

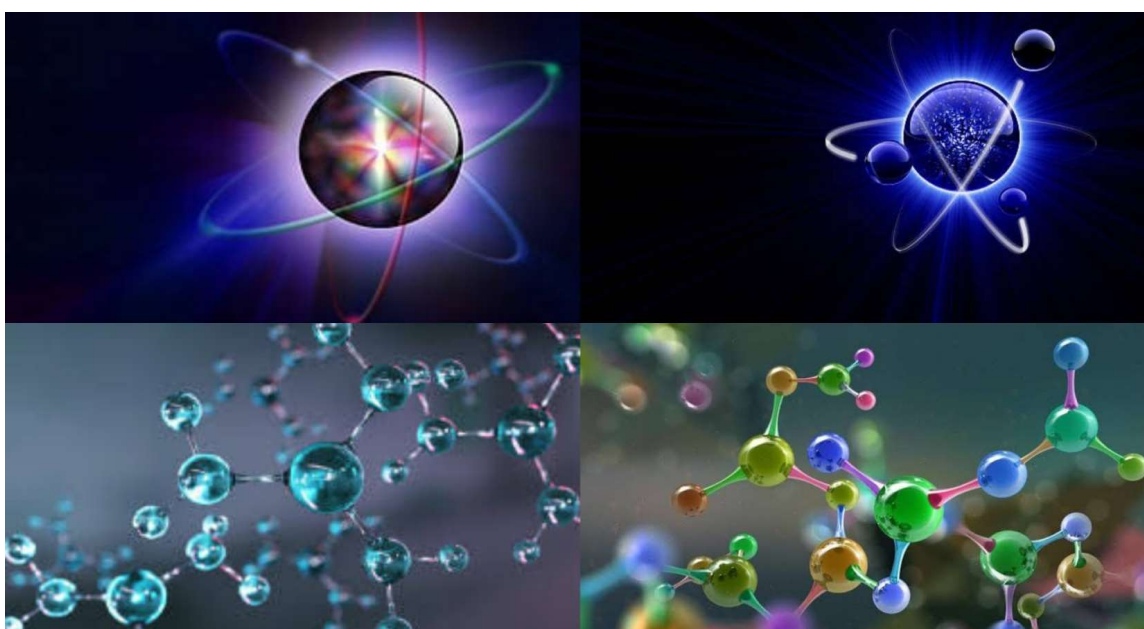


ISSN : 2830-8085

DOI : <https://doi.org/10.58452/jpcr.v2i1>

Journal of Physical & Chemical Research

Volume 2, Issue1, June (2023) 1-104



Pr. Kahoul Abdelhalim
Editor-in-Chief

First Legal Deposit: June, 2023

Journal homepage: <https://ojs.univ-bba.dz>

Journal of Physical and Chemical Research

- **Honorary Director:**
Pr. Bouazza Boudersaya
Rector of Mohamed El Bachir El Ibrahimi University, Bordj-Bou-Argeridj, Algeria
- **Director :**
Pr. Kahoul Abdelhalim
Head of Laboratory of Materials Physics, Radiation and Nanostructures (LPMRN)
- **Editor-in-Chief:**
Pr. Kahoul Abdelhalim
a.kahoul@univ-bba.dz; ahalim.kahoul@gmail.com
Mohamed El Bachir El Ibrahimi University, Bordj-Bou-Argeridj, Algeria.
- **Associate Editors:**
 - In Physical Research**
 - Khalfallah Farid
f.khalfallah@univ-bba.dz ; khal.far@gmail.com
Mohamed El Bachir El Ibrahimi University, Bordj-Bou-Argeridj, Algeria.
 - Daoudi Salim
s.daoudi@univ-bba.dz ; salzdg@gmail.com
Mohamed El Bachir El Ibrahimi University, Bordj-Bou-Argeridj, Algeria.
 - Sahnoune Yassine
yassine.sahnoune@univ-bba.dz ; sahnoun.y34@gmail.com
Mohamed El Bachir El Ibrahimi University, Bordj-Bou-Argeridj, Algeria.
 - In Chemical Research**
 - Khelladi Mohamed Ridha
mohamedridha.khelladi@univ-bba.dz ; redha2022@yahoo.fr
Mohamed El Bachir El Ibrahimi University, Bordj-Bou-Argeridj, Algeria.
 - Tabti Salima
salima.tabti@univ-bba.dz ; thabti_sa@yahoo.fr
Mohamed El Bachir El Ibrahimi University, Bordj-Bou-Argeridj, Algeria.
 - Chikouche Imene
imene.chikouche@univ-bba.dz ; chikouche_imene@yahoo.fr
Mohamed El Bachir El Ibrahimi University, Bordj-Bou-Argeridj, Algeria.
- **Secretariat**
- Hama Amel
amel.hama@univ-bba.dz
Mohamed El Bachir El Ibrahimi University, Bordj-Bou-Argeridj, Algeria.
- Akmoum Khemisti
khemisti.akmoum@univ-bba.dz
Mohamed El Bachir El Ibrahimi University, Bordj-Bou-Argeridj, Algeria.
- Benchiheb Nadjat
nadjat.benchiheb@univ-bba.dz
Mohamed El Bachir El Ibrahimi University, Bordj-Bou-Argeridj, Algeria.
- Messaoudi Yazid
Messaoudi.yazid@univ-setif.dz
Ferhat Abbas University -Sétif 1-, Algeria.

