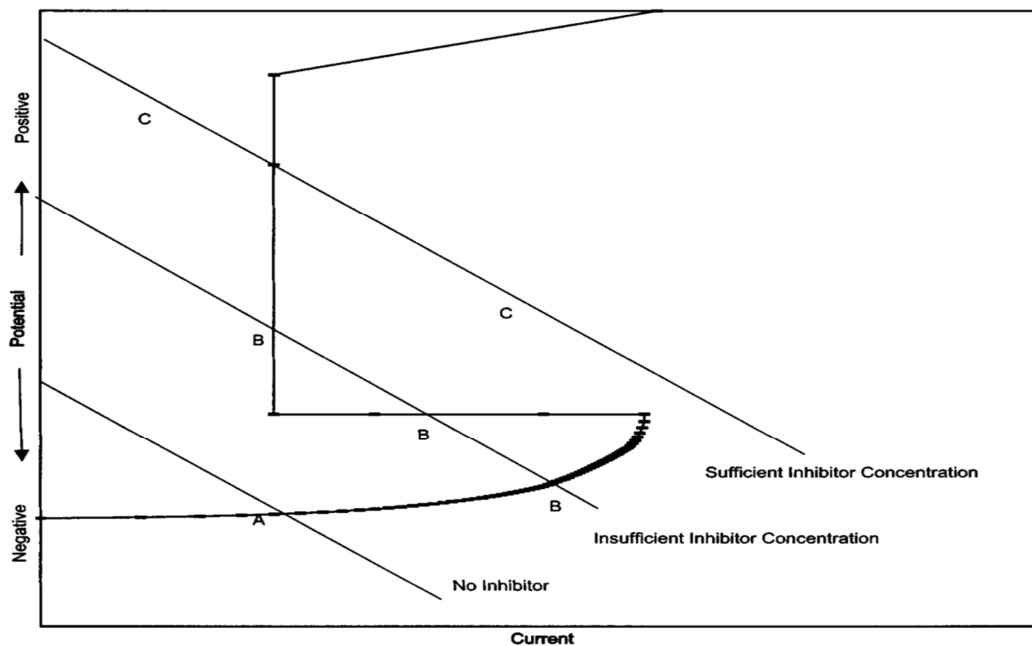


Figure I-11. Diagramme de polarisation d'un métal actif-passif montrant la dépendance du courant vis-à-vis de la concentration en inhibiteur de type passivation [27].

En l'absence d'inhibiteurs, le métal se corrode à l'état actif à un taux correspondant au point A de la Figure I-11. Lorsque la concentration d'inhibiteur augmente, le taux de corrosion augmente également jusqu'à ce qu'une concentration critique et un taux de corrosion critique (point B, Figure I-11.) soient atteints. À la concentration critique, le métal passe rapidement à l'état passif et le taux de corrosion diminue (point C).

I. C. 2. 3. Inhibiteurs Cathodiques

En solution acide, la réaction cathodique est typiquement la réduction des ions hydrogène en atomes d'hydrogène, qui se combinent en molécules d'hydrogène:



En solution alcaline, la réaction cathodique est typiquement la réduction de l'oxygène. Les inhibiteurs cathodiques empêchent les réactions de réduction. Les substances ayant un surpotentiel élevé pour l'hydrogène et celles qui forment des précipités à la cathode sont efficaces dans les solutions acides et alcalines, respectivement. L'effet d'un inhibiteur cathodique sur les courbes de polarisation est illustré sur la Figure I-12. Dans ce cas, la pente de la courbe de polarisation anodique est non affectée, en revanche la pente de la courbe de polarisation cathodique est modifiée [39].

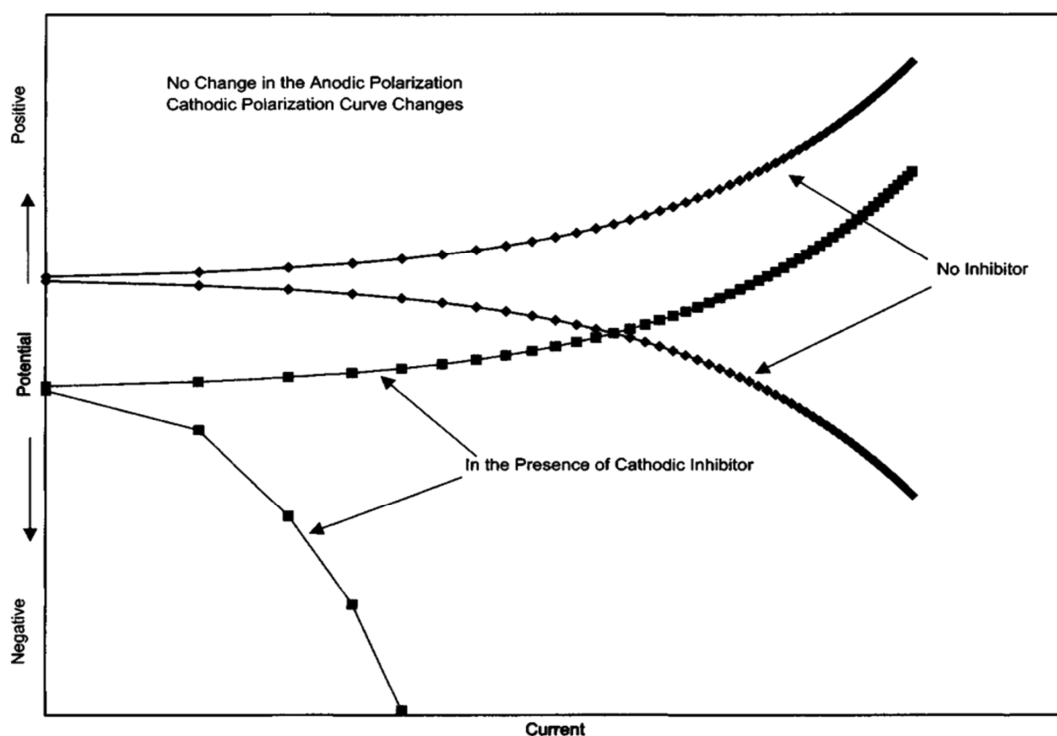


Figure I-12. Courbe de polarisation en présence de l'inhibiteur cathodique [27].

I. C. 3. Mécanisme d'action (Adsorption)

Les inhibiteurs protègent le métal par l'adsorption. Cependant, il existe deux types d'adsorption: l'adsorption physique (*Physisorption*) et l'adsorption chimique (*Chimisorption*) [40]. Dans l'adsorption chimique, l'inhibiteur interagit chimiquement avec la surface métallique en formant une liaison covalente entre le site réactif de l'inhibiteur et le métal. L'énergie d'adsorption est élevée [40].

Dans l'adsorption physique, les molécules et/ou les atomes sont liés à la surface du solide par des forces faibles, comme celles de van der Waals [41] ou les liaisons hydrogène, l'énergie d'adsorption dans l'adsorption physique est inférieure à celle de l'adsorption chimique [40].

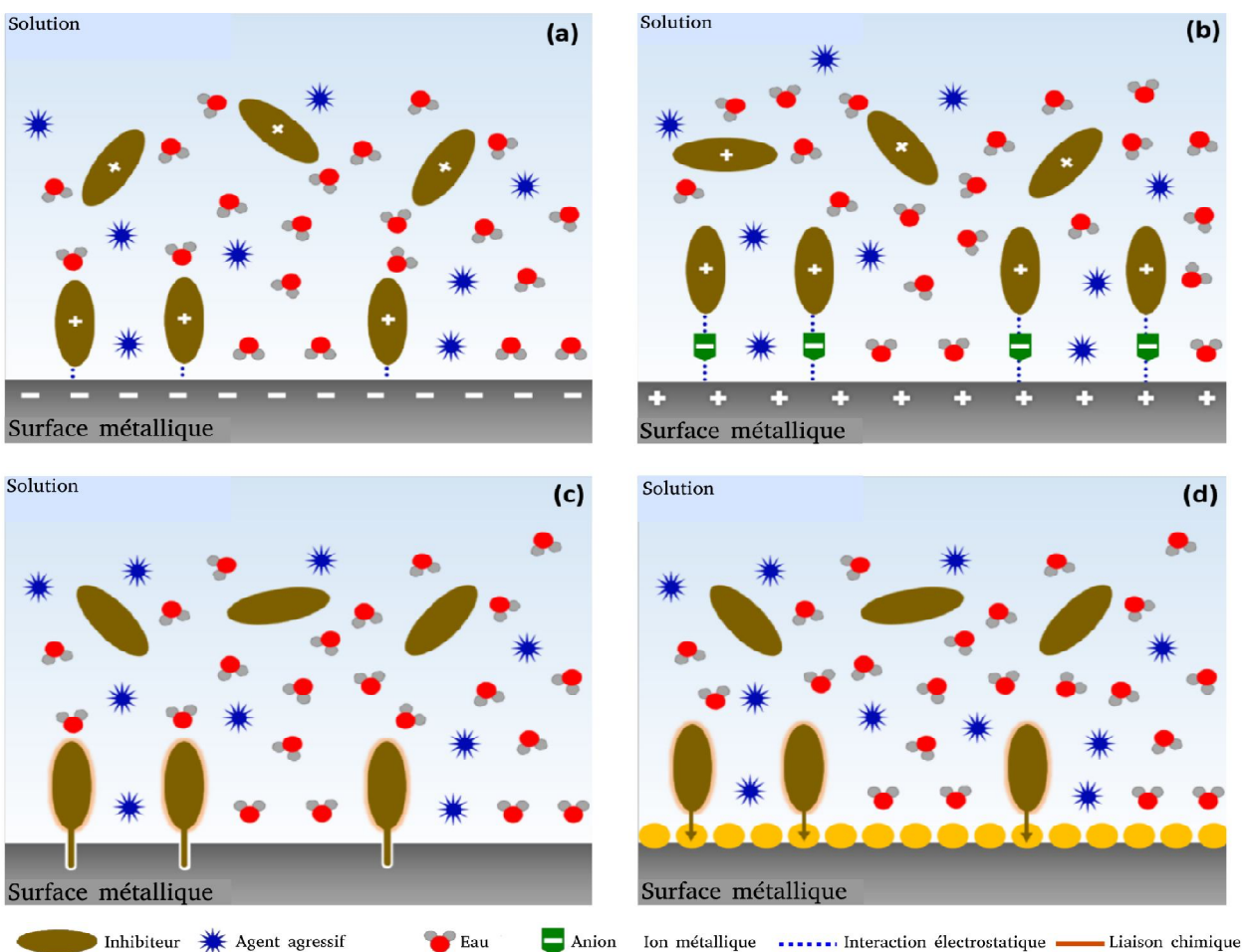
Le potentiel d'absence de charge sur le métal, appelé aussi potentiel de charge nulle (PZC) joue le rôle très important dans l'adsorption (Tableau 1) [42]. La charge sur une surface métallique dans un milieu donné peut être déterminée à partir du potentiel de corrosion (E_{corr}) et (PZC). Lorsque la différence ($E_{corr} - \text{PZC}$) est négative, le métal est chargé négativement et l'adsorption des cations est favorisée. Lorsque ($E_{corr} - \text{PZC}$) est positif, le métal est chargé positivement et l'adsorption des anions est favorisée.

Tableau I-1. Sélection de valeurs expérimentales du potentiel de charge nulle.

Metal	potentiel de charge nulle, mV (PZC)	Metal	potentiel de charge nulle, mV (PZC)
Ag	-440	Nb	-790
Al	-520	Ni	-300
Au	180	Pb	-620
Bi	-390	Pd	0
Cd	-720	Pt	20
Co	-450	Rh	-20
Cr	-450	Sb	-140
Cu	90	Sn	-430
Fe	-350	Ta	-850
Ga	-690	Ti	-1050
Hg	-190	Tl	-750
In	-650	Zn	-630
Ir	-40		

Par exemple, si la surface métallique est chargée négativement par rapport au potentiel de charge nulle (PCZ), les inhibiteurs protonés seraient directement adsorbés sur la surface métallique (Figure I-13. (a)).

Par interaction électrostatique, l'adsorption peut se produire "indirectement" via les anions déjà adsorbés (par exemple des ions halogénures) à la surface métallique chargée positivement, par rapport à la PZC, comme le montre la Figure I-13. (b).



Les anions adsorbés rendent la surface métallique chargée négativement, ce qui augmente la capacité d'adsorption de l'inhibiteur protonée. Un tel comportement a été constaté, notamment en milieu acide [43]. Cependant, si la charge de la surface métallique

devient nulle, aucun des cations ou des anions ne sera adsorbé sur la surface. Dans ce cas, il est probable qu'il s'agit d'une adsorption chimique de l'inhibiteur.

Un autre mode peut être présenté, basé sur les interactions "donneur-accepteur" entre les paires d'électrons non-liantes des hétéroatomes (O, N, S et P) et/ou des électrons- π du cycle aromatique de la molécule d'inhibiteur et l'orbitale "d" vacante de la surface de métal (Figure I-13. (c)). D'autre part, l'effet de l'inhibiteur sur la corrosion des métaux a été attribué à la formation d'un complexe insoluble entre les ions métalliques présents à la surface et l'inhibiteur via des groupes fonctionnels (Figure I-13. (d)).

I. C. 4. Investigation bibliographique sur les inhibiteurs de la corrosion

I. C. 4. 1. Inhibiteurs minéraux (inorganiques)

Dans la littérature, de nombreux chercheurs ont tenté d'améliorer l'efficacité d'inhibition de la corrosion de l'aluminium et ses alliages par l'intégration d'inhibiteurs minéraux (inorganiques) [44-55], tel que les chromates, phosphates, vanadates, nitrates, ...etc.

Tableau I-2. Quelques exemples d'inhibiteurs inorganiques testés sur l'aluminium.

Inhibiteurs	Médium	Aluminium et ses alliages	Reference
Phosphate (PO_4^{3-}) + chromate ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{4-}$)	H_2SO_4	Aluminium pure	[44]
Chromate Ions	NaCl	2024-T3	[45]
Chromate Cr(VI) : Cr(III)	NaCl	2024-T3 et 3003-H14	[46]
Vanadate (VO_3^{3-})	NaCl	2024-T3	[47]
Ce(III)	NaCl	6061 et 2618	[48]
Mn et V	H_2SO_4 // NaCl	2024	[49]
CeCl_3 ; LaCl_3	NaCl	5083	[50]
terres rares (Ce^{3+} , La^{3+} , Nd^{3+})	NaCl	7075	[51]
Mo, Phosphate or Vanadate	Acidic // Polypyrrole (PPy)	2024-T3	[52]
Strontium chromate (SrCrO₄)	HCl // Polyvinyl butyral	2024-T3	[53]
Cr(VI) ; Cr(III)	NaCl	2024-T3	[54]
Dichromates, Molybdates, Nitrites et borates	Quaternary ammonium	7075-T6	[55]

Le Tableau I-2, regroupe quelques exemples d'inhibiteurs inorganiques testés sur l'aluminium et ses alliages.

Cependant, la toxicité et la cancérogénicité reconnues (les chromates, nitrites, phosphonates, silicates, sels de zinc, sels de cadmium, sels d'arsenic et autres cations) [44-47], nécessitent leur élimination dans la plupart de ces applications.

Par conséquent, les inhibiteurs minéraux peuvent être améliorés ou remplacés par de nouveaux inhibiteurs organiques d'origine biologique (*Inhibiteur verts*) ou synthétique, efficaces, respectueux de l'environnement, biodégradables et non toxiques.

I. C. 4. 2. Inhibiteurs organiques

L'étude des processus de corrosion et de leur inhibition par les substances organiques est un domaine de recherche très actif [29-36], les études menées [56-67] sur cette classe de composés concernent d'une part le comportement des hétérocycles (Figure I-14.) vis-à-vis de l'inhibition de la corrosion des métaux, et d'autre part, l'effet et l'influence de divers substituants sur la réactivité et l'adsorption des inhibiteurs afin d'améliorer leurs efficacité.

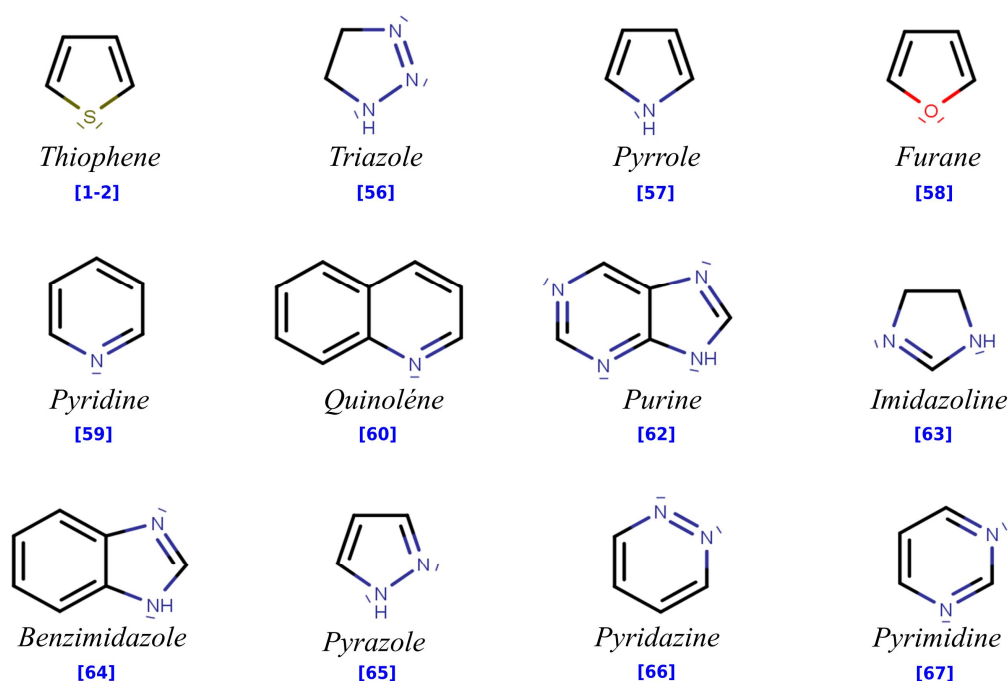


Figure I-14. Principaux composés hétérocycliques employés comme inhibiteurs de corrosion.

En effet, les composés hétérocycliques sont considérés comme les inhibiteurs de corrosion métalliques les plus efficaces, tels que les dérivés du thiophène [1-2], du triazole [56], du pyrrole [57], du furane [58], de la pyridine [59], de la quinoléine [60], du bipyrazole [61], de la purine [62], de l'imidazoline [63], du benzimidazole [64], du pyrazole [65], de la pyridazine [66], et de la pyrimidine [67].

Tous ces chercheurs [29-36, 56-67] ont ciblé leurs études, d'une part, sur le comportement des hétérocycles (Figure I-14.) vis-à-vis l'inhibition de la corrosion des métaux, et d'autre part, sur l'effet de substituant des ces derniers sur l'inhibition, afin d'augmenter leur capacité à absorber sur la surface métalliques.

I. C. 5. La molécule du thiophène et ses dérivés

Les hétérocycles à cinq chaînons représente une classe de composés importants à cause de leurs propriétés et applications diverses [78], parmi ces composés, on distingue la famille des dérivés du thiophène [68, 79-83]. Dans le cycle à cinq chaînons l'atome de soufre agit comme un hétéroatome donneur d'électrons en apportant deux électrons au sextet aromatique, le thiophène est donc considéré comme un hétérocycle riche en électrons.

La littérature regorge en effet, de documents concernant la synthèse du thiophène et de ses dérivés, compte tenu de leur importance en biologie [84], en chimie [78], dans l'industrie [79] et en médecine [85]. En plus, ces composés se révèlent être d'excellents inhibiteurs de la corrosion pour divers métaux et alliages.

Daoud et al. [29] ont étudié l'efficacité inhibitrice des bases de Schiff dérivées du thiophène sur la corrosion de l'acier doux X52 dans l'acide chlorhydrique 1M et l'acide sulfurique 1M. Ils ont montré à l'aide de mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique et d'analyses de surface par spectroscopie de photoélectrons (XPS) que la présence de la base de Schiff (L) se comporte comme un inhibiteur de type mixte en inhibant à la fois la dissolution de métal anodique, et aussi, la réaction de dégagement d'hydrogène cathodique. Ils ont également constaté que l'interaction entre la surface et la molécule peut se produire à la fois dans l'adsorption physique et chimique.

Les travaux de Medrano-Solís et coll. [69] ont pu examiner la protection du cuivre contre la corrosion en utilisant l'acide 3-thiophénemalonique (3TMA). Les résultats ont montré que le composé organique était adsorbé chimiquement sur la surface du cuivre et que le mécanisme d'inhibition était à la fois anodique et cathodique.

Khaled et al. [71] ont élaboré une étude expérimentale afin d'examiner l'effet inhibiteur de l'ester méthylique de l'acide 2-thiophénecarboxylique sur la corrosion du fer dans une solution de HCl à 1M. Ils ont conclu que les molécules de TME agissent comme des inhibiteurs de type cathodique, et que la présence d'atomes de soufre et d'oxygène ainsi que les électrons- π facilitent l'interaction entre le TME et la surface du fer.

Fouda et coll. [72] ont pu tester la performance inhibitrice de la corrosion de certains dérivés du thiophène lors de la corrosion de la surface de l'acier au carbone en milieu acide (HCl à 1M). Les résultats montrent que l'efficacité de l'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration et de la température de l'inhibiteur. Ils ont également observé que l'adsorption des dérivés du thiophène sur la surface de l'acier au carbone obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

Les études de Bouklah et al. [73] et Ben Aoun et al. [74] ont mis en évidence que la présence d'inhibiteurs en petite quantité de 2-(thiophen-3-yl)ethanamine (3ET) et 2-(thiophen-2-yl) ethanamine (2ET) diminue nettement le processus de la corrosion de l'acier dans 0,5 M H_2SO_4 . Ils ont également constaté que les deux inhibiteurs s'adsorbent sur la surface de l'acier selon le modèle isotherme de Frumkin.

BOUKLAH et al. [75] ont étudié l'influence du thiophène et de certaines de ses dérivés substitués (voir la Figure I-15.) sur l'inhibition de la corrosion de l'acier dans une solution de H_2SO_4 à 0,5 M, en utilisant des mesures de perte de poids, de polarisation électrochimique et d'impédance. Ils ont pu constater que la molécule 5-tert-but-oxythiophène-2-carbaldéhyde phénylhydrazone (TBCP) était le meilleur inhibiteur.

En plus, les résultats de polarisation potentiodynamique révèlent clairement qu'il agit essentiellement comme un inhibiteur cathodique.

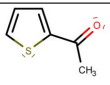
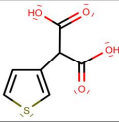
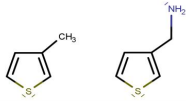
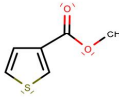
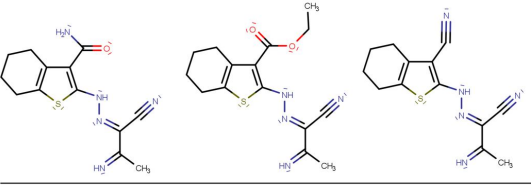
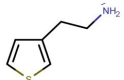
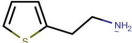
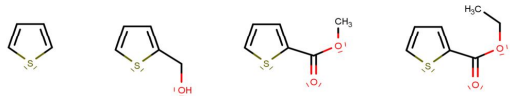
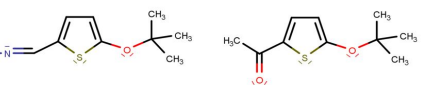
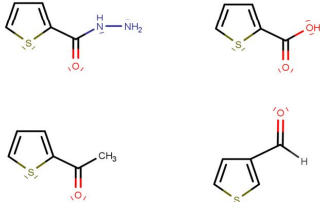
Inhibiteurs	Métal	Solution	Références
	Zn	H ₃ PO ₄	[68]
	Cu	NaCl	[69]
	Acier au carbone	HCl	[70]
	Fe	HCl	[71]
	Acier au carbone	HCl	[72]
	Acier	H ₂ SO ₄	[73]
	Acier	H ₂ SO ₄	[74]
	Acier	H ₂ SO ₄	[75]
			
	acier inoxydable	H ₂ SO ₄	[76]

Figure I-15. Dérivés du thiophène employés comme inhibiteurs de corrosion.

BOULKROUNE et al. [76] ont étudié l'effet inhibiteur du 2-thiophène carboxaldéhyde sur la corrosion du zinc en milieu H₃PO₄ 1M. Toutefois, les résultats obtenus ont révélé que le carboxaldéhyde est un inhibiteur de corrosion efficace du zinc dans les solutions de H₃PO₄. Ils ont constaté aussi que, l'efficacité de l'inhibition augmente avec

l'augmentation de la concentration en inhibiteur et diminue avec l'augmentation de la température.

D'autre part, certains chercheurs [1-2,33,77] focalisent leurs travaux sur la substitution (substituants nucléophiles ou électrophiles) du cycle aromatique du thiophène afin d'améliorer et d'augmenter leur capacité d'adsorption sur la surface métallique.

Fouda et al. [33] ont étudié le comportement de la corrosion du cuivre en présence du thiophène et de certains de ses dérivés substitués en position 2 (acide thiophène-2-carboxylique et thiényl-2 éthanol) dans une solution de HNO_3 2M, utilisant la modulation de fréquence électrochimique (EFM), la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), la polarisation potentiodynamique et les techniques de perte de poids. Ils ont conclu que, les trois composés étudiés améliorent nettement la résistance à la corrosion du cuivre en milieu HNO_3 2M. Ils ont également mentionné que la variation de l'efficacité inhibitrice dépend du type et de la nature du substituant présent dans la molécule d'inhibiteur, ($2\text{-OH} > 2\text{-H} > 2\text{-COOH}$).

La Figure I-15., illustre quelques dérivés de thiophène employé comme inhibiteurs de corrosion sur divers métaux et ses alliages.

Les travaux de Szklarska-Smialowska et al. [77] apportent des éclaircissements sur le mécanisme d'inhibition de la molécule du thiophène et de dix de ses dérivés monosubstitués sur l'acier doux immergés dans une solution d'acide sulfurique 1N. Les résultats obtenus ont montré que tous les composés étudiés sont adsorbés sur la surface métallique sous forme moléculaire. Ils ne modifient pas le mécanisme de la réaction entre le fer et l'acide sulfurique, mais diminuent sa vitesse. Ils ont également souligné que la capacité de protection des dérivés du thiophène avec des substituant électrophiles dépendait de manière significative du moment dipolaire, une augmentation de ce dernier se corrèle à sa capacité de protection (Figure I-16.).

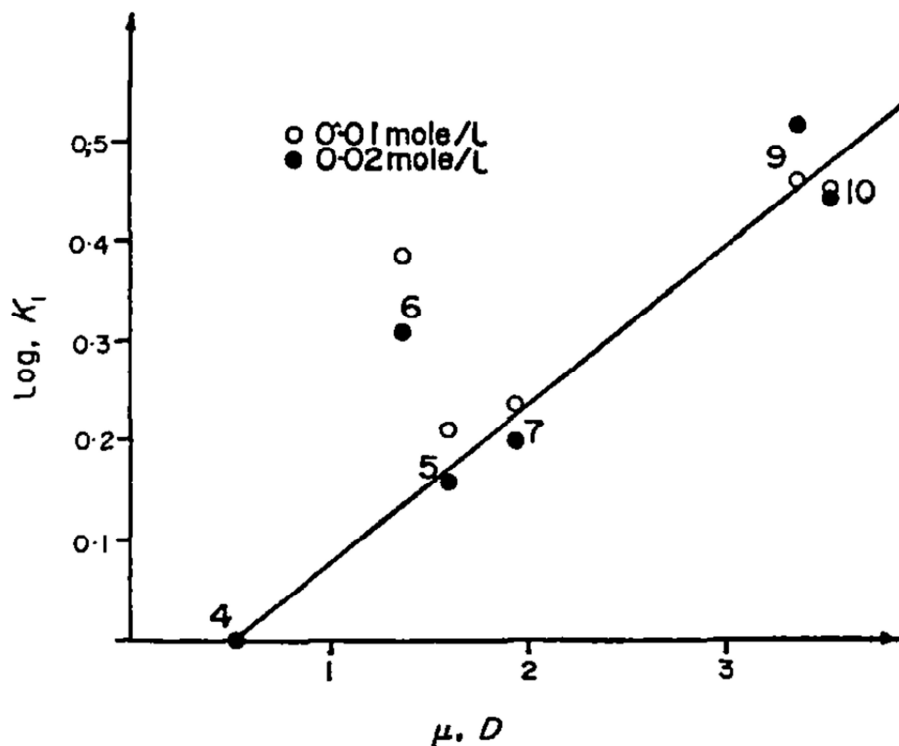


Figure I-16. Dépendance de l'efficacité de l'inhibiteur ($\log K_1$) en fonction des moments dipolaires (μ) pour les thiophènes à substituant électrophiles.

Notre attention a été particulièrement portée sur deux études indépendantes réalisées par l'équipe de Fouda et ses collaborateurs [1,2]. Leurs travaux concernent la synthèse et la caractérisation d'inhibiteurs dérivés du thiophène substitués en position 2 vis-à-vis de la corrosion du fer dans l'acide nitrique et de l'aluminium dans l'acide chlorhydrique.

Les auteurs ont évalué et confirmé le potentiel de ces dérivés en tant qu'inhibiteurs de corrosion pour les métaux étudiés, les mesures électrochimiques effectuées montrent que l'efficacité inhibitrice expérimentales suit l'ordre décroissant suivant: TPHCAL (2-thiophénecarboxaldéhyde) > ACTPH (2-acétylthiophène) > TPHCAC (Acide 2-thiophénecarboxylique) > CLTPH (2-chlorothiophène) > TPH (thiophène).

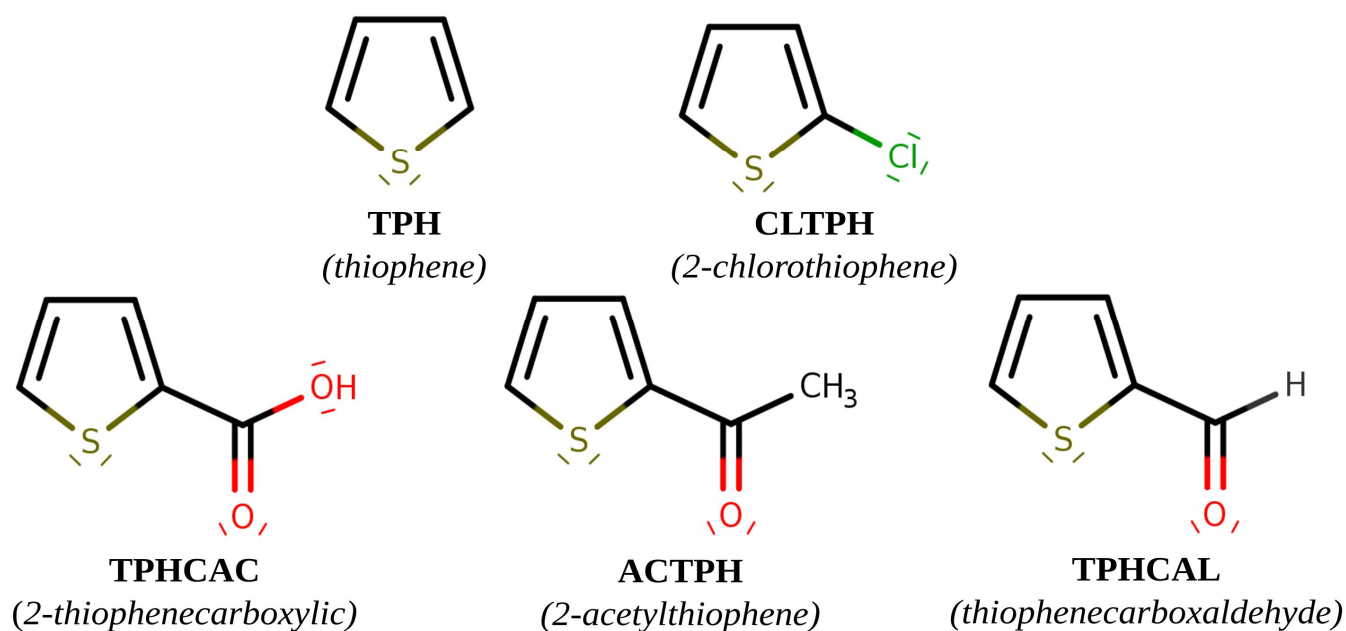


Figure I-17. Structures moléculaires des cinq dérivés de thiophène étudiés.

I. D. Descripteurs chimiques de réactivité et de régiosélectivité dérivant de la DFT conceptuelle

L'étude de la réactivité et la régiosélectivité nous renseigne précieusement sur la stabilité et les propriétés des systèmes chimiques, la réactivité a fait l'objet de plusieurs approches dont on peut évoquer la théorie des orbitales frontières (FMO) qui fut introduite par Fukui et le principe HSAB (Hard and Soft Acids and Bases) de *Pearson* et la la théorie de l'état de transition.

Ces deux dernières décennies, les moyens de calculs et les codes de la chimie computationnelle ont considérablement évolué permettant ainsi de traiter des systèmes de plus en plus gros et complexes en tenant compte des conditions expérimentales.

Dans le domaine de la modélisation de la réactivité et des phénomènes de corrosion, la DFT apparait comme la méthode la plus appropriée à cause de son efficacité et son coût de calcul raisonnable, de ce fait, de nouveaux développements dérivant de la DFT ont été

récemment apportés menant à l'établissement de nouveaux concepts chimiques tels la dureté, l'électrophilie et le pouvoir électro-donneur ou électro-accepteur.

La théorie de la densité fonctionnelle (DFT) [110] a fortement influencé l'évolution de la chimie quantique. Basée sur les célèbres théorèmes de *Hohenberg et Kohn* [111], elle a fourni une base solide pour améliorer la description de la réactivité et la régiosélectivité des systèmes chimiques. [112–118]. Cette étape a initié la formulation d'une théorie de la réactivité chimique qui est actuellement largement utilisée.

L'application d'une série de dérivation à quelques équations de l'énergie dans l'ensemble canonique $[N, v(r)]$ découlant directement de la théorie DFT a permis l'émergence d'importantes grandeurs physiques et de descripteurs de la réactivité chimique (voir la Figure I-18.).

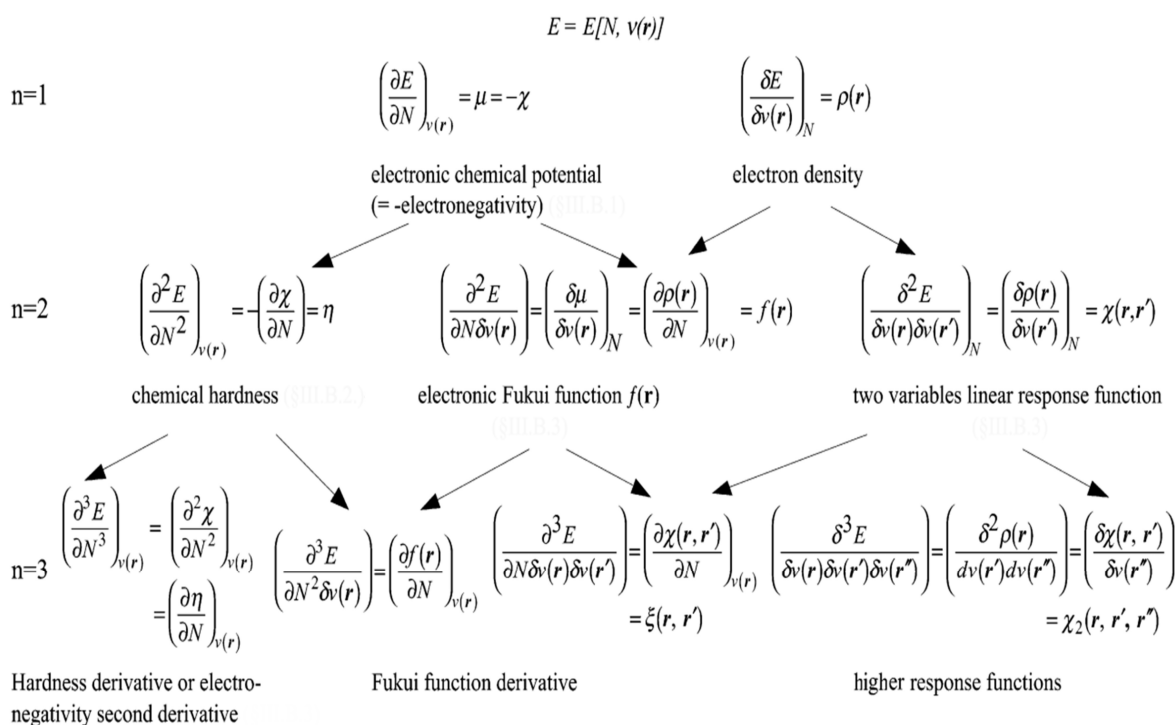


Figure I-18. Produits dérivés de l'énergie et fonctions de réponse dans l'ensemble canonique [112].

Selon le théorème de *Koopmans* [119], Le potentiel d'ionisation (*I*) et l'affinité électronique (*A*) sont des quantités approximativement égales en énergie (avec le signe moins) à la plus haute orbitale moléculaire occupée (*HOMO*) et à la plus basse non occupée (*LUMO*), respectivement.

$$I = -E_{HOMO} \quad 1.6$$

$$A = -E_{LUMO} \quad 1.7$$

La HOMO et LUMO sont associés respectivement à la capacité de la molécule à donner des électrons (attaque électrophile) et/ou d'accepter des électrons (attaque nucléophile) [112,120–121].

De plus, une valeur faible de la différence d'énergie entre la HOMO et LUMO (écart énergétique (ΔE_{Gap})) indique une réactivité chimique relativement élevée.

$$\Delta E_{Gap} = E_{LUMO} - E_{HOMO} \quad 1.8$$

Les équations décrivant l'électronégativité (χ) et la dureté globale (η) [121] reposent respectivement sur la première et la deuxième dérivées partielles de l'énergie (*E*) par rapport au nombre d'électrons (*N*) et au potentiel externe $v(r)$, selon les équations ci-dessous:

$$\chi = -\pi = -\left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{v(r)} \quad 1.9$$

$$\eta = -\left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2}\right)_{v(r)} \quad 1.10$$

Où (π) dans les équations (I.9) correspond au potentiel chimique. En utilisant la méthode des différences finies [122], les équations de μ , η et π peuvent être données comme suit:

$$\chi = -\frac{1}{2}(E_{HOMO} + E_{LUMO}) = \frac{I + A}{2} \quad \text{I.11}$$

$$\eta = -\frac{1}{2}(E_{HOMO} - E_{LUMO}) \quad \text{or} \quad = \frac{1}{2}(E_{LUMO} - E_{HOMO}) = \frac{I - A}{2} \quad \text{I.12}$$

$$\pi = \frac{1}{2}(E_{HOMO} + E_{LUMO}) = -\frac{I + A}{2} \quad \text{I.13}$$

La mollesse globale (σ) est définie comme l'inverse de la dureté globale [123]:

$$\sigma = \frac{1}{\eta} = -\frac{2}{(E_{HOMO} - E_{LUMO})} \quad \text{ou} \quad = \frac{2}{(E_{LUMO} - E_{HOMO})} = \frac{2}{I - A} \quad \text{I.14}$$

L'indice d'électrophilicité global (ω) [124] est estimé en utilisant l'électronégativité et la dureté chimique globale:

$$\omega = \frac{\chi^2}{2\eta} = -\frac{\pi^2}{2\eta} \quad \text{I.15}$$

La fraction des électrons transférés (ΔN) et l'énergie associée (ΔE) de la molécule inhibitrice (mol) au métal (M) sont définies à l'aide des équations ci-dessous, où les indices M et mol désignent respectivement la surface métallique et la molécule inhibitrice. [125–126].

$$\Delta N = \frac{(\chi_M - \chi_{mol})}{2(\eta_M + \eta_{mol})} = \frac{(\pi_{mol} - \pi_M)}{2(\eta_M + \eta_{mol})} \quad \text{I.16}$$

$$\Delta E = -\frac{(\chi_M - \chi_{mol})^2}{4(\eta_M + \eta_{mol})} = -\frac{(\pi_{mol} - \pi_M)^2}{4(\eta_M + \eta_{mol})} \quad \text{I.17}$$

χ_M et χ_{mol} désignent respectivement l'électronégativité absolue du métal et de la molécule, η_M et η_{mol} désignent la dureté absolue du métal et de la molécule inhibitrice. Dans notre étude, nous avons utilisé les valeurs théoriques $\chi_M = 3,23$ eV et $\eta_M = 0$ eV pour l'aluminium, selon *R.G. Pearson* [127].

Kokalj et al. [125] ont suggéré d'autres méthodes pour estimer (ΔN) basées sur des approches développées par *H. Michaelson* [128], *Ashcroft et al.* [129] et *J. Slater* [130].

La polarisabilité dipolaire électrique $\langle \alpha \rangle$ a également été calculée en utilisant l'équation ci-dessous [131]:

$$\langle \alpha \rangle = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad \text{I.18}$$

Récemment, deux autres nouveaux indices globaux de la réactivité chimique ont été proposés par *Gázquez et al.* [132] pour calculer le pouvoir d'électro-donation (ω^-) et d'électro-acceptation (ω^+) d'une molécule (équations **I.19** et **I.20**), ces paramètres mesurent respectivement, la capacité d'une molécule à donner et à accepter une fraction de la charge.

$$\omega^- = \frac{(3I + A)^2}{16(I - A)} \quad \text{I.19}$$

$$\omega^+ = \frac{(I + 3A)^2}{16(I - A)} \quad \text{I.20}$$

En outre, *Chattaraj et al.* [133] ont proposé très récemment un concept qui évalue et compare l'électrophilie d'une molécule par rapport à sa propre nucléophilie (électrophilicité nette $\Delta\omega^\pm$). Les équations (I.21) et (I.22) ont été utilisées pour calculer ce paramètre.

$$\Delta\omega^\pm = \{\omega^+ - (-\omega^-)\} \quad \text{I.21}$$

$$\Delta\omega^\pm = \left\{ \omega^+ - \left(\frac{1}{\omega^-} \right) \right\} \quad \text{I.22}$$

Indice (ΔE_{back-d}) de back-donation électronique ou "rétro-donation" est une autre propriété caractéristique de la réactivité chimique, utilisée pour la comparaison entre les molécules dérivées (famille de molécules similaires), qui estime et détermine la quantité de charge pouvant être reçue par chacune des molécules.

$$\Delta E_{back-d} = -\frac{(\pi^+ - \pi^-)^2}{4\eta} = -\frac{\eta}{4} \quad \text{I.23}$$

Le ΔE_{back-d} a été aussi calculé en utilisant l'équation (I.23) proposée récemment par Gomez et al. [134], comme indiqué dans l'expression suivante:

De plus, la régiosélectivité (réactivité locale) a été analysée à l'aide des indices de Fukui, ou les fonctions de Fukui [86-89,135-136]. Ces indices ont été évalués en utilisant l'analyse de la population selon les méthodes de *Mulliken* et *Hirshfeld* pour la prévision du site le plus réactif susceptible aux attaques électrophiles ou nucléophiles.

$$f(r) = \left(\frac{\partial \mu}{\partial v(r)} \right)_N = \left(\frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right)_{v(r)} \quad \text{I.24}$$

La fonction Fukui du site k est définie comme la première dérivée de la densité d'électrons $v(r)$ par rapport au nombre d'électrons N pour un potentiel externe constant $v(r)$ [135].

$$f_k^+ = q_k(N + 1) - q_k(N) \quad (\text{Attaque nucléophile}) \quad \text{I.25}$$

$$f_k^- = q_k(N) - q_k(N - 1) \quad (\text{Attaque électrophile}) \quad \text{I.26}$$

D'autre part, l'électrophilicité locale (ω_k^+ , ω_k^-) et la mollesse locale (δ_k^+ , δ_k^-) sont définies comme suit [112]:

$$\delta_k^+ = \delta f_k^+ \quad \text{I.27}$$

$$\omega_k^+ = \omega f_k^+ \quad \text{I.28}$$

$$\delta_k^- = \delta f_k^- \quad \text{I.29}$$

$$\omega_k^- = \omega f_k^- \quad \text{I.30}$$

I. E. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons introduit nos travaux en présentant l'essentiel de l'état de l'art des recherches concernant la corrosion de l'aluminium et ses alliages à travers une synthèse bibliographique portant sur les différents types et aspects de la corrosion et les diverses classes d'inhibiteurs, notamment les dérivés du thiophène qui font l'objet de cette thèse. Nous avons également exposé l'émergence de nouveaux descripteurs quantiques dérivant de la DFT conceptuelle, qui permettent désormais de décrire le comportement, la réactivité et la régiosélectivité des systèmes chimiques afin de déterminer une corrélation entre la structure moléculaire et leur efficacité inhibitrice expérimentale via le calcul des indices globaux et locaux.

Chapitre II.

Etude computationnelle de la réactivité et la régiosélectivité chimique du thiophène et de ses dérivés

II. A. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons une étude comparative computationnelle de l'effet inhibiteur de dérivés thiophéniques (thiophenecarboxaldehyde, 2-acetylthiophene, 2-thiophenecarboxylic acid, 2-chlorothiophene et thiophene) abrégés respectivement, **TPHCAL**, **ACTPH**, **TPHCAC**, **CLTPH** et **TPH**), vis-à-vis de l'aluminium, en employant les différents descripteurs chimiques quantiques dérivant de la DFT conceptuelle.

Dans un premier temps, nous examinerons la réactivité et la régiosélectivité chimique des formes non-protonées (*Espèces neutres*) de ces composés, en utilisant respectivement, des descripteurs globaux et locaux. Dans un second temps, nous nous intéresserons aux formes protonées (*Première protonation*), pour effectuer une comparaison entre les deux formes "protonées et non-protonées", afin d'identifier la structure favorable pour l'inhibition.

II. B. Détails et moyens des calculs

Les structures électroniques des molécules inhibitrices sélectionnées (TPHCAL, ACTPH, TPHCAC, CLTPH et TPH) ont été initialement préparées et pré-optimisées avec le champ de force MMFF94s en utilisant le programme Avogadro [137]. Les calculs ultérieurs ont été réalisés à l'aide du code ORCA (Version 3.0.3 et 4.0.1.2) [138,139], développé par le groupe de recherche du Prof. Franck Neese.

Diverses fonctionnelles de type B3LYP [140-141], CAM-B3LYP [142], LC-BLYP [143], (ω B97, ω B97X) [144] et ω B97X-D3 [145] ont été testées avec différentes fonctions de base (bases de *Pople* 6-311++G(d,p)) [146,147], et notamment la base de *Karlsruhe* de qualité triple ζ def2-TZVPP [148]. Les effets de solvant ont été inclus et calculés par les modèles C-PCM [149], COSMO [150] et SMD [151].

L'évaluation des intégrales moléculaires se fait par l'intermédiaire de la librairie LIBINT [152], incluse dans le code ORCA, l'analyse de la population naturelle (NPA) a été effectuée avec le programme JANPA (version 1.04) [153].

II. C. Inhibiteurs non-protonés (formes neutres)

II. C. 1. Descripteurs globaux

- Géométries optimisées

Les structures électroniques des inhibiteurs étudiés non-protonées optimisées au niveau B3LYP/def2-TZVPP (TPHCAL, ACTPH, TPHCAC, CLTPH et TPH) sont illustrées sur la Figure II-1., tandis que les paramètres structuraux sélectionnés (longueurs des liaisons, angles et angles diedres de torsion) sont rassemblées dans le Tableau II-1.

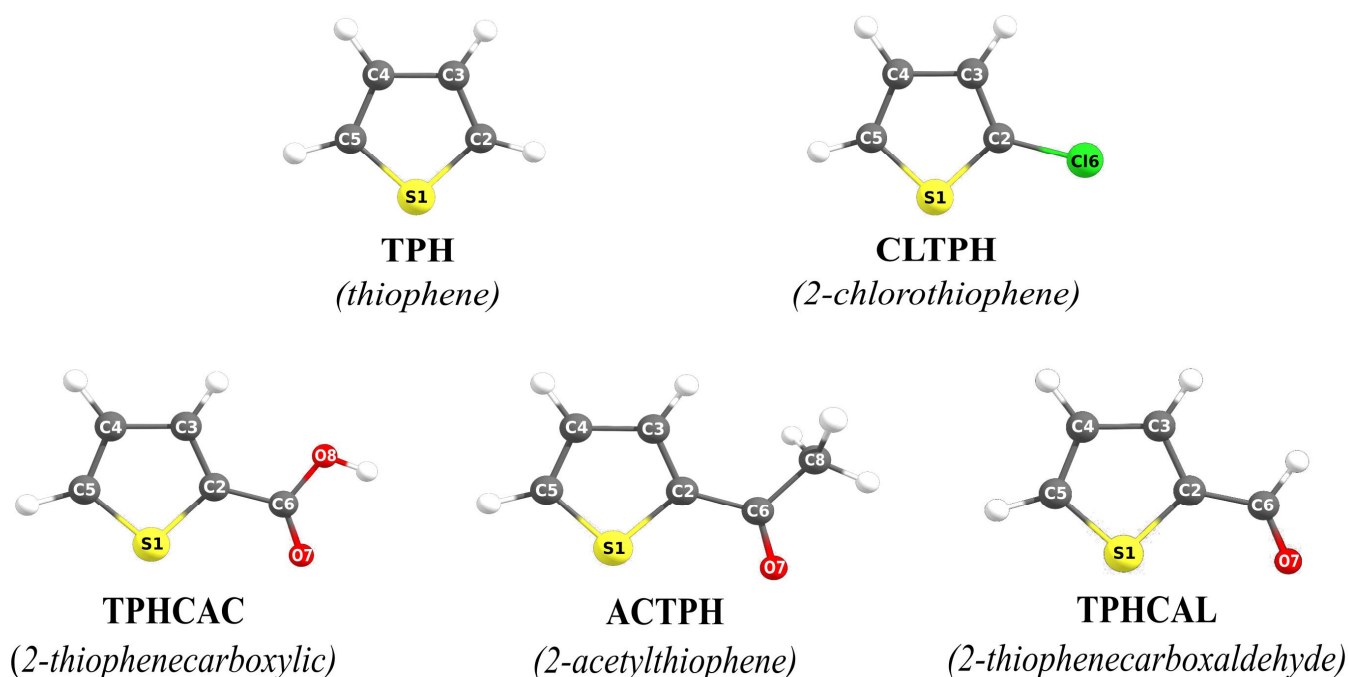


Figure II-1. Structures des inhibiteurs étudiés non-protonées optimisées au niveau B3LYP/def2-TZVPP.