- **Scientific committee**
- Laraoui Abdelghani
alaraqoui2@unl.edu
Department of Mechanical & Materials Engineering, University of Nebraska – Lincoln, USA.
- Nuray Kup Aylikci
nuray.aylikci@iste.edu.tr
Department of Energy Systems Engineering, Faculty of Engineering and Natural Sciences.
Iskenderun Technical University, Iskenderun, Hatay, Turkey.
- Volkan Aylikci
volkan.aylikci@iste.edu.tr
Department of Metallurgical and Materials Engineering,
Faculty of Engineering and Natural Sciences, Iskenderun Technical University,
Iskenderun, Hatay, Turkey.
- Sarra Mustapha
sarramust1@yahoo.fr
Mohamed El Bachir El Ibrahim University, Bordj-Bou-Arreridj, Algeria.
- Latrache Abdelhakim
abdelhakim.latreche@univ-bba.dz
Mohamed El Bachir El Ibrahim University, Bordj-Bou-Arreridj, Algeria.
- Abdelhalim Bencheikh
abdelhalim.bencheikh@univ-bba.dz
Mohamed El Bachir El Ibrahim University, Bordj-Bou-Arreridj, Algeria.
- Bentabet Abdelouahab
abdelouahab.bentabet@univ-bba.dz
Mohamed El Bachir El Ibrahim University, Bordj-Bou-Arreridj, Algeria.
- Lebgaa Nodjoud
noudjoud.lebga@univ-bba.dz
Mohamed El Bachir El Ibrahim University, Bordj-Bou-Arreridj, Algeria.
- Bahloul Ahmed
ahmed.bahloul@univ-bba.dz
Mohamed El Bachir El Ibrahim University, Bordj-Bou-Arreridj, Algeria.
- Hellati Abdelhak
abdelhak.hellati@univ-bba.dz
Mohamed El Bachir El Ibrahim University, Bordj-Bou-Arreridj, Algeria.
- Boufassa Samia
samia.boufassa@univ-bba.dz
Mohamed El Bachir El Ibrahim University, Bordj-Bou-Arreridj, Algeria.
- Benamrani Ammar
ammar.benamrani@univ-bba.dz
Mohamed El Bachir El Ibrahim University, Bordj-Bou-Arreridj, Algeria.
- Daoud Salah
salah.daoud@univ-bba.dz
Mohamed El Bachir El Ibrahim University, Bordj-Bou-Arreridj, Algeria.
- Riad Ayache
riad.ayache@univ-bba.dz
Mohamed El Bachir El Ibrahim University, Bordj-Bou-Arreridj, Algeria.
- Khelladi Mohamed Ridha
mohamedridha.khelladi@univ-bba.dz ; redha2022@yahoo.fr
Mohamed El Bachir El Ibrahim University, Bordj-Bou-Arreridj, Algeria.
- Tabti Salima
salima.tabti@univ-bba.dz ; thabti_sa@yahoo.fr
Mohamed El Bachir El Ibrahim University, Bordj-Bou-Arreridj, Algeria.