Tableau II-1. Longueurs des liaisons, angles et angles dièdres des structures d'inhibiteurs étudiés non-protonées optimisées au niveau B3LYP/def2-TZVPP.

Longueurs des liaisons (Å)	TPH	CLTPH	TPHCAC	ACTPH	TPHCAL
S1—C2	1.7211	1.7291	1.7317	1.737	1.7366
S1—C5	1.7211	1.7234	1.7096	1.71	1.7108
C2—C3	1.366	1.3629	1.3762	1.3781	1.3801
C3—C4	1.4242	1.4238	1.4122	1.4121	1.4101
C4—C5	1.366	1.3636	1.3707	1.3709	1.3719
C2—Cl6	-	1.7257	-	-	-
C2—C6	-	-	1.4562	1.4596	1.4402
C6—O7	-	-	1.2204	1.2312	1.2269
C6—O8	-	-	1.3476	-	-
C6—C8	-	-	-	1.5045	-
Angles (°)					
C2—S1—C5	92.4	91.9	91.48	91.6	91.29
S1—C2—C3	111.34	112.39	111.19	110.75	111.3
C2—C3—C4	112.67	111.7	112.69	113.5	112.9
C3—C4—C5	112.67	113.19	112.37	112.29	112.2
S1—C5—C4	111.34	111.69	112.32	112.36	112.62
S1—C2—Cl6	-	120.69	-	-	-
C3—C2—Cl6	-	126.95	-	-	-
S1—C2—C6	-	-	119.69	120.6	122.64
C3—C2—C6	-	-	129.16	129.22	126.35
C2—C6—O7	-	-	124.39	120.63	125.9
O7—C6—C8	-	-	-	121.33	-
C2—C6—C8	-	-	-	118.7	-
Angles dièdres (°)					
C3—C2—S1—C5	-2.19	-2.4	-2.3	-2.12	-2.8
C4—C3—C2—S1	0.15	0.4	0.4	0.1	0.7
C5—C4—C3—C2	-2.1	-2.2	-2.4	-2.2	-2.3
S1—C5—C4—C3	-2.14	-2.2	0.2	-2.9	-2.5
C4—C5—S1—C2	0.19	0.4	0.2	0.12	0.7
Cl6—C2—S1—C5	-	179.95	-	-	-
C4—C3—C2—Cl6	-	-181.95	-	-	-
O7—C6—C2—S1	-	-	-2.32	-2.26	-2.7
O8—C6—C2—S1	-	-	179.73	-	-
C6—C2—S1—C5	-	-	179.92	-182.6	-182.1
C4—C3—C2—C6	-	-	-181.9	180.3	179.99
O7—C6—C2—C3	-	-	179.62	179.83	-181.98
O8—C6—C2—C3	-	-	-2.36	-	-

D'après le Tableau II-1, les angles calculés S1—C2—C6 pour TPHCAC, ACTPH, TPHCAL et S1—C2—Cl6 pour CLTPH sont proches de 120° suggérant ainsi, une hybridation de type sp².

De plus, les valeurs des angles dièdres O8—C6—C2—S1 dans TPHCAC, ACTPH et TPHCAL sont respectivement -2.32, -2.26 et -2.7°. Ce fait indique qu'il existe une forte hybridation ayant une structure plane (voir la Figure II-1.).

1) Orbitales moléculaires frontières (FMOs)

Basé sur le principe de HSAB, acides et bases durs et mous (Hard Soft Acids and Bases) [108,109], l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (Highest Occupied Molecular Orbital **HOMO**) et l'orbitale moléculaire la plus basse vacante (Lowest Unoccupied Molecular Orbital **LUMO**) sont très souvent associés à la capacité de donner ou d'accepter des électrons, respectivement.

Une valeur élevée de E_{HOMO} et/ou une valeur faible de E_{LUMO} facilitent l'adsorption et améliorent donc l'efficacité de l'inhibition en influençant le processus de transport d'électrons entre les molécules d'inhibiteur et les espèces corrosives présentes à l'interface métal/solution.

Précisément dans les processus de corrosion, les molécules inhibitrices peuvent accepter des électrons provenant d'orbitales d-occupées de la surface métallique (rétro-donation) impliquant leurs orbitales anti-liantes, et peuvent également donner des électrons (impliquant les sites nucléophiles de la molécule) aux orbitales d-inoccupées de la surface [154-158].

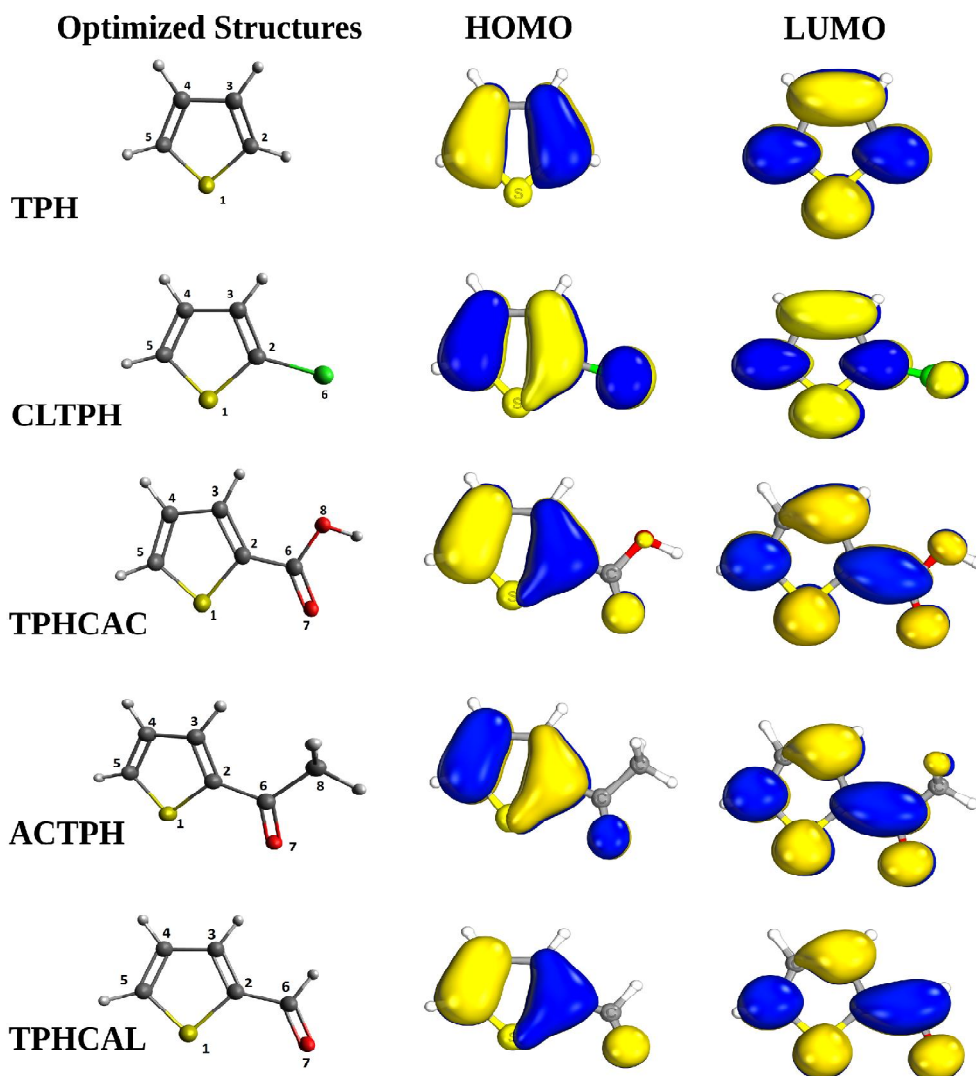


Figure II-2. Structures optimisées et orbitales frontières HOMO LUMO des dérivés thiophéniques neutres calculées au niveau B3LYP/def2-TZVPP.

D'après la Figure II-2., nous observons que l'orbitale HOMO est localisée essentiellement sur le cycle aromatique du TPHCAC, ACTPH et TPHCAL.

On peut également noter que la densité des électrons- π des orbitales HOMO sur le cycle décroît progressivement dans l'ordre suivant: 2-COOH (89,4%) > 2-COCH₃ (87,7%) > 2-CHO (86,1%), et par conséquent, augmente sur les groupes substituants dans l'ordre: 2-COOH (9,1%) < 2-COCH₃ (10,8%) < 2-CHO (12,4%). Il convient de souligner que cette

légère augmentation de la densité de la HOMO sur les substituants est compatible avec l'augmentation de l'efficacité inhibitrice expérimentale [1,2].

De plus, les orbitales LUMO sont similaires pour les cinq dérivés du thiophène (Figure II-2), où leur densité apparaît distribuer sur pratiquement tous les centres des molécules.

1) Potentiel d'ionisation (I) et Affinité électronique (A)

L'analyse du potentiel d'ionisation et de l'affinité électronique peut renseigner respectivement sur la stabilité et la réactivité des molécules, l'efficacité inhibitrice est directement liée à l'affinité de l'inhibiteur vis-à-vis de la surface métallique. Dans le Tableau II-2., nous avons reporté les différents paramètres chimiques pour tenter de trouver des corrélations pouvant les relier à l'efficacité inhibitrice.

Tableau II-2. Paramètres chimiques quantiques calculés ^(a) pour les formes neutres des dérivés de thiophène étudiés.

Paramètres	Molécules				
	TPH	CLTPH	TPHCAC	ACTPH	TPHCAL
E_{HOMO} (eV)	-6.5889	-6.4456	-6.9799	-6.8874	-7.0024
E_{LUMO} (eV)	-0.5481	-0.7868	-1.8022	-1.9635	-2.1369
ΔE_{Gap} (eV)	6.0408	5.6588	5.1777	4.9239	4.8655
I (eV)	6.5889	6.4456	6.9799	6.8874	7.0024
A (eV)	0.5481	0.7868	1.8022	1.9635	2.1369
μ (Debye)	0.6419	2.1563	3.7868	5.5614	5.8366
TE (a.u.)	-552.94	-1012.5	-741.53	-705.58	-666.27
IE (%)	73	80	83	86	92

^(a): E_{HOMO} : Énergie de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée, E_{LUMO} : Énergie de l'orbitale moléculaire la plus basse vacante, ΔE_{gap} Énergie de gap, **I**: Potentiel d'ionisation, **A**: Affinité électronique, μ : Moment dipolaire et **TE**: Énergie totale.

Une bonne corrélation linéaire ($R^2=0,9138$) a été observée entre la capacité des molécules à accepter des électrons représentées par l'affinité électronique A (ou $-E_{LUMO}$) et leurs efficacités inhibitrices ($IE\%$) [1,2], suivent l'ordre croissant suivant: TPH < CLTPH < TPHCAC < ACTPH < TPHCAL (Figure II-3.).

Cependant, on constate un comportement aléatoire pour le potentiel d'ionisation, I (ou $-E_{HOMO}$), où il était impossible d'établir une corrélation avec l'efficacité d'inhibition expérimentale [2]. En revanche, il est clair que le TPHCAL possède la valeur la plus élevée du potentiel d'ionisation, $I = 7,00 \text{ eV}$, confirmant ainsi sa grande capacité à céder des électrons comparées aux autres inhibiteurs.

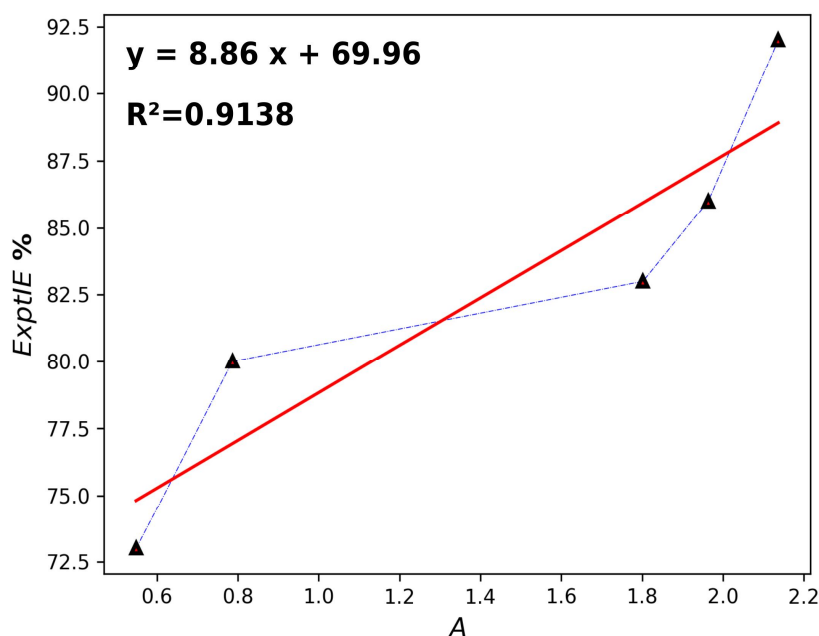


Figure II-3. Corrélation de l'affinité électronique (A) avec le pourcentage d'efficacité inhibitrice ($IE\%$) des dérivés thiophéniques.

2) Le gap HOMO-LUMO (ΔE_{gap})

Le gap énergétique ($\Delta E_{gap} = E_{LUMO} - E_{HOMO}$) est le paramètre chimique quantique le plus important, qui estime la réactivité d'une molécule, et par conséquent, détermine la capacité d'absorption des molécules inhibitrices sur la surface métallique. Les composés

ayant une grande valeur de ΔE_{gap} sont très stables (c'est-à-dire qu'elles ont une faible réactivité vis-à-vis les espèces chimiques), alors que les composés ayant de faibles valeurs montrent une grande réactivité [154-158].

D'après le Tableau II-2., les valeurs de ΔE_{gap} augmentent dans l'ordre suivant: TPH > CLTPH > TPHCAC > ACTPH > TPHCAL, avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0,9487$. Ce résultat corrobore avec les conclusions des études expérimentales [1,2] (Figure II-4).

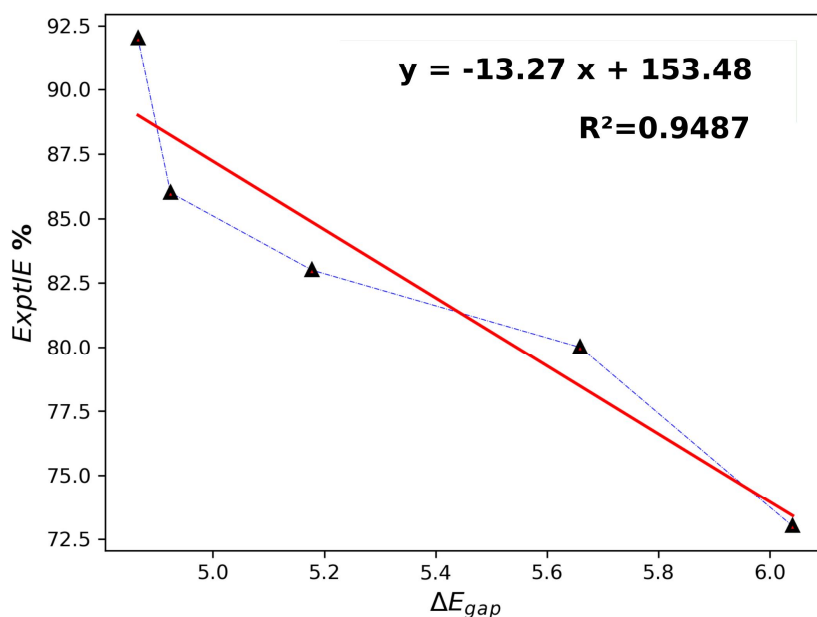


Figure II-4. Corrélation du gap énergétique (ΔE_{gap}) avec le pourcentage d'efficacité inhibitrice (IE%) des dérivés thiophéniques.

Comparées aux autres inhibiteurs, TPHCAL est le plus réactif car il présente la plus faible valeur du gap HOMO-LUMO ($\Delta E_{gap} = 4,87$ eV).

3) Moment dipolaire (μ)

Le moment dipolaire μ mesure la polarité d'une liaison covalente. Il est défini comme le produit de la charge par la distance séparant deux atomes liés. Le moment dipolaire d'une molécule peut être approximé comme la somme vectorielle des moments dipolaires de liaison

individuels. Cependant, μ est souvent utilisé comme un paramètre de réactivité, afin d'étudier et comparer les structures moléculaire d'inhibiteurs de la corrosion. Dans la littérature, certains auteurs [157-158] ont rapporté que l'efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation du moment dipolaire.

Les résultats obtenus (Tableau II-2.) sont en excellent accord avec les valeurs du moment dipolaire expérimentales [2], présentant ainsi une augmentation selon l'ordre suivant (μ en Debye ; *Exp/calculé*): TPH (0.53/0.6419) < CLTPH (1.60/2.1563) < TPHCAC (1.96/3.7868) < ACTPH (3.37/5.5614) < TPHCAL (3.55/5.8366).

D'autre part, une bonne corrélation ($R^2 = 0,9571$) a été trouvée entre le moment dipolaire calculé et l'efficacité de l'inhibition expérimentale (voir Figure II-5.).

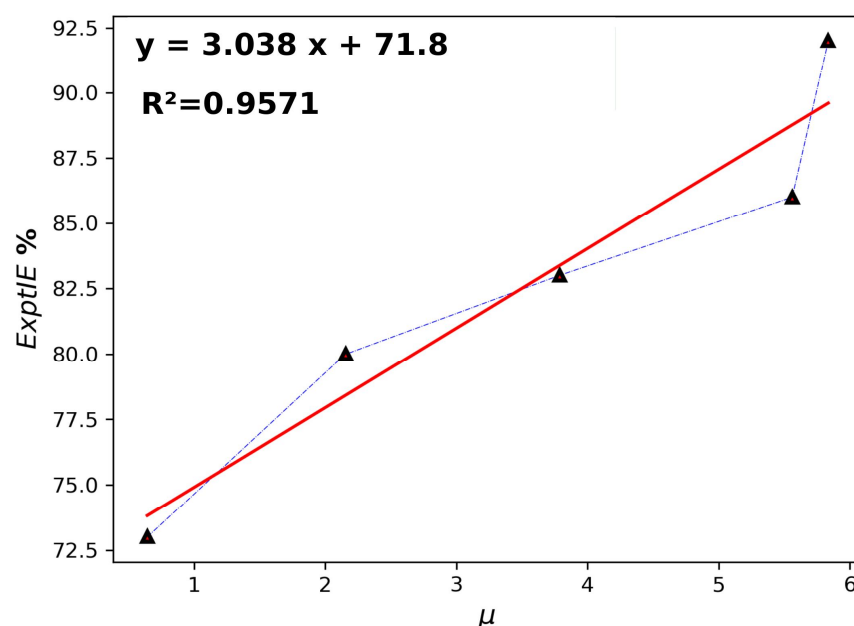


Figure II-5. Corrélation du moment dipolaire (μ) avec le pourcentage d'efficacité inhibitrice (*IE*%) des dérivés thiophéniques.

4) Énergie totale (*TE*)

L'énergie totale (*TE*) est nécessaire pour estimer et comparer la stabilité moléculaire, où la valeur la plus inférieure de l'énergie totale correspond à la structure la plus stable.

Nous prétendons que l'énergie totale est un paramètre chimique important seulement pour la comparaison entre certaines structures moléculaires "très similaire", telle que les anomères, tautomères et conformères.

En revanche dans notre cas (dérivés théophanique) la corrélation entre nos structures électronique et leurs stabilité/réactivité est incohérent.

5) Dureté (η) et Mollesse chimiques (σ)

Plusieurs études [154-158] ont montré qu'une faible valeur de ΔE_{gap} est souvent associée à une faible dureté globale η et à une grande mollesse chimiques σ . Nos résultats regroupés dans le Tableau II-3., montrent que l'inhibiteur TPHCAL présente la plus faible dureté (2,4328 eV) et la plus grande mollesse (0,4111 eV).

Tableau II-3. Paramètres chimiques quantiques calculés ^(b) pour les formes neutres des dérivés thiophéniques.

Paramètres	Molécules				
	TPH	CLTPH	TPHCAC	ACTPH	TPHCAL
η	3.0204	2.8294	2.5889	2.462	2.4328
σ	0.3311	0.3534	0.3863	0.4062	0.4111
χ	3.5685	3.6162	4.3911	4.4255	4.5697
π	-3.5685	-3.6162	-4.3911	-4.4255	-4.5697
ω	2.108	2.3109	3.7239	3.9775	4.2918
$\langle \alpha \rangle$ (a.u.)	85.92	103.8055	115.6122	129.6811	113.8975
V^{vdw} (Bohr ³)	695.0216	836.8078	931.0422	1002.0342	868.4908
SA (Bohr ²)	410.9123	485.4966	528.103	561.625	496.4143
IE (%)	73	80	83	86	92

^(b): η : Dureté, σ : Mollesse chimiques, χ : électronégativité, π : potentiel chimique, ω : Électrophilicité globale, $\langle \alpha \rangle$: Polarisabilité, V^{vdw} : Volume de van der Waals et SA : Surface moléculaire de Van der waals.

6) Électrophilicité globale (ω)

L'indice d'électrophilicité (ω), qui caractérise la capacité des molécules inhibitrices à accepter des électrons, suit la tendance: TPH < CLTPH < TPHCAC < ACTPH < TPHCAL. Ainsi, TPHCAL présente la valeur la plus élevée (Tableau II-3.) confirmant sa grande capacité à accepter des électrons. Ce résultat est en accord avec la tendance calculé de l'affinité électronique, A , (ou $-E_{LUMO}$).

7) Nucléophilicité globale (N)

La nucléophilicité globale est un autre paramètre utile qui permet de rationaliser les aspects électroniques de la réactivité et de la sélectivité chimique. Ainsi, nous avons utilisé quatre équations différentes qui définissent la nucléophilicité globale (Méthodes I à IV), afin de mettre en évidence le caractère nucléophile des inhibiteurs. Les résultats obtenus sont reportés dans le Tableau II-4.

$$N = E_{HOMO} - E_{LUMO(TCE)} \quad \text{avec:} \quad TCE: \text{tetracyanoethylene (méthode-1)} \quad \text{II.1}$$

$$N = \frac{1}{\omega} ; \quad \text{avec:} \quad \omega = \frac{\chi^2}{2\eta} \quad (\text{méthode-2}) \quad \text{II.2}$$

$$N = \frac{1}{\omega^-} ; \quad \text{avec:} \quad \omega^- = \frac{I^2}{2(I-A)} \quad (\text{méthode-3}) \quad \text{II.3}$$

$$N = \frac{1}{\omega^-} ; \quad \text{avec:} \quad \omega^- = \frac{(3I+A)^2}{16(I-A)} \quad (\text{méthode-4}) \quad \text{II.4}$$

Tableau II-4. Nucléophilicité globale (N) calculée selon quatre différentes méthodes [125].

Paramètres	Molécules				
	TPH	CLTPH	TPHCAC	ACTPH	TPHCAL
Méthod-1	0.4744	0.4327	0.2685	0.2514	0.233
Méthod-2	2.312	2.4553	1.921	2.0135	1.8985
Méthod-3	0.2783	0.2724	0.2126	0.2076	0.1985
Méthod-4	0.2342	0.2236	0.1602	0.1539	0.1453
IE (%)	73	80	83	86	92

Les quatre méthodes utilisées indiquent que l'inhibiteur TPHCAL possède la plus petite valeur (Tableau III-4.), la tendance globale suit l'ordre suivant: TPH > CLTPH > TPHCAC > ACTPH > TPHCAL. Ce résultat révèle également que ces inhibiteurs ont tendance à donner des électrons à la surface métallique.

8) Polarisabilité $\langle \alpha \rangle$

La polarisabilité $\langle \alpha \rangle$ est un descripteur lié à la distribution des électrons dans une molécule, c'est la deuxième dérivée de l'énergie par rapport au champ électrique [131]. Le Tableau II-3., montre qu'à l'exception du TPHCAL ($\langle \alpha \rangle = 123.898$ u.a.), une bonne corrélation a été observée entre $\langle \alpha \rangle$ et l'efficacité inhibitrice expérimentale [2], suivant l'ordre: TPH (85,92 u.a.) < CLTPH (103,806 u.a.) < TPHCAC (115,612 u.a.) < ACTPH (129,681 u.a.).

9) Volume (V^{vdw}) et Surface (SA) moléculaire de van der Waals

Certains auteurs ont souligné que le pouvoir inhibiteur augmente avec l'augmentation de la zone couverte par la molécule inhibitrice sur la surface du métal [157,158].

Nous nous sommes donc intéressés aux calculs des propriétés topologiques telles que le volume moléculaire (V^{vdw}) et la surface (SA) de van der Waals, en utilisant le modèle C-PCM et l'algorithme GEPOL [159], inclus récemment dans le programme ORCA (version 4.0.1.2).

Les résultats consignés dans le Tableau II-3., montrent clairement que V^{vdw} et SA augmentent avec l'augmentation de la polarisabilité, suivant l'ordre: TPH < CLTPH < TPHCAL < TPHCAC < ACTPH.

Cette observation a également été rapportée par Ebenso et al. [158], montrant que l'augmentation du volume moléculaire et la surface se corrélaient bien avec l'augmentation de la polarisabilité.

Cependant, TPHCAL présente de faibles valeurs de volume (V^{vdw}) et de surface (SA) ($V^{vdw} = 868,5 \text{ \AA}^3$; et SA = $496,4 \text{ \AA}^2$) par rapport à TPHCAC et ACTPH, cela montre que

l'action inhibitrice élevée de TPHCAL (92%) prouvé expérimentalement [1,2], ne dépend pas du volume, ni de la surface moléculaire, mais plutôt de la capacité de la molécule à donner et/ou à accepter des électrons vis-à-vis la surface métallique.

Ce résultat nous a incité à examiner plus en détail le pouvoir électro-donneur et accepteur des molécules d'inhibiteurs afin d'établir une éventuelle corrélation plus étroite entre leur structures moléculaires et leurs capacités d'électro-donation ou d'acceptation.

10) Pouvoir d'électro-donneur et d'électro-accepteur

Récemment, de nouveaux descripteurs et concepts quantiques de la réactivité chimique dérivant de la DFT ont été proposés [132-134] afin de calculer le pouvoir d'électro-donneur et d'électro-accepteur des molécules, permettant ainsi l'estimation des charges partielles portée par les atomes dans les molécules. Parmi ces indices, on peut citer :

- ♦ Les pouvoirs d'électro-donation (ω^-) et d'électro-acceptation (ω^+), proposés par Gazquez et al. [132].
- ♦ L'indice d'électrophilicité net ($\Delta\omega^\pm$), proposé par Chattaraj et al. [133].
- ♦ L'indice ($\Delta n_{\text{back-d}}$) de back-donation électronique, proposé par Gomez et al. [134].

Tableau II-5. Paramètres de réactivité chimique calculés ^(c) pour les formes neutres des dérivés thiophéniques.

Paramètres	Molécules				
	TPH	CLTPH	TPHCAC	ACTPH	TPHCAL
ω^-	4.2698	4.4727	6.243	6.4979	6.8807
ω^+	0.7013	0.8565	1.852	2.0725	2.3111
$\Delta\omega^\pm$	4.9712	5.3291	8.095	8.5704	9.1918
$\Delta\omega^\pm$	0.4671	0.6329	1.6918	1.9186	2.1657
$\Delta n_{\text{back-d}}$	-0.7551	-0.7074	-0.6472	-0.6155	-0.6082
IE (%)	73	80	83	86	92

^(c): ω^- : Pouvoir d'électro-donation, ω^+ : Pouvoir d'électro-acceptation, $\Delta\omega^\pm$: Indice d'électrophilicité net et $\Delta n_{\text{back-d}}$: Indice de back-donation électronique.

D'après les résultats du Tableau II-5., l'augmentation de l'efficacité d'inhibition expérimentale se corrèle très bien avec l'augmentation, du pouvoir électro-donneur (ω^-) et électro-accepteur (ω^+), de l'indice d'électrophilicité net ($\Delta\omega^\pm$) et l'indice (Δn_{back-d}) de back-donation électronique, avec des coefficients de corrélation de 0,9065, 0,9199, 0,9188 et 0,9486, respectivement.

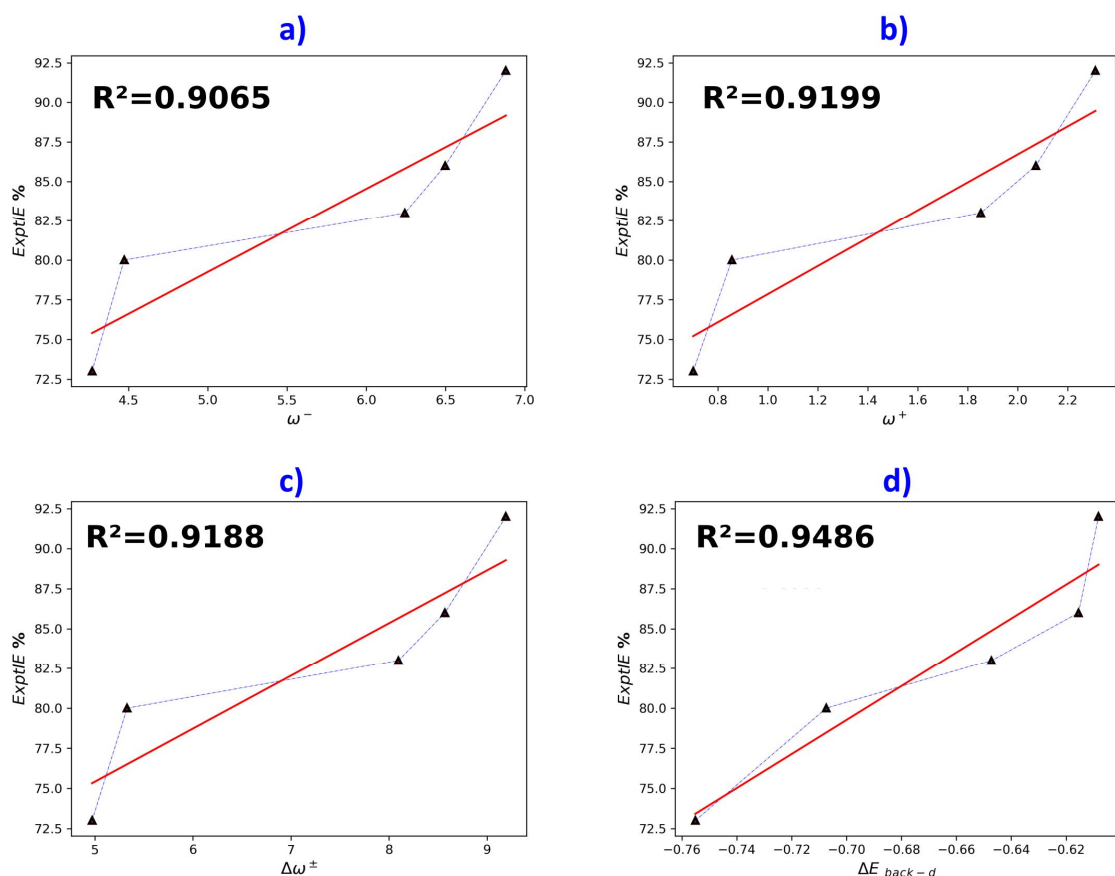


Figure II-6. Corrélation du: **a)** pouvoirs d'électro-donation (ω^-); **b)** d'électro-acceptation (ω^+); **c)** indice d'électrophilicité net ($\Delta\omega^\pm$) et **d)** Indice (Δn_{back-d}) de back-donation électronique avec le pourcentage d'efficacité inhibitrice (IE%) des dérivés thiophéniques.

Ces résultats confirment les conclusions des études expérimentaux effectuées par Fouda & [1] et Samarkandy et al. [2], suggérant que TPHCAL est le meilleur inhibiteur et que la tendance de l'efficacité inhibitrice suit l'ordre: TPHCAL > ACTPH > TPHCAC > CLTPH > TPH.

11) Fraction des électrons transférés (ΔN)

Pour estimer la fraction des électrons transférés (ΔN), Kokalj et Kovačević [109] ont suggéré divers méthodes développées par H. Michaelson [128], N. W. Ashcroft et al. [129] et J. Slater [130]. À partir des données résumées dans le Tableau II-6., nous constatons que ΔN diminue avec l'augmentation de l'efficacité inhibitrice.

Tableau II-6. Fraction des électrons transférés (ΔN) calculés suivant quatre différentes méthodes [109].

ΔN	TPH	CLTPH	TPHCAC	ACTPH	TPHCAL
Pearson	-0.059	-0.072	-0.228	-0.247	-0.279
Ashcroft	1.346	1.429	1.412	1.477	1.465
Michaelson	0.118	0.117	-0.021	-0.03	-0.06
Slater	0.568	0.598	0.504	0.523	0.5

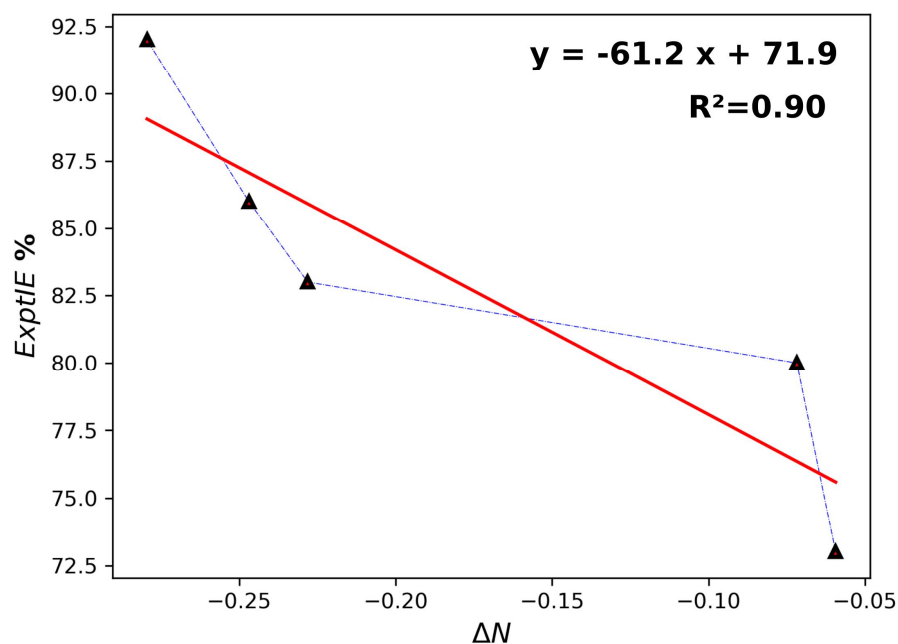


Figure II-7. Corrélation entre fraction des électrons transférés (ΔN) et le pourcentage d'efficacité inhibitrice ($IE\%$) des dérivés thiophéniques.

II. C. 1. 1. L'effet de solvant (Eau)

Afin de mettre en évidence l'effet du solvant de l'eau (H₂O), et évaluer sa polarité sur les descripteurs chimiques calculés, différents modèles en milieu aqueux ont été considérés, **C-PCM** (Conductor-like Polarizable Continuum Model), **COSMO** (Conductor-like Screening Solvation Model) et **SMD** (Solvation Model with Density).

Les résultats obtenus en phase gazeuse (Tableau II-7.) sont comparés avec ceux réalisés en phase aqueuse avec les modèles; **COSMO** (Tableau II-8) et **SMD** (Tableau II-9).

Tableau II-7. Descripteurs chimiques quantiques calculés ^(a) pour les formes neutres des dérivés du thiophène (phase gazeuse).

Paramètres	Molécules				
	TPH	CLTPH	TPHCAC	ACTPH	TPHCAL
E _{HOMO} (eV)	-6,571	-6,469	-7,043	-6,932	-7,120
E _{LUMO} (eV)	-0,528	-0,836	-1,789	-1,907	-2,132
ΔE _{Gap} (eV)	6,043	5,633	5,254	5,025	4,987
I (eV)	6,571	6,469	7,043	6,932	7,120
A (eV)	0,528	0,836	1,789	1,907	2,132
μ (Debye)	0,468	1,535	2,570	3,646	3,957
< α > (a.u.)	59,527	72,500	80,519	89,464	77,751
V ^{vdw} (Bohr ³)	59,527	72,500	80,519	89,464	77,751
SA (Bohr ²)	59,527	72,500	80,519	89,464	77,751
TE (a.u.)	-552,936	-1012,493	-741,512	-705,565	-666,256
χ	3,549	3,652	4,416	4,420	4,626
π	-3,549	-3,652	-4,416	-4,420	-4,626
η	3,021	2,816	2,627	2,513	2,494
σ	0,331	0,355	0,381	0,398	0,401
ω	2,085	2,368	3,712	3,887	4,291
ω ⁻	4,237	4,547	6,249	6,411	6,915
ω ⁺	0,688	0,894	1,833	1,991	2,289
Δω [±]	4,924	5,441	8,081	8,402	9,205
Δω [±]	0,452	0,674	1,672	1,835	2,145
ΔN	-0,056	-0,079	-0,230	-0,241	-0,284
ΔE	0,010	0,017	0,138	0,146	0,201
Δn _{back-d}	-0,755	-0,704	-0,657	-0,628	-0,623
IE (%)	73	80	83	86	92

Tableau II-8. Descripteurs chimiques quantiques calculés ^(a) pour les formes neutres des dérivés du thiophène (COSMO).

Paramètres	Molécules				
	TPH	CLTPH	TPHCAC	ACTPH	TPHCAL
E_{HOMO} (eV)	-6,588	-6,452	-6,980	-6,890	-7,004
E_{LUMO} (eV)	-0,547	-0,792	-1,803	-1,967	-2,139
ΔE_{gap} (eV)	6,041	5,660	5,177	4,923	4,865
I (eV)	6,588	6,452	6,980	6,890	7,004
A (eV)	0,547	0,792	1,803	1,967	2,139
μ (Debye)	0,652	2,180	3,812	5,529	5,847
$\langle \alpha \rangle$ (a.u.)	86,211	103,725	115,636	129,360	113,979
V^{vdw} (Bohr ³)	86,211	103,725	115,636	129,360	113,979
SA (Bohr ²)	86,211	103,725	115,636	129,360	113,979
TE (a.u.)	-552,940	-1012,497	-741,525	-705,577	-666,267
χ	3,567	3,622	4,391	4,429	4,572
π	-3,567	-3,622	-4,391	-4,429	-4,572
η	3,020	2,830	2,588	2,462	2,432
σ	0,331	0,353	0,386	0,406	0,411
ω	2,107	2,318	3,725	3,984	4,296
ω^-	4,268	4,483	6,245	6,506	6,886
ω^+	0,701	0,861	1,853	2,077	2,314
$\Delta\omega^\pm$	4,968	5,344	8,098	8,583	9,200
$\Delta\omega^\pm$	0,466	0,638	1,693	1,923	2,169
ΔN	-0,059	-0,073	-0,228	-0,248	-0,280
ΔE	0,011	0,015	0,135	0,151	0,191
$\Delta n_{\text{back-d}}$	-0,755	-0,708	-0,647	-0,615	-0,608
IE (%)	73	80	83	86	92

Tableau II-9. Descripteurs chimiques quantiques calculés ^(a) pour les formes neutres des dérivés du thiophène (SMD).

Paramètres	Molécules				
	TPH	CLTPH	TPHCAC	ACTPH	TPHCAL
E_{HOMO} (eV)	-6,554	-6,423	-6,956	-6,863	-6,983
E_{LUMO} (eV)	-0,504	-0,761	-1,798	-1,959	-2,134
ΔE_{Gap} (eV)	6,051	5,663	5,158	4,904	4,848
I (eV)	6,554	6,423	6,956	6,863	6,983
A (eV)	0,504	0,761	1,798	1,959	2,134
μ (Debye)	0,719	2,294	4,056	5,975	6,250
$\langle \alpha \rangle$ (a.u.)	85,905	101,170	117,383	131,821	115,825
V^{vdw} (Bohr ³)	717,355	969,028	904,698	972,575	853,104
SA (Bohr ²)	419,011	528,329	517,221	552,714	490,273
TE (a.u.)	-552,937	-1012,493	-741,522	-705,573	-666,263
χ	3,529	3,592	4,377	4,411	4,559
π	-3,529	-3,592	-4,377	-4,411	-4,559
η	3,025	2,831	2,579	2,452	2,424
σ	0,331	0,353	0,388	0,408	0,413
ω	2,058	2,279	3,714	3,968	4,286
ω^-	4,201	4,429	6,224	6,479	6,868
ω^+	0,672	0,837	1,848	2,069	2,310
$\Delta\omega^+$	4,873	5,265	8,072	8,548	9,178
$\Delta\omega^-$	0,434	0,611	1,687	1,914	2,164
ΔN	-0,053	-0,067	-0,226	-0,245	-0,278
ΔE	0,008	0,013	0,132	0,147	0,188
$\Delta n_{\text{back-d}}$	-0,756	-0,708	-0,645	-0,613	-0,606
IE (%)	73	80	83	86	92

(a): E_{HOMO} : Énergie de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée, E_{LUMO} : Énergie de l'orbitale moléculaire la plus basse vacante, ΔE_{gap} Énergie de gap, I : Potentiel d'ionisation, A : Affinité électronique, μ : Moment dipolaire, TE : Énergie totale, η : Dureté, σ : Mollesse chimiques, χ : électronégativité, π : potentiel chimique, ω : Électrophilicité globale, $\langle \alpha \rangle$: Polarisabilité, V^{vdw} : Volume de Van der waals, SA : Surface moléculaire de Van der waals, ω^- : Pouvoir d'électro-donation, ω^+ : Pouvoir d'électro-acceptation, $\Delta\omega^\pm$: Indice d'électrophilicité net et $\Delta n_{\text{back-d}}$: Indice de back-donation électronique.

Les résultats montrent que l'inclusion des effets de solvant n'influence pas les résultats déjà obtenus en phase gazeuse.

Ainsi, pour les divers modèles appliqués, le gap (ΔE_{gap}) diminue selon l'ordre suivant: TPH > CLTPH > TPHCAC > ACTPH > TPHCAL, (Voir Figure II-8).

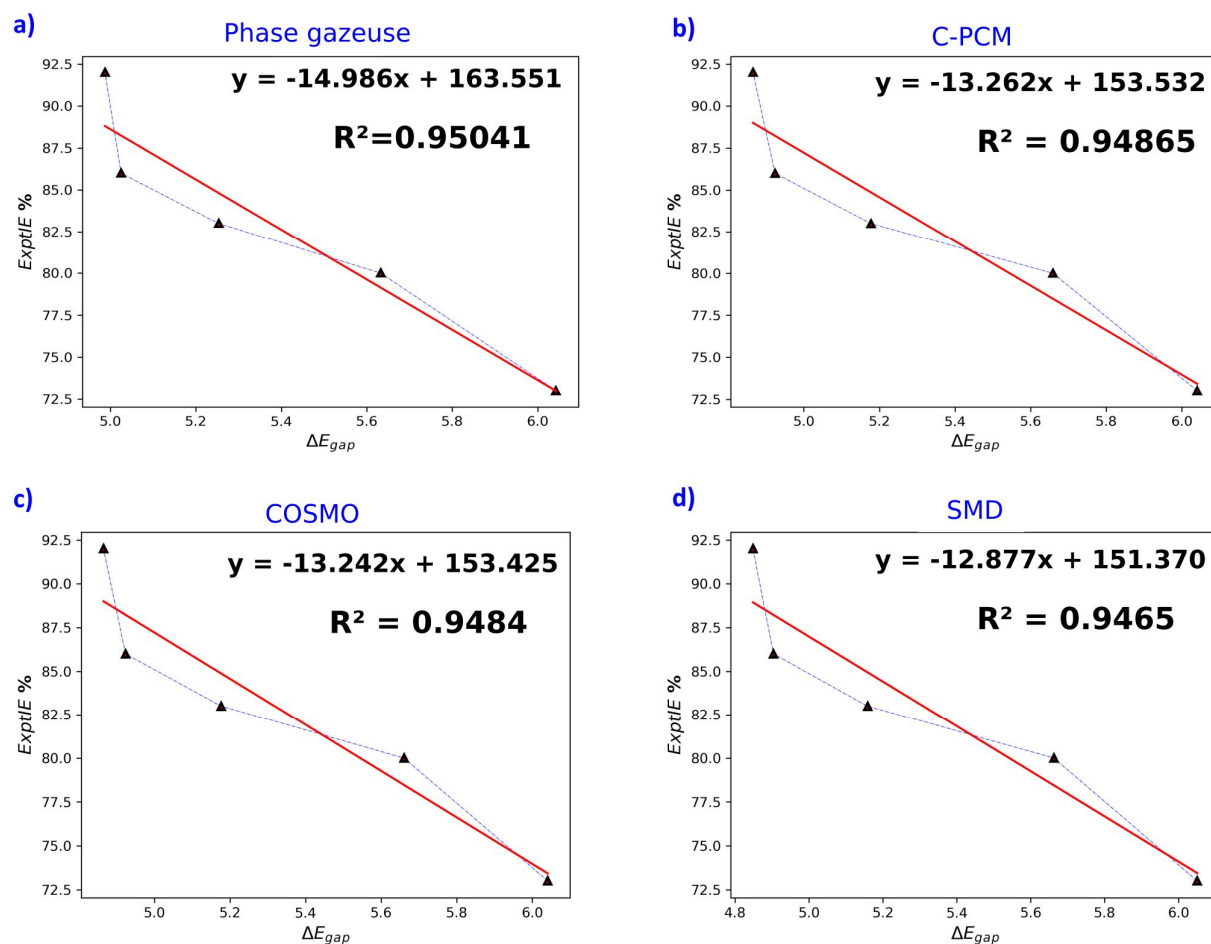


Figure II-8. Corrélation de l'énergie de gap (ΔE_{gap}) avec le pourcentage d'efficacité inhibitrice ($IE\%$) des dérivés thiophéniques; **a):** Phase gazeuse, **b):** C-PCM, **c):** COSMO et **d)** SMD.

II. C. 1. 2. Effets de la fonctionnelle

Nous avons utilisés diverses fonctionnelles (B3LYP [140-141], CAM-B3LYP [142], LC-BLYP [143], ω B97 & ω B97X [144], et ω B97X-D3 [145] testées avec deux fonctions de base, celles de *Pople* [146,147] 6-311++G(d,p) et les bases de *Karlsruhe* de qualité triple ζ def2-TZVPP [148].

Les résultats obtenus de tous les descripteurs globaux calculés en utilisant les méthodes de B3LYP/def2-TZVPP, CAM-B3LYP/def2-TZVPP, LC-BLYP/def2-TZVPP, ω B97/def2-TZVPP, ω B97X/def2-TZVPP, ω B97X-D3/def2-TZVPP, B3LYP/6-311++G(d,p),

CAM-B3LYP/6-311++G(d,p), LC-BLYP/6-311++G(d,p), ω B97/6-311++G(d,p), ω B97X/6-311++G(d,p) et ω B97X-D3/6-311++G(d,p), sont présentés dans l'Annexe II.