- Chikouche Imene
imene.chikouche@univ-bba.dz ; chikouche_imene@yahoo.fr
Mohamed El Bachir El Ibrahimi University, Bordj-Bou-Argeridj, Algeria.
- Khalfallah Farid
f.khalfallah@univ-bba.dz ; khal.far@gmail.com
Mohamed El Bachir El Ibrahimi University, Bordj-Bou-Argeridj, Algeria.
- Daoudi Salim
s.daoudi@univ-bba.dz ; salzdg@gmail.com
Mohamed El Bachir El Ibrahimi University, Bordj-Bou-Argeridj, Algeria.
- Sahnoune Yassine
yassine.sahnoune@univ-bba.dz ; sahnoun.y34@gmail.com
Mohamed El Bachir El Ibrahimi University, Bordj-Bou-Argeridj, Algeria.
- Bioud Nadhira
nadhira.bioud@univ-bba.dz
Mohamed El Bachir El Ibrahimi University, Bordj-Bou-Argeridj, Algeria
- Kasri Yazid
yazidkasri@yahoo.fr
University of Béjaia.
- Deghfel Bahri
badeghfel@gmail.com
University of M'sila
- Baadji Nadjib
nadjibbaadji@gmail.com
University of M'sila
- Lamiri Leila
l.lamiri@crti.dz
Unité de Développement des Couches, Minces et Applications (UDCMA-CRTI), Sétif.
- Laidoudi Samiha
s.laidoudi@crti.dz
Unité de Développement des Couches, Minces et Applications (UDCMA-CRTI), Sétif.
- Belgherbi Ouafia
o.belgherbi@crti.dz
Unité de Développement des Couches, Minces et Applications (UDCMA-CRTI), Sétif.
- Kaabi Ilhem
Kaabi.ilhem@univ-setif.dz
Ferhat Abbas University -Sétif 1-, Algeria.
- Boudour Samah
s.boudour@crti.dz
Unité de Développement des Couches Minces et Applications (UDCMA-CRTI)
- Belhadj Hamza
email: hbelhadj@cdta.dz , belhadjhamza@gmail.com
Unité de Recherche en Nanosciences et Nanotechnologies
Centre de Développement des Technologies Avancées (CDTA)
- Hamza Djamel
Email : djamel.hamza@univ-setif.dz
Département de chimie, Faculté des Sciences, Université Ferhat ABBAS- Sétif 1
- Hayette Faïd
hayettefaïd@univ-bba.dz
Mohamed El Bachir El Ibrahimi University, Bordj-Bou-Argeridj, Algeria.
- Fares Nor El Houda
norelhouda.fares@univ-bba.dz; fares_houda@yahoo.fr
Département Recherche Opérationnelle, Faculté Mathématiques et Informatiques
Mohamed El Bachir El Ibrahimi University, Bordj-Bou-Argeridj, Algeria

Physical Research

- **Semi-empirical and empirical calculation of $K\beta/K\alpha$ intensity ratios for lanthanides**
Assala Hamidani, Abdelhalim Kahoul, José P. Marques, Salim Daoudi, Jorge M. Sampaio, Fernando Parente, Nuray Kup Aylikci, Volkan Aylikci, Yazid Kasri, Kaouther Meddough
Article p:1-7.
- **M-Shell Fluorescence Yields Curve of heavy elements**
A. Bendjedi, A. Kahoul, S. Daoudi, V. Aylikçi,
N. K p Aylikçi, Y. Kasri
Article p:8-14.
- **Effet des nanoparticules du Cu sur l'amélioration des performances d'une unit  de stockage thermique par chaleur latente**
Abdelghani Laouer, Mohamed Teggat
Article p:15-28.
- **Non-Gaussianity for Harmonic Oscillator isospectral potentials**
Abdelatif Chabane, Abdelhakim Harbi
Article p:29-33.
- **Monte Carlo method investigation for the transportation of sputtered material atoms from target to substrate**
Abdelkader Bouazza
Article p:34-43.
- **Valorization and exploitation of a bio-ceramic extracted biologically and economically from natural waste: physicochemical and mechanical study**
Amina Belounis, Ali Benouadah, Adhya-eddine Hamitouche, Selma Si Smail
Article p:44-52.
- ** tude numérique du transfert de chaleur des nanofluides dans un canal plan application au panneau solaire thermique**
Mohamed Chaour, Sofiane Boukroune, Billel Hamadi, Toufik Achour, Djamel Boucherma
Article p:53-60.

Chemical Research

- **Étude de la réaction de Wittig : apports de la métadynamique**
Abdelghani Adda, Moussa Sehalia
Article p:61-92.
- **Green synthesis of nanoparticles and their characterization**
Aouadj Ikram, ZerroukiHayat, Zenkhri Louiza, Belfar Med
Article p:93-98.
- **Caractérisation du matériau composite: Polypropylène recyclé/
kaolin/Poudre d'alfa**
Leila Latreche, Lokmane-Taha Abdi, Maria Amina Abdi
Article p:99-104.



Semi-empirical and empirical calculation of $K\beta/K\alpha$ intensity ratios for lanthanides

Assala Hamidani^{1,2*}, Abdelhalim Kahoul^{1,2}, José P. Marques^{3,4},
Salim Daoudi^{1,2}, Jorge M. Sampaio^{3,4}, Fernando Parente⁵,
Nuray Kup Aylikci⁶, Volkan Aylikci⁷, Yazid Kasri⁸, Kaouther
Meddough^{1,2}

¹Department of Matter Sciences, Faculty of Sciences and Technology, Mohamed El Bachir El Ibrahimi University, Bordj-Bou-Argeridj 34030, Algeria.