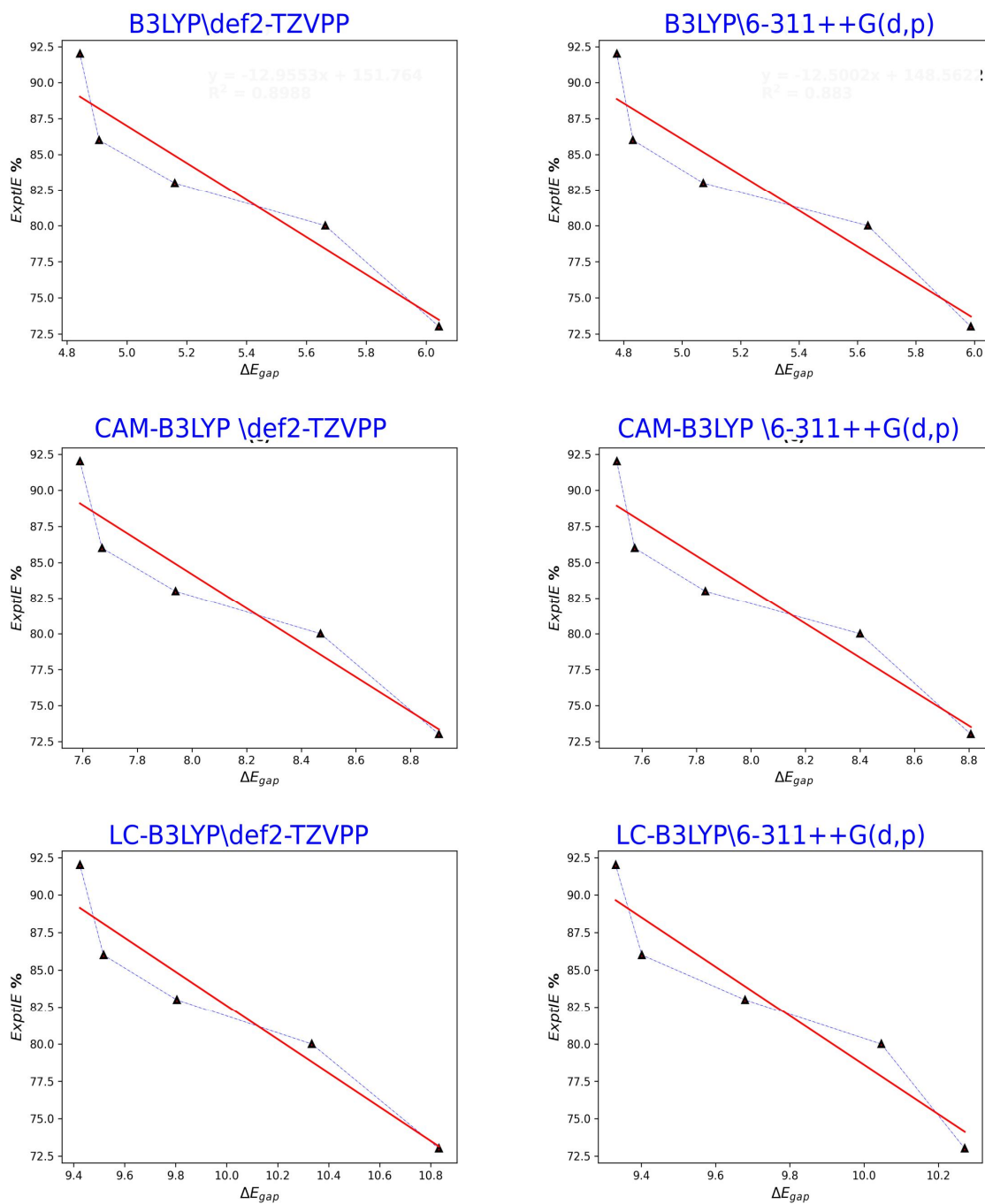


Figure II-9. Corrélation de l'énergie de gap (ΔE_{gap}) avec le pourcentage d'efficacité inhibitrice (IE%) des dérivés thiophéniques.

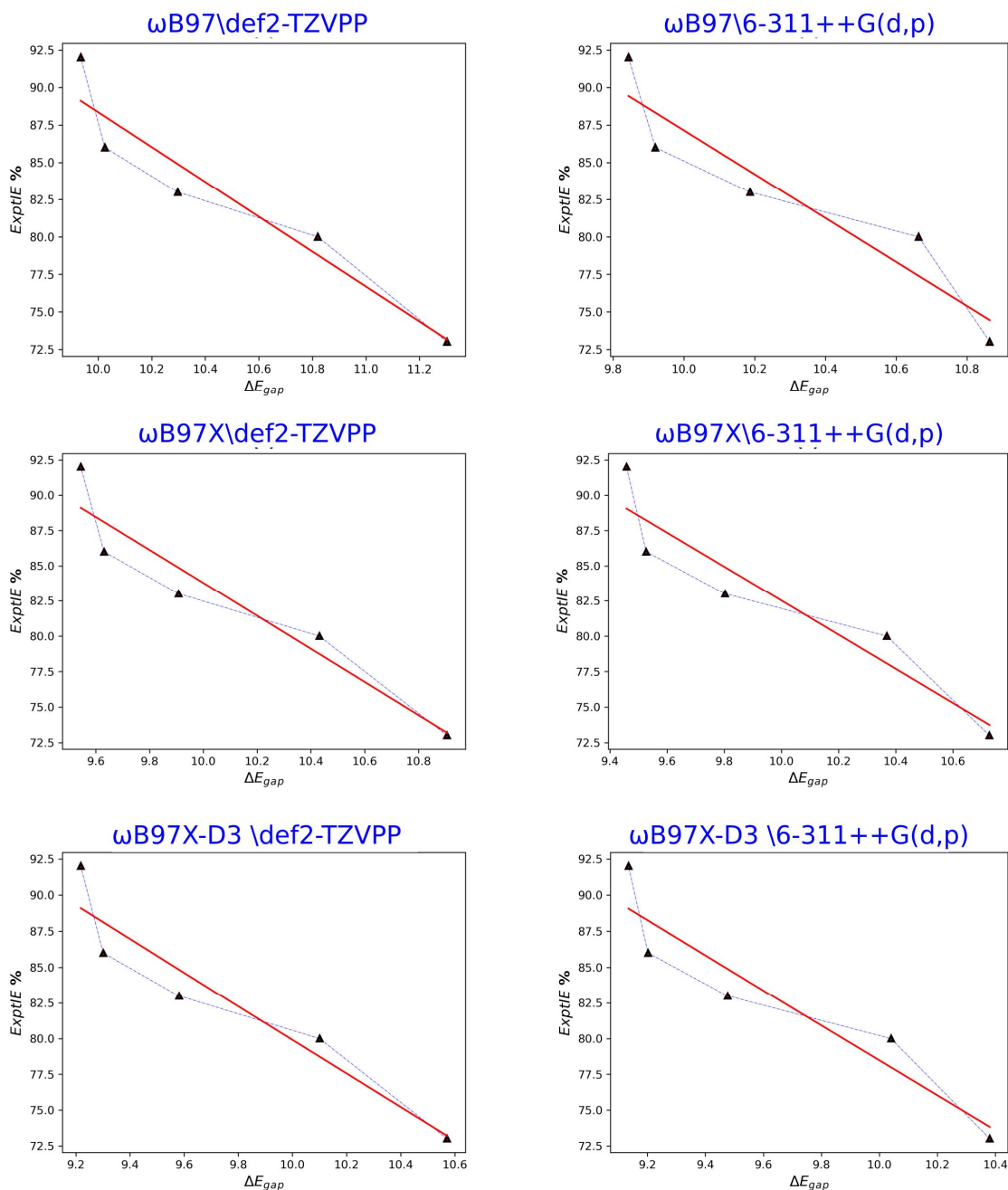


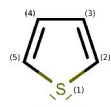
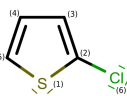
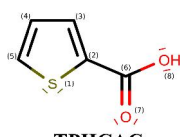
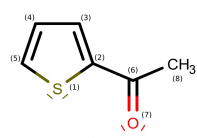
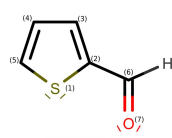
Figure II-10. Corrélation de l'énergie de gap (ΔE_{gap}) avec le pourcentage d'efficacité d'inhibition ($IE\%$) des dérivés thiophéniques.

Les résultats obtenus testés avec diverses fonctionnelles montrent une tendance similaires à celles observées auparavant, où la molécule d'inhibiteur TPHCAL présente la plus faible valeur de gap ΔE_{gap} , se révèle donc la molécule la plus réactive, et par conséquent, le meilleur inhibiteur, comparées aux autres inhibiteurs.

II. C. 2. Descripteurs Locaux

II. C. 2. 1. Charges atomiques

Tableau II-10. Charges atomiques calculées pour les dérivés de thiophène étudiés sous leurs formes neutres.

Molécules	Atom	Mulliken	CHELPG	NPA
 TPH	S(1)	0.046	0.039	0.435
	C(2)	-0.17	-0.233	-0.435
	C(3)	-0.192	-0.155	-0.266
	C(4)	-0.193	-0.159	-0.266
	C(5)	-0.174	-0.233	-0.435
 CLTPH	S(1)	0.061	0.07	0.456
	C(2)	0.029	-0.03	-0.285
	C(3)	-0.139	-0.071	-0.275
	C(4)	-0.223	-0.239	-0.25
	C(5)	-0.138	-0.223	-0.422
	Cl(6)	-0.099	-0.073	0.037
 TPHCAC	S(1)	0.076	0.037	0.499
	C(2)	-0.03	-0.092	-0.371
	C(3)	-0.175	-0.071	-0.18
	C(4)	-0.177	-0.256	-0.264
	C(5)	-0.134	-0.137	-0.39
	C(6)	0.351	0.699	0.746
	O(7)	-0.409	-0.611	-0.637
	O(8)	-0.279	-0.619	-0.666
 ACTPH	S(1)	0.063	0.024	0.485
	C(2)	-0.024	-0.153	-0.348
	C(3)	-0.146	-0.079	-0.187
	C(4)	-0.22	-0.251	-0.267
	C(5)	-0.099	-0.118	-0.385
	C(6)	0.225	0.688	0.551
	O(7)	-0.408	-0.608	-0.607
	C(8)	-0.244	-0.531	-0.701
 TPHCAL	S(1)	0.068	0.057	0.485
	C(2)	0.019	-0.024	-0.363
	C(3)	-0.159	-0.182	-0.169
	C(4)	-0.175	-0.147	-0.267
	C(5)	-0.099	-0.185	-0.37
	C(6)	0.107	0.4	0.39
	O(7)	-0.4	-0.543	-0.594

Les charges atomiques (Atomes non-hydrogène) effectués à l'aide de l'analyse de population de Mulliken [160-163], naturelle (NPA) [164] et CHelpG [165-166] pour les inhibiteurs étudiés, sont reportées dans le Tableau II-10.

L'atome du soufre est le seul atome chargé positivement, indiquant ainsi un site accepteur (site électrophile), alors que l'atome d'oxygène (O7) sur les inhibiteurs ACTPH, TPHCAC et TPHCAL est associé à une importante charge négative, suggère ainsi un site à caractère nucléophile.

II. C. 2. 2. Fonctions de Fukui condensées (f_k^+ , f_k^-) , Électrophilicité locale (ω_k^+ , ω_k^-) et Mollesse locale (δ_k^+ , δ_k^-).

Les fonctions condensées de Fukui ont été calculées en utilisant l'analyse de Mulliken. Les résultats obtenus des fonctions de Fukui (f_k^+ , f_k^-), l'électrophilicité locale (ω_k^+ , ω_k^-) et la douceur locale (δ_k^+ , δ_k^-) sont regroupés dans le Tableau II-11.

Afin de faciliter la comparaison entre les sites les plus sensibles aux attaques nucléophile et électrophile sur un atome quelconque k, nous avons calculé (Δf_k) qui correspond à la différence ($f_k^+ - f_k^-$), si $\Delta f > 0$, le site est favorable à une attaque nucléophile, alors que si $\Delta f < 0$, le site est favorable à une attaque électrophile.

En effet, comme on peut le remarquer dans le Tableau II-11, pour les trois inhibiteurs: TPH, CLTPH et TPHCAC, l'atome du soufre S(1) est associé aux valeurs maximales de l'attaque nucléophile (δ_k^+ , δ_k^-) et de l'attaque électrophile (ω_k^+ , ω_k^-), de plus, la valeur négative de (Δf_k) indique que l'atome S(1) serait favorable pour une attaque électrophile que nucléophile.

Il convient également de noter que les valeurs les plus élevées de f_k^+ , δ_k^+ et ω_k^+ pour l'inhibiteur CLTPH se situent sur l'atome du chlore Cl(6), indiquant un site préféré pour une attaque nucléophile.

Le comportement est similaire pour les deux meilleurs inhibiteurs ACTPH et TPHCAL, où l'atome d'oxygène O(7) est le site le plus réactif pour l'attaque nucléophile, tandis que l'atome S(1) suggère un site plus favorable pour l'attaque électrophile (Tableau II-11.).

Tableau II-11. Fonctions de Fukui condensées (f_k^+ , f_k^-), électrophilicité locale (ω_k^+ , ω_k^-) et mollesse locale (δ_k^+ , δ_k^-), associées aux attaques nucléophiles et électrophiles, respectivement.

Molécules	Atoms	f_k^+	f_k^-	Δf	ω_k^+	ω_k^-	δ_k^+	δ_k^-
TPH	S(1)	0.19	0.256	-0.066	0.396	0.533	0.063	0.085
	C(2)	0.174	0.137	0.037	0.362	0.286	0.057	0.045
	C(3)	0.106	0.101	0.005	0.22	0.21	0.035	0.033
	C(4)	0.106	0.101	0.005	0.22	0.21	0.035	0.033
	C(5)	0.174	0.137	0.037	0.362	0.285	0.057	0.045
CLTPH	S(1)	0.158	0.237	-0.079	0.373	0.562	0.056	0.084
	C(2)	0.106	0.101	0.005	0.252	0.239	0.038	0.036
	C(3)	0.092	0.095	-0.004	0.217	0.226	0.033	0.034
	C(4)	0.094	0.097	-0.003	0.223	0.23	0.033	0.034
	C(5)	0.151	0.128	0.023	0.358	0.303	0.054	0.045
	Cl(6)	0.237	0.156	0.081	0.561	0.37	0.084	0.055
TPHCAC	S(1)	0.159	0.188	-0.029	0.592	0.698	0.061	0.072
	C(2)	0.134	0.063	0.071	0.496	0.234	0.051	0.024
	C(3)	0.072	0.1	-0.028	0.267	0.371	0.027	0.038
	C(4)	0.11	0.064	0.045	0.408	0.239	0.042	0.025
	C(5)	0.15	0.112	0.038	0.558	0.416	0.057	0.043
	C(6)	0.034	0.096	-0.062	0.125	0.355	0.013	0.036
	O(7)	0.108	0.118	-0.01	0.402	0.437	0.041	0.045
	O(8)	0.037	0.056	-0.019	0.138	0.207	0.014	0.021
ACTPH	S(1)	0.139	0.168	-0.029	0.54	0.651	0.055	0.067
	C(2)	0.097	0.048	0.049	0.379	0.187	0.039	0.019
	C(3)	0.062	0.093	-0.031	0.239	0.362	0.025	0.037
	C(4)	0.099	0.059	0.04	0.383	0.229	0.039	0.023
	C(5)	0.125	0.103	0.022	0.487	0.402	0.05	0.041
	C(6)	0.046	0.109	-0.063	0.18	0.425	0.018	0.044
	O(7)	0.171	0.139	0.032	0.663	0.54	0.068	0.055
	C(8)	0.031	0.029	0.002	0.121	0.112	0.012	0.011
TPHCAL	S(1)	0.148	0.174	-0.026	0.636	0.748	0.059	0.07
	C(2)	0.108	0.048	0.059	0.462	0.208	0.043	0.019
	C(3)	0.066	0.097	-0.03	0.284	0.415	0.027	0.039
	C(4)	0.103	0.062	0.042	0.443	0.265	0.041	0.025
	C(5)	0.134	0.111	0.023	0.574	0.476	0.054	0.045
	C(6)	0.061	0.135	-0.074	0.26	0.579	0.024	0.054
	O(7)	0.173	0.153	0.02	0.743	0.655	0.069	0.061

II. D. Affinité protonique (première protonation)

La présence de différents sites réactifs sur les structures d'inhibiteurs étudiés à la fois sur le cycle thiophénique et/ou sur les groupements fonctionnels, peuvent également indiquer des centres réactifs probables dans le cas d'une protonation, notamment en milieu acide.

La réaction générale pour une protonation d'un inhibiteur B peut être écrite comme suit:



Afin de déterminer le site de protonation le plus préférable, une optimisation géométrique de toutes les formes protonées possibles pour chaque inhibiteur étudié a été réalisée, ou la structure la plus stable sera donc celle associée à la valeur la plus faible de l'affinité protonique (**PA**), qui est estimée à l'aide de l'équation suivante:

$$PA = E_{BH^+} - (E_B + E_{H^+}) \quad \text{II.6}$$

Où E_{BH^+} et E_B représentent respectivement, l'énergie totale de la forme protonée et non-protonée. Tandis que, E_{H^+} est l'énergie totale de H^+ monocationique, calculée comme la différence entre l'énergie de H_3O^+ et H_2O .

L'affinité protonique calculée (en phase gazeuse et aqueuse "COSMO/C-PCM") pour les espèces protonées sont rassemblées dans le Tableau II-12.

Les résultats obtenus montrent que les sites préférés de protonation pour les deux inhibiteurs TPH et CLTPH sont C(2) et C(5), respectivement. Cependant, pour les inhibiteurs TPHCAC, ACTPH et TCHCAL, le centre O(7) du groupe carbonyle riche en électrons est le plus favorable, suivi par l'atome du carbone C(5) du cycle aromatique.

Tableau II-12. Affinité protonique calculée (*PA*) pour les dérivés du thiophène.

Molécules	PA (kJ/mol)		
	Vacuo	COSMO	C-PCM
TPH-H ⁺ (S1)	-42.083	62.59	76.015
TPH -H+ (C2)	-135.294	-24.355	-11.143
TPH -H+ (C3)	-96.35	14.341	27.79
CLTPH-H+ (S1)	-28.817	79.788	91.311
CLTPH-H+ (C3)	-102.817	18.789	30.801
CLTPH-H+ (C4)	-82.072	28.64	41.032
CLTPH-H+ (C5)	-144.204	-23.488	-11.315
TPHCAC-H+ (S1)	-26.838	87.598	99.708
TPHCAC-H+ (O7)	-152.591	-16.878	-4.773
TPHCAC-H+ (C3)	-63.46	59.555	72.275
TPHCAC-H+ (C4)	-74.19	40.145	53.328
TPHCAC-H+ (C5)	-99.071	22.724	35.863
ACTPH-H+ (S1)	-41.134	79.693	91.437
ACTPH-H+ (O7)	-186.904	-40.771	-28.633
ACTPH-H+ (C3)	-98.554	27.535	39.892
ACTPH-H+ (C4)	-84.519	34.636	47.413
ACTPH-H+ (C5)	-106.318	18.73	31.936
TPHCAL-H+ (S1)	-18.308	88.04	99.884
TPHCAL-H+ (O7)	-166.378	-34.913	-23.345
TPHCAL-H+ (C3)	-47.62	66.783	78.948
TPHCAL-H+ (C4)	-63.208	43.039	56.172
TPHCAL-H+ (C5)	-82.926	31.152	44.139

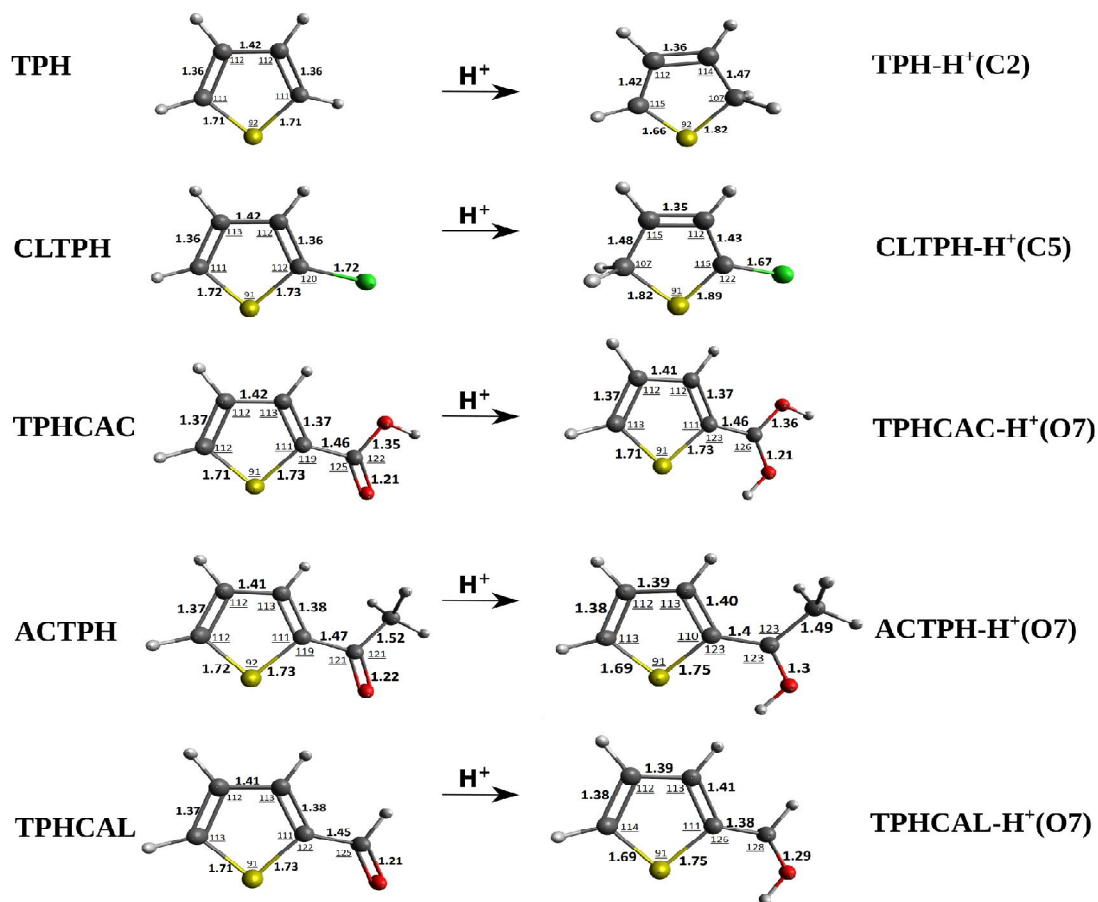


Figure II-11. Longueur de liaisons (Å) et angles de liaison (°) pour les espèces optimisées des dérivés thiophéniques (neutres et protonées).

II. E. Inhibiteurs protonées (formes protonées)

- Géométries optimisées

Les structures électroniques des inhibiteurs étudiés sous formes protonées (TPHCAL-H⁺(C2), ACTPH-H⁺(C5), TPHCAC-H⁺(O7), CLTPH-H⁺(O7) et TPH-H⁺(O7)), optimisées au niveau B3LYP/def2-TZVPP sont illustrées dans la Figure II-12., tandis que les paramètres structuraux sélectionnés (longueurs des liaisons, angles et angles dièdres) sont rassemblées dans le Tableau II-13.

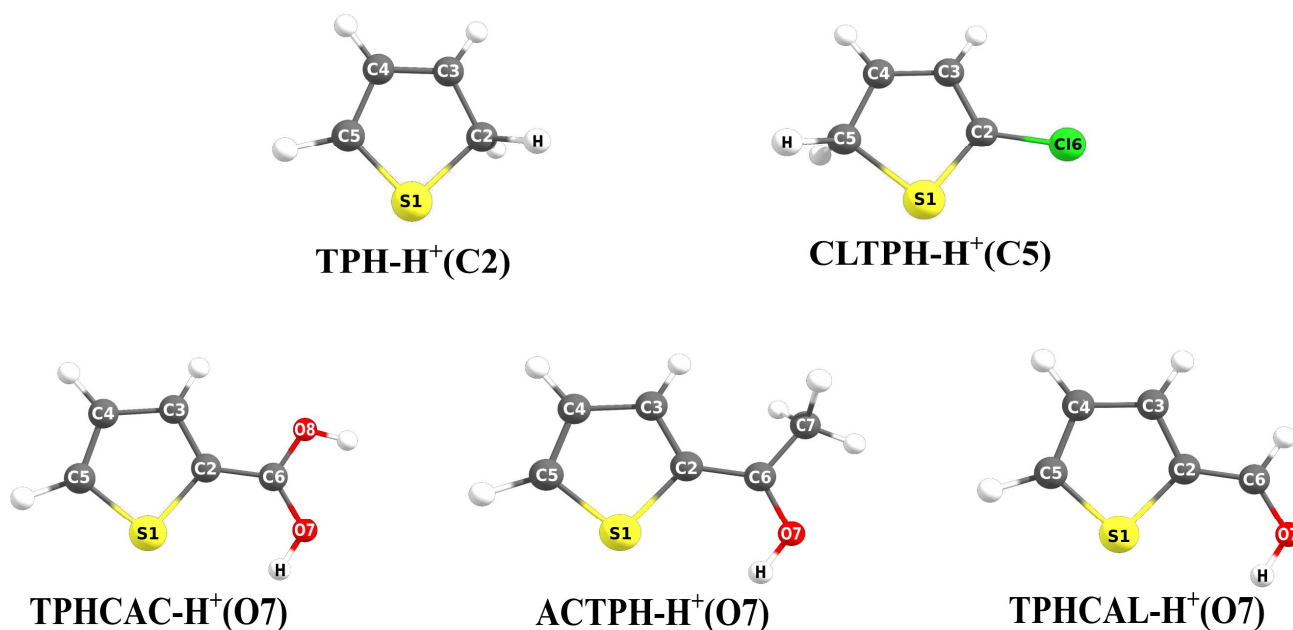


Figure II-12. Structures des inhibiteurs étudiés sous formes protonées optimisées au niveau B3LYP/def2-TZVPP.

Tableau II-13. Longueurs des liaisons, angles et angles dièdres des inhibiteurs protonées optimisés au niveau B3LYP/def2-TZVPP.

	TPH-H ⁺ (C2)	CLTPH-H ⁺ (C5)	TPHCAC-H ⁺ (O7)	ACTPH-H ⁺ (O7)	TPHCAL-H ⁺ (O7)
Longueurs des liaisons (Å)					
C2—S1	1.8068	1.6832	1.7385	1.7474	1.7472
C3—C2	1.4681	1.419	1.3921	1.3997	1.4065
C4—C3	1.3594	1.3533	1.3972	1.3925	1.3884
C5—C4	1.4124	1.471	1.3792	1.3828	1.3857
C5—S1	1.6617	1.8094	1.6974	1.693	1.693
C6—C2	-	-	1.4124	1.4018	1.3812
O7—C6	-	-	1.2963	1.2999	1.2926
Cl6—C2	-	1.682	-	-	-
O8—C6	-	-	1.2933	-	-
C8—C6	-	-	-	1.4834	-
H13—O7	-	-	0.9704	-	-
H15—O7	-	-	-	0.9722	-
H12—O7	-	-	-	-	0.9726
Angles (°)					
C2—S1—C5	91.89	91.25	91.4	91.28	90.79
S1—C2—C3	106.64	115.2	111.14	110.36	110.75
C2—C3—C4	114.57	111.48	112.44	112.94	112.69
C3—C4—C5	111.83	115.16	112.3	112.18	111.99
S1—C5—C4	115.12	106.96	113.12	113.29	113.84
C3—C2—Cl6	-	123.29	-	-	-
O7—C6—O8	-	-	115.62	-	-
O7—C6—C8	-	-	-	114.1	-
Angles dièdres (°)					
C3—C2—S1—C5	0.13	-2.16	-2.6	-2.3	0.7
C4—C3—C2—S1	-2.15	0.1	0.1	0.3	-2.4
C5—C4—C3—C2	0.1	0.5	-2.1	-2.2	-2.4
C4—C5—S1—C2	-2.9	0.17	0.1	0.2	-2.9
S1—C5—C4—C3	0.1	-2.15	0.6	-2.1	0.9
Cl6—C2—S1—C5	-	179.77	-	-	-
O8—C6—C2—S1	-	-	179.5	-	-
C8—C6—C2—C3	-	-	-	0.9	-

II. E. 1. Descripteurs globaux

1) Orbitales moléculaires frontières (FMOs)

Les orbitales HOMO et LUMO concernant les structures optimisées pour les formes protonées les plus stables sont présentées sur la Figure II-13., montrent clairement que les orbitales HOMO sont principalement distribuées sur le cycle thiophénique, alors que, les orbitales LUMO sont réparties uniformément sur pratiquement toutes les molécules.

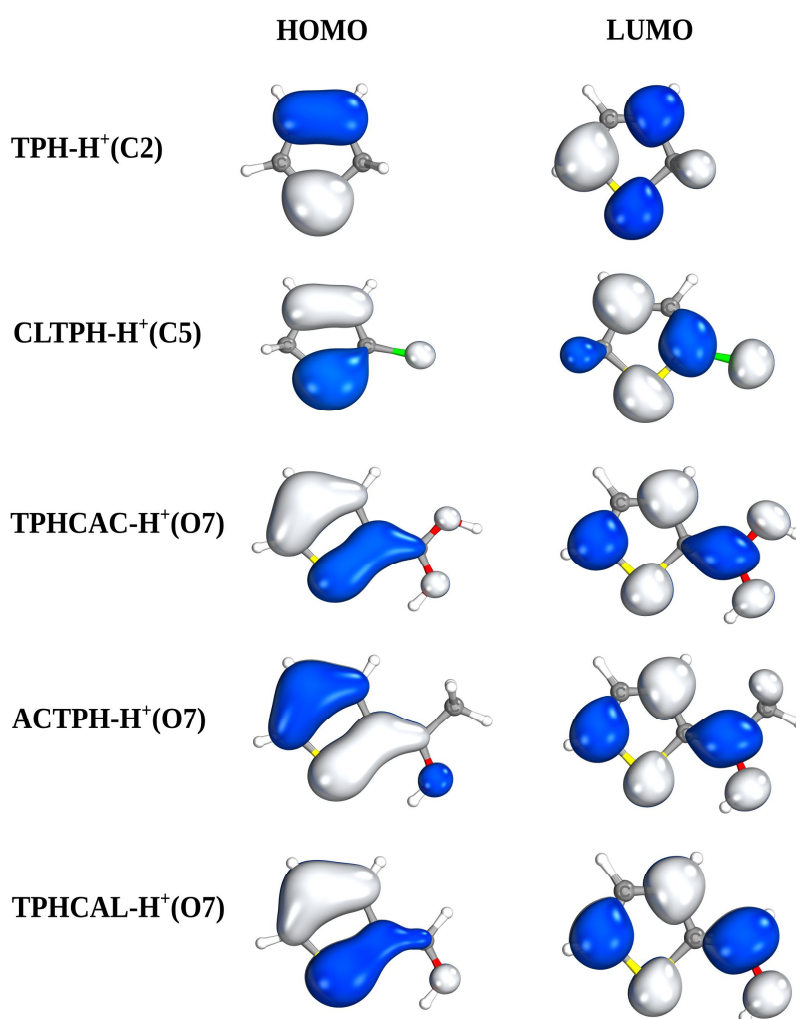


Figure II-13. HOMO et LUMO des dérivés de thiophène étudiés obtenus au niveau B3LYP / def2-TZVPP sous formes protonnés.

Ce résultat suggèrent également, une possible adsorption de nos inhibiteurs avec une orientation plate ou parelle vis-à-vis le surface métallique.

Les descripteurs globaux de réactivité concernant les formes protonées (Tableau II-14.), ont également été calculés afin de pouvoir effectuer une comparaison avec leur efficacité d'inhibition expérimentale (*IE*%).

Tableau II-14. Descripteurs chimiques quantiques calculés pour les formes protonées des dérivés thiophéniques.

Paramètres	Molécules				
	TPH-H ⁺ (C2)	CLTPH-H ⁺ (C5)	TPHCAC-H ⁺ (O7)	ACTPH-H ⁺ (O7)	TPHCAL-H ⁺ (O7)
E _{HOMO} (eV)	-8.4286	-8.5504	-7.8203	-7.886	-8.0233
E _{LUMO} (eV)	-3.7334	-3.8351	-3.1252	-3.4858	-3.634
ΔE _{gap} (eV)	4.6952	4.7153	4.6951	4.4002	4.3893
I (eV)	8.4286	8.5504	7.8203	7.886	8.0233
A (eV)	3.7334	3.8351	3.1252	3.4858	3.634
μ (Debye)	1.778	5.4132	2.6045	1.0692	0.9089
< α > (a.u.)	56.3037	71.6161	80.6508	89.8676	76.9667
V ^{vdw} (Bohr ³)	710.26	850.45	939.81	1014.09	878.4
SA (Bohr ²)	419.77	492.68	531.19	564.32	502.26
TE (a.u.)	-553.35	-1012.91	-741.94	-706	-666.68
χ	6.081	6.1928	5.4728	5.6859	5.8287
π	-6.081	-6.1928	-5.4728	-5.6859	-5.8287
η	2.3476	2.3577	2.3476	2.2001	2.1947
σ	0.426	0.4242	0.426	0.4545	0.4557
ω	7.8758	8.1331	6.3792	7.3473	7.74
ω ⁻	11.2098	11.5242	9.409	10.4652	10.9287
ω ⁺	5.1288	5.3315	3.9363	4.7793	5.1
Δω [±]	16.3385	16.8557	13.3453	15.2446	16.0287
Δω [±]	5.0396	5.2447	3.83	4.6838	5.0085
ΔN	-0.6115	-0.6326	-0.4819	-0.5627	-0.5966
ΔE	0.8778	0.9434	0.5453	0.6966	0.7811
Δn _{back-d}	-0.5869	-0.5894	-0.5869	-0.55	-0.5487
IE (%)	73	80	83	86	92

^(a): E_{HOMO}: Énergie de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée, E_{LUMO}: Énergie de l'orbitale moléculaire la plus basse vacante, ΔE_{gap} Énergie de gap, I: Potentiel d'ionisation, A: Affinité électronique, μ: Moment dipolaire, TE: Énergie totale, η: Dureté, σ: Mollesse chimiques, χ: électronégativité, π: potentiel chimique, ω: Électrophilicité globale, < α >: Polarisabilité, V^{vdw}: Volume de van der Waals, SA: Surface moléculaire de Van der waals, ω⁻: Pouvoir d'électro-donation, ω⁺: Pouvoir d'électro-acceptation, Δω[±]: Indice d'électrophilicité net et Δn_{back-d}: Indice de back-donation électronique.

Les valeurs théoriques calculées (Tableau II-14.) pour les formes protonées ne sont pas en accord avec l'efficacité d'inhibition expérimentale, notamment pour les descripteurs tels que ΔE_{gap} , η , σ , et ω .

En revanche, l'inhibiteur TPHCAL se révèle être la molécule la plus réactive et notamment le meilleur inhibiteur car il présente le plus faible gap comparées aux autres inhibiteurs ($\Delta E_{gap} = 4.39 \text{ eV}$).

II. F. Conclusion

La corrélation entre les descripteurs chimiques quantiques et l'efficacité inhibitrice de certains dérivés thiophéniques a été explorée en utilisant la théorie de la densité fonctionnelle (DFT). Les résultats obtenus nous ont permis de tirer les conclusions suivantes :

- L'efficacité inhibitrice expérimentale est étroitement liée aux descripteurs quantiques de réactivité à savoir, l'affinité électronique (A), le gap HOMO-LUMO (ΔE_{gap}), au Moment dipolaire (μ), à la Dureté (η), à la Mollesse chimique (σ), à l'électrophilicité globale (ω), au pouvoir d'électro-donation (ω^-) et d'électro-acceptation (ω^+), à l'indice d'électrophilicité net ($\Delta\omega^\pm$) et à l'indice (Δn_{back-d}) de back-donation électronique pour les inhibiteurs neutres (formes non-protonnés).
- L'évaluation des indices globaux en phase gazeuse et aqueuse (C-PCM, COSMO et SMD) a également montré une tendance similaire, et révèle que (TPHCAL) est le meilleur inhibiteur sous sa forme protonée ou neutre.

Chapitre III.

Étude de l'adsorption du thiophène et de ses dérivés sur la surface de l'Aluminium

III. A. Introduction

Dans ce chapitre nous allons étudier l'interaction de la molécule du thiophène et de ces dérivés sur la surfaces d'aluminium en utilisant les techniques de simulation de la dynamique moléculaire. Il est cependant nécessaire dans un premier temps, de déterminer les paramètres optimaux de calcul pour l'atome isolé de l'aluminium tels que, l'énergie de coupure, les paramètres de maille, le facteur de smearing et le nombre de points-k.

Dans un second temps nous effectuons une analyse en considérant plusieurs surfaces d'aluminium notamment, Al(001), Al(011) et Al(111) en tenant compte des différents types de sites d'adsorption à savoir, "top", "bridge", "hollow-fcc" et "hollow-hcp" dans le but d'évaluer le processus d'adsorption et le degré d'interaction entre les surfaces et les molécules adsorbées.

III. B. Détails et moyens de calculs

Cette étude a été réalisée par des calculs DFT périodiques avec le code Quantum Espresso [167]. La fonctionnelle Perdew–Burke–Ernzerh (PBE) [168] a été choisie dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient Approximation, **GGA**) [169]. Les modèles des slabs (Cellules de simulation) ont été construits à l'aide du programme de Atomistix Toolkit (QuantumWise A/S «version académique 2015.1») [170]. Une correction dipolaire de Bengtsson a été appliquée pour éviter les interactions entre les images périodiques [171]. Les interactions de van der Waals ont été incluses en utilisant la correction semi-empirique de Grimme [172, 173].

L'énergie d'interaction est calculée comme la différence entre l'énergie totale du système molécule-slab (mol /Al) et la somme du slab de la surface métallique isolée (Al) et de la molécule isolée (mol) selon l'équation 22:

$$E_{interaction\ (Al-mol)} = E_{mol/Al} - (E_{Al} + E_{mol}) \quad \text{III.1}$$

III. C. Détermination des paramètres optimaux de calcul

III. C. 1. Paramètre de maille d'équilibre

Nous avons d'abord effectué des calculs sur l'atome isolé d'aluminium afin d'obtenir une valeur du paramètre de maille d'équilibre. La Figure III-1., montre l'évolution de l'énergie de l'atome d'aluminium isolé en fonction du paramètre de maille, en utilisant les approximations PBE (a) et LDA (b).

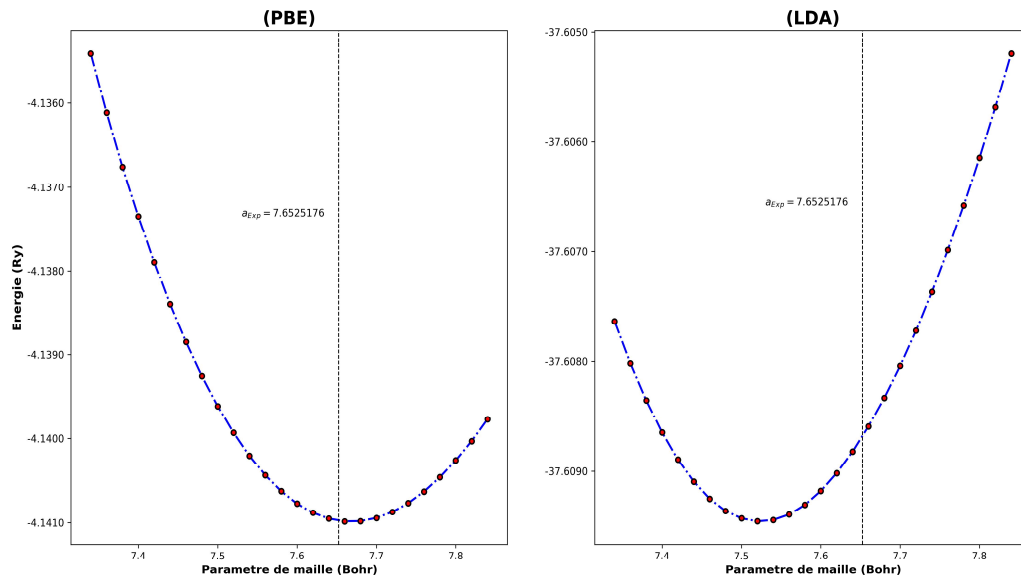


Figure III-1.Évolution de l'énergie totale de l'atome d'aluminium isolé en fonction du volume de la maille.

Les résultats illustrés dans la Figure III-1 (a) montrent que la valeur minimum de l'énergie totale calculée avec la fonctionnelle PBE correspond à un paramètre de maille d'équilibre de 7.672 Bohr (4.0598 Å), qui est en accord avec la valeur expérimentale 7.652 Bohr (4.04958 Å).

En revanche la valeur calculée avec la fonctionnelle LDA 3.9783 Å suggère un résultat plutôt décevant. Ce résultat est conforme aux résultats de travaux similaires [174], montrant ainsi, que les énergies de cohésion sont sous-estimées avec la fonctionnelle PBE et surestimées avec la fonctionnelle LDA.

III. C. 2. Grille de points-k

Afin de mieux évaluer les propriétés énergétiques et structurales des systèmes telles que l'énergie totale, la densité électronique, ...etc., un maillage adéquat de points-k de la première zone de Brillouin (BZ) est impérativement nécessaire. Par définition, la première zone de Brillouin est la maille la plus compacte possible du réseau réciproque de la supercellule étudiée. La qualité de l'approximation peut être vérifiée en augmentant logiquement le nombre de points-k.

Dans notre cas, La zone de Brillouin est échantillonnée suivant la méthode de Monkhorst et Pack [175], la valeur optimale du maillage pour nos calculs a été déterminés à partir du point de convergence de la variation de l'énergie totale en fonction du nombre de points-k (Figure III-2).

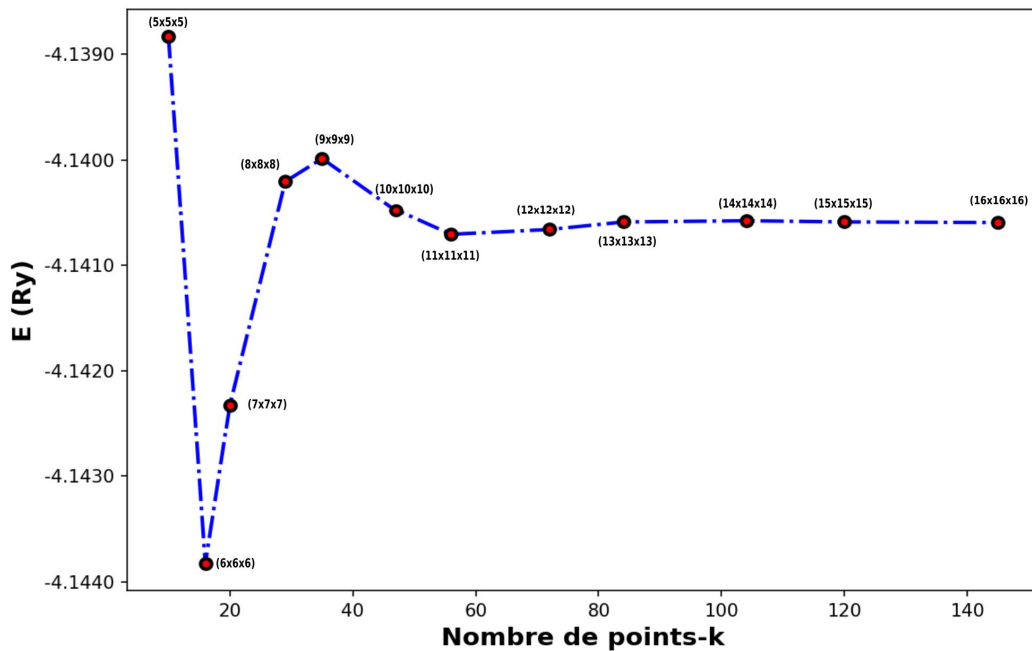


Figure III-2. Energie totale de l'atome d'aluminium isolé en fonction du nombre de points-k;
Avec : $\sigma = 0.1$ eV, $E_{\text{cutwfc}} = 30(\text{Ry})$, $E_{\text{cutrho}} = 250(\text{Ry})$.

Il apparaît clairement sur la Figure III-2., qu'à partir de 25 points-k les fluctuations d'énergie deviennent très faibles (d'ordre de 10^{-3}Ry). L'utilisation de 25 points-k dans la

première zone de Brillouin est donc largement suffisante pour obtenir une convergence satisfaisante.

III. C. 3. Énergie de coupure E_{cutoff} et E_{cutrho}

En plus de la grille de points-k dans la première zone de Brillouin (BZ), l'énergie de coupure E_{cutoff} est un paramètre important qui influe aussi le temps et la précision du résultat.

L'énergie de coupure est caractérisée par deux coefficients: l'énergie cinétique pour les fonctions d'onde (E_{cutwfc}) et la densité de charge et leur potentiel associé (E_{cutrho}). Dans un premier temps, nous avons cherché une valeur optimale pour E_{cutwfc} en fixant E_{cutrho} à une valeur élevée (850 Ry). Puis dans un second temps, nous avons fixé la valeur de E_{cutwfc} et cherché une valeur adéquate de E_{cutrho} . Dans les deux cas, nous avons utilisé une grille de points-k de $16 \times 16 \times 16$.

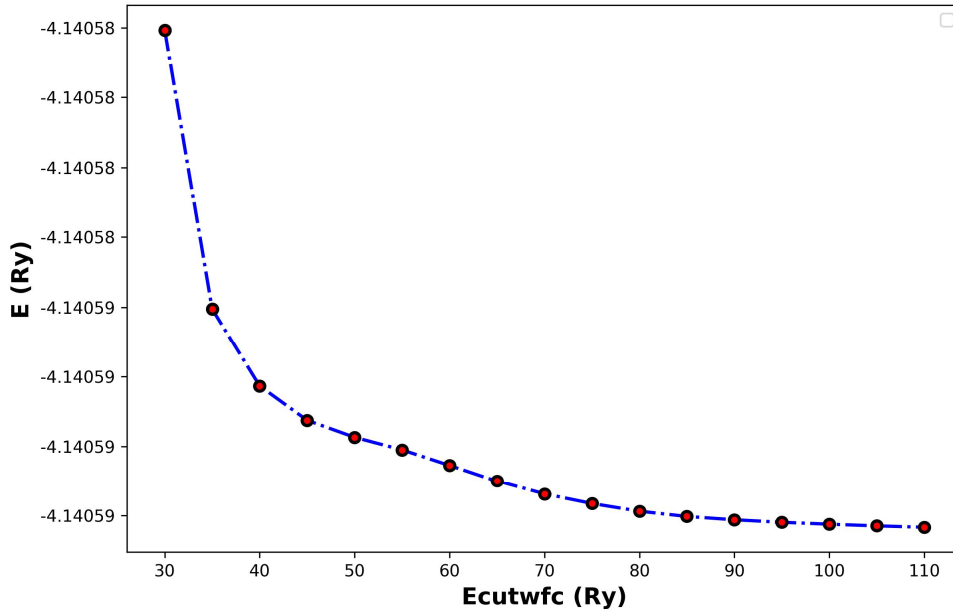


Figure III-3. Évolution de l'énergie totale de l'atome d'aluminium isolé en fonction de l'énergie de coupure E_{cutwfc} ; Avec : $\sigma = 0.1$ eV, $E_{\text{cutrho}} = 250$ (Ry), points-k $16 \times 16 \times 16$.

Selon la Figure III-3, on constate qu'au-delà de 30Ry, la variation de l'énergie totale est de l'ordre de 10^{-5} Ry par conséquent, le choix de la valeur de l'énergie E_{cutwfc} à 30 Ry est validé pour la suite des calculs.

La variation de l'énergie totale en fonction du paramètre E_{cutrho} (Figure III-4.) montre des fluctuations au delà de 250 Ry sont très faibles (de l'ordre de 10^{-8} Ry), nous fixons donc cette valeur pour les calculs ultérieurs.

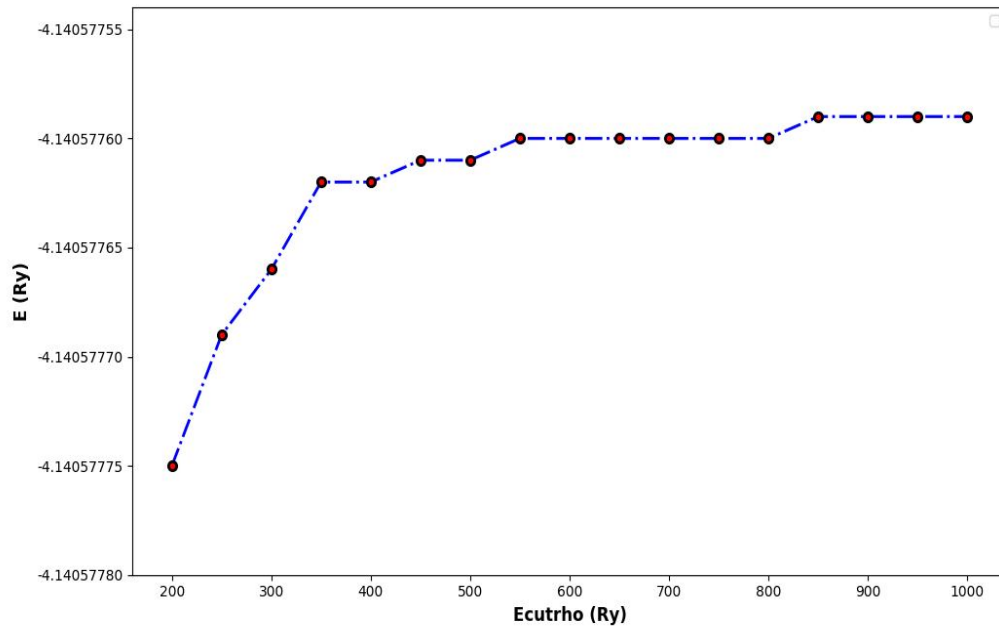


Figure III-4. Evolution de l'énergie totale de l'atome d'aluminium isolé en fonction du paramètre E_{cutrho} ; Avec : $\sigma = 0.1$ eV, $E_{\text{cutwfc}} = 30\text{Ry}$ (points-k $16 \times 16 \times 16$).