²Laboratory of Materials Physics, Radiation and Nanostructures (LPMRN), Faculty of Sciences and Technology, Mohamed El Bachir El Ibrahimi University, Bordj-Bou-Argeridj 34030, Algeria.

³LIP – Laboratório de Instrumentação e Física Experimental de Partículas, Av. Prof. Gama Pinto 2, 1649-003 Lisboa, Portugal.

⁴Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Campo Grande, C8, 1749-016 Lisboa, Portugal.

⁵Laboratory of Instrumentation, Biomedical Engineering and Radiation Physics (LIBPhys-UNL), Department of Physics, NOVA School of Science and Technology, NOVA University Lisbon, 2829-516 Caparica, Portugal.

⁶Department of Energy Systems Engineering, Faculty of Engineering and Natural Sciences, Iskenderun Technical University, 31200 Iskenderun, Hatay, Turkey.

⁷Department of Metallurgical and Materials Engineering, Faculty of Engineering and Natural Sciences, Iskenderun Technical University, 31200 Iskenderun, Hatay, Turkey.

⁸Theoretical Physics Laboratory, Physics Department, University of Bejaia, 06000 Bejaia, Algeria.

*Corresponding author E-mail address: assala.hamidani@univ-bba.dz

DOI: <https://doi.org/10.58452/jpcr.v2i1.144>

Article history

Received April 04, 2023

Accepted for publication May 25, 2023

Abstract

The aim of this work is to present a study of the $K\beta/K\alpha$ X-ray intensity ratios for elements from $_{57}\text{La}$ to $_{71}\text{Lu}$ taken exclusively from experimental data. New recommended weighted average values $(K\beta/K\alpha)_{\text{WR}}$ are obtained dividing the experimental ratios $(K\beta/K\alpha)_{\text{Exp}}$ by the weighted ratios $(K\beta/K\alpha)_{\text{w}}$, then eliminating the values not between 0.9 and 1.1.

Special Issue of the National Seminar of physics, Chemistry and their Applications "NSPCA '23"
March 6-7th, 2023, Mohamed El Bachir El Ibrahimi University, Bordj-Bou-Argeridj, Algeria

Also, empirical average $K\beta/K\alpha$ X rays intensity ratios are established for elements from $_{57}\text{La}$ to $_{71}\text{Lu}$ using a method based on the interpolation of a popular analytical function as a function of the atomic number Z . In addition to that, fitting the ratio $S = (K\beta/K\alpha)_{\text{Exp}} / (K\beta/K\alpha)_{\text{W}}$ enabled to deduce new semi-empirical average $K\beta/K\alpha$ X rays intensity ratios. Finally, comparing our results with other theoretical, experimental and empirical values reported in the literature shows that there is a good agreement between the different values.

Keywords: Semi-empirical calculation, weighted average values, X-rays intensity ratios.

1. Introduction

In many applications, including physical chemistry and medical research, calculating X-ray production cross sections and intensity ratios is crucial. Additionally, the determination of $K\beta/K\alpha$ intensity ratios is employed to verify the validity of theoretical theories based on various atomic models. Numerous authors have already studied $K\beta/K\alpha$ intensity ratio values, whether through experimentation under a variety of conditions [1–3] or through theoretical investigation, such as Scofield's significant calculation utilizing Hartree–Slater theory [4]. However, it was discovered that both theoretical and experimental values and the experimental data itself differ, especially when it comes to lanthanides. In light of this, our study team chose to calculate semi-empirical $K\beta/K\alpha$ intensity ratios for lanthanides by fitting the existing experimental data using analytical functions. The $K\beta/K\alpha$ intensity ratios and weighted average values that were obtained from the database [5] are used to calculate the weighted recommended averages values $(K\beta/K\alpha)_{\text{WR}}$. These were fitted with a polynomial fit to generate the empirical average $K\beta/K\alpha$ X rays intensity ratios for elements from $_{57}\text{Lu}$ to $_{71}\text{La}$, while the experimental data, which were then normalized to the corresponding weighted averages values $(K\beta/K\alpha)_{\text{W}}$ were fitted to obtain the semi-empirical intensity ratios. Our findings were then compiled and compared with data from other theories and experiments.