III. C. 4. Smearing σ

Dans le cas des systèmes métalliques, le smearing σ est une technique qui utilise une fonction dite de smearing (type gaussienne, Fermi-Dirac, Marzari-Vanderbilt...etc.) au lieu d'une fonction d'occupation électronique de Fermi à 0°K qui nécessite un maillage très fin.

La Figure III-5., montre la variation de l'énergie totale en fonction de la valeur du smearing suivant la méthode Methflessel-Paxton (MP). En effet, le résultat que nous obtenons est peu sensible au choix du facteur de smearing σ dans les calculs sur l'atome isolé d'aluminium. Pour cela nous avons fixé la valeur de σ à 0.03 Ry pour nos calculs.

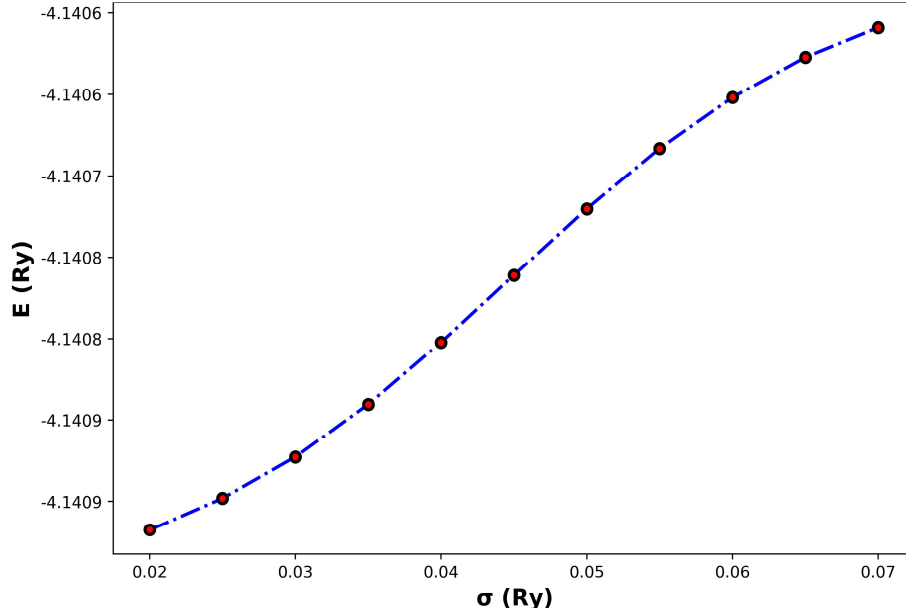


Figure III-5. Évolution de l'énergie totale de l'atome d'aluminium isolé en fonction du facteur de smearing σ (type Methfessel-Paxton). Avec : $E_{\text{cutwfc}} = 30\text{Ry}$, $E_{\text{cutrho}} = 250\text{Ry}$, k-points $(16 \times 16 \times 16)$.

III. D. Propriétés électroniques

Nous avons calculé les structures de bande et la densité d'état électroniques (DOS) de l'atome isolé d'aluminium dans la direction $\Gamma \rightarrow X \rightarrow W \rightarrow L \rightarrow \Gamma$, en utilisant les paramètres précédemment obtenus, à savoir, le paramètre de maille $a = 4.0598 \text{ \AA}$, la grille de k-points $(16 \times 16 \times 16)$, l'énergie de coupure $E_{\text{cutwfc}} = 30 \text{ Ry}$, $E_{\text{cutrho}} = 250 \text{ Ry}$ et le facteur du smearing $\sigma = 0.03 \text{ Ry}$.

La densité d'état totale (DOS) est comparée avec celle des travaux de N. Kovačević et al. [176], (Figure III-6.), Sur la Figure III-7., Nous présentons la structures de bande expérimentale [177] (Figure III-7.a), et calculée (Figure III-7.b) de l'atome isolé d'aluminium. Les k-points (Γ , X, W, L et Γ) indiqués sur la (Figure III-7.b, droite) sont les points de hauts symétrie de la première zone de Brillouin du réseau réciproque.

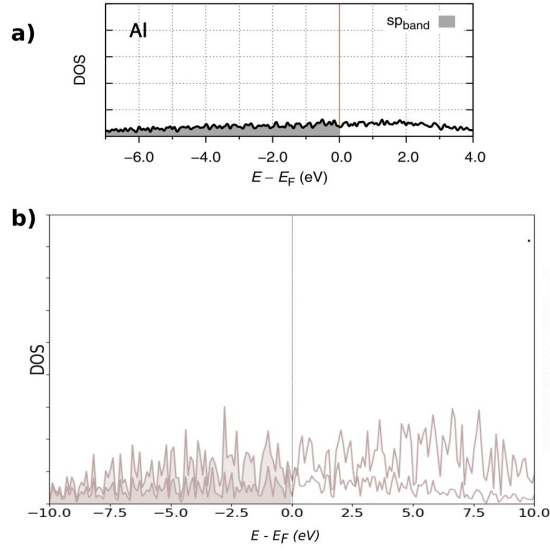


Figure III-6. Densité d'état électronique totale (DOS) de l'atome d'aluminium isolé. Le niveau de Fermi est situé à 0 eV ($E_f = 0$ eV).

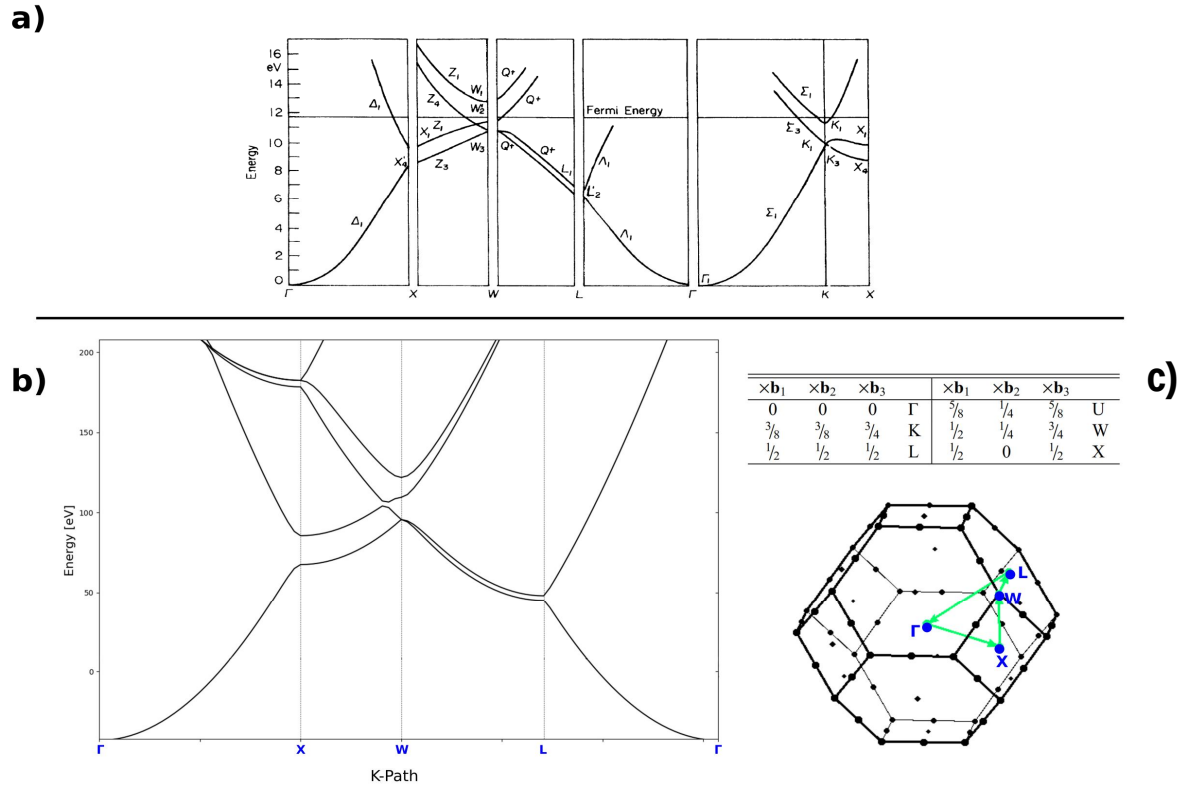


Figure III-7. Structure de bandes de l'atome d'aluminium isolé : **(a)** structure expérimentale; **(b)** structure calculée; **(c)** La première zone de Brillouin d'un réseau cubique à faces centrées (fcc), avec les points de haute symétrie.

Le très bon accord observé entre les résultats expérimentaux et ceux calculés (Figure III-6 et Figure III-7.), confirme le choix judicieux de la fonctionnelle (PBE) et les paramètres de calculs utilisés, validant ainsi la méthodologie mise en œuvre.

• Fichiers d'entrée "input" (QUANTUM ESPRESSO)

Tous les calculs sont effectués à l'aide du code d'ondes planes PWscf (pw.x) inclus dans la suite Quantum ESPRESSO [167]. La Figure III-8., ci-dessous montre un exemple d'un fichier d'entrée (INPUT) préparé avec le code PWscf.

```
&CONTROL
calculation = 'scf' ,
restart_mode = 'from_scratch' ,
outdir      = '/media/haz/DATA-4T/000QE_scratch2',
pseudo_dir = '/home/haz/QUnTa/QE/UPF',
prefix = 'Al' ,
verbosity = 'low' ,
/

&SYSTEM
ibrav = 2,
celldm(1) = 7.672,
nat = 1,
ntyp = 1,
ecutwfc = 30 ,
ecutrho = 250 ,
occupations = 'smearing' ,
smearing = 'mp' ,
degauss = 0.1
/

&ELECTRONS
conv_thr = 1d-07 ,
mixing_mode = 'plain' ,
mixing_beta = 0.7 ,
diagonalization = 'david' ,
/

ATOMIC_SPECIES
Al 26.9815385 Alpbe-rrkj.UPF

ATOMIC_POSITIONS alat
Al 0.000000000 0.000000000 0.000000000

K_POINTS automatic
16 16 16 0 0 0
```

Figure III-8. Exemple d'un fichier input(Quantum ESPRESSO).

III. E. Construction et choix du modèle de surfaces d'Aluminium

Avant d'entamer l'étude de l'adsorption de nos cinq inhibiteurs (TPHCAL, ACTPH, TPHCAC, CLTPH et TPH) sur la surface de l'aluminium, nous avons effectué des calculs préliminaires afin de déterminer la structure la plus stable qui correspondait à l'énergie d'interaction la plus élevée (avec un signe négatif) vis-à-vis la surface de l'aluminium.

Pour cela, dans un premier temps, nous avons choisi trois différents type de surfaces Al(111), Al(011) et Al(001), comme indiqué dans la Figure III-9., puis, nous avons établi une analyse de l'adsorption du meilleur inhibiteur (TPHCAL) sur les trois surfaces considérées.

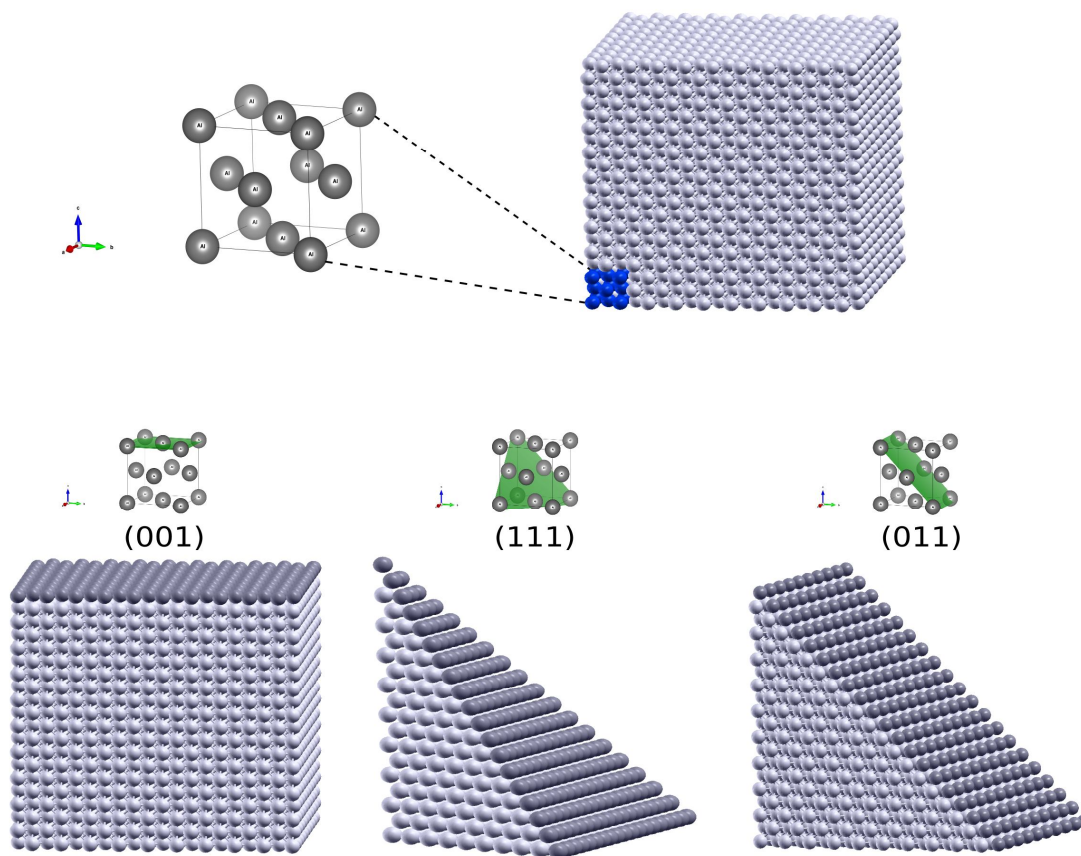


Figure III-9. Surfaces Al(111), Al(011) et Al(001).

Afin de pouvoir réaliser une comparaison la plus juste possible, nous avons construit trois modèles qui correspondent aux trois plans Al(111), Al(011) et Al(001), en considérant les mêmes conditions de calcul, à savoir le nombre d'atomes par cellule, nombre de couches totale, nombre de couches fixées, nombre de couches relaxées et la hauteur du vide suivant la direction OZ (Voir la figure III-10).

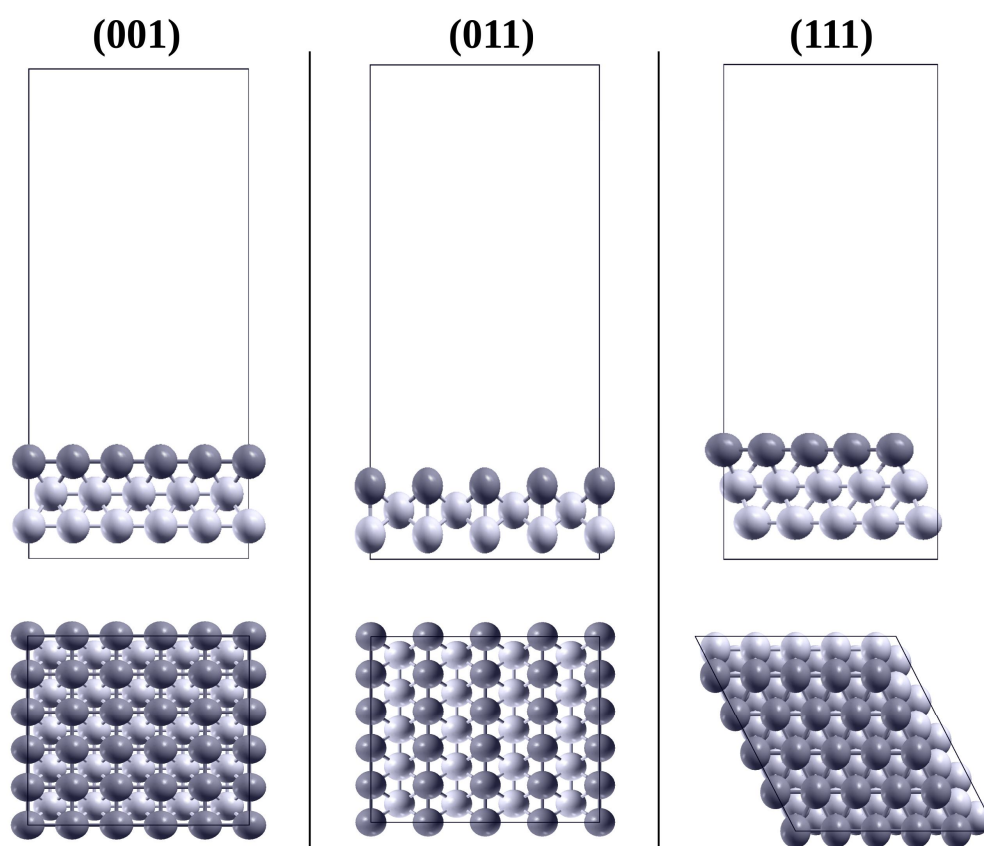


Figure III-10. Modèles de cellule Al(111), Al(011) et Al(001).

Différents sites d'adsorption des surfaces d'aluminium ont été pris en compte (voir Figure III-11.), où le centre du cycle thiophénique de la molécule serait positionné au-dessus de ces sites, à savoir: **Top** (au-dessus de l'atome d'aluminium), **Bridge** (au-dessus du pont entre deux atomes d'aluminium) et **Hollow** (au-dessus du creux entre atomes d'aluminium; de type *fcc* et *hcp* (cubique à faces centrées et hexagonal compact, respectivement)).

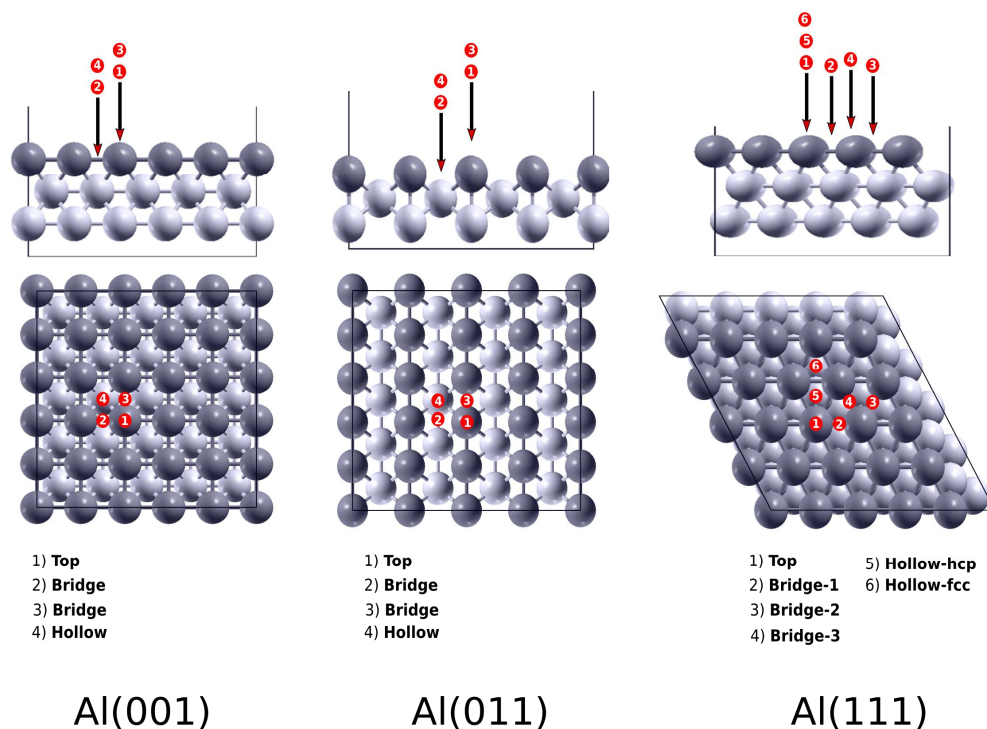


Figure III-11. Sites d'adsorption considérés.

Tableau III-1. Énergies d'interaction de l'inhibiteur TPHCAL sur différents sites d'adsorption des surfaces Al(111), Al(011) et Al(001).

Surfaces	Energies d'interaction (kJ/mol)						
	Hollow-fcc	Hollow-hcp	Hollow	Top	Bridge-1	Bridge-2	Bridge-3
Al(111)	-193.887	-188.324	/	-152.334	-186.215	-89.955	-182.721
Al(001)	/	/	58.7184	-68.929	-67.211	61.1108	/
Al(011)	/	/	-45.09	-61.247	-69.227	-115.3108	/

À partir des résultats obtenus et reportés dans le Tableau III-1., il est bien clair que l'énergie d'interaction de la molécule TPHCAL avec la surface Al(111) est plus importante que celle des deux autres surfaces Al(011) et Al(001).

Ce résultat est tout à fait attendu étant donné que la surface Al(111) est plus compacte. Nous avons alors choisi la surface Al(111) pour la suite de la simulation du processus d'adsorption.

III. F. Adsorption de la molécule du thiophène et de ses dérivés sur la surface Al(111)

Notre objectif consiste à trouver les sites d'adsorption de faible énergie pour analyser l'interaction préférentielle des cinq dérivés du thiophène sélectionnés avec la surface de Al(111) afin de déterminer une relation entre leur structure moléculaire et leur efficacité inhibitrice.

Pour cela, plusieurs sites d'adsorption sur la surface Al(111) (TOP, Bridge-1, Bridge-2, Bridge-3, Hollow-fcc et Hollow-hcp) ont été pris en compte pour chacune des molécules étudiées (TPHCAL, ACTPH, TPHCAC, CLTPH et TPH). La Figure III-12., illustre les différentes géométries initiales (adsorption en position parallèle), créées en utilisant le programme graphique XCRYSDEN [178].

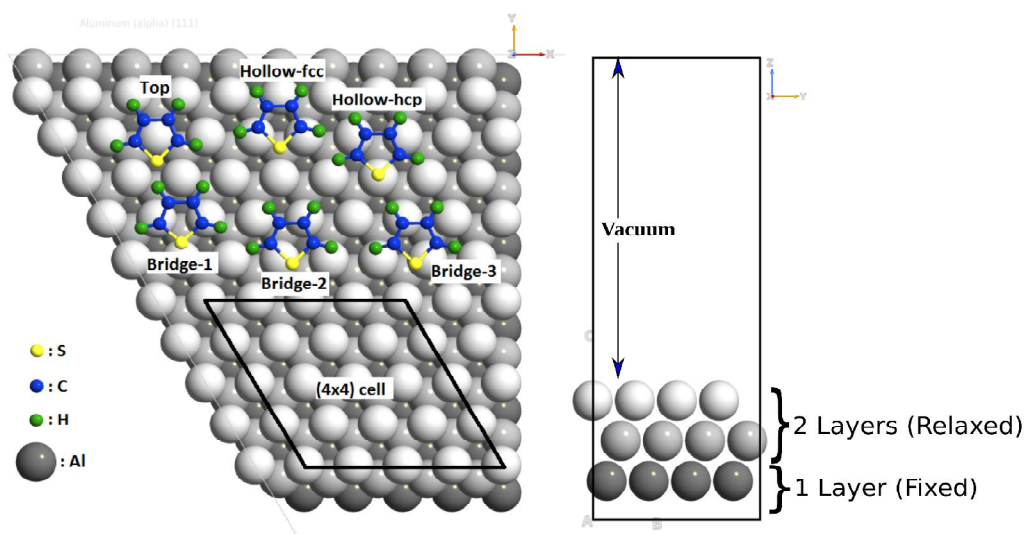


Figure III-12. Différents modes d'adsorption étudiés des molécules inhibitrices sur la surface Al(111).

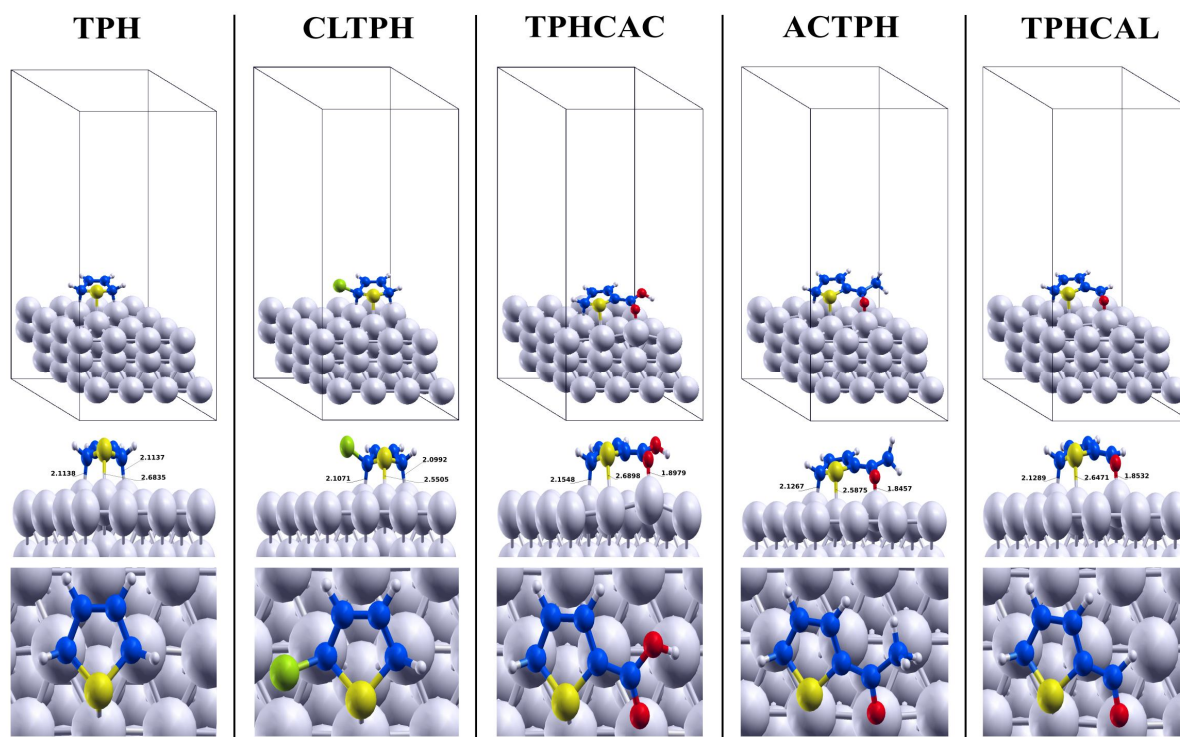


Figure III-13. Géométries d'adsorption à l'équilibre des molécules inhibitrices non protonées sur la surface Al(111) (vues de dessus et de côté).

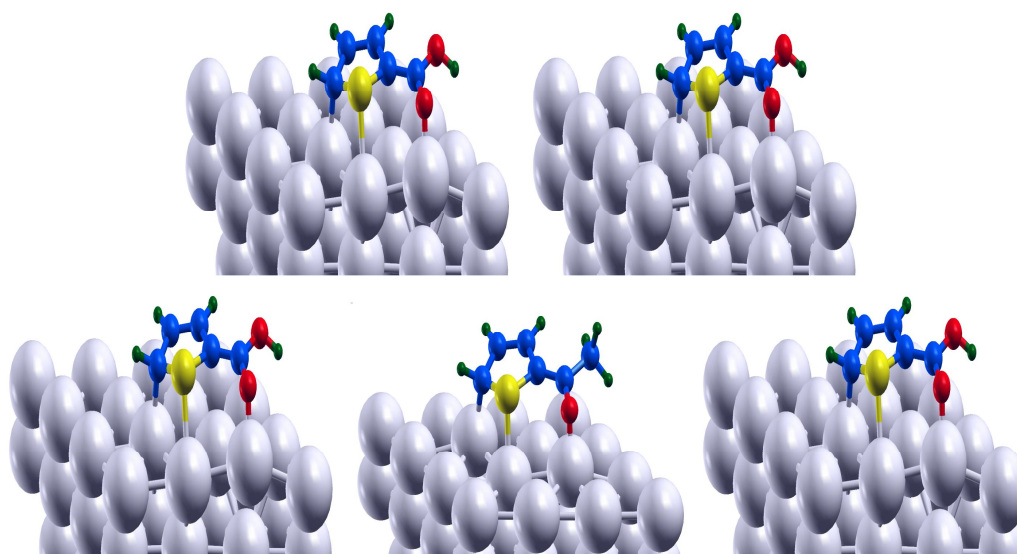


Figure III-14. Géométries d'adsorption à l'équilibre des inhibiteurs (non-protonées) sur la surface Al(111) (vues en perspective).

D'après les résultats obtenus (Tableau III-2.), les valeurs négatives des énergies d'adsorption indiquent une interaction favorable entre les molécules inhibitrices et la surface de l'aluminium Al(111), notamment pour les dérivés TPHCAC, ACTPH et TPHCAL substitués respectivement par 2-COOH, 2-COCH₃ et 2-CHO, qui présentent des énergies d'interaction nettement supérieures à celles des deux autres inhibiteurs (TPH et CLTPH).

Ces résultats sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux [1-2], confirmant ainsi que l'introduction des substituant électrophiles (2-COOH, 2-COCH₃ et 2-CHO) sur le thiophène permet d'augmenter considérablement leur efficacité inhibitrice.

D'autre part, ces résultats confortent également nos conclusions rapportées dans le chapitre II concernant le rôle important de l'atome d'oxygène du groupement carbonyle O(7) dans le processus d'inhibition de la corrosion.

La distance entre l'atome d'oxygène du groupe carbonyle et l'atome le plus proche de la surface d'aluminium (O-Al) pour les trois meilleurs inhibiteurs TPHCAC, ACTPH et TPHCAL sont respectivement de 1,90, 1,85 et 1,85 Å. Ces distances se situent dans l'intervalle des liaisons covalentes Al-O (de 1,8 à 2,0 Å) [179], et révèlent donc une forte interaction entre les inhibiteurs et la surface de l'aluminium, impliquant ainsi la chimisorption comme processus d'adsorption.

Néanmoins, la distance entre l'atome du soufre et la surface d'aluminium (S-Al) sont égales à 2,68, 2,55, 2,69, 2,59 et 2,65 Å pour TPH, CLTPH, TPHCAC, ACTPH et TPHCAL, respectivement. Ces contacts sont plus longs que la somme des rayons covalents des atomes Al et S (2,26 Å), mais plus courts que la somme des rayons de van der Waals (3,64 Å), impliquant par conséquent, de faibles interactions attractives entre l'atome de soufre du cycle thiophénique et la surface de l'aluminium.

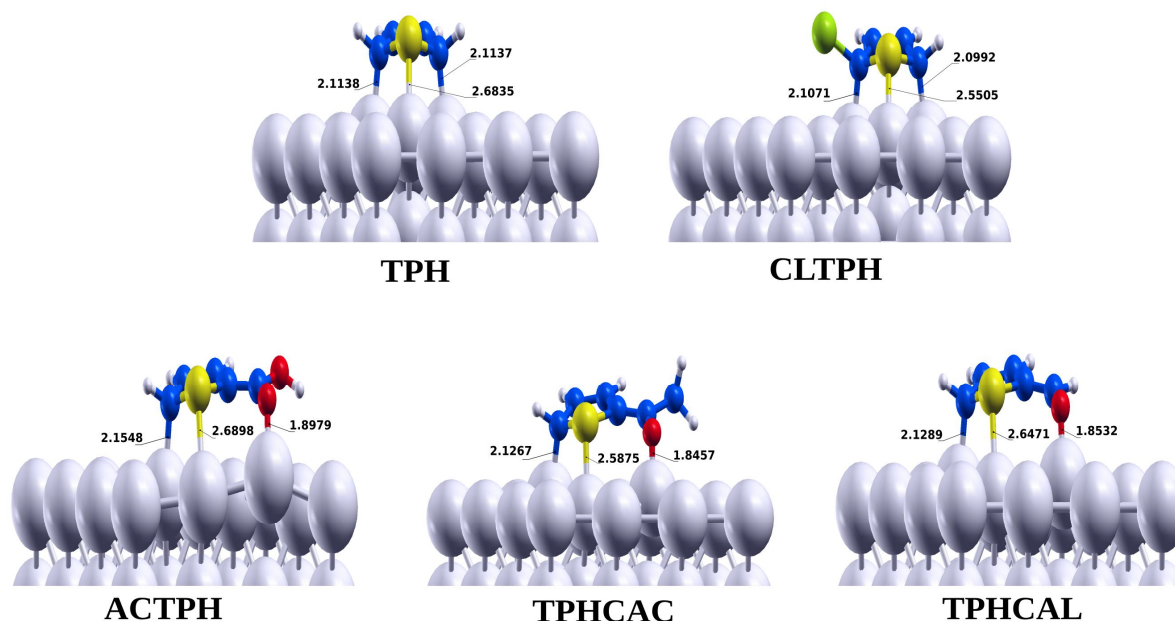


Figure III-15. Liaisons d'adsorption à l'équilibre de molécules d'inhibiteur étudiées non protonées sur la surface de Al(111).

De plus, nous avons observé aussi, et de façon analogue, pour les cinq inhibiteurs étudiés (Figure III-15.), une interaction attractive entre l'atome de carbone (C5) du cycle thiophénique et la surface d'aluminium (C5-Al), révélant ainsi des longueurs de liaison comprises entre 2.107 et 2.154 Å. Ces distances sont sensiblement plus longs que la somme des rayons atomiques de covalence Al-C (1,95 Å).

Concernant l'inhibiteur CLTPH, la distance entre son atome de chlore et l'atome le plus proche de la surface d'aluminium (Cl-Al), est égal à 3,24 Å, elle est donc bien plus longue que la somme des rayons covalents de Cl et Al (2,23 Å) [180-182], ce qui suggère une interaction faible pour cet inhibiteur vis-à-vis de la surface d'aluminium comparativement à ACTPH, TPHCAC et TPHCAL.

Les énergies d'interactions des inhibiteurs TPH, CLTPH, TPHCAC, ACTPH et TPHCAL avec la surface de l'aluminium sont reportées dans le Tableau III-2.

Tableau III-2. Énergies d'interaction des inhibiteurs étudiés sur la surface Al(111) calculées en dynamique moléculaire.

Systèmes	Énergies d'interaction (kJ/mol)					
	Hollow-fcc	Hollow-hcp	Top	Bridge-1	Bridge-2	Bridge-3
Al+TPH	-70.591	-68.620	-65.455	-68.241	-66.470	-66.238
Al+CLTPH	-75.202	-72.749	-70.383	-82.862	-71.653	-70.553
Al+TPHCAC	-86.693	-117.818	-121.322	-143.250	-86.268	-134.169
Al+ACTPH	-191.852	-188.743	-185.488	-185.568	-194.951	-150.495
Al+TPHCAL	-193.887	-188.324	-152.334	-186.215	-89.955	-182.721

D'après le Tableau III-2, nous constatons que les sites d'adsorption préférés des inhibiteurs TPH, CLTPH, TPHCAC, TPHCAL et ACTPH correspondent respectivement aux positions (Hollow-fcc-70,591), (Bridge-1-82,862), (Bridge-1-143,250), (Hollow-hcp-193,887) et (Bridge-1-194,951). Ce classement se corrèle avec les valeurs de l'efficacité d'inhibition (*EI%*) observées expérimentalement [1,2], excepté pour l'inhibiteur ACTPH, dont l'énergie d'interaction est légèrement supérieure à celle de l'inhibiteur TPHCAL.

Nous avons également étudié l'adsorption de l'inhibiteur ACTPH et TPHCAL sous forme protonée (les deux meilleurs inhibiteurs) sur la surface d'aluminium Al(111), afin d'élucider leur comportement vis-à-vis l'inhibition de la corrosion de l'aluminium.

Pour cette raison, nous avons examiné à l'aide des simulations de dynamique moléculaire l'adsorption de ACTPH-H⁺ TPHCAL-H⁺ sur la surface Al(111) en utilisant différentes sites d'adsorption (Top, Bridge et Hollow). Les résultats d'énergies d'interactions sont résumés sur le Tableau III-3.

Tableau III-3. Énergies d'interaction de ACTPH-H⁺ et TPHCAL-H⁺ sur la surface Al(111).

Interaction energies (kJ/mol)							
Systems	Hollow-fcc	Hollow-hcp	Top	Bridge-1	Bridge-2	Bridge-3	Moy
Al+ACTPH-H⁺	-174.031	-162.665	-177.753	-132.055	-132.169	-173.210	-158.64
Al+TPHCAL-H⁺	-160.006	-168.136	-176.79	-165.687	-126.001	-177.569	-162.36

D'après les résultats obtenus (Tableau III-3.), les signes négatifs des valeurs d'énergies d'adsorption indiquent éventuellement que la molécule ACTPH-H⁺ et TPHCAL-H⁺ interagit plus fortement avec la surface d'aluminium Al(111).

En revanche, contrairement à la forme neutre, l'adsorption de la molécule TPHCAL sous forme protonée (TPHCAL-H⁺) se lie à la surface à travers l'atome de carbone (C6), comme on peut le constater d'après la Figure III-16.

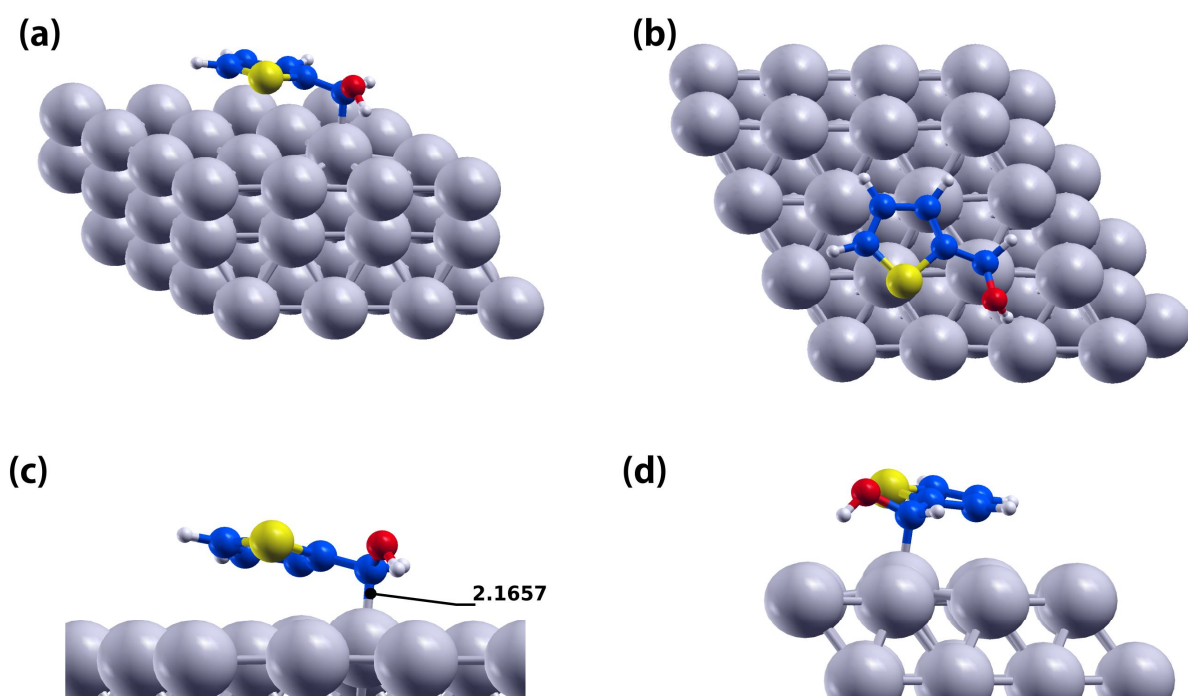


Figure III-16. Géométries d'adsorption à l'équilibre de la molécule TPHCAL-H⁺ sur la surface de Al(111), vues: (a) en perspective, (b) de dessus et (c) de côtés.

III. G. Conclusion

Les simulations réalisées en dynamique moléculaire sur l'adsorption des inhibiteurs TPH, CLTPH, TPHCAC, ACTPH et TPHCAL nous ont permis d'aboutir aux conclusions suivantes :

- Les énergies d'interaction calculées indiquent que TPHCAC, ACTPH et TPHCAL interagissent fortement avec la surface Al(111).
- Le mécanisme d'adsorption des inhibiteurs TPHCAC, ACTPH et TPHCAL sur la surface d'Al(111) implique un processus de chimisorption en formant des liaisons covalentes Al-O via l'oxygène O(7) du groupe carbonyle.
- L'efficacité moindre des inhibiteurs TPH et CLTPH est due à leur faible interaction avec la surface de l'aluminium.
- L'efficacité inhibitrice des dérivés thiophéniques étudiés peut être classée dans l'ordre décroissant suivant : $\text{TPHCAL} \approx \text{ACTPH} > \text{TPHCAC} > \text{CLTPH} > \text{TPH}$.

Conclusion générale et perspectives

Nous avons présenté dans cette thèse une étude théorique visant la simulation et la compréhension des propriétés d'adsorption et de réactivité d'une famille d'inhibiteurs organiques à base du thiophène vis-à-vis de la corrosion de l'aluminium.

Les dérivés thiophéniques substitués sur la position 2 par différents groupements et fonctions chimiques, abrégés TPHCAL, ACTPH, TPHCAC, CLTPH et TPH ont été choisis en raison de leur importance pour diverses applications notamment, en tant qu'inhibiteurs de la corrosion et pour lesquels l'efficacité inhibitrice expérimentale suit l'ordre croissant TPHCAL > ACTPH > TPHCAC > CLTPH > TPH.

Pour simuler le comportement des inhibiteurs, nous avons appliqué une approche computationnelle méthodologique qui consiste à choisir la fonctionnelle et les bases judicieuses après avoir testé plusieurs d'entre elles; à l'état moléculaire, la fonctionnelle B3LYP et la base étendue def2-TZVPP ont été utilisées avec la prise en compte du solvant, quant à l'état solide, nous avons retenu la fonctionnelle PBE en incluant la correction de la dispersion.

La première partie de notre simulation a été consacré à l'étude de la réactivité et la régiosélectivité de TPHCAL, ACTPH, TPHCAC, CLTPH et TPH. Quant à la seconde, elle concerne l'adsorption de ces dérivés à la surface de l'aluminium par la dynamique moléculaire.

En conclusion, nos résultats montrent que :

- ✓ Les paramètres de réactivité du thiophène et de ses dérivés TPHCAL, ACTPH, TPHCAC et CLTPH se corrélaient très bien avec leur efficacité inhibitrice expérimentale.
- ✓ L'évaluation des indices globaux en phase gazeuse et aqueuse montre une tendance similaire, et révèle que TPHCAL est le meilleur inhibiteur aussi bien dans sa forme neutre que protonée.

- ✓ Le calcul des énergies d'interaction indique que TPHCAC, ACTPH et TPHCAL interagissent fortement avec la surface (111) de l'aluminium.
- ✓ Le mécanisme d'adsorption des inhibiteurs TPHCAC, ACTPH et TPHCAL sur la surface (111) de l'aluminium implique le processus de chimisorption par l'intermédiaire de l'oxygène du groupement carbonyle, les liaisons Al-O formées sont les facteurs clés contrôlant le processus d'inhibition.
- ✓ Comparativement aux dérivés TPHCAC, ACTPH et TPHCAL, la diminution de l'efficacité inhibitrice observée pour le TPH et le CLTPH est due à la faiblesse de leurs interactions avec la surface de l'aluminium.
- ✓ Sur la base des simulations réalisées en dynamique moléculaire, l'efficacité inhibitrice décroît dans l'ordre suivant : $ACTPH \approx TPHCAL > TPHCAC > CLTPH > TPH$.

La rationalisation par les méthodes de la chimie quantique des effets de substitution sur les inhibiteurs en différentes positions permet d'appréhender le mécanisme régissant le processus impliqué dans l'inhibition de la corrosion des métaux, permettant ainsi la conception d'inhibiteurs plus efficaces.

En perspective, nous envisageons d'étendre cette étude à d'autres composés contenant en plus du soufre et l'oxygène, d'autres hétéroatomes tels que l'azote, le phosphore et les halogènes en nous focalisant sur leur impact et leur performance vis-à-vis des propriétés d'adsorptions.

Annexe. I

Méthodes de calcul de la chimie computationnelle

I. A. Équation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger [183] constitue l'équation centrale de la mécanique quantique non-relativiste. Elle permet de décrire le mouvement des électrons et des noyaux dans les atomes et les molécules, ainsi que toutes les propriétés qui en découlent. En principe, l'état d'un système à N noyaux et n électrons est décrit par une fonction d'onde Ψ satisfaisant à l'équation de Schrödinger :

$$\hat{H}_{tot}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \Psi_{tot}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E_{tot} \Psi_{tot}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad \text{A1.31}$$

Où $\mathbf{r} = (\mathbf{r}_i) = (x_i, y_i, z_i)$ et $\mathbf{R} = (\mathbf{R}_I) = (X_I, Y_I, Z_I)$ sont respectivement les variables collectives des coordonnées électroniques et nucléaires. E_{tot} représente l'énergie totale du système moléculaire et Ψ_{tot} représente la fonction d'onde des coordonnées électroniques 3n, r, et les coordonnées 3N des noyaux, $\mathbf{R}$.

$$\hat{H}_{tot}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \hat{T}_N(\mathbf{R}) + \hat{T}_e(\mathbf{r}) + \hat{V}_{NN}(\mathbf{R}) + \hat{V}_{ee}(\mathbf{r}) + \hat{V}_{Ne}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad \text{A1.32}$$

$$\hat{H} = \underbrace{-\sum_I^N \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2}_{\hat{T}_N} - \underbrace{\frac{1}{2} \sum_i^n \nabla_i^2}_{\hat{T}_e} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{I=1}^{N-1} \sum_{J=I+1}^N \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}}}_{\hat{V}_{NN}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{1}{r_{ij}}}_{\hat{V}_{ee}} - \underbrace{\sum_{i=1}^n \sum_{I=1}^N \frac{Z_I}{r_{iI}}}_{\hat{V}_{Ne}} \quad \text{A1.33}$$

Dans cette expression:

$\hat{T}_N$: Terme d'énergie cinétique des N Noyaux.

$\hat{T}_e$: Terme d'énergie cinétique des n électrons.

$\hat{V}_{NN}$: Potentiel d'interaction Noyau-Noyau (interactions coulombiennes).

$\hat{V}_{ee}$: Potentiel d'interaction électron-électron.

$\hat{V}_{Ne}$: Potentiel d'interaction Noyaux- électrons.

avec:

i et j représentent les électrons.

r_{II} : Distance entre un électron et un noyau du système.

r_{ij} : Distance entre deux électrons du système.

R_{IJ} : Distance entre deux noyaux du système.

Z_I et Z_J sont le numéro atomique des noyaux I et J .

Les deux symboles ∇_I^2 et ∇_i^2 sont les opérateurs *Laplacien* qui impliquent une différentiation par rapport aux coordonnées des I -ièmes noyaux, à la position $\mathbf{R}_I$ et aux coordonnées électroniques i -èmes, à la position $\mathbf{r}_i$. Tandis M_I et m_i désignent respectivement, les masses des noyaux et d'électroniques.

Cependant, l'équation de Schrödinger (A1.33) ne peut être résolue rigoureusement que pour l'atome d'hydrogène ou les systèmes mono-électroniques. Pour traiter les systèmes polyélectroniques, il faut introduire des approximations, comme celle de Born-Oppenheimer (BO) ou l'approximation orbitale.

I. A. 1. Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer [184] consiste à découpler les mouvements des électrons de ceux des noyaux, puisque les noyaux sont beaucoup plus lourds que les électrons et donc, leur mouvement est plus lent.

Grâce à cette approximation, les fonctions d'onde électronique peuvent être trouvées en supposant que les noyaux sont fixés dans l'espace. Par conséquent, la fonction d'onde totale d'un état électronique donné peut se diviser en deux composantes: (i) $\chi(\mathbf{R})$ qui décrit le mouvement nucléaire ; (ii) $\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ qui décrit le mouvement électronique, pour des coordonnées nucléaires fixes, $\mathbf{R}$.

$$\Psi_{tot}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \chi(\mathbf{R})\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad \text{A1.34}$$

Il est supposé que nous pourrions résoudre les problèmes électroniques pour une configuration de noyaux fixe. La fonction d'onde électronique $\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ est obtenue comme

solution pour décrire le mouvement des électrons dans le champ électrostatique généré par les noyaux N .

$$\left(-\frac{1}{2} \sum_i^n \nabla_i^2 + \hat{V}_{ee}(r) + \hat{V}_{Ne}(R, r) \right) \Psi(R, r) = E_e(R) \Psi(R, r) \quad \text{A1.35}$$

Cette équation doit être résolue pour chaque ensemble de positions nucléaires fixes R , et par conséquent la valeur propre électronique E_e dépend explicitement de R . Les noyaux, à leur tour, sont supposés se déplacer selon l'équation atomique de *Schrödinger*:

$$\left(-\sum_I^N \left(\frac{1}{2M_I} \right) \nabla_I^2 + \hat{V}_{NN}(R) + E_e(R) \right) \chi(R) = E_n \chi(R) \quad \text{A1.36}$$

Avec cette approximation, le problème moléculaire est réduit à la solution du mouvement nucléaire sur une seule surface d'énergie potentielle où l'énergie électronique $E_e(R)$ joue le rôle de l'énergie potentielle des noyaux.

$$V(R) = \frac{1}{2} \sum_{I=1}^{N-1} \sum_{J=I+1}^N \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}} + E_e(R) \quad \text{A1.37}$$

I. A. 2. Résolution de l'hamiltonien électronique

Sachant que les solutions exactes de l'Hamiltonien électronique des systèmes polyélectroniques ne sont pas connues, par conséquent, des méthodes approximatives doivent être développées et appliquées. La méthode la plus populaire pour l'étude des systèmes moléculaires est la méthode de *Roothaan* [185], basée sur les équations de Hartree-Fock et la méthode auto-cohérente de Hartree.