2. Method

2.1 Weighted and weighted recommended average values

It should be noted that, the weighted average values of the intensity ratios $(K\beta/K\alpha)_{\text{W}}$ have already been calculated in [5]. These were initially estimated because there are several published experimental results

$(K\beta/K\alpha)_{Exp}$ for a single atomic element. The formula used is the following:

$$\left(\frac{K\beta}{K\alpha}\right)_W \pm \varepsilon = \frac{1}{\sum_{i=1}^N \frac{1}{\left(\Delta\left(\frac{K\beta}{K\alpha}\right)_{Exp-i}\right)^2}} \sum_{i=1}^N \frac{\left(\frac{K\beta}{K\alpha}\right)_{Exp-i}}{\left(\Delta\left(\frac{K\beta}{K\alpha}\right)_{Exp-i}\right)^2} \pm \frac{1}{\left(\sum_{i=1}^N \frac{1}{\left(\Delta\left(\frac{K\beta}{K\alpha}\right)_{Exp-i}\right)^2}\right)^{\frac{1}{2}}} \quad (1)$$

where $(K\beta/K\alpha)_{Exp-i}$ is the experimental intensity ratio, $\Delta(K\beta/K\alpha)_{Exp-i}$ represents the uncertainty of the i^{th} experimental value, and N is the number of experimental data. Figure 1 illustrates the $K\beta/K\alpha$ experimental values for lanthanides normalized to their corresponding weighted averages values $(K\beta/K\alpha)_W$. We can observe that there is a considerable gap between the weighted average values $(K\beta/K\alpha)_W$ and some experimental data $(K\beta/K\alpha)_{exp}$, especially for the elements ${}_{62}\text{Sm}$, ${}_{63}\text{Eu}$, ${}_{64}\text{Gd}$, ${}_{65}\text{Tb}$, and ${}_{68}\text{Er}$. The abundance of data used in this study is the main cause of this dispersion. All of the experimental values shown in Fig. 1 that were outside of the range $[0.9, 1.1]$ have been eliminated in order to remedy this issue. Therefore, new reliable weighted recommended average values $(K\beta/K\alpha)_{WR}$ have been generated using the formula (1) once more. For elements with Z from 57 to 71, these values were used to calculate the empirical and semi-empirical $K\beta/K\alpha$ intensity ratios.

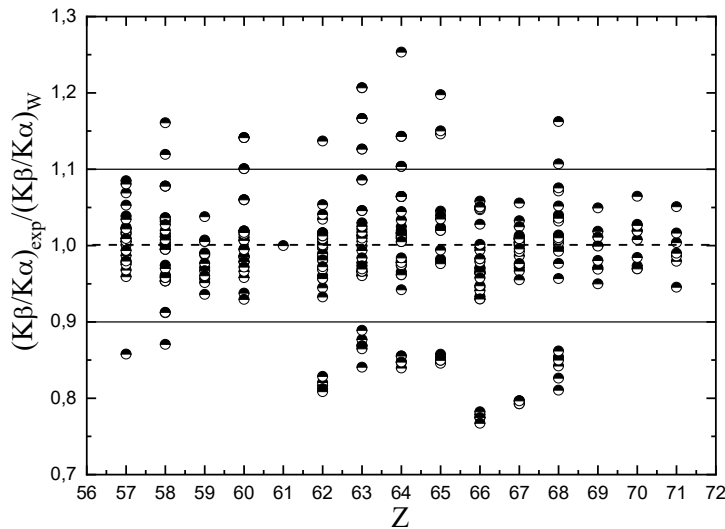


Figure 1. The distribution of $(K\beta/K\alpha)_{exp} / (K\beta/K\alpha)_W$ according to the atomic number Z for lanthanides.

2.2 Empirical and Semi-empirical calculations

The formula below was used to get the empirical and semi-empirical average $K\beta/K\alpha$ X ray intensity ratios for elements ranging from $_{57}\text{Lu}$ to $_{71}\text{La}$:

$$((K\beta/K\alpha)_{WR}/(1 - (K\beta/K\alpha)_{WR}))^{1/4} = \sum_i a_i Z^i \quad (2)$$

Several researchers have already used a method based on this formula, including [6, 7, 5]. In order to use this method, the term $((K\beta/K\alpha)_{WR}/(1 - (K\beta/K\alpha)_{WR}))^{1/4}$ must be fitted after being plotted against the atomic number Z , as seen in Fig. 2. A basic third-degree polynomial is employed for fitting:

$$((K\beta/K\alpha)_{WR}/(1 - (K\beta/K\alpha)_{WR}))^{1/4} = \sum_{n=0}^3 a_n Z^n = g(z) \quad (3)$$

with: $a_0=1.95251$; $a_1=-0.06514$; $a_2= 0.00113$; and $a_3=-6.34467 \times 10^{-6}$. where $(K\beta/K\alpha)_{WR}$ refers to the weighted recommended average values of the intensity ratios.