Dans tous les cas, on cherche une fonction d'onde pour laquelle $E(\Psi)$ est minimale selon le principe variationnel et on considère que les électrons occupent des orbitales moléculaires. Chacune de ces orbitales moléculaires est représentée par l'approximation de la combinaison linéaire des orbitales atomiques (CLOA). Pour minimiser l'énergie, on recherche les meilleurs coefficients de la combinaison linéaire.

I. A. 3. Méthodes ab-initio

I. A. 3. 1. Equation de Hartree

Les équations de Hartree ont été déduites pour l'étude des atomes poly-électroniques [186]. Si nous négligeons le terme de blindage, l'hamiltonien est réduit à une somme d'opérateurs mono-électroniques. C'est-à-dire que la fonction d'onde électronique est un produit d'orbitales indépendantes d'électrons:

$$\psi(1, 2, \dots, N) = \prod_{\mu=1}^N \varphi_{\mu}(\mu) \quad \text{A1.38}$$

Le potentiel qui agira sur son μ -ème électron peut être considéré comme moyenné:

$$\bar{V}(\mu) = -\frac{Z}{r_{\mu}} + \sum_{\mu \neq v} \int \frac{\varphi_v^* \varphi_v}{r_{\mu v}} d\tau_v \quad \text{A1.39}$$

Où le produit $\varphi_v^* \varphi_v$ représente la densité de probabilité de trouver l'électron v . Pour trouver les orbitales, nous devons résoudre les équations de Schrodinger du type:

$$\bar{H}_{\mu} \varphi_{\mu} = \left[-\frac{\nabla_{\mu}^2}{2} - \frac{Z}{r_{\mu}} + \sum_{\mu \neq v} \hat{J}_v(\mu) \right] \varphi_v = \epsilon_{\mu} \varphi_v \quad \text{A1.40}$$

Où $\hat{J}_v$ sont les opérateurs de Coulomb:

$$\hat{J}_v(\mu) = \int \frac{\varphi_v^* \varphi_v}{r_{\mu v}} \partial \tau_v \quad \text{A1.41}$$

Ici, nous allons prendre en compte que la dépendance avec les coordonnées spatiales ($\mathbf{r}$) disparaît lors de l'intégration. Notez que nous avons autant d'équations de Schrödinger que d'orbitales.

Hartree a supposé que les orbitales atomiques seraient des fonctions automatiques de $\hat{L}^2$ et $\hat{L}_z$, ainsi elles auraient la forme:

$$\varphi_\mu(\mu) \approx R(r_\mu) Y_l^m(\theta_\mu, \varphi_\mu) \quad \text{A1.42}$$

Bien que $\hat{H}_\mu$ ne puisse pas basculer avec les opérateurs $\hat{L}^2$ et $\hat{L}_z$. Avec cette approximation, les équations N ($\mu = 1, \dots, N$) de 3 variables sont réduites à N équations mais d'une seule variable, r_μ .

En plus de ces approches, *Hartree* a introduit la méthode de *champ auto-cohérente* (SCF) qui implique ***n-itérations*** dans la résolution de l'équation jusqu'à ce qu'elle atteigne les orbitales auto-cohérentes de Hartree.

Dans la méthode SCF, nous commençons par un ensemble initial d'orbitales qui peuvent être les périodes d'hydrogène et nous calculons à partir de celles-ci des opérateurs efficaces d'ordre un, en ajoutant l'opérateur de *Coulomb* calculé par une moyenne quantique sur les orbitales initiales:

$$\hat{J}_v^{(1)}(\mu) = \sum_{\mu \neq v} \int \frac{|\varphi_v^0|^2}{r_{\mu v}} \partial \tau_v \quad \text{A1.43}$$

De cette manière:

$$\bar{H}_\mu^{(1)} = \bar{H}_\mu^{(0)} + \sum_{\mu \neq \nu} \hat{J}_\nu^{(1)} \quad \mathbf{A1.44}$$

En résolvant l'*Hamiltonien* d'ordre un, nous obtenons un ensemble d'orbitales d'ordre un qui nous permettent de construire un *Hamiltonien* d'ordre deux, et nous continuons à le faire jusqu'à atteindre la convergence et obtenir les orbitales finales.

En principe, les équations de *Hartree* ne servent qu'à générer des orbitales auto-cohérentes. L'énergie du système doit être calculée a posteriori en utilisant la fonction totale obtenue et l'*Hamiltonien* authentique. Car si les valeurs propres obtenues étaient ajoutées, la répulsion électronique serait surestimée.

Cependant, ceux-ci sont très utiles pour déterminer l'énergie d'ionisation d'un système. Les énergies des orbitales (valeurs propres) peuvent être liées au potentiel d'ionisation (*Théorème de Koopman*):

$$E_{n-1}^{(k)} - E_n = -F_{kk} = -\epsilon_k \quad \mathbf{A1.45}$$

Les orbitales négatives s'approchent des potentiels d'ionisation. Pour minimiser l'énergie par la méthode variationnelle, le *théorème de Brillouin* est appliqué.

$$\delta E_0 = 2 \langle \delta \varphi_0 | \hat{H} | \varphi_0 \rangle = 0 \quad \mathbf{A1.46}$$

$$\delta\varphi_0 = \sum_a \sum_{r \neq a, b, \dots} c_{ar} \varphi_a^r \quad \text{A1.47}$$

Nous aurons:

$$\delta E_0 = 2 \sum_{a,r} c_{ar} \langle \varphi_a^r | \hat{H} | \varphi_0 \rangle = 0 \quad \text{A1.48}$$

Ce qui signifie que les mono-excitations n'interagissent pas directement avec la configuration fondamentale. Ceci est seulement accompli avec la configuration qui minimise réellement l'énergie, ce qui permet de l'identifier avec précision.

I. A. 3. 2. Equation de Hartree-Fock

Jusqu'à présent, nous avons imposé sur les orbitales qui sont des fonctions des coordonnées d'un électron unique, mais sans tenir compte du fait que l'électron a un moment angulaire intrinsèque de spin. Les propriétés électroniques sont fonction des coordonnées spatiales et de spin.

Un système polyélectronique doit être conforme au *Principe d'Exclusion de Pauli* de sorte que sa fonction d'onde doit être antisymétrique par rapport à l'échange des coordonnées spatiales et des coordonnées de spin de deux de ses électrons. La fonction d'onde peut être exprimée comme un produit antisymétrique d'orbitales monoélectroniques. La forme mathématique qui s'en découle est le déterminant de Slater:

$$\psi_e = N \begin{vmatrix} \varphi_1(1)\alpha(1) & \varphi_1(1)\beta(1) & \cdots & \varphi_n(1) \\ \varphi_1(1)\alpha(1) & \varphi_1(1)\beta(1) & \cdots & \varphi_n(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(1)\alpha(1) & \varphi_1(1)\beta(1) & \cdots & \varphi_n(N) \end{vmatrix} \quad \text{A1.49}$$

Puisque de nombreux systèmes contiennent une paire d'électrons appariés, il est possible de factoriser les orbitales complètes φ en une partie spatiale et une partie en rotation:

$$\varphi_{\mu}(\mu) = \varphi_i(x_{\mu} y_{\mu} z_{\mu}) \delta(s_{\mu}) \quad \text{A1.50}$$

On obtient une spin-orbitale en multipliant l'orbitales partiale par la fonction de spin

Une base complète pour décrire le spin consiste en deux fonctions orthonormales $\alpha(\omega)$ et $\beta(\omega)$, qui correspondent aux composantes de l'opérateur S_z de spin 1/2 et -1/2 respectivement. De cette façon, dans les systèmes avec une paire d'électrons, nous pouvons réécrire le déterminant de Slater de la forme:

$$\psi_e = N \begin{vmatrix} \varphi_1(1)\alpha(1) & \varphi_1(1)\beta(1) & \varphi_2(1)\alpha(1) & \varphi_2(1)\beta(1) & \cdots & \varphi_{n/2}(1)\alpha(1) & \varphi_{n/2}(1)\beta(1) \\ \varphi_1(2)\alpha(2) & \varphi_1(2)\beta(2) & \varphi_2(2)\alpha(2) & \varphi_2(2)\beta(2) & \cdots & \varphi_{n/2}(2)\alpha(2) & \varphi_{n/2}(2)\beta(2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ \varphi_1(N)\alpha(N) & \varphi_1(N)\beta(N) & \varphi_2(N)\alpha(N) & \varphi_2(N)\beta(N) & \cdots & \varphi_{n/2}(N)\alpha(N) & \varphi_{n/2}(N)\beta(N) \end{vmatrix} \quad \text{A1.51}$$

La factorisation d'une partie spatiale et d'une partie spin est absolument correcte pour que $\hat{H}_{el}$ ne dépende pas des variables de spin, mais elle deviendra une approximation quand elles seront prises en compte dans les termes de l'interaction Spin-orbite.

Dans les équations de *Hartree-Fock*, l'hamiltonien électronique d'un système polyélectronique peut être écrit comme:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \sum_{\nu} \hat{H}_{\mu} + \sum_{\mu < \nu} \sum_{\nu} \hat{H}_{\mu\nu} \quad \text{A1.52}$$

Où les $\hat{H}_{\mu\nu}$ sont des opérateurs bielectroniques, les $\hat{H}_{\mu}$ sont des opérateurs monoélectroniques et $\hat{H}_0$ est un opérateur qui n'agit pas sur les coordonnées électroniques. Par exemple, dans une molécule:

$$\hat{H}_0 = \sum_{A < B} \sum_B \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad \text{A1.53}$$

$$\hat{H}_{\mu} = \sum_v \frac{Z_A}{Z_{A\mu}} \quad \text{A1.54}$$

$$\hat{H}_{\mu\nu} = \frac{1}{r_{\mu\nu}} \quad \text{A1.55}$$

Tenant compte du fait que le nombre d'opérateurs monoélectroniques d'un système d'électrons N est N, et celui de la bielectronique est N(N+1)/2, nous aurons que l'énergie du système est:

$$\langle E \rangle = \langle H_0 \rangle + \sum_v^{2n} H_{\mu\nu} + \sum_{\mu < \nu}^{2n} \sum_v^{2n} (J_{\mu\nu} - K_{\mu\nu}) \quad \text{A1.56}$$

En tenant compte des propriétés des déterminants de *Slater* [187], définis comme suit:

$$H_{\mu\nu} = \int \varphi_a^*(1) H_1 \varphi_{\mu}(1) d\tau_1 \quad \text{A1.57}$$

$$J_{\mu\nu} = \int \int \varphi_{\mu}^* \varphi_{\mu}(1) \frac{1}{r_{12}} \varphi_{\nu}^* \varphi_{\nu}(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad \text{A1.58}$$

$$K_{\mu\nu} = \int \int \varphi_{\mu}^* \varphi_{\nu}(1) \frac{1}{r_{12}} \varphi_{\nu}^* \varphi_{\mu}(2) \partial\tau_1 \partial\tau_2 \quad \mathbf{A1.59}$$

Considérant que les spins orbitaux sont le produit d'une fonction spatiale et d'une fonction de spin, (A1.50), et que les opérateurs sont indépendants du spin, une partie des intégrales d'échanges sont annulés par la propriété d'orthogonalité des fonctions de spin. Nous pouvons écrire:

$$\langle E \rangle = \langle H_0 \rangle + 2 \sum_i^n H_{ij} + \sum_{i,j}^n (2J_{ij} - K_{ij}) \quad \mathbf{A1.60}$$

Selon le principe variationnel, les meilleures orbitales seront celles qui minimisent l'énergie à condition qu'elles soient orthonormées. Le problème peut être résolu par la méthode des multiplicateurs de *lagrange*.

$$S_{ij} = \int \varphi_i^* \varphi_j \partial\tau_1 \quad \mathbf{A1.61}$$

Les opérateurs de *Coulomb* et d'Exchange en termes d'orbitales spatiales:

$$\hat{J}_{\mu} = \int \varphi_j^*(v) \frac{1}{r_{\mu v}} \varphi_j(v) \partial\tau_3 \quad \mathbf{A1.62}$$

$$\hat{K}_{\mu} \varphi_i(\mu) = \left[\int \varphi_j^*(v) \frac{1}{r_{\mu v}} \varphi_j^*(v) \partial\tau_v \right] \varphi_i(\mu) \quad \mathbf{A1.63}$$

Nous arrivons à un ensemble d'équations différentielles couplées pour chaque ensemble d'orbitales que sont les équations de *Hartree-Fock* :

$$\left[\hat{H}_\mu + \sum_j (2\hat{J}_j - \hat{K}_j) \right] \varphi_i(\mu) = \sum_j -\frac{\lambda_{ij}}{2} \varphi_j(\mu) \quad \mathbf{A1.64}$$

Où λ_{ij} représentent les multiplicateurs. Pour chaque orbitale, une équation comme celle-ci peut être proposée, donc nous aurons un système d'équations différentielles couplées. En choisissant les solutions qui diagonalisent les multiplicateurs, on obtient:

$$\hat{F}\varphi_i = -\frac{\lambda_{ii}}{2} = \epsilon_i \varphi_i \quad \mathbf{A1.65}$$

Avec ϵ_i sont les énergies des orbitales canoniques et F est l'opérateur *Fock* défini comme:

$$\hat{F}(\mu) = \hat{H}_\mu + \sum_j (2\hat{J}_j(\mu) - \hat{K}_j(\mu)) \quad \mathbf{A1.66}$$

Les énergies $\epsilon = -\frac{\lambda_{ii}}{2}$ peuvent être interprétées comme les valeurs propres des opérateurs *Fock*. On peut démontrer que:

$$\langle E \rangle = \langle H_0 \rangle + 2 \sum_i^n \epsilon_i + \sum_{i=j}^n \sum_j^n (2J_{ij} - K_{ij}) \quad \mathbf{A1.67}$$

Où $\langle E \rangle$ c'est l'énergie électronique.

I. A. 3. 3. Les équations de Roothan et Hall

Les équations de la méthode de Hartree-Fock sont difficiles à résoudre, en effet les expressions analytiques des orbitales moléculaires Φ_i n'ont pas été définies dans le cadre de la méthode de Hartree-Fock.

Roothaan et Hall [185] qui ont introduit la méthode CLOA pour construire les orbitales moléculaires Φ_i .

Chaque orbitale d'un déterminant de *Slater* est alors exprimée par une combinaison linéaire de m fonctions de base appropriées:

$$\Phi_i = \sum_{\mu=1}^m c_{\mu i} \chi_{\mu} \quad \text{A1.68}$$

Où m est un nombre fini. Autrement dit, les équations de *Roothaan et Hall* sont la transcription des équations de *Hartree-Fock* lorsqu'une base orbitale atomique finie a été définie pour élargir les orbitales spatiales. L'énergie peut être exprimée sous la forme:

$$\langle E \rangle = \langle H_0 \rangle + 2 \sum_{i,\mu,v} c_{\mu i} c_{v i} H_{\mu v} + \sum_{i,j,\mu,v,\rho,\sigma} c_{\mu i}^* c_{v i} c_{\rho j}^* c_{\sigma j} [(\mu v | \rho \sigma) - (\mu \rho | v \sigma)] \quad \text{A1.69}$$

$$H_{\mu v} = \int \chi_j^*(i) H_i \chi_v(i) d\tau_i \quad \text{A1.70}$$

$$(\mu v | \rho \sigma) = \int \int \chi_{\mu}^*(i) \chi_{\mu}^*(i) \frac{1}{r_{ij}} \chi_{\rho}^*(j) \chi_{\sigma}(j) d\tau_i d\tau_j \quad \text{A1.71}$$

$$J_{ij} = \sum_{\mu, \nu, \rho, \sigma} c_{\mu i}^* c_{\nu i} c_{\rho j}^* c_{\sigma j} (\mu \nu | \rho \sigma) \quad \text{A1.72}$$

$$K_{ij} = \sum_{\mu, \nu, \rho, \sigma} c_{\mu i}^* c_{\nu i} c_{\rho j}^* c_{\sigma j} (\mu \rho | \nu \sigma) \quad \text{A1.73}$$

Les conditions d'orthogonalité des orbitales seront exprimées sous la forme :

$$g_{\mu \nu} = \sum_{\mu, \nu} c_{\mu i}^* c_{\nu i} S_{\mu \nu} - \delta_{ij} = 0 \quad \text{A1.74}$$

$$S_{\mu \nu} = \int \chi_{\mu}^* \chi_{\nu} d\tau \quad \text{A1.75}$$

Puisque chaque orbitale est définie par ses coefficients $C_{\mu i}$ dont les meilleurs sont ceux qui minimisent l'énergie.

$$G(C_{\mu i}) = E(C_{\mu i}) + \sum_{i,j} \lambda_{ij} (C_{\mu i} C_{\nu j} S_{\mu \nu} - \delta_{ij}) \quad \text{A1.76}$$

En substituant l'expression pour l'énergie (A1.69) et en choisissant $\lambda_{ij} = 0$ si $i \neq j$ (solutions canoniques) on obtient:

$$\begin{aligned}
G = H_0 + 2 \sum_{i,\mu,v} c_{\mu i}^* c_{vi} \left(H_{\mu v} + \frac{\lambda_{ii}}{2} S_{\mu v} - 1 \right) \\
+ \sum_{i,j,\mu,v,\rho,\sigma} c_{\mu i}^* c_{vi} c_{\rho j}^* c_{\sigma j} [2(\mu v | \rho \sigma) - (\mu \rho | v \sigma)]
\end{aligned} \tag{A1.77}$$

Pour résoudre cette équation un peu plus simplement, nous supposons que les coefficients $C_{\mu i}$ sont tous réels. Finalement, nous aboutissons aux équations de *Roothaan* définies par le système séculaire suivant pour chaque valeur de μ :

$$\sum_{\mu} c_{\mu v} \left(F_{\mu v} + \frac{\lambda_{ii}}{2} S_{\mu v} \right) = 0 \tag{A1.78}$$

Avec :

$$F_{\mu v} = H_{\mu v} + \sum_{j,\rho,\sigma} c_{\rho i} c_{\sigma j} [2(\mu v | \rho \sigma) - (\mu \rho | v \sigma)] \tag{A1.79}$$

$$S_{\mu v} = \int \varphi_{\mu}^* \varphi_v \partial \tau \tag{A1.80}$$

III. G. 1. La corrélation électronique

Une fonction d'onde représentée par un seul déterminant de *Slater* ne pourra jamais égaler la fonction d'onde exacte, l'énergie qui s'en découle est donc nécessairement supérieure à la valeur exacte de l'état fondamental. La différence entre l'énergie exacte et

celle de Hartree-Fock est appelée énergie de corrélation qui est principalement due à des interactions instantanées entre électrons. $E_{\text{corr}} = E_{\text{exacte}} - E_{\text{HF}} < 0$

III. G. 2. Les méthodes Post-Hartree-Fock

Étant donné que la méthode Hartree-Fock-Roothaan ne prend pas en compte la corrélation électronique, ceci rend cette approche relativement restreinte dans le calcul quantitatif de certaines propriétés moléculaires (énergies d'ionisation et de dissociation). Ces propriétés peuvent être calculées d'une manière efficace par les méthodes dites Post-Hartree-Fock en tenant-compte de la corrélation électronique. Ces approches utilisent des fonctions d'onde corrélées, solutions du problème à N électrons sous la forme d'une combinaison linéaire de déterminants de Slater. Des méthodes ont été développées comme celles des interactions de configurations (CI), la théorie des perturbations Moller-Plesset d'ordre n (MPn), la method du cluster couple (CC) et la méthode DFT.

A1. 2.) Théorie de la fonctionnelle de la densité

Une alternative au traitement de la corrélation électronique est représentée par la théorie fonctionnelle de la densité électronique, selon laquelle l'énergie d'un système multi-électronique peut être exprimée par la densité électronique, qui est le carré de la fonction d'onde, intégrée sur N-1 des coordonnées.

Ainsi, alors que la fonction d'onde d'un système d'électrons N dépend des coordonnées spatiales 3N et des coordonnées N de spin, de sorte que sa complexité augmente avec le nombre de variables, la densité électronique dépend toujours des 3 coordonnées spatiales et de la coordonnée tourner, et reste donc indépendant de la taille du système. Le but des méthodes basées sur la théorie de la densité électronique fonctionnelle (DFT) est de trouver une fonction (une fonction dépendant d'une autre fonction) qui permet de lier la densité avec l'énergie.

A1. 2. 1) Densités électroniques et matrices de densité

Le point de départ de la DFT est l'expression de la densité électronique. Pour un système d'électrons N décrit par la fonction d'onde ψ , la probabilité de trouver l'électron que nous étiquetons 1 dans la partie de l'espace entre $\mathbf{x}_1$ et $\mathbf{x}_1 + d\mathbf{x}_1$.

$$\rho(\mathbf{x}_1)d\mathbf{x}_1 = N \int \psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \psi^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N \quad \text{A1.81}$$

Avec ;

$\mathbf{x}_1$: Coordonnée de spin-orbite.

$\rho(\mathbf{x}_1)$: La fonction associée à l'électron 1.

L'intégration sur la coordonnée de rotation σ_1 permet de définir la densité électronique;

$$\rho(\mathbf{r}_1) = \int \rho(\mathbf{x}_1) d\sigma_1 \quad \text{A1.82}$$

L'intégration de la densité par rapport à $\mathbf{r}_1$ (la coordonnée spatiale de l'électron 1) permet de trouver le nombre d'électrons,

$$\int \rho(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 = N \quad \text{A1.83}$$

De la même manière, nous définissons la densité de l'ordre 2, qui représente la densité de probabilité de trouver un électron simultanément dans $\mathbf{x}_1$ et $\mathbf{x}_2$:

$$\gamma_2(x_1, x_2) = N(N-1) \int \psi(x_1, x_2, \dots, x_N) \psi^*(x_1, x_2, \dots, x_N) dx_3 \dots dx_N \quad \mathbf{A1.84}$$

L'intégration par rapport aux variables de spin σ_1 et σ_2 permet d'obtenir la densité de probabilité bioélectroniques $\gamma_2(r_1, r_2)$;

$$\gamma_2(r_1, r_2) = \int \gamma_2(x_1, x_2) d\sigma_1 d\sigma_2 \quad \mathbf{A1.85}$$

Une autre quantité très utile est la matrice de densité réduite (d'ordre 1),

$$\rho_1(r_1, r_2) = \int \rho_1(x_1, x_2) d\sigma_1 d\sigma_2 \quad \mathbf{A1.86}$$

On peut donc montrer que;

$$E = \langle \psi | H | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_{ee} | \psi \rangle = T + V + V_{ee} = T[\rho] + v_{ext}[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad \mathbf{A1.87}$$

Avec ;

$$T[\rho] = \int dr_1 \left(-\frac{1}{2} \nabla^2(r_1) \right) \rho_1(r_1, r_1') \quad \mathbf{A1.88}$$

$$v_{ext}[\rho] = \int v_{ext}(r_1) \rho(r_1, r_1) dr_1 \quad \mathbf{A1.89}$$

$$V_{ee}[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\gamma_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad \text{A1.90}$$

Où

T : est l'énergie cinétique, qui nécessite pour la matrice de densité à un corps ;

v_{ext} : est l'énergie d'attraction nucléaire (potentiel externe) qui nécessite la fonction de densité ;

V_{ee} : est l'énergie de répulsion inter-électronique qui nécessite la fonction de densité à deux corps.

La densité bioélectronique, qui représente la densité de probabilité de trouver simultanément un électron dans $\mathbf{r}_1$ et $\mathbf{r}_2$, peut, à son tour, être réécrite en utilisant des densités de probabilité corrélées et non-corrélées.

$$\gamma_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2) + \rho(\mathbf{r}_1)\rho_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad \text{A1.91}$$

Où $\rho_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ représente la densité de corrélation d'échange.

A1. 2. 2) Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Entre 1920 et 1930, *Fermi*[188] et *Thomas*[189] ont perçu l'importance de la densité électronique d'une molécule, en quantité suffisante pour pouvoir connaître toutes les autres propriétés du système, y compris l'énergie. Cependant, les efforts pour obtenir de bonnes énergies à partir du seul ρ étaient en vain.

La situation change radicalement dans les années soixante, lorsque deux théorèmes sont énoncés, selon lesquels le modèle proposé par *Fermi et Thomas*, mais aussi les modifications subséquentes peuvent être considérés comme des approximations d'une théorie exacte: **la Théorie de la Densité Fonctionnelle (DFT)**.

Le premier théorème de *Hohenberg-Kohn* [111] affirme que la densité ρ détermine de façon unique le potentiel externe v_{ext} à moins d'une constante.

Par conséquent, toute observable d'un état fondamental stationnaire et non dégénéré peut être calculé exactement, au moins en théorie, à partir de la densité électronique de cet état. En fait, *l'Hamiltonien* d'un système dépend du nombre d'électrons et du potentiel externe, qui représente l'interaction entre les électrons et les noyaux. La connaissance de la densité correspond à celle du potentiel, qui à son tour détermine celle du *l'Hamiltonien* et donc des valeurs moyennes associées.

Ce théorème est valable lorsque la densité est N représentable, ou dans le cas où l'intégration de la densité sur la coordonnée spatiale permet de trouver le nombre d'électrons N , et la densité n'est pas négative lorsque la densité est également V -représentable (c'est-à-dire, quand il existe un potentiel externe à partir duquel il peut être dérivé). Dans les conditions de validité de ce théorème, l'énergie fonctionnelle est exprimée comme suit :

$$E[\rho] = T[\rho] + v_{ext}[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad \mathbf{A1.92}$$

Où :

$T[\rho]$: est l'énergie cinétique fonctionnelle ;

$V_{ee}[\rho]$: est le potentiel d'interaction ;

$v_{ext}[\rho]$: est la fonction du potentiel externe, c'est-à-dire l'attraction noyau-électron.

Les deux premières quantités sont généralement collectées dans un F_{HK} fonctionnel universel, indépendant du potentiel externe,

$$E[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int \rho(r_1) v_{ext}(r_1) dr_1 \quad \mathbf{A1.93}$$

Le second théorème de *Hoorberg et Kohn* [111] peut être énoncé en montrant que l'énergie d'un état fondamental non dégénéré peut être déterminée, exactement en principe, à travers la densité qui minimise l'énergie de l'état fondamental. Cela signifie que pour la densité ρ , N représentable et V -représentable, on a :

$$E_0 \leq E[\rho] \quad \mathbf{A1.94}$$

Donc, pour dériver l'énergie de l'état fondamental, nous devons minimiser l'énergie fonctionnelle,

$$\left[\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} \right] = 0 \quad \mathbf{A1.95}$$

La minimisation de l'énergie passe par le formalisme de *Lagrange*, c'est-à-dire définir L ayant comme restriction la N -représentabilité de la densité,

$$L[\rho] = E[\rho] - \mu \left[\int \rho(r) dr - N \right] \quad \mathbf{A1.96}$$

Où μ est le multiplicateur de Lagrange inconnu. La minimisation de *Lagrange* implique que :

$$\frac{\delta}{\delta \rho} \{E[\rho] - \mu[\rho(r)dr - N]\} = 0 \quad \mathbf{A1.97}$$

Parce que le différentiel d'un fonctionnel est défini comme suit :

$$\delta F = \int \frac{\delta F}{\delta f(x)} \delta f(x) dx \quad \text{A1.98}$$

Il est possible de réécrire l'équation (A1.97) comme suit :

$$\int \left\{ \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(r)} - \mu \right\} \delta \rho(r) dr = 0 \quad \text{A1.99}$$

L'équation (A1.99) est appelée *l'équation fondamentale de la DFT*, implique que;

$$\mu = \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(r)} = v_{ext}(r) + \frac{\delta F_{HK}}{\delta \rho(r)} \quad \text{A1.100}$$

A1. 2. 3) Théorème de Kohn et Sham

L'équation (A1.100) a une forme simple, mais le F_{HK} fonctionnel n'est pas connu. Plus précisément, l'énergie cinétique fonctionnelle $T[\rho]$ n'est pas connue avec une grande précision. D'autre part, $T[\rho]$ est très bien défini si la fonction d'onde est connue.

En 1965, *Kohn et Sham (KS)* ont proposé un formalisme pour calculer l'énergie $E[\rho]$, basé sur une fonction d'onde constituée de déterminants de *Slater* [187].

Le point de départ est *l'Hamiltonien* comme référence dont les électrons n'interagissent pas les uns avec les autres et ne sont soumis qu'à l'action du potentiel externe $v_s(\mathbf{r})$. La densité de *l'Hamiltonien*, obtenue à partir de la résolution des équations qui lui sont associées, est égale à la densité réelle du système. Dans cette approximation, *l'Hamiltonien* est écrit:

$$H_{KS} = \sum_{i=1}^N h_i = \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2} \nabla^2(i) + \sum_{i=1}^N v_s(i) \quad \mathbf{A1.101}$$

l'*Hamiltonien* présente a pour solution un déterminant de *Slater*. Les orbitales moléculaires de ce déterminant sont obtenues en résolvant l'équation suivante,

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_s(r) \right] \Phi_i = \epsilon_i \Phi_i \quad \mathbf{A1.102}$$

Dont la résolution permet de déterminer la valeur de l'énergie cinétique fonctionnelle sans interaction T_s

$$T_s[\rho] = 2 \sum_{i=1}^{N_{occ}/2} \left\langle \Phi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \Phi_i \right\rangle \quad \mathbf{A1.103}$$

$$\rho = 2 \sum_{i=1}^{N_{occ}/2} |\Phi_i|^2 \quad \mathbf{A1.104}$$

Pour un système sans interaction, l'équation fondamentale de la DFT devient;

$$\mu = \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho[r]} + v_s(r) \quad \mathbf{A1.105}$$

Avec : $\Delta T_s[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho]$, c'est-à-dire la différence entre l'énergie cinétique du système avec et sans interaction, le but est d'écrire l'énergie du système $E[\rho]$ dans la fonction

de $T_s[\rho]$, qui est peut être calculée à l'aide d'orbitales moléculaires. En effet, on peut montrer que :

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \int v_{ext}(r)\rho(r)dr + j[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad \mathbf{A1.106}$$

$$j[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 \quad \mathbf{A1.107}$$

$$E_{xc} = \Delta T[\rho] + V_{ee}[\rho] + J[\rho] \quad \mathbf{A1.108}$$

Où $j[\rho]$ est le potentiel de **Coulomb** alors que $E_{xc}[\rho]$ est la fonction de corrélation d'échange, qui inclut tous les termes qui ne sont pas connus exactement, en particulier toutes les interactions avec de nombreuses particules.

Il est important de noter que le formalisme de *Kohn-Sham* est pas uniquement basée sur l'utilisation de la densité électronique au sens strict, puisque le calcul du terme $T_s[\rho]$ est exécuté à partir de la orbitales moléculaires. Cependant, cette approximation est le moyen le plus efficace d'appliquer la DFT. L'application de l'équation fondamentale de la DFT, L'équation (A1.100) permet, après quelques réarrangements, d'exprimer μ sous la forme suivante :

$$\mu = \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho[r]} + v_{eff}(r) \quad \mathbf{A1.109}$$

$$v_{eff}(r) = v_{xc}(r) + v_{ext}(r) + \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dr_2 \quad \mathbf{A1.110}$$

$$v_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad \mathbf{A1.111}$$

Il est constaté que l'équation à résoudre un système d'interaction est similaire à celui d'un système sans interaction (L'équations **A1.105** et **A1.111**), la seule différence réside dans l'utilisation de potentiels différents. Il est donc nécessaire de résoudre L'équation **A1.112**,

$$h_{KS}\Phi_i = \varepsilon_i\Phi \quad \mathbf{A1.112}$$

Avec l'*Hamiltonien KS* défini comme :

$$h_{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(r) \quad \mathbf{A1.113}$$

Cette équation (**A1.113**) étant du type HF peut être résolue comme suit. Tout d'abord, un ensemble d'orbitales de test moléculaire est utilisé pour déterminer la densité. Ce dernier permet de calculer le potentiel effectif $v_{eff}(r)$, ce qui permet de déterminer les solutions de (**A1.113**), les valeurs propres et les vecteurs propres.

Cette procédure doit être répétée jusqu'à la convergence. Dans l'expression de l'*Hamiltonien de Kohn et Sham*, la seule inconnue est le potentiel d'échange-corrélation v_{xc} . Plus cette quantité est précise, plus la densité sera connue avec précision et plus l'énergie sera proche de l'exacte.

Ceci implique qu'il est nécessaire de trouver une expression pour la fonction de corrélation d'échange, qui soit aussi proche que possible de l'expression exacte. À cet égard, diverses approximations ont été suggérées.

La plus simple est l'approche de l'Approximation de la Densité Locale (LDA), qui consiste à considérer la densité semblable à celle d'un gaz d'électrons uniforme, qui change

lentement avec la position. Au lieu de cela, l'approximation de la densité de rotation locale est un modèle **LDA** qui introduit également le spin. D'autres approches sont les méthodes de Gradient Généralisé Approximation (**GGA**), le méta-GGA et enfin les hybrides fonctionnels.

A1. 2. 4) Approximation de la densité locale

L'approximation LDA est la plus simple elle consiste à considérer la densité du système équivalente à celle d'un gaz électronique uniforme. Elle varie donc lentement selon la position $\mathbf{r}_1$. Différentes valeurs pour l'énergie d'échange peuvent être utilisées. Par exemple, l'énergie d'échange formulée par **Dirac** a la forme suivante :

$$E_X^{LDA}[\rho] = -C_X \int \rho^{\frac{4}{3}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad \text{A1.114}$$

Avec :

$$C_X = -1.5 \left(\frac{3}{8} \pi \right)^{1/3}$$

La méthode X_α proposée par **Slater** [187] suggère plutôt pour la fonction d'échange :

$$E_X^{LDA}[\rho] = -\frac{3}{2} \alpha C_X \int \rho^{\frac{4}{3}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad \text{A1.115}$$

Où α est une variable, si elle prend la valeur 2/3 permet de trouver l'expression de **Dirac** [190]. Généralement la valeur 0,75 permet d'obtenir de bons résultats pour les atomes et les molécules. L'énergie de corrélation $E_C[\rho]$ est nulle dans la méthode développée par **Slater**.

Une corrélation fonctionnelle E_c , à utiliser dans le cadre de l'échange défini par **Dirac**, a été suggérée par *Vosko, Wilk, Nusair* [191] et par *Perdew et Wang* [192]. Les paramètres obtenus par fonctionnelle ont été déterminés sur la base de l'interpolation d'un ensemble de valeurs d'énergie de corrélation obtenues à partir des calculs de **Monte Carlo** quantique.

A1. 2. 5) Approximation de gradient généralisée

Cette approche introduit le gradient de densité dans la description des effets d'échange et de corrélation. Contrairement à la méthode LDA, qui est locale, dans ce cas, des éléments non locaux sont incorporés. En effet, le gradient de densité permet de prendre en compte la variation de densité à proximité de chaque point. C'est donc écrit:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho, \nabla \rho] = \int f(\rho, \nabla \rho) dr \quad \text{A1.116}$$

On peut montrer que les cadeaux d'échange exact, pour des distances r entre les deux électrons très grande une valeur limite égale à $-0,5/r$, alors que dans le cas de l'échange LDA cette limite a tendance exponentielle à zéro. Bien qu'il soit difficile de développer des potentiels GGA, des potentiels fonctionnels ont été proposés qui permettent d'obtenir les bonnes limites. Par exemple, l'énergie d'échange-corrélation dans l'approche non-empirique de *Perdew, Burke et Ernzerh* [169],

$$E_x^{PBE}[\rho] = \int \rho E_x^{LDA} F_x(s) dr \quad \text{A1.117}$$

Avec :

$$F_x(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + bs^2/\kappa}$$

$$s = \frac{|\nabla \rho|}{2\kappa_F \rho}$$

Alors que la fonction de corrélation est écrite comme suite :

$$E_C^{PBE} = \int dr \rho [E_C^{LDA} + H(t)] \quad \mathbf{A1.118}$$

Avec :

$$H(t) = \gamma \ln \left\{ 1 + \frac{\beta t^2}{\gamma} \left[\frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right] \right\}$$

$$A = \frac{\beta}{\gamma \left(\exp \left(-\frac{E_C^{LDA}}{\gamma} \right) - 1 \right)}$$

$$t = \frac{|\nabla \rho|}{2\kappa_s \rho}$$

Les différents paramètres, κ_s , α , γ , κ , ne sont pas étalonnés sur la base des données expérimentales, mais sont déterminées par diverses conditions. Par exemple, lorsque la densité devient constante, le gaz d'électrons doit être trouvé.

Par conséquent, les comportements asymptotiques des énergies et des potentiels doivent être respectés.

A1. 2. 6) Conditions limites périodiques

La taille de tout système simulé est généralement limitée par le stockage disponible de l'ordinateur et de la vitesse d'exécution du programme, car chaque atome peut interagir avec d'autres atomes, sur les atomes soit proportionnel à N^2 . Quelle que soit la taille du système, son nombre d'atomes N serait négligeable par rapport au nombre d'atomes contenus dans un fragment de matière macroscopique, et le rapport entre le nombre d'atomes de surface et le nombre total d'atomes serait beaucoup plus grand que en réalité, l'effet de surface est beaucoup plus important que prévu.

De plus, la boucle d'évaluation de force reste le principal facteur limitant la taille du système pouvant être simulé. Lors de la modélisation d'un système moléculaire isolé contenant un petit nombre d'atomes, il est clair qu'une fraction appréciable des atomes se situerait près de la périphérie du système et que des effets de surface significatifs seraient évidents. Une solution à ce problème consiste à utiliser des conditions aux limites périodiques (en anglais: *periodic boundary conditions (PBC)*).

Lors de l'utilisation de PBC, les particules sont placées dans une boîte, et cette boîte est répliquée à l'infini par une traduction rigide dans les trois directions cartésiennes, remplissant complètement l'espace et formant un macro-réseau infini.

En d'autres termes, si l'un des atomes est situé à la position $\mathbf{r}$ dans la case, on suppose que cet atome représente réellement un ensemble infini d'atomes situés, où $\mathbf{l}, \mathbf{m}, \mathbf{n}$ sont les nombres entiers et $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ sont des vecteurs de cellules.

Une version bidimensionnelle d'un tel système périodique est illustrée à la Figure A-1. Lorsqu'une particule se déplace à travers une frontière, toutes les images correspondantes se déplacent exactement de la même manière sur leurs limites.

Le boîtier central (la cellule unitaire) forme simplement un système de coordonnées pratique pour mesurer les emplacements des N molécules. Cependant, lors de la simulation d'une nanoparticule isolée dans le vide, où aucune condition limite périodique n'est appliquée, la sommation directe de l'interaction de la paire de Coulomb est adéquate et la coupure de l'espace réel est choisie pour incorporer toutes les paires d'atomes dans la boîte de simulation.

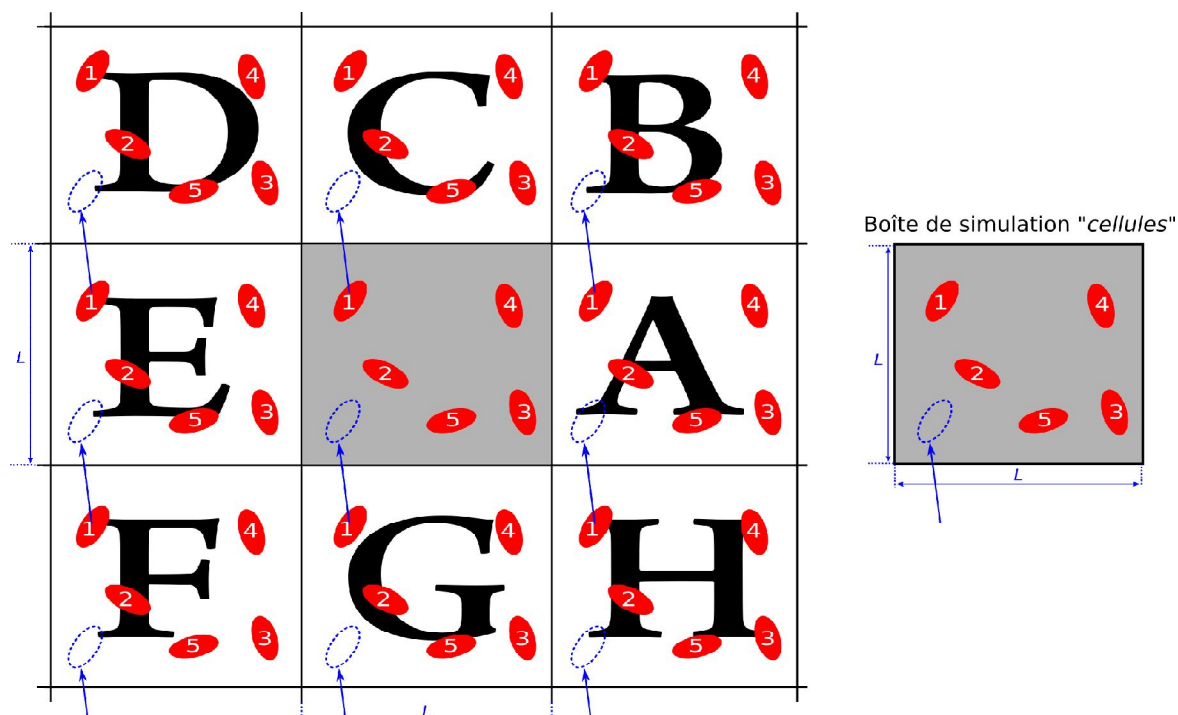


Figure A-1. System périodiques.

A1. 2. 7) Pseudopotentiel

Le formalisme pseudopotentiel est issu de la méthode des ondes planes orthogonalisées (OPW), dans laquelle les fonctions d'onde de valence ont été étendues dans un ensemble d'ondes planes (PW) orthogonalités à toutes les fonctions d'onde centrales.

En résolvant l'équation d'onde de Schrödinger pour les agrégats condensés d'atomes, l'espace est divisé en deux régions avec des propriétés très différentes. La région centrale comprend typiquement des électrons de noyau étroitement liés qui répondent très peu à la présence d'atomes voisins, tandis que le volume restant contient la densité d'électrons de valence qui est impliquée dans la liaison des atomes.

$$|OPW, K\rangle = |PW, K\rangle - \sum_c^{core} |\Psi_c\rangle \langle \Psi_c | PW, K\rangle \quad \mathbf{A1.119}$$

La construction d'un pseudopotentiel peut être démontrée en termes des états exacts du noyau et de la valence $|\psi_c\rangle$ et $|\psi_v\rangle$, ce qui satisfait à l'équation de Schrodinger correspondante.

$$H\Psi_i = E \Psi_i ; \text{pour } i = c, v \quad \mathbf{A1.120}$$

En soustrayant l'orthogonalité de base, on atténue l'état de valence dans la région centrale, ce qui nous amène à des pseudo states $|\phi_v\rangle$ donnés par;

$$|\phi_v\rangle = |\Psi_v\rangle + \sum_c E_c |\phi_v\rangle \langle \Psi_c | \phi_v\rangle \quad \mathbf{A1.121}$$

En jouant l'Hamiltonien sur la fonction vague en 2.19, nous obtenons

$$\begin{aligned} H|\phi_v\rangle &= E_c |\Psi_v\rangle + \sum_c E_c |\Psi_c\rangle \langle \Psi_c | \phi_v\rangle \\ &= E_v |\phi_v\rangle + \sum_c (E_c - E_v) |\phi_c\rangle \langle \phi_c | \phi_v\rangle \end{aligned} \quad \mathbf{A1.122}$$

l'équation **A1.122** peut être exprimé comme

$$\left\{ H + \sum_c (E_v - E_c) |\Psi_c\rangle \langle \phi_c| \right\} |\phi_v\rangle = E_c |\phi_v\rangle \quad \text{A1.123}$$

l'équation **A1.123**, montre que les pseudo-états de valence $|\phi_v\rangle$ satisfont l'équation de Schrodinger avec un pseudo-hamiltonien dépendant de l'énergie.

$$H^{ps} = H + \sum_c (E_v - E_c) |\Psi_c\rangle \langle \phi_c| \quad \text{A1.124}$$

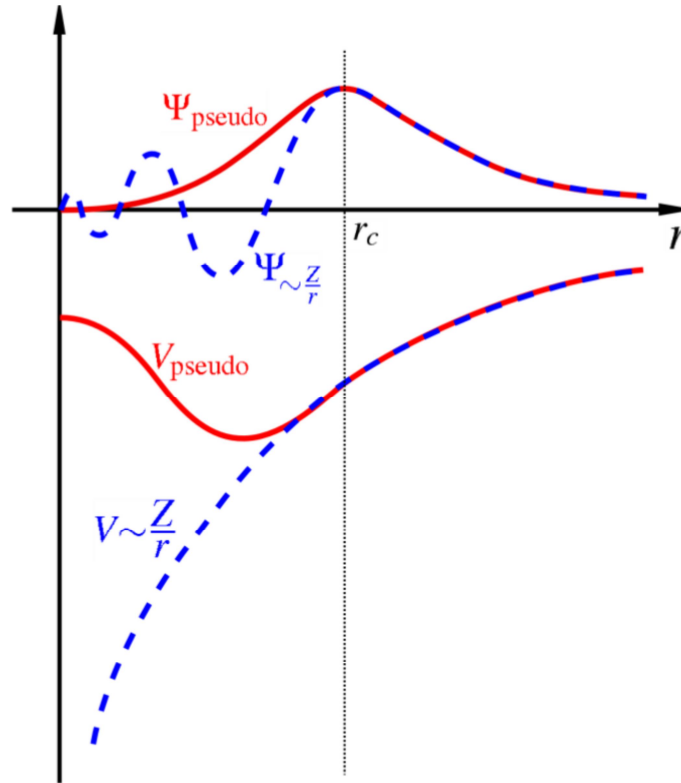


Figure A-2. Représentation schématique de la méthode pseudopotentielle. le potentiel électronique $-Z / r$ orbital est modifié en pseudopotentielle V_{ps} et pseudo-orbitale ϕ_{ps} à l'intérieur du coeur du rayon r_c .

Pour de nombreux atomes, le potentiel de Phillips-Kleiman [9] se révèle suffisant, car il fait en sorte que le solide se comporte comme un gaz électronique, ce qui implique un faible potentiel.

$$V^{pk} = V + \sum_c (E - E_c) |\Psi_c\rangle \langle \phi_c| \quad \text{A1.125}$$

A1. 2) Approximation pseudopotentielle

En raison de la localisation des électrons du cœur et des oscillations rapides dans la région du cœur des fonctions d'onde qui décrivent les électrons de valence, le nombre de PW nécessaires, même pour un calcul simple, est énorme. Nous avons besoin d'approximations pour éviter ce problème. La première idée est de ne pas tenir compte des électrons du noyau car ils ne participent pas aux propriétés chimiques de la matière, au moins jusqu'à ce que leur énergie de liaison soit beaucoup plus élevée que l'énergie impliquée dans les propriétés chimiques que l'on souhaite étudier. On les gèle donc autour des noyaux et redéfinit le système comme s'il était formé par des ions plus des électrons de valence.

Nous nous retrouvons avec le deuxième problème, comment traiter les oscillations dans la région centrale des fonctions d'onde de valence, en raison de l'orthogonalisation aux fonctions d'onde de base. La solution à cela est l'introduction d'un pseudopotentiel (PP) qui substitue le potentiel ionique de Coulomb de telle sorte que les pseudo-valeurs propres de valence soient les mêmes que celles de tous les électrons (AE) et que les pseudo-ondes coïncident avec celles AE un rayon de noyau fixe sur, et sont aussi lisses que possible au-dessous du rayon de noyau, avec la seule contrainte à être normalisée (pseudo-potentiels de normalisation (NC)). Un potentiel ionique, une fonction d'onde de valence et une fonction pseudopotentielle et pseudo-onde correspondante sont illustrés à la Fig. A-2 La figure montre que la fonction pseudo-onde et toute fonction d'onde électronique et son potentiel pseudo-potentiel et ionique sont identiques en dehors du rayon de coupure r_c . Près de la région centrale, il y a une oscillation rapide de la fonction d'onde AE alors que la fonction de pseudo-onde est lisse.

Pour satisfaire à ces exigences, le PP doit généralement être dépendant du moment angulaire, c'est-à-dire que les fonctions de pseudo-onde correspondant à différents moments angulaires sont des fonctions propres de potentiels différents. Cependant, le comportement à long terme de ces différents potentiels doit ressembler au comportement réel, car au-delà du rayon du cœur, les pseudo-fonctions d'onde sont identiques aux fonctions AE. Cela signifie que la différence doit être confinée dans la région centrale et que le PP peut être écrit sous la forme suivante.

$$V_s^{sl}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = V_s^{loc} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + \sum_{l=0}^{l_{max}} V_{s,l}^{nl}(\mathbf{r}) P_l(\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathbf{r}}') \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad \mathbf{A1.126}$$

Où $V_s^{loc}(\mathbf{r})$ est une partie locale longue portée et s'approche du potentiel AE nl au-dessus d'un rayon de coupure $r_{c,loc}$ et $V_{s,l}(\mathbf{r})$ sont la partie dépendant du moment angulaire à courte distance non locale, l'indice s se réfère à l'atome, l'exposant " s,l " accentue la semi-localité (non locale en moment angulaire mais locale en $\mathbf{r}$) et P_l est le projecteur sur le moment cinétique l ,

$$P_l(\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathbf{r}}') = \sum_{m=-l}^l Y_{l,m}(\theta', \phi') \quad \mathbf{A1.127}$$

avec les $Y_{l,m}$ les harmoniques sphériques. La qualité du PP dépend des propriétés de transférabilité, c'est-à-dire de la capacité à reproduire les résultats de l'AE sur une large gamme de configurations électroniques.

Annexe. II

Résultats supplémentaire (Descripteurs calculés/Diverses fonctionnelles)

Descripteurs chimiques quantiques calculés pour les formes neutres des dérivés du thiophène, (sous C-PCM modèle), utilisant diverses fonctionnelles (B3LYP [140-141], CAM-B3LYP [142], LC-BLYP [143], ω B97 & ω B97X [144], et ω B97X-D3 [145] testées avec deux fonctions de base, celles de *Pople* [146,147] 6-311++G(d,p) et les bases de *Karlsruhe* de qualité triple ζ def2-TZVPP [148].

Tableau A-II-1. Descripteurs chimiques quantiques calculés ^(a) pour les formes neutres des dérivés du thiophène, (C-PCM), avec la fonctionnelles B3LYP en utilisant les bases def2-TZVPP/6-311++G(d,p).

Paramètres	Molécules				
	TPH	CLTPH	TPHCAC	ACTPH	TPHCAL
E_{HOMO} (eV)	-6.553 / -6.591	-6.421 / -6.499	-6.960 / -7.010	-6.860 / -6.913	-6.982 / -7.036
E_{LUMO} (eV)	-0.510 / -0.603	-0.758 / -0.863	-1.800 / -1.937	-1.953 / -2.081	-2.139 / -2.259
ΔE_{Gap} (eV)	6.043 / 5.988	5.663 / 5.636	5.160 / 5.073	4.907 / 4.832	4.843 / 4.776
I (eV)	6.553 / 6.591	6.421 / 6.499	6.960 / 7.010	6.860 / 6.913	6.982 / 7.036
A (eV)	0.510 / 0.603	0.758 / 0.863	1.800 / 1.937	1.953 / 2.081	2.139 / 2.259
μ (Debye)	0.719 / 0.777	2.315 / 2.454	4.084 / 4.214	5.978 / 6.281	6.247 / 6.535
$\langle \alpha \rangle$ (a.u.)	86.01 / 86.95	101.12 / 101.022	117.42 / 118.07	131.69 / 132.74	115.941 / 117.27
V^{vdw} (Bohr ³)	718.18 / 720.70	968.82 / 972.855	902.50 / 906.09	972.81 / 976.64	853.299 / 856.30
SA (Bohr ²)	419.960 / 421.27	528.138 / 530.20	518.680 / 520.53	552.37 / 554.474	490.190 / 491.71
TE (a.u.)	-552.937 / -552.910	-1012.493 / -1012.464	-741.522 / -741.474	-705.573 / -705.530	-666.26 / -666.22
χ	3.532 / 3.597	3.589 / 3.681	4.380 / 4.473	4.406 / 4.497	4.561 / 4.648
π	-3.532 / -3.597	-3.589 / -3.681	-4.380 / -4.473	-4.406 / -4.497	-4.561 / -4.648
η	3.022 / 2.994	2.832 / 2.818	2.580 / 2.536	2.454 / 2.416	2.421 / 2.388
σ	0.331 / 0.334	0.353 / 0.355	0.388 / 0.394	0.408 / 0.414	0.413 / 0.419
ω	2.064 / 2.161	2.275 / 2.405	3.718 / 3.945	3.957 / 4.185	4.295 / 4.522
ω^-	4.208 / 4.334	4.424 / 4.597	6.230 / 6.499	6.466 / 6.735	6.878 / 7.145
ω^+	0.676 / 0.737	0.834 / 0.916	1.850 / 2.025	2.060 / 2.238	2.317 / 2.497
$\Delta\omega^\pm$	4.883 / 5.070	5.258 / 5.514	8.080 / 8.524	8.526 / 8.974	9.195 / 9.642
$\Delta\omega^\pm$	0.438 / 0.506	0.608 / 0.699	1.690 / 1.871	1.905 / 2.090	2.172 / 2.357
ΔN	-0.053 / -0.065	-0.067 / -0.084	-0.227 / -0.249	-0.244 / -0.266	-0.279 / -0.301
ΔE	0.009 / 0.013	0.013 / 0.020	0.133 / 0.157	0.146 / 0.171	0.188 / 0.216
$\Delta n_{\text{back-d}}$	-0.755 / -0.749	-0.708 / -0.704	-0.645 / -0.634	-0.613 / -0.604	-0.605 / -0.597
IE (%)	73	80	83	86	92

^(a): E_{HOMO} : Énergie de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée, E_{LUMO} : Énergie de l'orbitale moléculaire la plus basse vacante, ΔE_{gap} Énergie de gap, I : Potentiel d'ionisation, A : Affinité électronique, μ : Moment dipolaire, TE : Énergie totale, η : Dureté, σ : Mollesse chimiques, χ : électronegativité, π : potentiel chimique, ω : Électrophilicité globale, $\langle \alpha \rangle$: Polarisabilité, V^{vdw} : Volume de van der Waals, SA : Surface moléculaire de Van der waals, ω^- : Pouvoir d'électro-donation, ω^+ : Pouvoir d'électro-acceptation, $\Delta\omega^\pm$: Indice d'électrophilicité net et $\Delta n_{\text{back-d}}$: Indice de back-donation électronique.

Tableau A-II-2. Descripteurs chimiques quantiques calculés ^(a) pour les formes neutres des dérivés du thiophène, (C-PCM), avec la fonctionnelles CAM-B3LYP en utilisant les bases def2-TZVPP/6-311++G(d,p).

Paramètres	Molécules				
	TPH	CLTPH	TPHCAC	ACTPH	TPHCAL
E_{HOMO} (eV)	-8.146 /-8.183	-7.986 /-8.071	-8.505 /-8.558	-8.392 /-8.444	-8.495 /-8.548
E_{LUMO} (eV)	0.758 /0.624	0.484 /0.329	-0.565 /-0.725	-0.721 /-0.871	-0.905 /-1.040
ΔE_{Gap} (eV)	8.904 /8.807	8.470 /8.400	7.940 /7.833	7.671 /7.573	7.590 /7.507
I (eV)	8.146 /8.183	7.986 /8.071	8.505 /8.558	8.392 /8.444	8.495 /8.548
A (eV)	-0.758 /-0.624	-0.484 /-0.329	0.565 /0.725	0.721 /0.871	0.905 /1.040
μ (Debye)	0.728 /0.796	2.362 /2.518	3.999 /4.110	5.882 /6.176	6.048 /6.318
$\langle \alpha \rangle$ (a.u.)	83.878 /84.150	98.375 /97.563	113.148 /113.233	126.666 /126.920	111.560 /112.176
V^{vdw} (Bohr ³)	715.668 /718.290	965.004 /968.958	898.834 /902.184	968.730 /972.289	849.983 /852.771
SA (Bohr ²)	418.684 /420.058	526.265 /528.181	516.661 /518.263	550.149 /552.067	488.381 /489.770
TE (a.u.)	-553.000 /-552.973	-1012.622 /-1012.59	-741.608 /-741.559	-705.651 /-705.607	-666.34 /-666.3
χ	3.694 /3.780	3.751 /3.871	4.535 /4.641	4.556 /4.657	4.700 /4.794
π	-3.694 /-3.780	-3.751 /-3.871	-4.535 /-4.641	-4.556 /-4.657	-4.700 /-4.794
η	4.452 /4.404	4.235 /4.200	3.970 /3.916	3.836 /3.787	3.795 /3.754
σ	0.225 /0.227	0.236 /0.238	0.252 /0.255	0.261 /0.264	0.264 /0.266
ω	1.533 /1.622	1.661 /1.784	2.590 /2.750	2.706 /2.864	2.911 /3.061
ω^-	3.936 /4.062	4.066 /4.245	5.353 /5.560	5.464 /5.666	5.735 /5.927
ω^+	0.242 /0.283	0.315 /0.373	0.819 /0.919	0.908 /1.009	1.035 /1.133
$\Delta\omega^{\pm}$	4.178 /4.345	4.381 /4.618	6.172 /6.479	6.371 /6.675	6.770 /7.061
$\Delta\omega^{\pm}$	-0.012 /0.037	0.069 /0.138	0.632 /0.739	0.725 /0.832	0.861 /0.965
ΔN	-0.054 /-0.065	-0.064 /-0.079	-0.167 /-0.183	-0.176 /-0.191	-0.196 /-0.211
ΔE	0.013 /0.018	0.017 /0.026	0.110 /0.131	0.118 /0.138	0.146 /0.167
$\Delta n_{\text{back-d}}$	-1.113 /-1.101	-1.059 /-1.050	-0.992 /-0.979	-0.959 /-0.947	-0.949 /-0.938
IE (%)	73	80	83	86	92

Tableau A-II-3. Descripteurs chimiques quantiques calculés ^(a) pour les formes neutres des dérivés du thiophène, (C-PCM), avec la fonctionnelles LC-B3LYP en utilisant les bases def2-TZVPP/6-311++G(d,p).

Paramètres	Molécules				
	TPH	CLTPH	TPHCAC	ACTPH	TPHCAL
E_{HOMO} (eV)	-9.174 /-9.212	-8.966 /-9.057	-9.491 /-9.546	-9.377 /-9.435	-9.471 /-9.525
E_{LUMO} (eV)	1.658 /1.060	1.368 /0.990	0.313 /0.134	0.140 /-0.034	-0.046 /-0.194
ΔE_{Gap} (eV)	10.833 /10.271	10.334 /10.046	9.804 /9.680	9.517 /9.401	9.425 /9.331
I (eV)	9.174 /9.212	8.966 /9.057	9.491 /9.546	9.377 /9.435	9.471 /9.525
A (eV)	-1.658 /-1.060	-1.368 /-0.990	-0.313 /-0.134	-0.140 /0.034	0.046 /0.194
μ (Debye)	0.676 /0.757	2.323 /2.507	3.842 /3.962	5.756 /6.050	5.844 /6.135
$\langle \alpha \rangle$ (a.u.)	83.885 /84.129	98.253 /97.537	113.227 /113.405	126.560 /126.691	111.197 /111.882
V^{vdw} (Bohr ³)	714.877 /717.858	964.053 /967.972	898.392 /901.458	967.890 /974.134	848.871 /851.541
SA (Bohr ²)	418.454 /420.053	525.949 /527.898	516.410 /518.017	549.906 /550.944	487.840 /489.199
TE (a.u.)	-552.424 /-552.4	-1011.81 /-1011.79	-740.75 /-740.71	-704.801 /-704.76	-665.580 /-665.54
χ	3.758 /4.076	3.799 /4.033	4.589 /4.706	4.618 /4.734	4.758 /4.860
π	-3.758 /-4.076	-3.799 /-4.033	-4.589 /-4.706	-4.618 /-4.734	-4.758 /-4.860
η	5.416 /5.136	5.167 /5.023	4.902 /4.840	4.759 /4.701	4.712 /4.665
σ	0.185 /0.195	0.194 /0.199	0.204 /0.207	0.210 /0.213	0.212 /0.214
ω	1.304 /1.618	1.397 /1.619	2.148 /2.288	2.241 /2.384	2.402 /2.531
ω^-	3.860 /4.298	3.942 /4.264	5.055 /5.246	5.145 /5.339	5.370 /5.544
ω^+	0.102 /0.222	0.143 /0.231	0.466 /0.540	0.527 /0.605	0.612 /0.684
$\Delta\omega^+$	3.961 /4.519	4.085 /4.494	5.522 /5.786	5.672 /5.944	5.983 /6.228
$\Delta\omega^-$	-0.157 /-0.011	-0.111 /-0.004	0.268 /0.349	0.332 /0.417	0.426 /0.504
ΔN	-0.051 /-0.084	-0.057 /-0.082	-0.141 /-0.155	-0.148 /-0.162	-0.164 /-0.177
ΔE	0.014 /0.037	0.017 /0.034	0.097 /0.116	0.104 /0.124	0.127 /0.146
$\Delta n_{\text{back-d}}$	-1.354 /-1.284	-1.292 /-1.256	-1.226 /-1.210	-1.190 /-1.175	-1.178 /-1.166
IE (%)	73	80	83	86	92

Tableau A-II-4. Descripteurs chimiques quantiques calculés ^(a) pour les formes neutres des dérivés du thiophène, (C-PCM), avec la fonctionnelles ω B97 en utilisant les bases def2-TZVPP/6-311++G(d,p).

Paramètres	Molécules				
	TPH	CLTPH	TPHCAC	ACTPH	TPHCAL
E_{HOMO} (eV)	-8.965 /-9.001	-8.794 /-8.871	-9.298 /-9.349	-9.189 /-9.238	-9.285 /-9.335
E_{LUMO} (eV)	1.606 /1.380	1.307 /1.169	0.283 /0.128	0.112 /-0.036	-0.067 /-0.200
ΔE_{Gap} (eV)	10.572 /10.381	10.101 /10.040	9.581 /9.477	9.301 /9.202	9.218 /9.135
I (eV)	8.965 /9.001	8.794 /8.871	9.298 /9.349	9.189 /9.238	9.285 /9.335
A (eV)	-1.606 /-1.380	-1.307 /-1.169	-0.283 /-0.128	-0.112 /0.036	0.067 /0.200
μ (Debye)	0.745 /0.786	2.389 /2.498	3.960 /4.043	5.812 /6.073	5.930 /6.171
$\langle \alpha \rangle$ (a.u.)	84.047 /83.429	98.479 /96.646	113.022 /112.121	126.559 /125.871	111.310 /110.999
V^{vdw} (Bohr ³)	715.577 /718.129	964.975 /968.662	898.931 /902.061	969.056 /972.385	850.126 /852.945
SA (Bohr ²)	418.633 /420.007	526.328 /528.091	516.725 /518.201	550.355 /552.102	488.529 /489.929
TE (a.u.)	-553.031 /-553.00	-1012.68 /-1012.61	-741.648 /-741.6	-705.705 /-705.67	-666.375 /-666.34
χ	3.680 /3.810	3.743 /3.851	4.507 /4.611	4.538 /4.637	4.676 /4.768
π	-3.680 /-3.810	-3.743 /-3.851	-4.507 /-4.611	-4.538 /-4.637	-4.676 /-4.768
η	5.286 /5.190	5.050 /5.020	4.791 /4.739	4.651 /4.601	4.609 /4.567
σ	0.189 /0.193	0.198 /0.199	0.209 /0.211	0.215 /0.217	0.217 /0.219
ω	1.281 /1.399	1.387 /1.477	2.120 /2.243	2.214 /2.337	2.372 /2.488
ω^-	3.781 /3.953	3.890 /4.030	4.973 /5.141	5.065 /5.230	5.286 /5.443
ω^+	0.102 /0.142	0.147 /0.179	0.466 /0.530	0.527 /0.593	0.610 /0.675
$\Delta\omega^\pm$	3.883 /4.095	4.037 /4.209	5.439 /5.671	5.591 /5.824	5.896 /6.118
$\Delta\omega^\pm$	-0.163 /-0.111	-0.110 /-0.069	0.265 /0.336	0.329 /0.402	0.421 /0.492
ΔN	-0.044 /-0.058	-0.053 /-0.064	-0.135 /-0.148	-0.143 /-0.155	-0.159 /-0.171
ΔE	0.010 /0.017	0.014 /0.020	0.088 /0.103	0.095 /0.111	0.117 /0.133
$\Delta n_{\text{back-d}}$	-1.321 /-1.298	-1.263 /-1.255	-1.198 /-1.185	-1.163 /-1.150	-1.152 /-1.142
IE (%)	73	80	83	86	92

Tableau A-II-5. Descripteurs chimiques quantiques calculés ^(a) pour les formes neutres des dérivés du thiophène, (C-PCM), avec la fonctionnelles ω B97X en utilisant les bases def2-TZVPP/6-311++G(d,p).

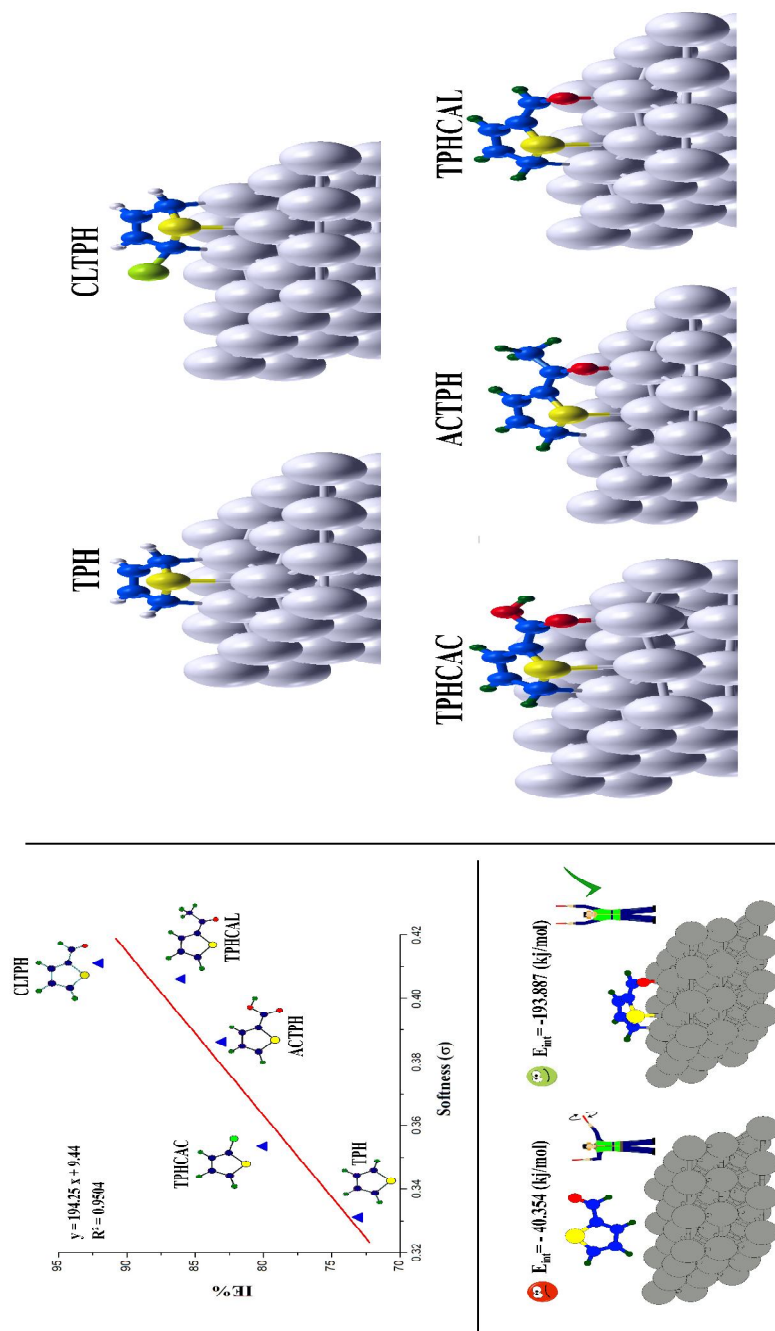
Paramètres	Molécules				
	TPH	CLTPH	TPHCAC	ACTPH	TPHCAL
E_{HOMO} (eV)	-9.163 /-9.196	-8.989 /-9.065	-9.490 /-9.537	-9.378 /-9.427	-9.467 /-9.514
E_{LUMO} (eV)	1.743 /1.532	1.443 /1.303	0.419 /0.266	0.253 /0.100	0.077 /-0.056
ΔE_{Gap} (eV)	10.906 /10.728	10.431 /10.369	9.909 /9.803	9.631 /9.527	9.544 /9.458
I (eV)	9.163 /9.196	8.989 /9.065	9.490 /9.537	9.378 /9.427	9.467 /9.514
A (eV)	-1.743 /-1.532	-1.443 /-1.303	-0.419 /-0.266	-0.253 /-0.100	-0.077 /0.056
μ (Debye)	0.754 /0.793	2.398 /2.520	3.948 /4.018	5.806 /6.041	5.892 /6.120
$\langle \alpha \rangle$ (a.u.)	83.758 /83.224	98.037 /96.358	112.508 /111.664	125.825 /125.089	110.678 /110.403
V^{vdw} (Bohr ³)	715.507 /717.884	964.707 /968.112	899.165 /901.969	969.121 /975.277	849.948 /852.570
SA (Bohr ²)	418.646 /419.911	526.187 /527.845	516.759 /518.188	550.478 /551.581	488.418 /489.745
TE (a.u.)	-553.031 /-553.01	-1012.68 /-1012.61	-741.655 /-741.61	-705.710 /-705.67	-666.380 /-666.34
χ	3.710 /3.832	3.773 /3.881	4.535 /4.635	4.562 /4.663	4.695 /4.785
π	-3.710 /-3.832	-3.773 /-3.881	-4.535 /-4.635	-4.562 /-4.663	-4.695 /-4.785
η	5.453 /5.364	5.216 /5.184	4.954 /4.902	4.815 /4.764	4.772 /4.729
σ	0.183 /0.186	0.192 /0.193	0.202 /0.204	0.208 /0.210	0.210 /0.211
ω	1.262 /1.369	1.365 /1.453	2.076 /2.192	2.161 /2.283	2.310 /2.420
ω^-	3.799 /3.955	3.903 /4.041	4.963 /5.122	5.044 /5.210	5.254 /5.404
ω^+	0.089 /0.123	0.130 /0.160	0.428 /0.487	0.482 /0.546	0.559 /0.619
$\Delta\omega^+$	3.888 /4.078	4.033 /4.201	5.390 /5.609	5.526 /5.756	5.812 /6.023
$\Delta\omega^+$	-0.175 /-0.130	-0.126 /-0.087	0.226 /0.292	0.284 /0.354	0.368 /0.434
ΔN	-0.046 /-0.058	-0.054 /-0.065	-0.134 /-0.145	-0.140 /-0.153	-0.156 /-0.166
ΔE	0.011 /0.018	0.015 /0.022	0.089 /0.104	0.095 /0.111	0.116 /0.131
$\Delta n_{\text{back-d}}$	-1.363 /-1.341	-1.304 /-1.296	-1.239 /-1.225	-1.204 /-1.191	-1.193 /-1.182
IE (%)	73	80	83	86	92

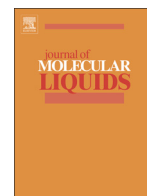
Tableau A-II-6. Descripteurs chimiques quantiques calculés ^(a) pour les formes neutres des dérivés du thiophène, (C-PCM), avec la fonctionnelles ω B97X-D3 en utilisant les bases def2-TZVPP/6-311++G(d,p).

Paramètres	Molécules				
	TPH	CLTPH	TPHCAC	ACTPH	TPHCAL
E_{HOMO} (eV)	-9.382 /-9.41	-9.205 /-9.28	-9.704 /-9.75	-9.593 /-9.64	-9.668 /-9.71
E_{LUMO} (eV)	1.921 /1.45	1.616 /1.38	0.593 /0.44	0.433 /0.28	0.267 /0.13
ΔE_{Gap} (eV)	11.303 /10.86	10.821 /10.66	10.297 /10.19	10.025 /9.92	9.935 /9.84
I (eV)	9.382 /9.41	9.205 /9.28	9.704 /9.75	9.593 /9.64	9.668 /9.71
A (eV)	-1.921 /-1.45	-1.616 /-1.38	-0.593 /-0.44	-0.433 /-0.28	-0.267 /-0.13
μ (Debye)	0.779 /0.81	2.422 /2.54	3.948 /4.00	5.789 /6.02	5.850 /6.06
$\langle \alpha \rangle$ (a.u.)	83.474 /82.40	97.527 /95.30	112.117 /110.82	124.990 /123.83	109.940 /109.21
V^{vdw} (Bohr ³)	715.993 /718.28	964.768 /967.67	899.996 /902.86	973.208 /976.39	850.585 /853.09
SA (Bohr ²)	418.957 /420.22	526.238 /527.69	517.256 /518.71	550.462 /552.21	488.831 /490.09
TE (a.u.)	-553.038 /-553.01	-1012.647 /-1012.6	-741.680 /-741.63	-705.730 /-705.69	-666.397 /-666.36
χ	3.731 /3.98	3.794 /3.95	4.555 /4.66	4.580 /4.68	4.701 /4.79
π	-3.731 /-3.98	-3.794 /-3.95	-4.555 /-4.66	-4.580 /-4.68	-4.701 /-4.79
η	5.652 /5.43	5.410 /5.33	5.149 /5.09	5.013 /4.96	4.967 /4.92
σ	0.177 /0.18	0.185 /0.19	0.194 /0.20	0.199 /0.20	0.201 /0.20
ω	1.231 /1.46	1.330 /1.46	2.015 /2.13	2.092 /2.21	2.224 /2.33
ω^-	3.803 /4.13	3.904 /4.10	4.937 /5.09	5.009 /5.17	5.196 /5.34
ω^+	0.072 /0.15	0.110 /0.15	0.381 /0.44	0.429 /0.49	0.495 /0.55
$\Delta\omega^\pm$	3.875 /4.28	4.013 /4.26	5.318 /5.53	5.438 /5.65	5.690 /5.89
$\Delta\omega^\pm$	-0.191 /-0.09	-0.147 /-0.09	0.179 /0.24	0.229 /0.29	0.302 /0.36
ΔN	-0.046 /-0.07	-0.054 /-0.07	-0.131 /-0.14	-0.137 /-0.15	-0.150 /-0.16
ΔE	0.012 /0.03	0.016 /0.03	0.088 /0.10	0.094 /0.11	0.112 /0.13
$\Delta n_{\text{back-d}}$	-1.413 /-1.36	-1.353 /-1.33	-1.287 /-1.27	-1.253 /-1.24	-1.242 /-1.23
IE (%)	73	80	83	86	92

Annexe. III

Graphical abstract





Computational study of some thiophene derivatives as aluminium corrosion inhibitors

Hamza Allal^{a,*}, Youghourta Belhocine^{b,c}, Emna Zouaoui^d

^a Department of Technology, Faculty of Technology, 20 August 1955 University of Skikda, Algeria

^b Department of Petrochemical and Process Engineering, Faculty of Technology, 20 August 1955 University of Skikda, Algeria

^c Laboratory of Chemistry of Materials, Campus Shaab Ersas, Faculty of Exact Sciences, University Constantine 1, Algeria

^d Laboratory of Chemical Engineering and Environment Research, LGCE, Faculty of Technology, 20 August 1955 University of Skikda, Algeria

ARTICLE INFO

Article history:

Received 26 January 2018

Received in revised form 20 May 2018

Accepted 22 May 2018

Available online 23 May 2018

Keywords:

Thiophene derivatives

DFT

Corrosion inhibitors

Reactivity parameters

Molecular structure

Molecular dynamics simulations

ABSTRACT

Quantum chemical calculations and molecular dynamics simulations studies of a series of thiophene-based compounds have been performed using the density functional theory (DFT) method to elucidate the relationship between inhibition efficiency and their molecular structures. The global and local quantities such as highest occupied molecular orbital energy (HOMO), lowest unoccupied molecular orbital energy (LUMO), energy gap (ΔE), dipole moment (μ), total energy (TE), ionization potential (I), electron affinity (A), electronegativity (χ), chemical potential (π), global hardness (η), global softness (σ), global electrophilicity (ω), polarizabilities $\langle \alpha \rangle$, fraction of electrons transferred (ΔN), Fukui indices, local electrophilicity and local softness were calculated in vacuo and in water solution. The calculated values of inhibition efficiency show overall a good agreement with the experimental order. Finally, the interaction energies between the inhibitor molecules and the aluminium Al(111) surface were calculated and rationalized using molecular dynamics simulation technique.

© 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Aluminium and its alloys are commonly used in many industries, including transportation, building materials, and aerospace, particularly because of their light weight and corrosion resistance [1,2], which is attributed to the formation of a protective surface oxide film [3]. However, when exposed to moisture and air containing various corrosive agents such as salts and aggressive anions, aluminium-based alloys may corrode leading to a decrease in efficiency and financial losses. Under these conditions, the organic compounds which act as inhibitors are needed to delay the corrosion process and to protect metals against attacks in aggressive solutions [4–7]. The efficiency of inhibitors is largely dependent on their ability to get adsorbed on the metallic surfaces, this is explained by the presence of vacant d-orbitals of metal surface atoms acting as electrophiles and the physico-chemical properties of the inhibitor molecule structure, such as geometry, π -electrons, environment system (pH, temperature, surface charge and metal composition), aromaticity and the presence of heteroatoms (N, O, P and S atoms) which have high ability to donate electrons by adsorption on the metal surface [8,9].

Two types of interactions can be identified, chemical adsorption or chemisorption and physical adsorption or physisorption [10]. Organic molecules can inhibit corrosion by chemisorption or physisorption mechanism involving interaction between the free electron pairs on heteroatom and/or π -electron in the aromatic ring of the inhibitor molecule and d-orbitals of the metal surface.

During the last decade, several researchers [11–16] have focused their attention on improving the efficiency of the different heterocyclic compounds containing sulphur and nitrogen atoms, due to the presence of multiple reactive sites (aromatic ring, unsaturation, and heteroatoms). The effect of heteroatom substitution by oxygen, nitrogen, sulphur or phosphorus atoms in organic inhibitors leads to an improved inhibition efficiency, which increases in the order $O < N < S < P$ [13].

Quantum chemical calculations represent a very powerful tool to complete the experimental study of the chemical reactivity of molecules, and consequently, to explain the mechanism of corrosion inhibition [9,12–16]. This approach provides useful information and can be described by two main types of parameters which comprise the global quantities called also reactivity indices, such as energy gap (ΔE_{gap}), dipole moment (μ), total energy (TE), ionization potential (I), electron affinity (A), electronegativity (χ), global hardness (η), electrophilicity index (ω) and polarizabilities $\langle \alpha \rangle$, necessary for the comparison between inhibitors derivatives find out the best inhibitor and local

* Corresponding author.

E-mail address: hamzaallal.univ@gmail.com (H. Allal).

quantities or selectivity indices, such as Fukui function ($f(r^-)$), local electronegativity and local softness, needed to identify the reactive sites of the inhibitor compounds.

Computational methods at molecular and solid-state levels [17–26] are very often used in corrosion inhibition studies in order to ascertain the relationship between corrosion inhibition efficiency and molecular

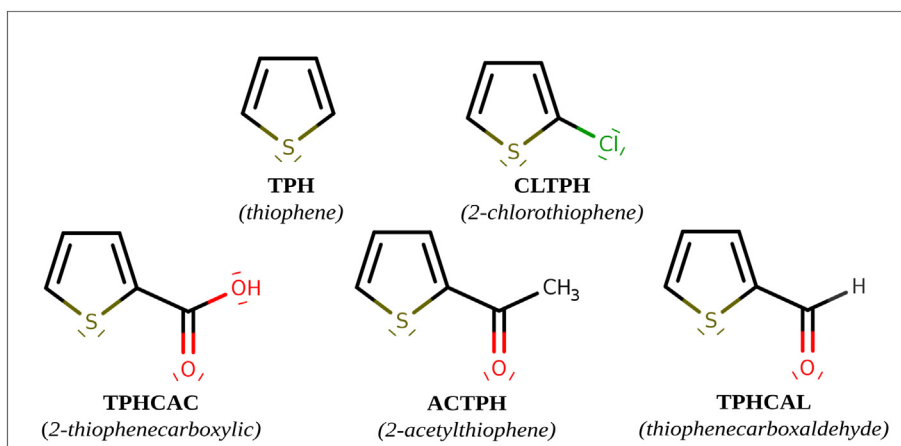


Fig. 1. Molecular structures of the studied thiophene derivatives.

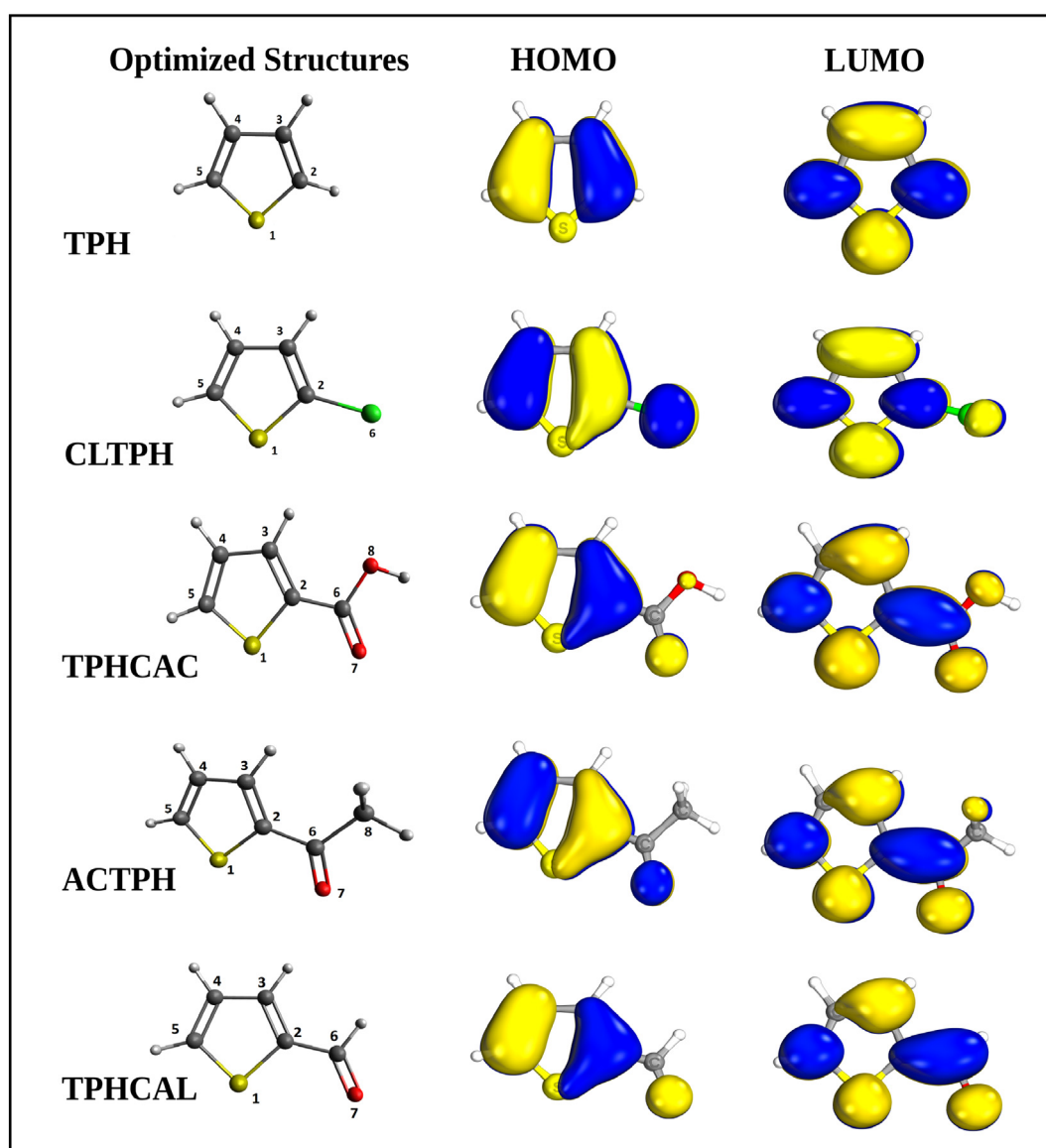


Fig. 2. Optimized structures, HOMO and LUMO of studied thiophene derivatives obtained at B3LYP/def2-TZVPP level in their neutral forms.

structure, and consequently, to estimate the trends in the binding energy between inhibitors chemisorbed and/or physisorbed on metal surfaces [17,18].

Fouda [27] reported the successful results of thiophene and some of its 2-substituted derivatives as corrosion inhibitors for iron in 2 M HNO₃, using the electrochemical polarization and weight loss measurements and concluded that the inhibition efficiency follows the order: thiophenecarboxaldehyde > 2-acetylthiophene > 2-thiophenecarboxylic acid > 2-chlorothiophene > thiophene. In addition to the work of Fouda et al., Samarkandy and co-authors [28] studied also the corrosion inhibition of aluminium in HCl acid medium by a class of thiophene derivatives in the following order of efficiency: thiophenecarboxaldehyde > 2-acetylthiophene > 2-thiophenecarboxylic acid > thiophene, but the relationship between structure and corrosion inhibition of both studies has not been studied yet.

Authors of the experimental study [28] propose that electron density on heteroatoms is the major factor affecting the corrosion inhibition performance of the thiophene derivatives; however, they did not provide further insights into the mechanism of corrosion inhibition. The chemical reactivity of studied molecules can be investigated using accurate calculations in the framework of DFT method with the aim of providing useful information for predicting the adsorption centres and the role of each substituted heteroatom involved in the mechanism of corrosion inhibition; the deeper understanding of this mechanism may allow us to consider chemical modification of functional groups, leading therefore to the design of new inhibitors with enhanced efficiency.

In this paper, a quantum chemistry computational study was performed in order to correlate the reactivity parameters of five inhibitor molecules (thiophenecarboxaldehyde, 2-acetylthiophene, 2-thiophenecarboxylic acid, 2-chlorothiophene and thiophene abbreviated as, respectively, TPHCAL, ACTPH, TPHCAC, CLTPH and TPH) to their experimental inhibition efficiency [27,28], and also, to suggest the mechanism of their adsorption on aluminium Al(111) surface. The molecular sketches of studied thiophene derivatives were drawn in Fig. 1 using MarvinSketch program (version 18.10.0) [29].

2. Computational details

2.1. Quantum chemical calculations

All the studied molecules were initially prepared and minimized using Avogadro program [30] by applying MMFF94s force field method. Subsequent calculations were performed using the electronic structure calculation package ORCA [31,32], under an open source code developed by Prof. Frank Neese. A geometry optimization of the thiophene and its derivatives was carried out in the aqueous (water solution) and non-aqueous (vacuo) environments to explore the relationship between inhibitors molecular properties and inhibition efficiency, using the B3LYP [33,34] functional and employing triple- ζ quality basis sets def2-TZVPP [35]. The solvent effects were computed by the CPCM [36] and COSMO [37] models, implemented in ORCA (version. 4.0.1.2 and 3.0.3, respectively), using a static dielectric constant of water $\epsilon=80.4$ and the refractive index $n=1.33$ (optical dielectric constant). The atomic orbital integrals were calculated by the LIBINT library [38] and the natural population analysis (NPA) was performed with JANPA program (version 1.04) [39].

Molecular electronic structures were visualized using IboView program [40] and the results of calculations were displayed with the graphical interface GabEdit [41]. Different global reactivity parameters have been calculated such as, the ionization potential (I), electron affinity (A), electronegativity (χ), chemical potential (π), global hardness (η), global softness (σ), global electrophilicity (ω), fraction of electrons transferred (ΔN), associated molecule–metal interaction energy and back-donation energy, in order to evaluate and compare the results of our calculations with the experimental observations [27,28].

According to Koopman's theorem [42], first ionization energy (I) and electron affinity (A) are approximately equal (with the minus sign) to the highest occupied molecular orbital energy (HOMO) and the lowest unoccupied molecular orbital energy (LUMO), respectively.

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

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

HOMO and LUMO are associated with the ability of the molecule to donate electrons (electrophilic attack) and accept electrons (nucleophilic attack) respectively [43–45]. Moreover, a small value of the energy difference between the HOMO and LUMO (energy gap (ΔE_{gap})) indicates relatively high chemical reactivity.

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

Electronegativity (χ) and global hardness (η) [44] are based respectively on the first and second partial derivatives of energy (E) with respect to the number of electrons (N) and to the external potential $v(r)$ and can be described according to the equations below:

$$\chi = -\pi = -\left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{v(r)} \quad (4)$$

$$\eta = -\left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2}\right)_{v(r)} \quad (5)$$

where the first equality in Eq. (4) corresponds to chemical potential (π), identified as the negative of electronegativity. By the finite difference method [46], working equations for the calculation of μ , η , and π may be given as follows:

$$\chi = -\frac{1}{2}(E_{\text{HOMO}} + E_{\text{LUMO}}) = \frac{I + A}{2} \quad (6)$$

$$\eta = -\frac{1}{2}(E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}) \quad \text{or} \quad = \frac{1}{2}(E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}) = \frac{I - A}{2} \quad (7)$$

$$\pi = \frac{1}{2}(E_{\text{HOMO}} + E_{\text{LUMO}}) = -\frac{I + A}{2} \quad (8)$$

The global softness (σ) is defined as the inverse of the global hardness [47]:

$$\sigma = \frac{1}{\eta} = -\frac{2}{(E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}})} \quad \text{or} \quad = \frac{2}{(E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}})} = \frac{2}{I - A} \quad (9)$$

Global electrophilicity index (ω) [48] is estimated by using the electronegativity and global chemical hardness:

$$\omega = \frac{\chi^2}{2\eta} = -\frac{\pi^2}{2\eta} \quad (10)$$

The fraction of transferred electrons (ΔN) and its associated energy (ΔE) from the inhibitor molecule (mol) to metal (M), are defined using the equations below, where the subscripts M and mol designate respectively, the metal surface and inhibitor molecule [19,51].

$$\Delta N = \frac{(\chi_M - \chi_{\text{mol}})}{2(\eta_M + \eta_{\text{mol}})} = \frac{(\pi_{\text{mol}} - \pi_M)}{2(\eta_M + \eta_{\text{mol}})} \quad (11)$$

$$\Delta E = -\frac{(\chi_M - \chi_{\text{mol}})^2}{4(\eta_M + \eta_{\text{mol}})} = -\frac{(\pi_{\text{mol}} - \pi_M)^2}{4(\eta_M + \eta_{\text{mol}})} \quad (12)$$

where χ_M and χ_{mol} denote the absolute electronegativity of metal and the inhibitor molecule, respectively, and η_M and η_{mol} denote the

Table 1

Calculated quantum chemical parameters^a for the neutral forms of studied thiophene derivatives (in aqueous phase “CPCM”) and the measured average inhibition efficiencies IE (%) [28].

Parameters	Molecules					
	TPH	CLTPH	TPHCAC	ACTPH	TPHCAL	R ²
E _{HOMO} (eV)	−6.5889	−6.4456	−6.9799	−6.8874	−7.0024	0.7442
E _{LUMO} (eV)	−0.5481	−0.7868	−1.8022	−1.9635	−2.1369	0.9138
ΔE _{gap} (eV)	6.0408	5.6588	5.1777	4.9239	4.8655	0.9487
I (eV)	6.5889	6.4456	6.9799	6.8874	7.0024	0.7442
A (eV)	0.5481	0.7868	1.8022	1.9635	2.1369	0.9138
μ (Debye)	0.6419	2.1563	3.7868	5.5614	5.8366	0.9571
<α> (a.u.)	85.92	103.8055	115.6122	129.6811	113.8975	0.7725
V ^{vdw} (Bohr ³)	695.0216	836.8078	931.0422	1002.0342	868.4908	0.6877
SA (Bohr ²)	410.9123	485.4966	528.103	561.625	496.4143	0.6823
TE (a.u.)	−552.94	−1012.5	−741.53	−705.58	−666.27	0.0588
χ	3.5685	3.6162	4.3911	4.4255	4.5697	0.8829
π	−3.5685	−3.6162	−4.3911	−4.4255	−4.5697	0.8829
η	3.0204	2.8294	2.5889	2.462	2.4328	0.9487
σ	0.3311	0.3534	0.3863	0.4062	0.4111	0.9504
ω	2.108	2.3109	3.7239	3.9775	4.2918	0.9136
ω [−]	4.2698	4.4727	6.243	6.4979	6.8807	0.9065
ω ⁺	0.7013	0.8565	1.852	2.0725	2.3111	0.9199
Δω [±]	4.9712	5.3291	8.095	8.5704	9.1918	0.9118
Δω [±]	0.4671	0.6329	1.6918	1.9186	2.1657	0.9188
ΔN	−0.0593	−0.0718	−0.2281	−0.2468	−0.2794	0.8985
ΔE	0.0106	0.0146	0.1347	0.15	0.19	0.9093
Δn _{back-d}	−0.7551	−0.7074	−0.6472	−0.6155	−0.6082	0.9486
IE (%)	73	80	83	86	92	

^a Energies of highest occupied molecular orbital (E_{HOMO}); energies of lowest unoccupied molecular orbital (E_{LUMO}); energy gap (ΔE_{gap}); ionization potential (I); electron affinity (A); polarizability <α>; molecular volume for the van der Waals (V^{vdw}); surface-area (SA); dipole moment (μ); total energy (TE); electronegativity (χ); chemical potential (π); global hardness (η); global softness (σ); electrophilicity (ω); electrodonating power (ω[−]); electroaccepting power (ω⁺); net electrophilicity (Δω[±]); fraction of electrons transferred (ΔN); associated molecule–metal interaction energy (ΔE) and back-donations of electrons (ΔE_{back-d}).

absolute hardness of metal and the inhibitor molecule, respectively. In this study, we used the theoretical values χ_M = 3.23 eV and η_M = 0 eV for aluminium, according to R.G. Pearson [49]. To estimate (ΔN), Kokalj and Kovačević [19] suggested other methods based on the approaches developed by H. Michaelson [50–52], Ashcroft et al. [53] and J. Slater [54].

The electric dipole polarizability <α> was also calculated by using the equation below [55]:

$$\langle\alpha\rangle = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (13)$$

Recently, two new global indicators of chemical reactivity have been proposed by Gázquez et al. [56] to calculate the electrodonating (ω[−]) and electroaccepting (ω⁺) powers (Equations 14 and 15) which indicate respectively the capability of a molecule to donate and accept a small fractional amount of charge.

$$\omega^- = \frac{(3I + A)^2}{16(I - A)} \quad (14)$$

$$\omega^+ = \frac{(I + 3A)^2}{16(I - A)} \quad (15)$$

Furthermore, Chattaraj et al. [57] recently proposed the concept of net electrophilicity (Δω[±]), which evaluates and compares the electrophilicity of a molecule relative to its own nucleophilicity. Equations (16) and (17) were employed to compute this parameter.

$$\Delta\omega^\pm = \{\omega^+ - (-\omega^-)\} \quad (16)$$

or

$$\Delta\omega^\pm = \left\{ \omega^+ - \left(\frac{1}{\omega^-} \right) \right\} \quad (17)$$

The back-donation (ΔE_{back-d}) is another characteristic property of chemical reactivity used for comparison purposes between derivative molecules (family of similar molecules) in order to estimate the charge that can be received by each of the molecules. The ΔE_{back-d} was predicted using Equation (18) proposed recently by Gómez et al. [58], as given in the following expression:

$$\Delta E_{back-d} = -\frac{(\pi^+ - \pi^-)^2}{4\eta} = -\frac{\eta}{4} \quad (18)$$

In addition, the local reactivity has been analysed with the aid of the Fukui indices, the condensed Fukui functions [59–61] were computed using Mulliken population analysis for the reactive site prediction that can be susceptible to electrophilic or nucleophilic attacks.

The Fukui function of the site k is defined as the first derivative of the electrons density v(r) with respect to the number of electrons N for a constant external potential v(r) [59].

$$f(\mathbf{r}) = \left(\frac{\partial \mu}{\partial v(\mathbf{r})} \right)_N = \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})} \quad (19)$$

Using the finite difference approximation and Mulliken's population analysis, the Fukui functions can be expressed as:

$$f_K^+ = q_K(N+1) - q_K(N) \quad (\text{for nucleophilic attack}) \quad (20)$$

$$f_K^- = q_K(N) - q_K(N-1) \quad (\text{for electrophilic attack}) \quad (21)$$

Table 2

Calculated atomic charges for the studied thiophene derivatives in the neutral forms.

Molecules	Atom	Mulliken	CHELPG	NPA
 TPH	S(1)	0.046	0.039	0.435
	C(2)	−0.170	−0.233	−0.435
	C(3)	−0.192	−0.155	−0.266
	C(4)	−0.193	−0.159	−0.266
	C(5)	−0.174	−0.233	−0.435
 CLTPH	S(1)	0.061	0.070	0.456
	C(2)	0.029	−0.030	−0.285
	C(3)	−0.139	−0.071	−0.275
	C(4)	−0.223	−0.239	−0.250
	C(5)	−0.138	−0.223	−0.422
	Cl(6)	−0.099	−0.073	0.037
 TPHCAC	S(1)	0.076	0.037	0.499
	C(2)	−0.030	−0.092	−0.371
	C(3)	−0.175	−0.071	−0.180
	C(4)	−0.177	−0.256	−0.264
	C(5)	−0.134	−0.137	−0.390
	C(6)	0.351	0.699	0.746
	O(7)	−0.409	−0.611	−0.637
	O(8)	−0.279	−0.619	−0.666
 ACTPH	S(1)	0.063	0.024	0.485
	C(2)	−0.024	−0.153	−0.348
	C(3)	−0.146	−0.079	−0.187
	C(4)	−0.220	−0.251	−0.267
	C(5)	−0.099	−0.118	−0.385
	C(6)	0.225	0.688	0.551
	O(7)	−0.408	−0.608	−0.607
	C(8)	−0.244	−0.531	−0.701
 TPHCAL	S(1)	0.068	0.057	0.485
	C(2)	0.019	−0.024	−0.363
	C(3)	−0.159	−0.182	−0.169
	C(4)	−0.175	−0.147	−0.267
	C(5)	−0.099	−0.185	−0.370
	C(6)	0.107	0.400	0.390
	O(7)	−0.400	−0.543	−0.594

2.2. Molecular dynamics simulations

Molecular dynamics simulations were also carried out at the generalized gradient approximation (GGA) [62] by employing the Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) exchange–correlation functional [63] and using ultrasoft pseudopotentials as implemented in the PWscf code of Quantum ESPRESSO [64]. The slab models were constructed with the Atomistix Toolkit package program (QuantumWise A/S “academic version 2015.1”) [65]. The Kohn–Sham orbitals and charge density were expanded in plane waves up to a kinetic energy cutoff of 30 and 250 Ry, respectively. In order to calculate the adsorption energy of thiophene and its derivatives onto the aluminium Al(111) surface, we used a 4×4 supercell containing three layers, where the bottom layer of the slab was fixed while all other degrees of freedom were relaxed (two top layers of the slab and the inhibitor molecules). The Al(111) surface was chosen due to its predicted stability and its densely packed surface [66,67].