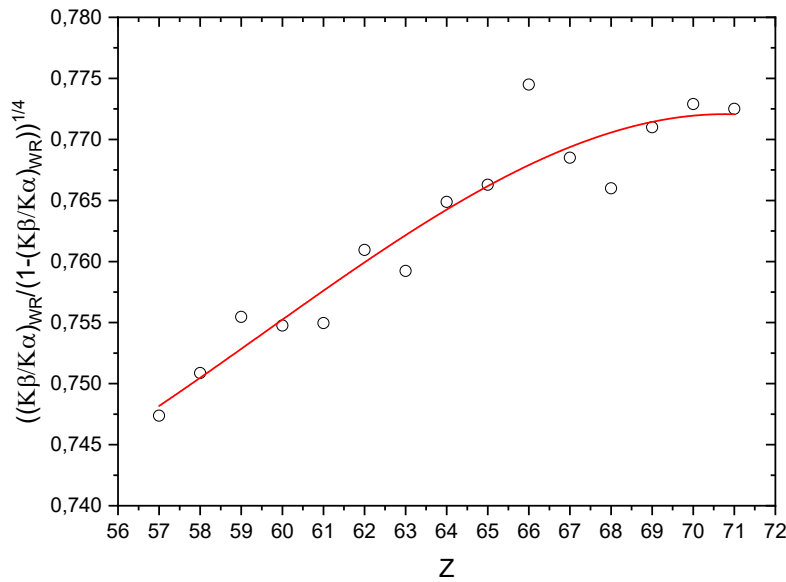


Figure 2. Distribution of $((K\beta/K\alpha)_{WR}/(1 - (K\beta/K\alpha)_{WR}))^{1/4}$ as a function of The atomic number Z .

As a result, new empirical average $K\beta/K\alpha$ X-ray intensity ratios $(K\beta/K\alpha)_{emp}$ have been determined using the following equation:

$$\left(\frac{K\beta}{K\alpha}\right)_{emp} = \frac{g(Z)^4}{1+g(Z)^4} \quad (4)$$

After the out-of-range data in Fig.3 were removed, the remaining points were fitted by another third-degree polynomial:

$$S = \frac{(K\beta/K\alpha)_{Exp}}{(K\beta/K\alpha)_W} = \sum_{i=1}^3 b_i Z^i = f(Z) \quad (5)$$

with: $b_0=18.22832$; $b_1= -0.81243$; $b_2= 0.01273$; and $b_3=-6.6332 \times 10^{-5}$.

Semi-empirical average $K\beta/K\alpha$ X ray intensity ratios can be expressed as follows by considering both equations (4) and (5):

$$\left(\frac{K\beta}{K\alpha}\right)_{Semi-emp} = f(Z) \times \frac{g(Z)^4}{1+g(Z)^4} \quad (6)$$

Table 1 summarizes the semi-empirical and empirical calculations of the $K\beta/K\alpha$ intensity ratios for lanthanides.

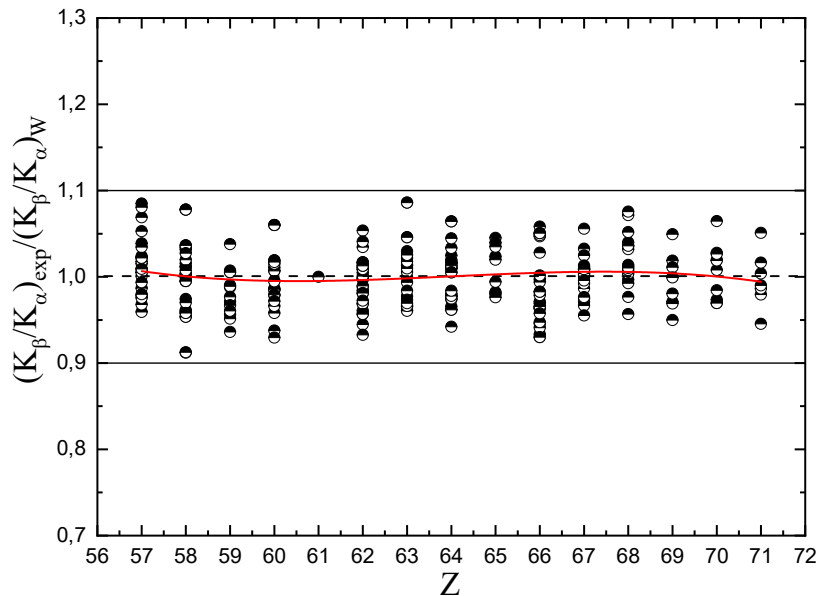


Figure 3. The distribution of $(K\beta/K\alpha)_{Exp} / (K\beta/K\alpha)_W$ according to the atomic number Z for lanthanides, after the out-of-range data was removed.

Table 1. The semi-empirical and empirical calculations of $K\beta/K\alpha$ intensity ratios for lanthanides.

Z	Empirical	Semi-empirical
57	0.2268	0.2257
58	0.2286	0.2260
59	0.2304	0.2269
60	0.2323	0.2283
61	0.2341	0.2300
62	0.2359	0.2319
63	0.2376	0.2339
64	0.2392	0.2359
65	0.2406	0.2378
66	0.2418	0.2393
67	0.2428	0.2404
68	0.2434	0.2409
69	0.2438	0.2407
70	0.2438	0.2397
71	0.2434	0.2377

3. Results and discussion

Fig. 4 illustrates the comparison between our semi-empirical calculation, theoretical values from Scofield [4], experimental measurements from Ertugrul [3], and semi-empirical values from Daoudi [8]. It can be seen that the theoretical, experimental, and semi-empirical values agree fairly

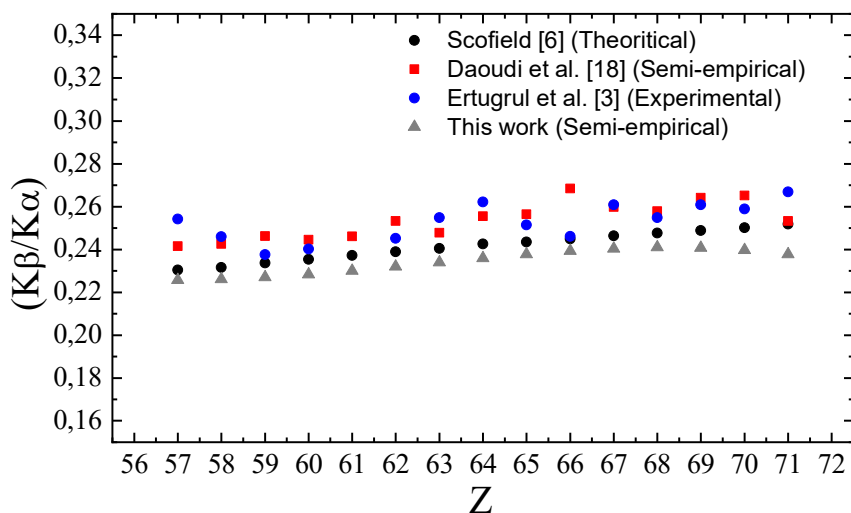


Figure 4. Comparison between the theoretical values of Scofield [4], the semi-empirical values of Daoudi et al. [8], the experimental data of Ertugrul [3] and our results.

well with one another. Despite some elements as: ^{57}La and ^{66}Dy showing a deviation of 12.6% and 12.2% with [3] and [8], respectively, the four plots are generally in a very good agreement.

5. Conclusion

In this research, new average $K\beta/K\alpha$ X-ray intensity ratios for lanthanides, have been determined empirically and semi-empirically, and presented, together with their fitting parameters. Our results were in good agreement with other published values for the chosen atomic number range.

References

- [1] M. I. Marques, M. C. Martins et J. G. Ferreira, "The experimental relative intensity $K\beta/K\alpha$ in elements with $33 \leq Z \leq 57$," J. Phys. B: Atom. Mol. Phys. **13** (1980) 41–45.
- [2] M. E. Şahin, L. Demir et G. Budak, "Measurement of K X-ray fluorescence cross-sections and yields for 5.96 keV photons," Appl. Radiat. Isot. **63**(2005) 141–145.
- [3] B. Ertuğral, G. Apaydın, U. Çevik, M. Ertuğrul et A. İ. Kobyas, " $K\beta/K\alpha$ X-ray intensity ratios for elements in the range $16 \leq Z \leq 92$ excited by 5.9, 59.5 and 123.6 keV photons," Radiat. Phys. Chem. **76**(2007) 15–22.
- [4] J. H. Scofield, "Relativistic Hartree-Slater values for K and L X-ray emission rates," At. Data Nucl. Data Tables. **14** (1974) 121–137.
- [5] A. Hamidani, S. Daoudi, A. Kahoul, J. M. Sampaio, J. P. Marques, F. Parente, S. Croft, A. Favalli, N. Kup Aylikci, V. Aylikci, Y. Kasri, K. Meddouh, "Updated database, semi-empirical and theoretical calculation of $K\beta/K\alpha$ intensity ratios for elements ranging from 11Na to 96Cm". At. Data Nucl. Data Tables. (2022) 101549.
- [6] N. K. Aylikci, V. Aylikci, A. Kahoul, E. N. Tıraşoğlu, I. H. Karahan et E. R. Cengiz, "Effect of p H treatment on K-shell x-ray intensity ratios and K-shell x-ray-production cross sections in ZnCo alloys," Phys. Rev. A. **84** (2011) 042509.
- [7] A. Kahoul, N. K. Aylikci, V. Aylikci, B. Deghfel, Y. Kasri et M. Nekkab, "New procedure calculation of photon-induced $K\beta/K\alpha$ intensity ratios for elements 16S to 92U," J. Radiat. Res. Appl. Sci. **7** (2014) 346–362.
- [8] S. Daoudi, A. Kahoul, N. K. Aylikci, J. M. Sampaio, J. P. Marques, V. Aylikci, Y. Sahnoune, Y. Kasri et B. Deghfel, "Review of experimental photon-induced $K\beta/K\alpha$ intensity ratios," At. Data Nucl. Data Tables. **132** (2020) 101308.