The slabs are repeated in the z-direction and separated by 20 Å thick vacuum layers. Calculated equilibrium lattice constant was 4.061 Å, in good agreement with the experimental value of 4.049 Å [68]. A dipole correction of Bengtsson was applied to avoid interactions between periodic images [69]. The Brillouin zone was sampled with $2 \times 2 \times 1$ grid of k points [70] mesh to ensure convergence. In addition, the van der Waals interactions have been included using the semi-empirical correction of Grimme [71,72]. The interaction energy is computed as the difference between the total energy of the relaxed complex system (mol/Al) and the sum of the optimized metal surface slab (Al) and the isolated molecule (mol) according to Equation (22):

$$E_{\text{interaction (Al-mol)}} = E_{\text{mol/Al}} - (E_{\text{Al}} + E_{\text{mol}}) \quad (22)$$

3. Results and discussion

3.1. Neutral forms

Based on the Hard and Soft Acid and Bases (HSAB) principle [51,73], the energy of the highest occupied molecular orbital (E_{HOMO}) and the lowest unoccupied molecular orbital (E_{LUMO}) are very often associated with the electron donating and electron accepting ability, respectively. Increasing values of the E_{HOMO} and/or decreasing values of E_{LUMO} may facilitate adsorption and therefore inhibition by influencing the transport process through the adsorbed layer. Precisely in the corrosion processes, inhibitor molecules may accept electrons from occupied d-orbitals of metal surface (so-called back-donation), involving their antibonding orbitals, and can also donate electrons (involves the nucleophilic sites on the molecule) to unoccupied d-orbitals of the metal surface [11,12].

The optimized molecular structures with atomic numbering and the frontier molecule orbital density distribution (HOMO and LUMO) of thiophene and its derivatives for neutral forms are shown in Fig. 2. The results of calculated global descriptors in aqueous phase under CPCM model are listed in Table 1, the other two models under vacuo and COSMO are given in Supplementary data Table S1. Nevertheless, it is important to note that frequency calculations were also computed and show no imaginary frequencies, confirming that the optimized structures are minima on the potential energy surface.

We observed a similar trend between the three models CPCM and Vacuo/COSMO respectively listed in Tables 1 and S1, indicating a minimal influence of the solvation effects. However, a good linear correlation ($R^2=0.9138$) has been revealed between the capacity of accepting electrons of molecules represented by electron affinity A (or $-E_{\text{LUMO}}$) and the experimental inhibition efficiencies (IE%) [27,28] (Table 1) following the increasing order: TPH < CLTPH < TPHCAC < ACTPH < TPHCAL.

In contrast, a random behaviour is observed for ionization energy, I values (or $-E_{\text{HOMO}}$), where it was impossible to establish a relationship

between the ionization energy and the experimental ranking [27,28]. It is clear that the TPHCAL (2-thiophenecarboxaldehyde) has the highest value of ionization energy, $I=7.00$ eV, confirming its highest capacity to donate electrons. From Fig. 2, HOMO orbital of thiophene is localized on the ring, for the thiophene derivatives TPHCAC, ACTPH and TPHCAL substituted respectively by 2-COOH, 2-COCH₃ and 2-CHO, the density of π -electrons on the ring is decreasing progressively in the following order 2-COOH (89.4%) > 2-COCH₃ (87.7%) > 2-CHO (86.1%), and consequently increases on the substituted electrophilic groups in the order: 2-COOH (9.1%) < 2-COCH₃ (10.8%) < 2-CHO (12.4%). Therefore, it should be noted that this slight increase of HOMO density on the 2-substituent groups is consistent with the increase of the experimental inhibition efficiencies [27,28]. In addition, the LUMO diagrams are similar for the five thiophene derivatives (Fig. 2), where their density appears distributed throughout the molecules.

It is well known that the stability of a molecule is related to the high energy gap (ΔE_{gap}) between the HOMO and LUMO. A small ΔE_{gap} is associated with a high reactivity and therefore represents a highly efficient inhibitor [8–13]. The results of energy gap (Table 1) show the decreasing order: TPH > CLTPH > TPHCAC > ACTPH > TPHCAL, with a correlation coefficient $R^2=0.9487$, which follows the same trend of the experimental inhibition efficiency [27,28]. TPHCAL has the lowest energy gap (4.8655 eV), and consequently, a high tendency to adsorb onto the metal surface. On the other hand, a survey of literature [8–16] reveals that the lowest ΔE_{gap} is often associated with the lowest global hardness η and the highest global softness σ . Our results summarized in Table 1 show that the TPHCAL has the lowest hardness (2.4328 eV) and the highest softness (0.4111 eV).

The dipole moment μ is an important electronic descriptor; it is the first derivative of the energy with respect to an applied electric field. It measures the asymmetry of the charge distribution in the molecular charge distribution and is given as a vector in three dimensions. Certain

Table 3

Condensed Fukui functions (f_k^+ , f_k^-), Local electrophilicity (ω_k^+ , ω_k^-) and local softness (δ_k^+ , δ_k^-), associated to the nucleophilic and electrophilic attacks, respectively.

Molecules	Atoms	f_k^+	f_k^-	Δf	ω_k^+	ω_k^-	δ_k^+	δ_k^-
TPH	S(1)	0.190	0.256	−0.066	0.396	0.533	0.063	0.085
	C(2)	0.174	0.137	0.037	0.362	0.286	0.057	0.045
	C(3)	0.106	0.101	0.005	0.220	0.210	0.035	0.033
	C(4)	0.106	0.101	0.005	0.220	0.210	0.035	0.033
	C(5)	0.174	0.137	0.037	0.362	0.285	0.057	0.045
CLTPH	S(1)	0.158	0.237	−0.079	0.373	0.562	0.056	0.084
	C(2)	0.106	0.101	0.005	0.252	0.239	0.038	0.036
	C(3)	0.092	0.095	−0.004	0.217	0.226	0.033	0.034
	C(4)	0.094	0.097	−0.003	0.223	0.230	0.033	0.034
	C(5)	0.151	0.128	0.023	0.358	0.303	0.054	0.045
TPHCAC	Cl(6)	0.237	0.156	0.081	0.561	0.370	0.084	0.055
	S(1)	0.159	0.188	−0.029	0.592	0.698	0.061	0.072
	C(2)	0.134	0.063	0.071	0.496	0.234	0.051	0.024
	C(3)	0.072	0.100	−0.028	0.267	0.371	0.027	0.038
	C(4)	0.110	0.064	0.045	0.408	0.239	0.042	0.025
ACTPH	C(5)	0.150	0.112	0.038	0.558	0.416	0.057	0.043
	C(6)	0.034	0.096	−0.062	0.125	0.355	0.013	0.036
	O(7)	0.108	0.118	−0.010	0.402	0.437	0.041	0.045
	O(8)	0.037	0.056	−0.019	0.138	0.207	0.014	0.021
	S(1)	0.139	0.168	−0.029	0.540	0.651	0.055	0.067
TPHCAL	C(2)	0.097	0.048	0.049	0.379	0.187	0.039	0.019
	C(3)	0.062	0.093	−0.031	0.239	0.362	0.025	0.037
	C(4)	0.099	0.059	0.040	0.383	0.229	0.039	0.023
	C(5)	0.125	0.103	0.022	0.487	0.402	0.050	0.041
	C(6)	0.046	0.109	−0.063	0.180	0.425	0.018	0.044
TPHCAL	O(7)	0.171	0.139	0.032	0.663	0.540	0.068	0.055
	C(8)	0.031	0.029	0.002	0.121	0.112	0.012	0.011
	S(1)	0.148	0.174	−0.026	0.636	0.748	0.059	0.070
	C(2)	0.108	0.048	0.059	0.462	0.208	0.043	0.019
	C(3)	0.066	0.097	−0.030	0.284	0.415	0.027	0.039
TPHCAL	C(4)	0.103	0.062	0.042	0.443	0.265	0.041	0.025
	C(5)	0.134	0.111	0.023	0.574	0.476	0.054	0.045
	C(6)	0.061	0.135	−0.074	0.260	0.579	0.024	0.054
	O(7)	0.173	0.153	0.020	0.743	0.655	0.069	0.061

Table 4
Calculated proton affinity (PA) for studied thiophene derivatives.

Molecules	PA (kJ/mol)		
	Vacuo	COSMO	CPCM
TPH-H+ (S1)	−42.083	62.590	76.015
TPH-H+ (C2)	−135.294	−24.355	−11.143
TPH-H+ (C3)	−96.350	14.341	27.790
CLTPH-H+ (S1)	−28.817	79.788	91.311
CLTPH-H+ (C3)	−102.817	18.789	30.801
CLTPH-H+ (C4)	−82.072	28.640	41.032
CLTPH-H+ (C5)	−144.204	−23.488	−11.315
TPHCAC-H+ (S1)	−26.838	87.598	99.708
TPHCAC-H+ (O7)	−152.591	−16.878	−4.773
TPHCAC-H+ (C3)	−63.460	59.555	72.275
TPHCAC-H+ (C4)	−74.190	40.145	53.328
TPHCAC-H+ (C5)	−99.071	22.724	35.863
ACTPH-H+ (S1)	−41.134	79.693	91.437
ACTPH-H+ (O7)	−186.904	−40.771	−28.633
ACTPH-H+ (C3)	−98.554	27.535	39.892
ACTPH-H+ (C4)	−84.519	34.636	47.413
ACTPH-H+ (C5)	−106.318	18.730	31.936
TPHCAL-H+ (S1)	−18.308	88.040	99.884
TPHCAL-H+ (O7)	−166.378	−34.913	−23.345
TPHCAL-H+ (C3)	−47.620	66.783	78.948
TPHCAL-H+ (C4)	−63.208	43.039	56.172
TPHCAL-H+ (C5)	−82.926	31.152	44.139

authors have reported that the *inhibition efficiency increases with increasing dipole moment* [11,12,15]. A good correlation ($R^2=0.9571$) was found between calculated dipole moment and the experimental inhibition efficiency (see Table 1).

The polarizability $\langle \alpha \rangle$ is another descriptor which is related to the distribution of electrons in a molecule, it is the second derivative of the energy with respect to electric field [55]. Table 1 shows that, with the exception of the TPHCAL ($\langle \alpha \rangle = 123.898$ u.a., which does not have a high value), a good correlation has been found between the $\langle \alpha \rangle$ and experimental inhibition efficiencies [28] following this order: TPH (85.92 u.a.) < CLTPH (103.806 u.a.) < TPHCAC (115.612 u.a.) < ACTPH (129.681 u.a.). A similar trend was observed in the vacuo and COSMO models (Table S1).

Some authors pointed out that the inhibition efficiency increases with increasing surface area covered by molecule inhibitor on the metal surface [11,12]. Hence, we calculated the van der Waals molecular volume (V^{vdw}) and the surface area (SA) using CPCM model and GEPOL algorithm [74], implemented recently in ORCA program. It is evident from the results reported in Table 1 that V^{vdw} and SA displayed the same trend of the polarizability and follow the increasing order: TPH < CLTPH < TPHCAL < TPHCAC < ACTPH. This observation has also been reported by Eno E. Ebenso et al. [12] showing that the molecular volume and surface area increase with the increasing of polarizability. Despite the small values of TPHCAL ($V^{vdw} = 868.5 \text{ \AA}^3$ and $SA = 496.4 \text{ \AA}^2$) compared to the other two inhibitors TPHCAC and ACTPH inhibitors, the studies [27,28] reveal that TPHCAL has a high inhibiting action on the corrosion of iron and aluminium in HNO_3 and HCl acid solutions, respectively. This shows that the high inhibitive action of TPHCAL (92%) does not depend on the molecular volume, surface area, and polarizability, but mainly on the ability to donate and accept electrons to and from the metal surface.

Therefore, this result prompted us to better investigate both the accepting and donating characteristics of studied systems. For this

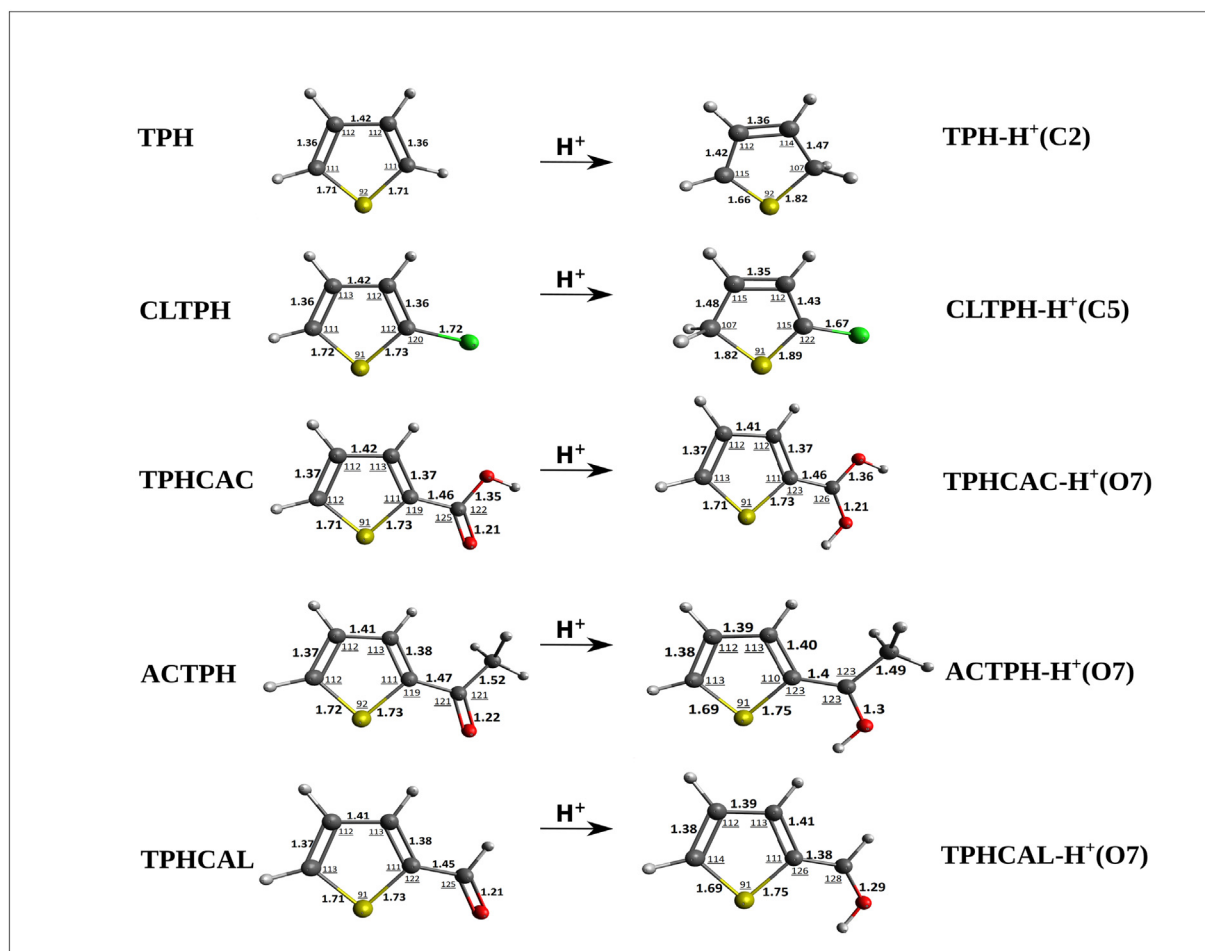


Fig. 3. Bond lengths (Å) and bond angles (°) for the optimized neutral and protonated species of the studied thiophene derivatives.

purpose, we used three models to examine the relationship between experimental inhibition efficiencies of the thiophene derivatives and their capacity to donate and/or to accept electrons: (i) the electrodonating (ω^-) and the electroaccepting (ω^+) powers, proposed by Gázquez et al. [56], (ii) the net electrophilicity index ($\Delta\omega^\pm$) (Chattaraj et al.) [57] and (iii) the back-donation ($\Delta E_{\text{back-d}}$) (Gómez et al.) [58]. From results in Table 1, the observed increase of the experimental inhibition efficiency results in the increase of the electrodonating power (ω^-), electroaccepting power (ω^+), net electrophilicity index ($\Delta\omega^\pm$) and the back-donation ($\Delta E_{\text{back-d}}$), with correlation coefficients of 0.9065, 0.9199, 0.9188 and 0.9486 respectively. These findings support the conclusions of both experimental studies of Fouda [27] and Samarkandy et al. [28] suggesting that TPHCAL was the best inhibitor and the trend of inhibition efficiency follows the order: TPHCAL > ACTPH > TPHCAC > CLTPH > TPH.

The global electrophilicity index (ω) is another important parameter, which defines the ability of a molecule to accept and/or donate electrons, where a high value of (ω) indicates a good electrophile (acceptor), while a small value of (ω) suggests a good nucleophile (donor) [9]. A good correlation ($R^2=0.9136$) has been found between the global electrophilicity (ω) and corrosion inhibition efficiencies (IE %). Thus, TPHCAL exhibits the highest value $\omega = 4.2918$ eV (Table 1), thus confirming its highest ability to accept electrons among the studied

thiophene derivatives. This behaviour correlates with the electron affinity trend. Zarrouk et al. [8] and Obi-Egbedi et al. [11] reported that the best inhibitor shows the highest value of the fraction of electron transferred (ΔN) and the lowest value of energy gap. From the data summarized in Table 1, it can be seen that ΔN decreases with the increase in the inhibition efficiency.

The Mulliken, natural population analysis (NPA) and CHelpG [75] atomic charges (non-hydrogen) for the studied inhibitors are reported in Table 2. Calculated atomic charges show that sulphur is the only positively charged atom, thus indicating the acceptor site (electrophilic site), whereas, the atoms with high negative charges (nucleophilic sites) include mainly O(7) of ACTPH, TPHCAC, and TPHCAL (see Table 2).

The calculated condensed Fukui functions using Mulliken charges (f_k^+ , f_k^-), local electrophilicity (ω_k^+ , ω_k^-) and local softness (δ_k^+ , δ_k^-) are reported in Table 3. In order to facilitate the comparison between the possible sites for nucleophilic and electrophilic attacks on any atom k , we have calculated (Δf_k) which corresponds to the difference ($f_k^+ - f_k^-$), if $\Delta f > 0$, then the site is favourable for a nucleophilic attack, whereas if $\Delta f < 0$, then the site is favourable for an electrophilic attack. As can be observed, for the three inhibitors: TPH, CLTPH and TPHCAC, the S1 atom is associated with the maximum values of the nucleophilic attack (ω_k^+ , δ_k^+) and electrophilic attack (ω_k^- , δ_k^-)

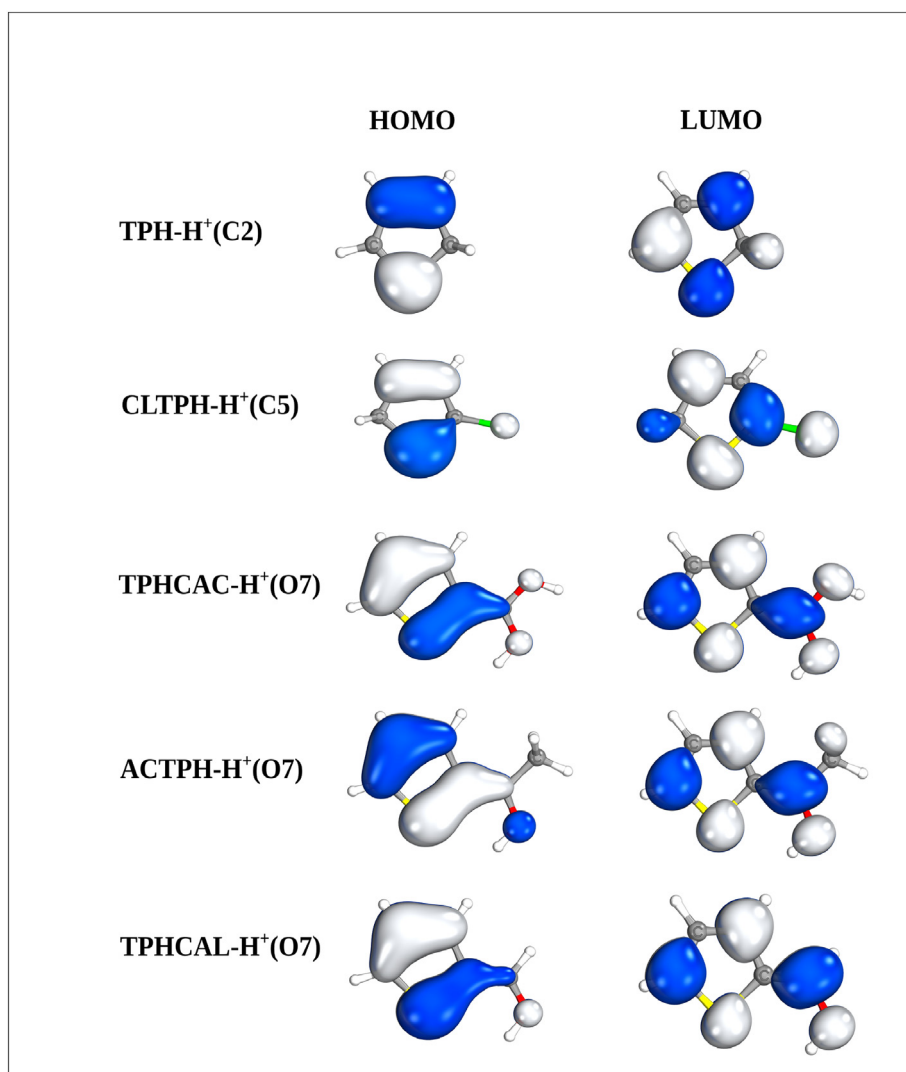


Fig. 4. HOMO and LUMO of the optimized studied thiophene derivatives in the protonated forms.

Table 5

Calculated quantum chemical parameters for the protonated forms in B3LYP level (in aqueous phase “CPCM”).

Parameters	Molecules				
	TPH-H+ (C2)	CLTPH-H+ (C5)	TPHCAC-H+ (O7)	ACTPH-H+ (O7)	TPHCAL-H+ (O7)
E_{HOMO} (eV)	−8.4286	−8.5504	−7.8203	−7.8860	−8.0233
E_{LUMO} (eV)	−3.7334	−3.8351	−3.1252	−3.4858	−3.6340
ΔE_{Gap} (eV)	4.6952	4.7153	4.6951	4.4002	4.3893
I (eV)	8.4286	8.5504	7.8203	7.8860	8.0233
A (eV)	3.7334	3.8351	3.1252	3.4858	3.6340
μ (Debye)	1.7780	5.4132	2.6045	1.0692	0.9089
$\langle \alpha \rangle$ (a.u.)	56.3037	71.6161	80.6508	89.8676	76.9667
V^{vdw} (Bohr ³)	710.26	850.45	939.81	1014.09	878.4
SA (Bohr ²)	419.77	492.68	531.19	564.32	502.26
TE (a.u.)	−553.35	−1012.91	−741.94	−706.00	−666.68
χ	6.0810	6.1928	5.4728	5.6859	5.8287
π	−6.0810	−6.1928	−5.4728	−5.6859	−5.8287
η	2.3476	2.3577	2.3476	2.2001	2.1947
σ	0.4260	0.4242	0.4260	0.4545	0.4557
ω	7.8758	8.1331	6.3792	7.3473	7.7400
ω^-	11.2098	11.5242	9.4090	10.4652	10.9287
ω^+	5.1288	5.3315	3.9363	4.7793	5.1000
$\Delta\omega^{\pm}$	16.3385	16.8557	13.3453	15.2446	16.0287
$\Delta\omega^{\pm}$	5.0396	5.2447	3.8300	4.6838	5.0085
ΔN	−0.6115	−0.6326	−0.4819	−0.5627	−0.5966
ΔE	0.8778	0.9434	0.5453	0.6966	0.7811
$\Delta n_{\text{back-d}}$	−0.5869	−0.5894	−0.5869	−0.5500	−0.5487
IE (%)	73	80	83	86	92

when compared with other atoms and is consequently the most reactive site, the negative value of (Δf_k) indicates that this site would be the most favourable for electrophilic attack than nucleophilic attack. It should also be noted that highest values of f_k^+ , ω_k^+ and δ_k^+ for CLTPH inhibitor, occur at Cl(6) site indicating that this centre would be the favoured for a nucleophilic attack. For the two inhibitors ACTPH and TPHCAL, the behaviour is similar, where O7 atom is the most reactive site for nucleophilic attack and S1 is the most favourable site for electrophilic attack (Table 3).

3.2. Protonated forms

The presence of different reactive sites in our inhibitors is mainly due to free electrons in the thiophene ring and substituent group (O7 atom), suggesting a greater tendency to be protonated in acidic medium, and consequently, a great possibility to react as cationic inhibitors on the metal surface. The general protonation reaction for inhibitor B can be written as follows:



In order to determine the most preferable site of protonation, a geometry optimization of all possible protonated forms for each studied inhibitor was performed, and then the most stable structure is the one associated with the lowest values of the proton affinity (PA). The proton affinity is estimated using the equation:

$$PA = E_{BH^+} - (E_B + E_{H^+}) \quad (24)$$

where E_{BH^+} and E_B are the total energies of the protonated and the non-protonated forms respectively, and E_{H^+} is the total energy of monocationic H^+ , which was calculated as the difference between the energy of H_3O^+ and H_2O . The calculated proton affinities (in vacuo and in water solution) for protonated species are collected in Table 4.

The results show that the preferred sites of protonation for TPH and CLTPH are C2 and C5, for TPHCAC, ACTPH, and TPHCAL, the electron-rich centre O7 is the most preferred (Fig. 3), followed by C5. The HOMO and LUMO orbitals of optimized structures for the most stable protonated forms are shown in Fig. 4; calculations show clearly that the HOMOs orbitals are mainly distributed on the thiophene ring, while the LUMOs are spread on each molecule (thiophene ring and 2-substituents).

It should be noted that in the comparison between protonated and non-protonated species (Figs. 2 and 4, respectively) the HOMO orbitals of TPH-H+ and CLTPH-H+ are delocalized on S1 atom and C3=C4 bond, while for the non-protonated forms (TPH and CLTPH) they are mostly localized on C2=C3 and C4=C5 bonds on the thiophene ring (see Figs. 2 and 4). However, for TPHCAC, ACTPH and TPHCAL inhibitors, the HOMO orbitals are delocalised on the π -system with the greater

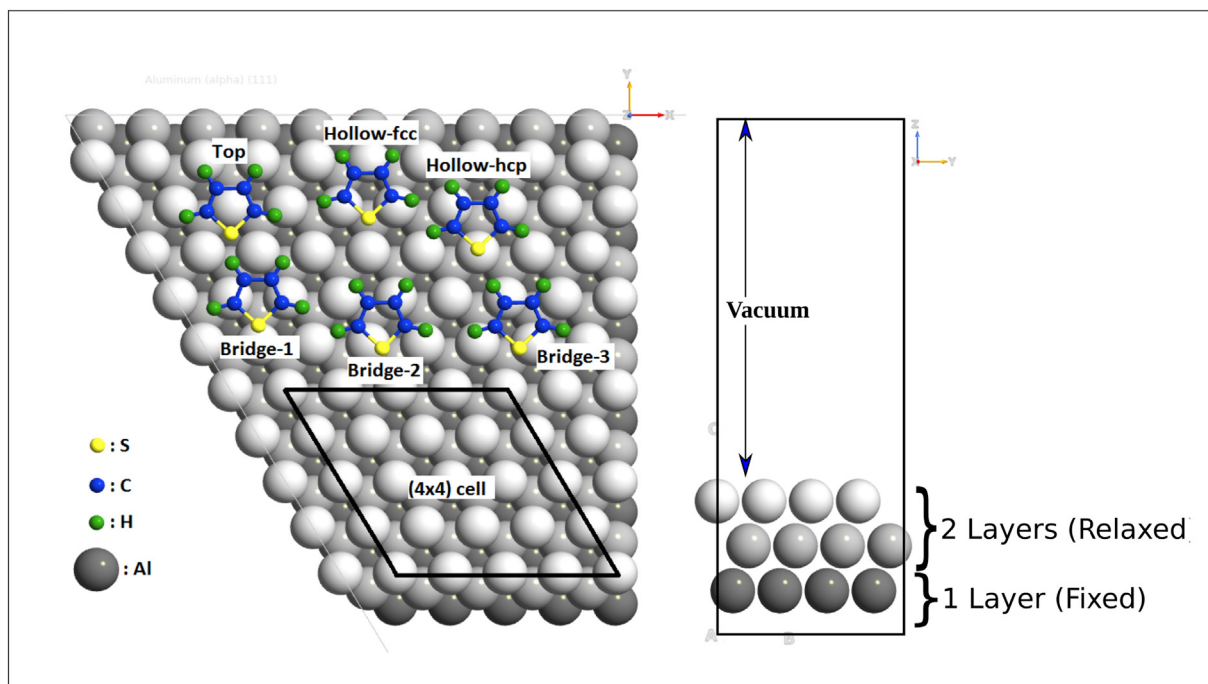


Fig. 5. Different adsorption modes hollow, top and bridge of inhibitor molecules on Al(111) surface.

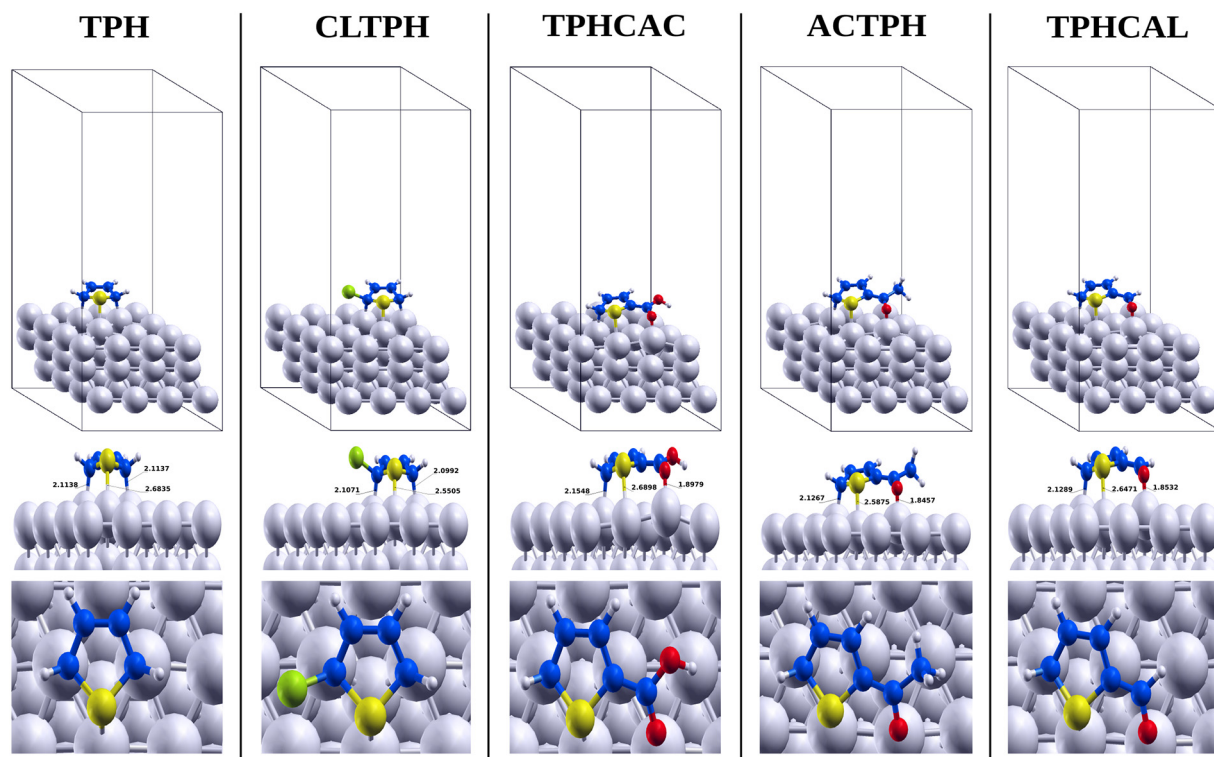


Fig. 6. Equilibrium adsorption geometries of non-protonated studied inhibitor molecules on Al(111) surface (side and top views).

electron density on the thiophene ring in both protonated and non-protonated forms.

The reactivity descriptors for protonated forms (Table 5) were also calculated to allow comparison with the non-protonated analogues (Table 1), and to identify the preferred protonated inhibitors that can be adsorbed on the aluminium surface. The obtained results (Table 5) show that the trend of decreasing energy gap and hardness values agrees with the experimental efficiency of corrosion inhibition. As can be seen from Table 5, it is clear that the back-donation values increase with increasing inhibition efficiency. These results show that TPHCAL inhibitor has a higher tendency to accept electrons than the other studied derivatives. These outcomes confirmed the experimental findings and also our previous results for non-protonated forms, and affirmed that TPHCAL was the better inhibitor. However, contrary to the results of non-protonated forms, the reactivity descriptors which define the electron-donating and electron-withdrawing ability such as E_{HOMO} , E_{LUMO} , ω , ω^+ , ω^- , $\Delta\omega^\pm$ and ΔN did not correlate with experimental inhibition efficiency (IE%) for the five inhibitors. Meanwhile, it should be noted that when comparing only the three inhibitors substituted by 2-COCH₃, 2-COOH and 2-COH (TPHCAC, ACTPH, and TPHCAL respectively) the E_{HOMO} , E_{LUMO} , ω , ω^+ , ω^- , $\Delta\omega^\pm$ and ΔN values are in agreement with the experimental results (Table 5).

3.3. Molecular dynamics simulation approach

Molecular dynamics simulations are an efficient method to elucidate the adsorption behaviour of the inhibitors on the surface of the metals [76–81]. Our investigation consists of finding the equilibrium adsorption configurations in a parallel arrangement while taking into consideration different adsorption modes (hollow, top and bridge sites) (Fig. 5). The most favourable adsorption sites are visualized in Fig. 6 using XCRYSDEN graphical package [82]. The obtained interactions energies are negative and indicate a spontaneous absorption process (Table 6).

Al+ACTPH and Al+TPHCAL systems were strongly adsorbed onto hollow and bridge-2 sites respectively, the Al+CLTPH and Al+TPHCAC were predicted to adsorb on bridge-1 site whereas the best binding site for Al+TPH system is the hollow position.

The values of interaction energies (Table 6) are -70.591 , -82.862 , -143.250 , -193.887 and -194.951 kJ/mol for Al+TPH, Al+CLTPH, Al+TPHCAC, Al+TPHCAL and Al+ACTPH respectively. According to the calculated interaction energies, the corrosion inhibition efficiencies of studied molecules follow the order: Al+ACTPH $\approx$ Al+TPHCAL > Al+TPHCAC > Al+CLTPH > Al+TPH. This ranking corroborates the experimentally observed inhibition efficiencies except for Al+ACTPH which was found to have slightly higher interaction energy than the

Table 6
Interaction energies of studied inhibitors on Al(111) surface calculated by molecular dynamics simulations.

Interaction energies (kJ/mol)						
Systems	Hollow-fcc	Hollow-hcp	Top	Bridge-1	Bridge-2	Bridge-3
Al+TPH	-70.591	-68.620	-65.455	-68.241	-66.470	-66.238
Al+CLTPH	-75.202	-72.749	-70.383	-82.862	-71.653	-70.553
Al+TPHCAC	-86.693	-117.818	-121.322	-143.250	-86.268	-134.169
Al+ACTPH	-191.852	-188.743	-185.488	-185.568	-194.951	-150.495
Al+TPHCAL	-193.887	-188.324	-152.334	-186.215	-89.955	-182.721

Al+TPHCAL system. The distances between terminal oxygen atom O7 of the three inhibitor molecules TPHCAL, ACTPH and TPHCAL and the closest aluminium atom of the Al surface were 1.90, 1.85 and 1.85 Å respectively, these distances are in the range of Al–O covalent bonds (1.8–2.0 Å) [83] and are consistent with a strong interaction between these inhibitor molecules and aluminium surface, implying chemisorption as the mechanism of adsorption. Also the calculated distances between the sulphur atom of the thiophene moiety and the aluminium surface were equal to 2.68, 2.55, 2.69, 2.59 and 2.65 Å for TPH, CLTPH, TPHCAL, ACTPH and TPHCAL respectively, these contacts are longer than the Al–S covalent radii sum (2.26 Å), but shorter than the van der Waals sum (3.13 Å) involving therefore weak attractive interactions between the thiophene moiety and the aluminium surface. The contact Cl–Al between the CLTPH inhibitor and the closest aluminium atom of the Al surface is equal to 3.24 Å and is, therefore, longer than the sum of their covalent radii (2.23 Å) [84], suggesting weak interaction between the CLTPH inhibitor and the aluminium metal surface, this outcome support the decreased efficiency of CLTPH when compared with ACTPH, TPHCAL, and TPHCAL inhibitors.

The overall data point to an effective interaction between the inhibitor molecules and the surface of aluminium, particularly for ACTPH, TPHCAL and TPHCAL involving the reactive oxygen atom of the carbonyl group, resulting in improved inhibition efficiency.

4. Conclusions

By using quantum chemical calculations at molecular and solid state levels, the reactivity parameters and interaction energies of a class of thiophene derivatives were investigated for their corrosion inhibition potential and adsorption properties on the aluminium surface. The established correlations between molecular structures and the inhibition efficiencies of the studied systems provided a basis for interpreting the obtained results. The following conclusions could be drawn from the present study:

- The calculated reactivity parameters of thiophene and its derivatives inhibitors TPHCAL, ACTPH, TPHCAL, and CLTPH are in agreement with their experimental inhibition efficiencies.
- The evaluation of the global indices in both gas and aqueous phase showed also a similar trend and revealed that thiophenecarboxaldehyde (TPHCAL) is the best inhibitor in neutral and protonated forms.
- The computed interaction energies indicated that TPHCAL, ACTPH, and TPHCAL interact strongly with Al(111) surface.
- The mechanism of adsorption of TPHCAL, ACTPH and TPHCAL inhibitors on Al(111) surface involves chemisorptions via the oxygen of their carbonyl group, the formation of Al–O bonds are the key factors controlling the inhibition process.
- Weak interactions between TPH and CLTPH inhibitors with the aluminium surface are responsible for their less inhibition effect.
- On the basis of molecular dynamics simulations, the corrosion inhibition efficiencies of the studied thiophene derivatives can be ranked as follows: ACTPH $\approx$ TPHCAL > TPHCAL > CLTPH > TPH.

The successful description of the effect of the attached moieties and substituted functional groups of inhibitor molecules can shed light on the corrosion mechanism for a deeper understanding of the involved process, thus making possible the design of more efficient inhibitors with better-targeted action towards metal corrosion.

This work is expected to provide a preliminary study for further investigations on more extended thiophene derivatives.

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.05.099>.

References

- [1] E.A. Starke, J.T. Staley, Application of modern aluminum alloys to aircraft, *Prog. Aeronaut. Sci.* 32 (1996) 131–172.
- [2] A. Heinz, A. Haszler, C. Keidel, S. Moldenhauer, R. Benedictus, W.S. Miller, Recent development in aluminium alloys for aerospace applications, *Mater. Sci. Eng. A* 280 (2000) 102–107.
- [3] L. Garrigues, N. Peberé, F. Dabosi, An investigation of the corrosion inhibition of pure aluminum in neutral and acidic chloride solutions, *Electrochim. Acta* 41 (1996) 1209–1215.
- [4] A.S. Fouda, H.A.A. Wahed, Corrosion inhibition of copper in HNO₃ solution using thiophene and its derivatives, *Arab. J. Chem.* 9 (2016) S91–S99.
- [5] K.F. Khaled, The inhibition of benzimidazole derivatives on corrosion of iron in 1 M HCl solutions, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 2493–2503.
- [6] S.M. Elhadi, M. Bilel, B. Abdelmalek, C. Aissa, Experimental evaluation of quinolinium and isoquinolinium derivatives as corrosion inhibitors of mild steel in 0.5 M H₂SO₄ solution, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 52 (2016) 731–736.
- [7] H. Ashassi-Sorkhabi, B. Shabani, B. Aligholipour, D. Seifzadeh, The effect of some Schiff bases on the corrosion of aluminum in hydrochloric acid solution, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 4039–4047.
- [8] A. Zarrouk, H. Zarrok, R. Salghi, B. Hammouti, S.S. Al-Deyab, R. Touzani, M. Bouachrine, I. Warad, T. Ben hadda, A theoretical investigation on the corrosion inhibition of copper by quinoxaline derivatives in nitric acid solution, *Int. J. Electrochem. Sci.* 7 (2012) 6353–6364.
- [9] S.K. Saha, P. Ghosh, A. Hens, N.C. Murmu, P. Banerjee, Density functional theory and molecular dynamics simulation study on corrosion inhibition performance of mild steel by mercapto-quinoline Schiff base corrosion inhibitor, *Phys. E Low Dimens. Syst. Nanostruct.* 66 (2015) 332–341.
- [10] G. Gece, The use of quantum chemical methods in corrosion inhibitor studies, *Corros. Sci.* 50 (2008) 2981–2992.
- [11] N.O. Obi-Egbedi, I.B. Obot, M.I. El-Khaiary, Quantum chemical investigation and statistical analysis of the relationship between corrosion inhibition efficiency and molecular structure of xanthene and its derivatives on mild steel in sulphuric acid, *J. Mol. Struct.* 1002 (2011) 86–96.
- [12] E.E. Ebenso, K.F. Khaled, S.K. Shukla, A.K. Singh, N.O. Eddy, M. Saracoglu, L.C. Murulana, F. Kandemirli, T. Arslan, I.B. Obot, Quantum chemical investigations on quinoline derivatives as effective corrosion inhibitors for mild steel in acidic medium, *Int. J. Electrochem. Sci.* 7 (2012) 5643–5676.
- [13] I. Belfilali, A. Chetouani, B. Hammouti, S. Louhibi, A. Aouniti, S.S. Al-Deyab, Quantum chemical study of inhibition of the corrosion of mild steel in 1 M hydrochloric acid solution by newly synthesized benzamide derivatives, *Res. Chem. Intermed.* 40 (2014) 1069–1088.
- [14] A. Bousskri, A. Anejar, M. Messali, R. Salghi, O. Benali, Y. Karzazi, S. Jodeh, M. Zougagh, E.E. Ebenso, B. Hammouti, Corrosion inhibition of carbon steel in aggressive acidic media with 1-(2-(4-chlorophenyl)-2-oxoethyl)pyridazinium bromide, *J. Mol. Liq.* 211 (2015) 1000–1008.
- [15] C. Verma, P. Singh, I. Bahadur, E.E. Ebenso, M.A. Quraishi, Electrochemical, thermodynamic, surface and theoretical investigation of 2-aminobenzene-1,3-dicarbonitriles as green corrosion inhibitor for aluminum in 0.5 M NaOH, *J. Mol. Liq.* 209 (2015) 767–778.
- [16] M. Yadav, S. Kumar, R.R. Sinha, I. Bahadur, E.E. Ebenso, New pyrimidine derivatives as efficient organic inhibitors on mild steel corrosion in acidic medium: electrochemical, SEM, EDX, AFM and DFT studies, *J. Mol. Liq.* 211 (2015) 135–145.
- [17] N. Kovačević, A. Kokalj, DFT study of interaction of azoles with Cu(111) and Al(111) surfaces: role of azole nitrogen atoms and dipole–dipole interactions, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 24189–24197.
- [18] N. Kovačević, A. Kokalj, Chemistry of the interaction between azole type corrosion inhibitor molecules and metal surfaces, *Mater. Chem. Phys.* 137 (2012) 331–339.
- [19] A. Kokalj, N. Kovačević, On the consistent use of electrophilicity index and HSAB-based electron transfer and its associated change of energy parameters, *Chem. Phys. Lett.* 507 (2011) 181–184.
- [20] J. Badilla, G.E. Negrón-Silva, M. Palomar-Pardavé, M. Romero-Romo, M. Galván, DFT study of the adsorption of the corrosion inhibitor 2-mercaptoimidazole onto Fe (100) surface, *Electrochim. Acta* 112 (2013) 577–586.
- [21] E.F. de Souza, T.C. Ramalho, R.B. de Alencastro, Periodic DFT study on the adsorption and catalytic desulfurization of thiophene over VC(001) and VN(001) via hydrogenation and direct pathways, *J. Phys. Chem. C* 120 (2016) 4881–4894.
- [22] J. Guo, M.J. Janik, C. Song, Density functional theory study on the role of ceria addition in Ti_xCe_{1-x}O₂ adsorbents for thiophene adsorption, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 3457–3466.
- [23] N.A. Wazzan, I.B. Obot, S. Kaya, Theoretical modeling and molecular level insights into the corrosion inhibition activity of 2-amino-1,3,4-thiadiazole and its 5-alkyl derivatives, *J. Mol. Liq.* 221 (2016) 579–602.
- [24] Y. Sasikumar, A.S. Adekunle, L.O. Olasunkanmi, I. Bahadur, R. Baskar, M.M. Kabanda, I.B. Obot, E.E. Ebenso, Experimental, quantum chemical and Monte Carlo simulation studies on the corrosion inhibition of some alkyl imidazolium ionic liquids containing tetrafluoroborate anion on mild steel in acidic medium, *J. Mol. Liq.* 211 (2015) 105–118.
- [25] F. Chiter, C. Lacaze-Dufaure, H. Tang, N. Pébère, DFT studies of the bonding mechanism of 8-hydroxyquinoline and derivatives on the (111) aluminum surface, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 22243–22258.
- [26] S.K. Saha, M. Murmu, N.C. Murmu, P. Banerjee, Evaluating electronic structure of quinazolinone and pyrimidinone molecules for its corrosion inhibition effectiveness on target specific mild steel in the acidic medium: a combined DFT and MD simulation study, *J. Mol. Liq.* 224 (2016) 629–638.

- [27] A.S. Fouda, Influence of some thiophene derivatives on the corrosion of iron in nitric acid solution, *Monatsh. Chem.* 117 (1986) 159–165.
- [28] A.A. Samarkandy, A.O. Al-Oubi, R.M. Khalil, A.A. Abdel Fattah, Inhibition of acid corrosion of aluminium by thiophene and its derivatives, *Bull. Electrochem.* 17 (2001) 111–114.
- [29] MarvinSketch Software, Version 18.10.0, ChemAxon Ltd. <https://chemaxon.com/products/arvin/>, Accessed date: 18 April 2018.
- [30] M.D. Hanwell, D.E. Curtis, D.C. Lonie, T. Vandermeersch, E. Zurek, G.R. Hutchison, Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform, *J. Cheminform.* 4 (1) (2012) 17.
- [31] F. Neese, The ORCA program system, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* 2 (2012) 73–78.
- [32] F. Neese, Software update: the ORCA program system, version 4.0, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* 8 (2018), e1327.
- [33] A.D. Becke, Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648–5652.
- [34] A.D. Becke, Density functional calculations of molecular bond energies, *J. Chem. Phys.* 84 (1986) 4524–4529.
- [35] F. Weigend, R. Ahlrichs, Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: design and assessment of accuracy, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7 (2005) 3297–3305.
- [36] V. Barone, M. Cossi, Quantum calculation of molecular energies and energy gradients in solution by a conductor solvent model, *J. Phys. Chem. A* 102 (1998) 1995–2001.
- [37] A. Klamt, G. Schüürmann, COSMO: a new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1993) 799–805.
- [38] E.F. Valeev, A library for the evaluation of molecular integrals of many-body operators over gaussian functions, <https://github.com/evaleev/libint>.
- [39] T.Y. Nikolaenko, L.A. Bulavin, D.M. Hovorun, JANPA: an open source cross-platform implementation of the Natural Population Analysis on the Java platform, *Comput. Theor. Chem.* 1050 (2014) 15–22.
- [40] G. Knizia, IboView, Version 20150427, <http://www.iboview.org>, Accessed date: 18 January 2018.
- [41] A.-R. Allouche, Gabedit-a graphical user interface for computational chemistry softwares, *J. Comput. Chem.* 32 (2011) 174–182.
- [42] T. Koopmans, Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den Einzelnen Elektronen Eines Atoms, *Physica* 1 (1934) 104–113.
- [43] R.G. Parr, R.A. Donnelly, M. Levy, W.E. Palke, Electronegativity: the density functional viewpoint, *J. Chem. Phys.* 68 (1978) 3801–3807.
- [44] R.G. Parr, R.G. Pearson, Absolute hardness: companion parameter to absolute electronegativity, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 7512–7516.
- [45] P. Geerlings, F. De Proft, W. Langenaeker, Conceptual density functional theory, *Chem. Rev.* 103 (2003) 1793–1874.
- [46] W. Yang, W.J. Mortier, The use of global and local molecular parameters for the analysis of the gas-phase basicity of amines, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 5708–5711.
- [47] W. Yang, R.G. Parr, Hardness, softness, and the Fukui function in the electronic theory of metals and catalysis, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 82 (1985) 6723–6726.
- [48] P.K. Chattaraj, B. Maiti, U. Sarkar, Philicity: a unified treatment of chemical reactivity and selectivity, *J. Phys. Chem. A* 107 (2003) 4973–4975.
- [49] R.G. Pearson, Absolute electronegativity and hardness: application to inorganic chemistry, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 734–740.
- [50] H.B. Michaelson, The work function of the elements and its periodicity, *J. Appl. Phys.* 48 (1977) 4729–4733.
- [51] A. Kokalj, On the HSAB based estimate of charge transfer between adsorbates and metal surfaces, *Chem. Phys.* 393 (2012) 1–12.
- [52] I.B. Obot, D.D. Macdonald, Z.M. Gasem, Density functional theory (DFT) as a powerful tool for designing new organic corrosion inhibitors. Part 1: an overview, *Corros. Sci.* 99 (2015) 1–30.
- [53] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, S. Rodriguez, Solid state physics, *Am. J. Phys.* 46 (1978) 116–117.
- [54] J.C. Slater, Introduction to Chemical Physics, McGraw-Hill Publishing Co. Ltd., New York, USA, 1939.
- [55] P. Fuentealba, O. Reyes, Atomic softness and the electric dipole polarizability, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* 282 (1993) 65–70.
- [56] J.L. Gázquez, A. Cedillo, A. Vela, Electrodonating and electroaccepting powers, *J. Phys. Chem. A* 111 (2007) 1966–1970.
- [57] P.K. Chattaraj, A. Chakraborty, S. Giri, Net electrophilicity, *J. Phys. Chem. A* 113 (2009) 10068–10074.
- [58] B. Gómez, N.V. Likhonova, M.A. Domínguez-Aguilar, R. Martínez-Palou, A. Vela, J.L. Gázquez, Quantum chemical study of the inhibitive properties of 2-pyridyl-azoles, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 8928–8934.
- [59] K. Fukui, The role of frontier orbitals in chemical reactions, *Frontier Orbitals and Reaction Paths*, World Scientific 1997, pp. 150–170.
- [60] F. De Proft, J.M. Martin, P. Geerlings, Calculation of molecular electrostatic potentials and Fukui functions using density functional methods, *Chem. Phys. Lett.* 256 (1996) 400–408.
- [61] R.R. Contreras, P. Fuentealba, M. Galván, P. Pérez, A direct evaluation of regional Fukui functions in molecules, *Chem. Phys. Lett.* 304 (1999) 405–413.
- [62] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865–3868.
- [63] M. Ernzerhof, G.E. Scuseria, Assessment of the Perdew–Burke–Ernzerhof exchange–correlation functional, *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 5029–5036.
- [64] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G.L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougousis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandalo, G. Scialzero, A.P. Seitonen, A. Smogunov, P. Umari, R.M. Wentzcovitch, QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials, *J. Phys. Condens. Matter* 21 (2009) 395–502.
- [65] Atomistix ToolKit Version 2015.1, QuantumWise A/S www.quantumwise.com, Accessed date: 25 July 2018.
- [66] J. Schöchl, K. Bohnen, K. Ho, Structure and dynamics at the Al (111)-surface, *Surf. Sci.* 324 (1995) 113–121.
- [67] F.L. Tang, X.X. Che, W.J. Lu, G.B. Chen, Y. Xie, W.Y. Yu, Surface structure and solidification morphology of aluminum nanoclusters, *Physica B* 404 (2009) 2489–2494.
- [68] R.W.G. Wyckoff, Crystal Structures, vol. 2, Interscience, New York, 1964 7–83.
- [69] L. Bengtsson, Dipole correction for surface supercell calculations, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 12301–12304.
- [70] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188–5192.
- [71] S. Grimme, Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction, *J. Comput. Chem.* 27 (2006) 1787–1799.
- [72] V. Barone, M. Casarin, D. Forrer, M. Pavone, M. Sami, A. Vittadini, Role and effective treatment of dispersive forces in materials: polyethylene and graphite crystals as test cases, *J. Comput. Chem.* 30 (2009) 934–939.
- [73] R.G. Pearson, The HSAB principle—more quantitative aspects, *Inorg. Chim. Acta* 240 (1995) 93–98.
- [74] J.L. Pascual-Ahuir, E. Silla, I. Tunon, GEPOL: an improved description of molecular surfaces. III. A new algorithm for the computation of a solvent-excluding surface, *J. Comput. Chem.* 15 (1994) 1127–1138.
- [75] C.M. Breneman, K.B. Wiberg, Determining atom-centered monopoles from molecular electrostatic potentials. The need for high sampling density in formamide conformational analysis, *J. Comput. Chem.* 11 (1990) 176–179.
- [76] Y. Tang, X. Yang, W. Yang, R. Wan, Y. Chen, X. Yin, A preliminary investigation of corrosion inhibition of mild steel in 0.5M H₂SO₄ by 2-amino-5-(n-pyridyl)-1,3,4-thiadiazole: polarization, EIS and molecular dynamics simulations, *Corros. Sci.* 52 (2010) 1801–1808.
- [77] S.K. Saha, P. Banerjee, A theoretical approach to understand the inhibition mechanism of steel corrosion with two aminobenzonitrile inhibitors, *RSC Adv.* 5 (2015) 71120–71130.
- [78] L. Li, X. Zhang, S. Gong, H. Zhao, Y. Bai, Q. Li, L. Ji, The discussion of descriptors for the QSAR model and molecular dynamics simulation of benzimidazole derivatives as corrosion inhibitors, *Corros. Sci.* 99 (2015) 76–88.
- [79] S.K. Saha, A. Dutta, P. Ghosh, D. Sukul, P. Banerjee, Adsorption and corrosion inhibition effect of Schiff base molecules on the mild steel surface in 1 M HCl medium: a combined experimental and theoretical approach, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 5679–5690.
- [80] S.K. Saha, A. Dutta, P. Ghosh, D. Sukul, P. Banerjee, Novel Schiff-base molecules as efficient corrosion inhibitors for mild steel surface in 1 M HCl medium: experimental and theoretical approach, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 17898–17911.
- [81] Q. Ma, S. Qi, X. He, Y. Tang, G. Lu, 1,2,3-Triazole derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in acidic medium: experimental and computational chemistry studies, *Corros. Sci.* 129 (2017) 91–101.
- [82] A. Kokalj, XCrySDen—a new program for displaying crystalline structures and electron densities, *J. Mol. Graph. Model.* 224 (1999) 155–168.
- [83] J.L. Atwood, K.D. Crissinger, R.D. Rogers, *J. Organomet. Chem.* 155 (1978) 1.
- [84] B. Cordero, V. Gómez, A.E. Platero-Prats, M. Revés, J. Echeverría, E. Cremades, F. Barragán, S. Alvarez, Covalent radii revisited, *Dalton Trans.* (21) (2008) 2832–2838.

Références bibliographiques

- [1] A.S. Fouda, Influence of some thiophene derivatives on the corrosion of iron in nitric acid solution, *Monatsh. Chem.* 117 (1986) 159–165.
- [2] A.A. Samarkandy, A.. Al-Oubi, R.. Khalil, A.A. Abdel Fattah, Inhibition of acid corrosion of aluminium by thiophene and its derivatives, 17 (2001) 111–114.
- [3] C. Vargel, *Corrosion of aluminium*, 1st ed, Elsevier, Amsterdam ; Boston, 2004.
- [4] Ober, J. A.; *Mineral commodity summaries 2018*; U.S. Geological Survey: Reston, VA, 2018; 205.
- [5] J.-P. Klein, Évaluation de l'impact des nanoparticules et de l'aluminium sur la fonction de reproduction masculine, (n.d.) 239.
- [6] M.S. Hunter, P. Fowle, Natural and Thermally Formed Oxide Films on Aluminum, *Journal of The Electrochemical Society*. 103 (1956) 482.
- [7] K. Weffers, C. Misra, *Oxides and Hydroxides of Aluminium*, ALCOA Technical Paper. (1987).
- [8] W. J. Tropf and M. E. Thomas, "Aluminum Oxide (Al_2O_3) Revisited," in *Handbook of Optical Constants of Solids III*, E. D. Palik, ed. (Academic Press, New York, 1998) pp. 653-682.
- [9] M. Bodaghi, A.R. Mirhabibi, H. Zolfonun, M. Tahriri, M. Karimi, Investigation of phase transition of γ -alumina to α -alumina via mechanical milling method, *Phase Transitions*. 81 (2008) 571–580.
- [10] I. Levin, D. Brandon, Metastable Alumina Polymorphs: Crystal Structures and Transition Sequences, *Journal of the American Ceramic Society*. 81 (2005) 1995–2012.
- [11] F. Chiter, C. Lacaze-Dufaure, H. Tang, N. Pébère, DFT studies of the bonding mechanism of 8-hydroxyquinoline and derivatives on the (111) aluminum surface, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 22243–22258.
- [12] <https://NovaMind.com/>, (accessed 18 April 2018).
- [13] J.G. Speight, N.A. Lange, eds., *Lange's handbook of chemistry*, 16t. ed., 70th anniversary ed, McGraw-Hill, New York, 2005.
- [14] P. Gimenez, J.J. Rameau, M.C. Reboul, Experimental pH Potential Diagram of Aluminum for Sea Water, *CORROSION*. 37 (1981) 673–682.
- [15] Z. Szklarska-Smialowska, Pitting corrosion of aluminum, *Corrosion Science*. 41 (1999) 1743–1767.

- [16] A. Seyeux, V. Maurice, P. Marcus, Breakdown Kinetics at Nanostructure Defects of Passive Films, *Electrochemical and Solid-State Letters*. 12 (2009) C25.
- [17] H.-H. Strehblow, 27 (1976) 792. Nucleation and Repassivation of Corrosion Pits for Pitting on Iron and Nickel.
- [18] Z.A. Foroulis, On the Kinetics of the Breakdown of Passivity of Preanodized Aluminum by Chloride Ions, *Journal of The Electrochemical Society*. 122 (1975) 1296.
- [19] W.E. O'Grady, D.F. Roeper, P.M. Natishan, Structure of Chlorine K-Edge XANES Spectra During the Breakdown of Passive Oxide Films on Aluminum, *The Journal of Physical Chemistry C*. 115 (2011) 25298–25303.
- [20] R.W. Revie, H.H. Uhlig, H.H. Uhlig, eds., *Uhlig's corrosion handbook*, 2nd ed, Wiley, New York, 2000.
- [21] N. Pauze, Fatigue corrosion dans le sens travers court de tôles d'aluminium 2024-T351 présentant des défauts de corrosion localisée, (n.d.) 301.
- [22] R.T. Foley, Localized corrosion of aluminum alloys—a review, *Corrosion* 42 (1986) 277–288.
- [23] OSI Fayomi, PAL Anawe, A Daniyan The Impact of Drugs as Corrosion Inhibitors on The on Aluminum Alloy in Coastal-Acidified Mediu (2018).
- [24] M. Taghavikish, N. Dutta, N. Roy Choudhury, Emerging Corrosion Inhibitors for Interfacial Coating, *Coatings*. 7 (2017) 217.
- [25] A. FIALA, syntheses et caracterisations de nouvelles molecules contenant du soufre et de l'azote, etudes de leur effet inhibiteur sur la corrosion des metaux de transition application a la protection du cuivre en milieux acides, (2007).
- [26] Z. Khiati, Inhibition de la corrosion du cuivre en milieux chlorure et sulfate neutres par une nouvelle molécule dérivée de 1,2,4-triazole., (n.d.) 278.
- [27] S. PAPA VINASAM Corrosion Inhibitors // S Papavinasam Uhlig's Corrosion Handbook, 2011 Wiley Online Library
- [28] M.G. Noack, EVALUATION OF CATALYZED HYDRAZINE AS AN OXYGEN SCAVENGER, *Mater. Perform.* 21 (1982) 26–31.
- [29] D. Daoud, T. Douadi, S. Issaadi, S. Chafaa, Adsorption and corrosion inhibition of new synthesized thiophene Schiff base on mild steel X52 in HCl and H₂SO₄ solutions, *Corrosion Science*. 79 (2014) 50–58.
- [30] K.F. Khaled, A. El-Maghraby, Experimental, Monte Carlo and molecular dynamics simulations to investigate corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid solutions, *Arabian Journal of Chemistry*. 7 (2014) 319–326.

- [31] X. Li, S. Deng, H. Fu, Three pyrazine derivatives as corrosion inhibitors for steel in 1.0M H₂SO₄ solution, *Corrosion Science*. 53 (2011) 3241–3247.
- [32] K.F. Khaled, Experimental and computational investigations of corrosion and corrosion inhibition of iron in acid solutions, *Journal of Applied Electrochemistry*. 41 (2011) 277–287.
- [33] A.S. Fouda, H.A.A. Wahed, Corrosion inhibition of copper in HNO₃ solution using thiophene and its derivatives, *Arabian Journal of Chemistry*. 9 (2016) S91–S99.
- [34] Y. Qiang, L. Guo, S. Zhang, W. Li, S. Yu, J. Tan, Synergistic effect of tartaric acid with 2,6-diaminopyridine on the corrosion inhibition of mild steel in 0.5 M HCl, *Scientific Reports*. 6 (2016).
- [35] K.F. Khaled, The inhibition of benzimidazole derivatives on corrosion of iron in 1 M HCl solutions, *Electrochimica Acta*. 48 (2003) 2493–2503.
- [36] K.F. Khaled, N. Hackerman, Investigation of the inhibitive effect of ortho-substituted anilines on corrosion of iron in 1 M HCl solutions, *Electrochimica Acta*. 48 (2003) 2715–2723.
- [37] A. Bahadori, *Corrosion and Materials Selection: A Guide for the Chemical and Petroleum Industries*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2014.
- [38] R. Javaherdashti, Ch. Nwaoha, H. Tan, *Corrosion and Materials in the Oil and Gas Industries*, CRC Press, Boca Raton, 2013.
- [39] W. Lorenz, *Zur Anwendung der GIBBSschen Adsorptionsthermodynamik auf Adsorptionsreaktionen mit partiellem Ladungsübergang*, (n.d.) 3.
- [40] M. Grahn, Development of a Novel Experimental Technique for Studying Zeolites – combining Zeolite Coated ATR Elements and FTIR Spectroscopy, (n.d.) 139.
- [41] E. Zaremba, W. Kohn, Van der Waals interaction between an atom and a solid surface, *Physical Review B*. 13 (1976) 2270–2285.
- [42] S. Trasatti, Work function, electronegativity, and electrochemical behaviour of metals II. Potentials of zero charge and “electrochemical” work functions, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 33 (1971) 351–378.
- [43] B. El Ibrahimi, A. Jmiai, L. Bazzi, S. El Issami, Amino acids and their derivatives as corrosion inhibitors for metals and alloys, *Arabian Journal of Chemistry*. (2017).
- [44] H. Konno, S. Kobayashi, H. Takahashi, M. Nagayama, The hydration of barrier oxide films on aluminium and its inhibition by chromate and phosphate ions, *Corrosion Science*. 22 (1982) 913–923.

- [45] A. Kolics, A.S. Besing, A. Wieckowski, Interaction of Chromate Ions with Surface Intermetallics on Aluminum Alloy 2024-T3 in NaCl Solutions, *Journal of The Electrochemical Society*. 148 (2001) B322.
- [46] M.W. Kendig, A.J. Davenport, H.S. Isaacs, The mechanism of corrosion inhibition by chromate conversion coatings from x-ray absorption near edge spectroscopy (Xanes), *Corrosion Science*. 34 (1993) 41–49.
- [47] H. Guan, R.G. Buchheit, Corrosion Protection of Aluminum Alloy 2024-T3 by Vanadate Conversion Coatings, *CORROSION*. 60 (2004) 284–296.
- [48] M. Dabalà, L. Armelao, A. Buchberger, I. Calliari, Cerium-based conversion layers on aluminum alloys, *Applied Surface Science*. 172 (2001) 312–322.
- [49] G. Yoganandan, J.N. Balaraju, Synergistic effect of V and Mn oxyanions for the corrosion protection of anodized aerospace aluminum alloy, *Surface and Coatings Technology*. 252 (2014) 35–47.
- [50] A. Aballe, M. Bethencourt, F. Botana, M. Marcos, CeCl_3 and LaCl_3 binary solutions as environment-friendly corrosion inhibitors of AA5083 Al–Mg alloy in NaCl solutions, *Journal of Alloys and Compounds*. 323–324 (2001) 855–858.
- [51] D.R. Arnott, B.R.W. Hinton, N.E. Ryan', Cationic-Film-Forming liihibitors for the Protection of the AA 7075 Aluminum Alloy Against Corrosion in Aqueous Chloride So lution^, *CORROSION SCIENCE*. 45 (1989) 7.
- [52] M. Yan, C.A. Vetter, V.J. Gelling, Corrosion inhibition performance of polypyrrole Al flake composite coatings for Al alloys, *Corrosion Science*. 70 (2013) 37–45.
- [53] N.H. McMurray, Chromate Inhibition of Filiform Corrosion on Organic Coated AA2024 T3 Aluminium Alloy Investigated using a Scanning Kelvin Probe, (n.d.) 1.
- [54] M. Kendig, S. Jeanjaquet, R. Addison, J. Waldrop, Role of hexavalent chromium in the inhibition of corrosion of aluminum alloys, *Surface and Coatings Technology*. 140 (2001) 58–66.
- [55] Y. Mikhailowsky, P. Strekalov, G. Berdzenishvili, Electrochemical Mechanism of Inhibiting the Corrosion of Metals with Oxyanions, *Key Engineering Materials*. 20–28 (1991) 2669–2695.
- [56] A.Y. Musa, A.A.H. Kadhum, A.B. Mohamad, M.S. Takriff, Experimental and theoretical study on the inhibition performance of triazole compounds for mild steel corrosion, *Corrosion Science*. 52 (2010) 3331–3340.
- [57] W. Su, J.O. Iroh, Electropolymerization of pyrrole on steel substrate in the presence of oxalic acid and amines, *Electrochimica Acta*. 44 (1999) 2173–2184.

- [58] E. Machnikova, K.H. Whitmire, N. Hackerman, Corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid by furan derivatives, *Electrochimica Acta*. 53 (2008) 6024–6032.
- [89] M.S. Morad, A.M.K. El-Dean, 2,2'-Dithiobis(3-cyano-4,6-dimethylpyridine): A new class of acid corrosion inhibitors for mild steel, *Corrosion Science*. 48 (2006) 3398–3412.
- [60] E.E. Ebenso, I.B. Obot, L.C. Murulana, Quinoline and its Derivatives as Effective Corrosion Inhibitors for Mild Steel in Acidic Medium, *Int. J. Electrochem. Sci.* 5 (2010) 13.
- [61] K. Laarej, M. Bouachrine, S. Radi, S. Kertit, B. Hammouti, Quantum Chemical Studies on the Inhibiting Effect of Bipyrazoles on Steel Corrosion in HCl, *E-Journal of Chemistry*. 7 (2010) 419–424.
- [62] X. Li, S. Deng, H. Fu, T. Li, Adsorption and inhibition effect of 6-benzylaminopurine on cold rolled steel in 1.0M HCl, *Electrochimica Acta*. 54 (2009) 4089–4098.
- [63] J. Cruz, R. Martí nez, J. Genesca, E. Garcí aOchoa, Experimental and theoretical study of 1-(2-ethylamino)-2-methylimidazoline as an inhibitor of carbon steel corrosion in acid media, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 566 (2004) 111–121.
- [64] M. Lebrini, F. Robert, H. Vezin, C. Roos, Electrochemical and quantum chemical studies of some indole derivatives as corrosion inhibitors for C38 steel in molar hydrochloric acid, *Corrosion Science*. 52 (2010) 3367–3376.
- [65] M. Abdallah, M.. El-Naggar, Cu⁺² cation+3,5-dimethyl pyrazole mixture as a corrosion inhibitor for carbon steel in sulfuric acid solution, *Materials Chemistry and Physics*. 71 (2001) 291–298.
- [66] M. Bouklah, N. Benchat, B. Hammouti, A. Aouniti, S. Kertit, Thermodynamic characterisation of steel corrosion and inhibitor adsorption of pyridazine compounds in 0.5 M H₂SO₄, *Materials Letters*. 60 (2006) 1901–1905.
- [67] M.S. Masoud, M.K. Awad, M.A. Shaker, M.M.T. El-Tahawy, The role of structural chemistry in the inhibitive performance of some aminopyrimidines on the corrosion of steel, *Corrosion Science*. 52 (2010) 2387–2396.
- [68] M. Boulkroune, A. Chibani, 2-Thiophene Carboxaldehyde as Corrosion Inhibitor for Zinc in Phosphoric Acid Solution, *Chemical Science Transactions*. 1 (2012) 355–364.
- [69] A.B. Medrano-Solís, U. León-Silva, M.E. Nicho, 3-Thiophenemalonic acid as corrosion inhibitor of copper, *Anti-Corrosion Methods and Materials*. 64 (2017) 52–60.
- [70] G. Gece, Theoretical evaluation of the inhibition properties of two thiophene derivatives on corrosion of carbon steel in acidic media, *Materials and Corrosion*. (2012) 1-5.
- [71] K.F. Khaled, N.S. Abdel-Shafi, N.A. Al-Mobarak, Understanding Corrosion Inhibition of iron by 2Thiophenecarboxylic Acid Methyl Ester: Electrochemical and Computational study, *Int. J. Electrochem. Sci.* 7 (2012) 18.

- [72] A.S. Fouda, A.A. Attia, A.A. Negm, Some Thiophene Derivatives as Corrosion Inhibitors for Carbon Steel in Hydrochloric Acid, *Journal of Metallurgy*. 2014 (2014) 1–15.
- [73] M. Bouklah, B. Hammouti, M. Benkaddour, T. Benhadda, Thiophene derivatives as effective inhibitors for the corrosion of steel in 0.5 M H₂SO₄, *Journal of Applied Electrochemistry*. 35 (2005) 1095–1101.
- [74] Department of Chemistry, Faculty of Science, Taibah University, PO Box 30002 Al-Madinah Al-Munawarah, KSA., S. Ben Aoun, Electrochemical Impedance Spectroscopy Investigations of Steel Corrosion in Acid media in the presence of Thiophene Derivatives, *International Journal of Electrochemical Science*. (2016) 7343–7358.
- [75] M. Bouklah, B. Hammouti, A. Aouniti, T. Benhadda, Thiophene derivatives as effective inhibitors for the corrosion of steel in 0.5M H₂SO₄, *Progress in Organic Coatings*. 49 (2004) 225–228.
- [76] A. Galal, N.F. Atta, M.H.S. Al-Hassan, Effect of some thiophene derivatives on the electrochemical behavior of AISI 316 austenitic stainless steel in acidic solutions containing chloride ions, *Materials Chemistry and Physics*. 89 (2005) 38–48.
- [77] Z. Szklarska-smialowska, M. Kaminski, Effect of various substituents in thiophene on the inhibitor efficiency, *Corrosion Science*. 13 (1973) 1–10.
- [78] A.R. Katritzky, C.W. Rees, eds., *Comprehensive heterocyclic chemistry: the structure, reactions, synthesis, and uses of heterocyclic compounds*, 1st ed, Pergamon Press, Oxford [Oxfordshire] ; New York, 1984.
- [79] Gronowitz, S. Thiophene and Its Derivatives. In *The Chemistry of Heterocyclic Compounds*; Weissberger, A., Taylor, E. C., Eds.; John Wiley & Sons: New York, Vol. 44, Part I, (1985).
- [80] Gronowitz, S. Thiophene and Its Derivatives. In *The Chemistry of Heterocyclic Compounds*; Weissberger, A., Taylor, E. C., Eds.; John Wiley & Sons: New York, Vol. 44, Part II, (1986).
- [81] Gronowitz, S. Thiophene and Its Derivatives. In *The Chemistry of Heterocyclic Compounds*; Weissberger, A., Taylor, E. C., Eds.; John Wiley & Sons: New York, Vol. 44, Part III, (1986).
- [82] Gronowitz, S. Thiophene and Its Derivatives. In *The Chemistry of Heterocyclic Compounds*; Weissberger, A., Taylor, E. C., Eds.; John Wiley & Sons: New York, Vol. 44, Part IV, (1991).
- [83] Gronowitz, S. Thiophene and Its Derivatives. In *The Chemistry of Heterocyclic Compounds*; Weissberger, A., Taylor, E. C., Eds.; John Wiley & Sons: New York, Vol. 44, Part V, (1992).

- [84] D.P. Phillion, D.S. Braccolino, M.J. Graneto, W.G. Phillips, K.A. Van Sant, D.M. Walker, S.C. Wong, European Patent CODEN: EPXXDW EP 538231 A1 19930421 (1993).
- [84] Phillion, D. P.; Braccolino, D. S.; Graneto, M. J., Phillips, W. G., Sant, K. A. V., Walker, D. M.; Wong, S. C. EP 538231, 119,(1993).
- [85] M. Yoosefian, N. Etminan, Density functional theory (DFT) study of a new novel bionanosensor hybrid; tryptophan/Pd doped single walled carbon nanotube ,Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures 81 (2016) 116–121.
- [86] K. Fukui, T. Yonezawa, H. Shingu, A Molecular Orbital Theory of Reactivity in Aromatic Hydrocarbons, The Journal of Chemical Physics. 20 (1952) 722–725.
- [87] K. Fukui, T. Yonezawa, C. Nagata, H. Shingu, Molecular Orbital Theory of Orientation in Aromatic, Heteroaromatic, and Other Conjugated Molecules, (2014) 11.
- [88] K. Fukui, THE ROLE OF FRONTIER ORBITALS IN CHEMICAL REACTIONS, in: World Scientific Series in 20th Century Chemistry, WORLD SCIENTIFIC, 1997: pp. 150–170.
- [89] Fukui K, Reactivity and Structure Concepts in Organic Chemistry, Vol. 2: Theory of Orientation and Stereoselection, Springer, Berlin, (1975).
- [90] A. Savin, O. Jepsen, J. Flad, O.K. Andersen, H. Preuss, H.G. von Schnering, Electron Localization in Solid-State Structures of the Elements: the Diamond Structure, Angewandte Chemie International Edition in English. 31 (1992) 187–188.
- [91] A.D. Becke, K.E. Edgecombe, A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems, The Journal of Chemical Physics. 92 (1990) 5397–5403.
- [92] H. Jacobsen, Localized-orbital locator (LOL) profiles of chemical bonding, Canadian Journal of Chemistry. 86 (2008) 695–702.
- [93] H. Jacobsen, Localized-orbital locator (LOL) profiles of transition-metal hydride and dihydrogen complexes , Canadian Journal of Chemistry. 87 (2009) 965–973.
- [94] A. Hinchliffe, Royal Society of Chemistry, eds., Chemical modelling: applications and theory. Vol.1, A review of the literature published up to June 1999, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2000.
- [85] R.F. Nalewajski, R.G. Parr, Information theory, atoms in molecules, and molecular similarity, Proceedings of the National Academy of Sciences. 97 (2000) 8879–8882.
- [96] J. Poater, M. Duran, M. Solà, B. Silvi, Theoretical Evaluation of Electron Delocalization in Aromatic Molecules by Means of Atoms in Molecules (AIM) and Electron Localization Function (ELF) Topological Approaches, Chemical Reviews. 105 (2005) 3911–3947.

- [97] W. Nakanishi, T. Nakamoto, S. Hayashi, T. Sasamori, N. Tokitoh, Atoms-in-Molecules Analysis of Extended Hypervalent Five-Center, Six-Electron (5c-6e) C 2 Z 2 O Interactions at the 1,8,9-Positions of Anthraquinone and 9-Methoxyanthracene Systems, *Chemistry A European Journal*. 13 (2007) 255–268.
- [98] P. Bultinck, C. Van Alsenoy, P.W. Ayers, R. Carbó-Dorca, Critical analysis and extension of the Hirshfeld atoms in molecules, *The Journal of Chemical Physics*. 126 (2007) 144111.
- [99] R. Bonaccorsi, E. Scrocco, J. Tomasi, Molecular SCF Calculations for the Ground State of Some Three-Membered Ring Molecules: (CH 2) 3 , (CH 2) 2 NH, (CH 2) 2 NH 2 + , (CH 2) 2 O, (CH 2) 2 S, (CH) 2 CH 2 , and N 2 CH 2 , *The Journal of Chemical Physics*. 52 (1970) 5270–5284.
- [100] P. Politzer, Electrostatic potential–electronic density relationships in atoms, *The Journal of Chemical Physics*. 72 (1980) 3027–3033.
- [101] P. Politzer, Electrostatic potential–electronic density relationships in atoms. II, *The Journal of Chemical Physics*. 73 (1980) 3264–3267.
- [102] P. Politzer, D.G. Truhlar, eds., *Chemical Applications of Atomic and Molecular Electrostatic Potentials*, Springer US, Boston, MA, 1981.
- [103] B. Pullman, 30 years of sanibel symposia: Structure and activity of biomolecules, *International Journal of Quantum Chemistry*. 38 (1990) 81–92.
- [104] P. Sjöberg, P. Politzer, Use of the electrostatic potential at the molecular surface to interpret and predict nucleophilic processes, *The Journal of Physical Chemistry*. 94 (1990) 3959–3961.
- [105] Z. B. Maksic, *Theoretical Models of Chemical Bonding*, Springer-Verlag, Berlin, (1990).
- [106] G. Naray-Szabo, G.G. Ferenczy, *Molecular Electrostatics*, *Chemical Reviews*. 95 (1995) 829–847.
- [107] P. Politzer, J.V. Burda, M.C. Concha, P. Lane, J.S. Murray, Analysis of the Reaction Force for a Gas Phase S N 2 Process: CH 3 Cl + H 2 O → CH 3 OH + HCl ‡, *The Journal of Physical Chemistry A*. 110 (2006) 756–761.
- [108] R.G. Pearson, The HSAB principle—more quantitative aspects, *Inorg. Chim. Acta* 240 (1995) 93–98.
- [109] A. Kokalj, On the HSAB based estimate of charge transfer between adsorbates and metal surfaces, *Chem. Phys.* 393 (2012) 1–12.
- [110] R.G. Parr, *Density-Functional Theory of the Electronic Structure of Molecules*, (n.d.) 28.

- [111] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, *Physical Review*. 136 (1964) B864–B871.
- [112] P. Geerlings, F.D. Proft, W. Langenaeker, *Conceptual Density Functional Theory*, (n.d.) 82.
- [113] W. Kohn, A.D. Becke, R.G. Parr, Density Functional Theory of Electronic Structure, *The Journal of Physical Chemistry*. 100 (1996) 12974–12980.
- [114] R.K. Roy, S. Saha, Studies of regioselectivity of large molecular systems using DFT based reactivity descriptors, *Annual Reports Section “C” (Physical Chemistry)*. 106 (2010) 118.
- [115] P.K. Chattaraj, Chemical Reactivity and Selectivity: Local HSAB Principle versus Frontier Orbital Theory, *The Journal of Physical Chemistry A*. 105 (2001) 511–513.
- [116] G. Roos, S. Loverix, F. De Proft, L. Wyns, P. Geerlings, A Computational and Conceptual DFT Study of the Reactivity of Anionic Compounds: Implications for Enzymatic Catalysis, *The Journal of Physical Chemistry A*. 107 (2003) 6828–6836.
- [117] R.K. Roy, Nucleophilic Substitution Reaction of Alkyl Halides: A Case Study on Density Functional Theory (DFT) Based Local Reactivity Descriptors, *The Journal of Physical Chemistry A*. 107 (2003) 397–404.
- [118] S. Ghosh, P. Verma, C.J. Cramer, L. Gagliardi, D.G. Truhlar, Combining Wave Function Methods with Density Functional Theory for Excited States, *Chemical Reviews*. 118 (2018) 7249–7292.
- [119] T. Koopmans, Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den Einzelnen Elektronen Eines Atoms, *Physica*. 1 (1934) 104–113.
- [120] R.G. Parr, R.A. Donnelly, M. Levy, W.E. Palke, Electronegativity: The density functional viewpoint, *The Journal of Chemical Physics*. 68 (1978) 3801–3807.
- [121] R.G. Parr, R.G. Pearson, Absolute hardness: companion parameter to absolute electronegativity, *Journal of the American Chemical Society*. 105 (1983) 7512–7516.
- [122] W. Yang, W.J. Mortier, The use of global and local molecular parameters for the analysis of the gas-phase basicity of amines, *Journal of the American Chemical Society*. 108 (1986) 5708–5711.
- [123] W. Yang, R.G. Parr, Hardness, softness, and the fukui function in the electronic theory of metals and catalysis., *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 82 (1985) 6723–6726.
- [124] P.K. Chattaraj, B. Maiti, U. Sarkar, Philicity: A Unified Treatment of Chemical Reactivity and Selectivity, *The Journal of Physical Chemistry A*. 107 (2003) 4973–4975.

- [125] A. Kokalj, N. Kovačević, On the consistent use of electrophilicity index and HSAB-based electron transfer and its associated change of energy parameters, *Chemical Physics Letters*. 507 (2011) 181–184.
- [126] I.B. Obot, N.O. Obi-Egbedi, Theoretical study of benzimidazole and its derivatives and their potential activity as corrosion inhibitors, *Corrosion Science*. 52 (2010) 657–660.
- [127] R.G. Pearson, Absolute electronegativity and hardness: application to inorganic chemistry, *Inorganic Chemistry*. 27 (1988) 734–740.
- [128] H.B. Michaelson, The work function of the elements and its periodicity, *Journal of Applied Physics*. 48 (1977) 4729–4733.
- [129] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, S. Rodriguez, *Solid State Physics*, Am. J. Phys. 46 (1978) 116–117.
- [130] J.C. Slater, *Introduction to Chemical Physics*, McGraw-Hill Publishing Co. Ltd., New York, USA, 1939.
- [131] P. Fuentealba, O. Reyes, Atomic softness and the electric dipole polarizability, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*. 282 (1993) 65–70.
- [132] J.L. Gázquez, A. Cedillo, A. Vela, Electrodonating and Electroaccepting Powers, *J. Phys. Chem. A* 111 (2007) 1966–1970.
- [133] P.K. Chattaraj, A. Chakraborty, S. Giri, Net Electrophilicity, *J. Phys. Chem. A* 113 (2009) 10068–10074.
- [134] B. Gómez, N.V. Likhanova, M.A. Domínguez-Aguilar, R. Martínez-Palou, A. Vela, J.L. Gázquez, Quantum Chemical Study of the Inhibitive Properties of 2-Pyridyl-Azoles, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 8928–8934.
- [135] F. De Proft, J.M. Martin, P. Geerlings, Calculation of molecular electrostatic and Fukui functions using density functional methods, *Chem. Phys. Lett* 400–408.
- [136] R.R. Contreras, P. Fuentealba, M. Galván, P. Pérez, A direct evaluation Fukui functions in molecules, *Chem. Phys. Lett*. 304 (1999) 405–413.
- [137] M.D. Hanwell, D.E. Curtis, D.C. Lonie, T. Vandermeersch Avogadro: an advanced semantic chemical form, *J. Cheminform.* 4 (1) (2012) 17.
- [138] F. Neese, The ORCA program system, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* 2 (2012) 73–78.
- [139] F. Neese, Software update: the ORCA program system, version 4.0, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* 8 (2018), e1327.
- [140] A.D. Becke, Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648–5652.

- [141] A.D. Becke, Density functional calculations of molecular bond energies, *J. Chem. Phys.* 84 (1986) 4524–4529.
- [142] T. Yanai, D.P. Tew, N.C. Handy, A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP), *Chemical Physics Letters*. 393 (2004) 51–57.
- [143] Y. Tawada, T. Tsuneda, S. Yanagisawa, T. Yanai, K. Hirao, A long-range-corrected time-dependent density functional theory, *J. Chem. Phys.* 120 (2004) 9.
- [144] J.-D. Chai, M. Head-Gordon, Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom–atom dispersion corrections, *Physical Chemistry Chemical Physics*. 10 (2008) 6615.
- [145] Y.-S. Lin, G.-D. Li, S.-P. Mao, J.-D. Chai, Long-Range Corrected Hybrid Density Functionals with Improved Dispersion Corrections, *Journal of Chemical Theory and Computation*. 9 (2013) 263–272.
- [146] W.J. Hehre, R. Ditchfield, J.A. Pople, Self—Consistent Molecular Orbital Methods. XII. Further Extensions of Gaussian—Type Basis Sets for Use in Molecular Orbital Studies of Organic Molecules, *The Journal of Chemical Physics*. 56 (1972) 2257–2261.
- [147] R. Krishnan, J.S. Binkley, R. Seeger, J.A. Pople, Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions, *The Journal of Chemical Physics*. 72 (1980) 650–654.
- [148] F. Weigend, R. Ahlrichs, Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: design and assessment of accuracy, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7 (2005) 3297–3305.
- [149] V. Barone, M. Cossi, Quantum calculation of molecular energies and energy gradients in solution by a conductor solvent model, *J. Phys. Chem. A* 102 (1998) 1995–2001.
- [150] A. Klamt, G. Schüürmann, COSMO: a new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1993) 799–805.
- [151] A.V. Marenich, C.J. Cramer, D.G. Truhlar, Universal Solvation Model Based on Solute Electron Density and on a Continuum Model of the Solvent Defined by the Bulk Dielectric Constant and Atomic Surface Tensions, *The Journal of Physical Chemistry B*. 113 (2009) 6378–6396.
- [152] E.F. Valeev, A library for the evaluation of molecular integrals of many-body operators over gaussian functions, <https://github.com/evaleev/libint>.
- [153] T.Y. Nikolaienko, L.A. Bulavin, D.M. Hovorun, JANPA: an open source cross-platform implementation of the Natural Population Analysis on the Java platform, *Comput. Theor. Chem.* 1050 (2014) 15–22.

- [154] A. Zarrouk, H. Zarrok, R. Salghi, B. Hammouti, S.S. Al-Deyab, R. Touzani, M. Bouachrine, I. Warad, T. Ben hadda, A theoretical investigation on the corrosion inhibition of copper by quinoxaline derivatives in nitric acid solution, *Int. J. Electrochem. Sci.* 7 (2012) 6353–6364.
- [155] S.K. Saha, P. Ghosh, A. Hens, N.C. Murmu, P. Banerjee, Density functional theory and molecular dynamics simulation study on corrosion inhibition performance of mild steel by mercapto-quinoline Schiff base corrosion inhibitor, *Phys. E Low Dimens. Syst. Nanostruct.* 66 (2015) 332–341.
- [156] G. Gece, The use of quantum chemical methods in corrosion inhibitor studies, *Corros. Sci.* 50 (2008) 2981–2992.
- [157] N.O. Obi-Egbedi, I.B. Obot, M.I. El-Khaiary, Quantum chemical investigation and statistical analysis of the relationship between corrosion inhibition efficiency and molecular structure of xanthene and its derivatives on mild steel in sulphuric acid, *J. Mol. Struct.* 1002 (2011) 86–96.
- [158] E.E. Ebenso, K.F. Khaled, S.K. Shukla, A.K. Singh, N.O. Eddy, M. Saracoglu, L.C. Murulana, F. Kandemirli, T. Arslan, I.B. Obot, Quantum chemical investigations on quinoline derivatives as effective corrosion inhibitors for mild steel in acidic medium, *Int. J. Electrochem. Sci.* 7 (2012) 5643–5676.
- [159] J.L. Pascual-ahuir, E. Silla, I. Tunon, GEPOL: an improved description of molecular surfaces. III. A new algorithm for the computation of a solvent-excluding surface, *J. Comput. Chem.* 15 (1994) 1127–1138.
- [160] R.S. Mulliken, Electronic Population Analysis on LCAO–MO Molecular Wave Functions. I, *The Journal of Chemical Physics.* 23 (1955) 1833–1840.
- [161] R.S. Mulliken, Electronic Population Analysis on LCAO–MO Molecular Wave Functions. II. Overlap Populations, Bond Orders, and Covalent Bond Energies, *The Journal of Chemical Physics.* 23 (1955) 1841–1846.
- [162] R.S. Mulliken, Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions. III. Effects of Hybridization on Overlap and Gross AO Populations, *The Journal of Chemical Physics.* 23 (1955) 2338–2342.
- [163] R.S. Mulliken, Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions. IV. Bonding and Antibonding in LCAO and Valence-Bond Theories, *The Journal of Chemical Physics.* 23 (1955) 2343–2346.
- [164] A.E. Reed, L.A. Curtiss, F. Weinhold, Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint, *Chemical Reviews.* 88 (1988) 899–926.

- [165] C.M. Breneman, K.B. Wiberg, Determining atom-centered monopoles from molecular electrostatic potentials. The need for high sampling density in formamide conformational analysis, *J. Comput. Chem.* 11 (1990) 176–179.
- [166] R.F. Nalewajski, R.G. Parr, Information theory, atoms in molecules, and molecular similarity, *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 97 (2000) 8879–8882.
- [167] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G.L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A.P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, R.M. Wentzcovitch, QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials, *J. Phys. Condens. Matter*, 21 (2009) 395–502.
- [168] M. Ernzerhof, G.E. Scuseria, Assessment of the Perdew–Burke–Ernzerhof exchange–correlation functional, *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 5029–5036.
- [169] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865–3868.
- [170] Atomistix ToolKit Version 2015.1, QuantumWise A/S, www.quantumwise.com, (accessed 25 July 2018).
- [171] L. Bengtsson, Dipole correction for surface supercell calculations, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 12301–12304.
- [172] S. Grimme, Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction, *J. Comput. Chem.* 27 (2006) 1787–1799.
- [173] V. Barone, M. Casarin, D. Forrer, M. Pavone, M. Sambi, A. Vittadini, Role and effective treatment of dispersive forces in materials: Polyethylene and graphite crystals as test cases, *J. Comput. Chem.* 30 (2009) 934–939.
- [174] K. Boukari, De la molécule unique au tapis supramoléculaire sur surface de silicium passivée: Simulations numériques à l'échelle atomique, (n.d.) 205.
- [175] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188–5192.
- [176] N. Kovačević, A. Kokalj, Chemistry of the interaction between azole type corrosion inhibitor molecules and metal surfaces, *Materials Chemistry and Physics*. 137 (2012) 331–339.
- [177] R.S. Mulliken, Electronic Population Analysis on LCAO–MO Molecular Wave Functions. II. Overlap Populations, Bond Orders, and Covalent Bond Energies, *The Journal of*

Chemical Physics. 23 (1955) 1841–1846.

[178] A. Kokalj, XCrySDen—a new program for displaying crystalline structures and electron densities, *J. Mol Graph Model* .224 (1999) 155–168.

[179] J.L. Atwood, K.D. Crissinger, R.D. Rogers, *J. Organomet. Chem.* 155 (1978) 1.

[180] A. Bondi, van der Waals Volumes and Radii, *The Journal of Physical Chemistry*. 68 (1964) 441–451.

[181] B. Cordero, V. Gómez, A.E. Platero-Prats, M. Revés, J. Echeverría, E. Cremades, F. Barragán, S. Alvarez, Covalent radii revisited, *Dalton Transactions*. (2008) 2832.

[182] Mantina, A.C. Chamberlin, R. Valero, C.J. Cramer, D.G. Truhlar, Consistent van der Waals Radii for the Whole Main Group, *The Journal of Physical Chemistry A*. 113 (2009) 5806–5812.

[183] E. Schrödinger, Quantisierung als Eigenwertproblem, *Annalen der Physik*. 385 (1926) 437–490.

[184] M. Born et J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 1927, 84, 457.

[185] C.C.J. Roothaan, New Developments in Molecular Orbital Theory, *Reviews of Modern Physics*. 23 (1951) 69–89.

[186] V. Fock, Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems, *Zeitschrift für Physik*. 61 (1930) 126–148.

[187] J.C. Slater, A Simplification of the Hartree-Fock Method, *Physical Review*. 81 (1951) 385–390.

[188] E. Fermi, AttidellaAccademiaNazionale dei Lincei, Classe di ScienzeFisiche, Matematiche e Naturali, *Rendiconti*, 1927, 6, 602

[189] L.H. Thomas, The effect of the orbital velocity of the electrons in heavy atoms on their stopping of α -particles, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*. 23 (1927) 713.

[190] P.A.M. Dirac, Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*. 26 (1930) 376.

[191] S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis, *Canadian Journal of Physics*. 58 (1980) 1200–1211.

[192] J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 1992, 45, 13244.

Résumé

Les travaux de thèse exposés dans ce manuscrit portent sur la détermination de la relation entre la structure moléculaire et la réactivité chimique des dérivés thiophéniques étudiés par la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), et l'élucidation de leur mécanisme d'adsorption sur la surface de l'aluminium par simulations de dynamique moléculaire.

Plusieurs descripteurs de réactivité globaux et locaux ont été examinés, en utilisant différentes méthodes de la chimie computationnelle (B3LYP, CAM-B3LYP, LC-BLYP, ω B97, ω B97X et ω B97X-D3). L'effet du solvant a été considéré en employant divers modèles (CPCM, COSMO et SMD).

L'ordre des efficacités d'inhibition expérimentale (TPHCAL > ACTPH > TPHCAC > CLTPH > TPH) correspondait à l'ordre d'un bon nombre de descripteurs de réactivité globaux calculés, mais avec des degrés de corrélation variables. Les résultats obtenus à partir des simulations dynamique moléculaire étaient en accord avec les données expérimentale. Le mécanisme d'adsorption des trois meilleurs inhibiteurs TPHCAC, ACTPH et TPHCAL sur la surface d'aluminium Al(111) implique une chemisorption via l'oxygène du groupe carbonyle, ainsi la formation d'une liaisons covalent Al-O étant le facteurs clés, contrôlant le processus d'inhibition.

Mots clé : *Dérivés thiophéniques, Inhibiteurs de corrosion, DFT, Structure moléculaire, Descripteurs de réactivité, Mécanisme d'adsorption, Simulations de dynamique moléculaire.*

Abstract

The thesis studies presented in this manuscript concern the determination of the relationship between the molecular structure and the chemical reactivity of thiophene derivatives studied by the functional density theory (DFT), and the elucidation of their adsorption mechanism on the aluminum surface by molecular dynamics simulations.

Several global and local responsivity descriptors were examined, using different methods of computational chemistry (B3LYP, CAM-B3LYP, LC-BLYP, ω B97, ω B97X and ω B97X-D3). The effect of the solvent was considered using various models (CPCM, COSMO and SMD).

The order of the experimental inhibition efficiencies was matched with the order of a good number of the calculated global reactivity descriptors but with varying degrees of correlation. The results obtained from the molecular dynamics simulations were in agreement with the experimental data. The adsorption mechanism of the three best TPHCAC, ACTPH and TPHCAL inhibitors on the Al(111) aluminum surface involves chemisorption via oxygen from the carbonyl group, thus the formation of a covalent Al-O bond being the key factors, controlling the inhibition process.

Keywords : *Thiophene derivatives, Corrosion inhibitors, DFT, Molecular structure, Reactivity descriptors, Adsorption mechanism, Molecular dynamics simulations.*

ملخص

تتضمن الاعمال المقدمة في هذه الأطروحة على دراسة وتحديد العلاقة بين البنية الإلكترونية الجزيئية و التفاعل الكيميائي للثيوفين وبعض مشتقاته، المستخدمة كمثبطات تأكل، وذلك بالاعتماد على نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT) ، كما تتضمن أيضا، توضيح حول آلية الامتزاز لهذه المركبات باستعمال الديناميك الجزيئي.

تم فحص العديد من مؤشرات التفاعل الكيميائي الجزيئي "الكلية و الموضعية" باستخدام طرق مختلفة للكيمياء النظرية الحاسوبية (ω B97X-D3 و ω B97X, ω B97, LC-BLYP, CAM-B3LYP, B3LYP) ، كما تم دراسة تأثير الوسط المائي باستخدام نماذج مختلفة (SMD و COSMO ، CPCM) .

تأكد توافق نتائج النسب التجريبية للكفاءة التثبيطية مع نتائج الحسابات النظرية للمؤشرات الكيميائية، ولكن بدرجات متفاوتة من التناسب. وفقا لآلية الإمتزاز بالنسبة للمثبطات الثلاثة لأفضل (ACTPH, TPHCAC و TPHCAL) على سطح الألومنيوم، و باستعمال الديناميك الجزيئي ، تبين أنه إمتزاز كيميائي و ذلك عن طريق ذرة الأوكسجين لجدر الكربونيل، كما تبين أن تشكل الرابطة التساهمية AI-O هو العامل الرئيسي في عملية التثبيط.

كلمات المفتاح

مشتقات الثيوفين، مثبطات التأكل، DFT ، البنية الإلكترونية الجزيئية، آلية الامتزاز، الديناميك الجزيئي.