M-Shell Fluorescence Yields Curve of heavy elements

A. Bendjedi^{1,*}, A. Kahoul^{2,3}, S. Daoudi^{2,3}, V. Aylikçi⁴,
N. K p Aylikçi⁵, Y. Kasri^{6,7}

¹Department of Science, Messaoud Zeghar teacher Education college of Setif 19600, Algeria.

²Department of Matter Science, Faculty of Sciences and Technology, Mohamed El Bachir El Ibrahimi University, Bordj-Bou-Arreidj 34030, Algeria.

²Laboratory of Materials Physics, Radiation and Nanostructures (LPMRN), Faculty of Sciences and Technology, Mohamed El Bachir El Ibrahimi University, Bordj-Bou-Arreidj 34030, Algeria.

⁴Metallurgical and Materials Engineering, Faculty of Technology, Iskenderun Technical University, 31600, Hatay, Turkey.

⁵Energy Systems Engineering, Faculty of Technology, Iskenderun Technical University, 31600, Hatay, Turkey.

⁶Department of Physics, Faculty of Sciences, University of Mohamed Boudiaf, 28000 M'sila, Algeria.

⁷Theoretical Physics Laboratory, Physics Department, University of Bejaia, 06000 Bejaia, Algeria.

* Corresponding author: Tel./Fax: +213 666 763 816;

E-mail address: a_bendjedi@yahoo.fr.

DOI: <https://doi.org/10.58452/jpcr.v2i1.145>

Article history

Received April 29, 2023

Accepted for publication May 13, 2023

Abstract

Accurate experimental data regarding the X-ray production (XRP) cross sections, ionization cross sections and the fluorescence yields are very important because of the large number of their applications in various areas of physical chemistry and medical research.

The average M-shell fluorescence yields, $\bar{\omega}_M$, have been evaluated for element ⁷⁹Au using our database of measured experimental values. We have calculated the average M-shell fluorescence yield using the experimental data measured by different groups covering the wide period. We have interpolated these values of the experimental data by using the analytical function $(\bar{\omega}_M / (1 - \bar{\omega}_M))^{1/4}$ as function of the atomic number (Z) to deduce the empirical average M-shell fluorescence yield. The results have been compared with other theoretical, experimental and empirical values reported in the literature and a reasonable agreement has been obtained.

Keywords: Average M-shell fluorescence yield, empirical fluorescence yields.

Introduction

The theoretical, experimental and analytical methods for calculating the x-ray production cross sections, fluorescence yields, vacancy transfer probabilities and intensity ratios of different elements are very important because of the large number of their applications in various areas of physical chemistry and medical research. Therefore, an accurate average M-shell fluorescence yield ($\overline{\omega}_M$) is required for these applications. Several attempts were made in the past to measure and estimate the average M-shell fluorescence yields for a wide range of elements. McGuire [1] calculated the Auger, Coster-Kronig, super Coster-Kronig and radiative transition rates using the non-relativistic Hartree-Fock-Slater (HFS) wave function with Herman-Skillman potential for elements in the range of $20 \leq Z \leq 90$. Öz et al. [2] calculated the average M shell fluorescence yields and the total M-shell x-ray fluorescence (MXRF) cross section at photon energy of 6 keV for elements with $29 \leq Z \leq 100$. For the measured values, the authors used different techniques that vary according to the experimental conditions such as the ionization process, the target material and the type of detectors. In 1984 Shatendra et al. [3] measured the average M-shell fluorescence yields in ^{79}Au , ^{82}Pb , ^{90}Th and ^{92}U using the photoionization of the M shell by 5.9 keV X-rays from a ^{55}Fe radioactive source and analyzing the M X-rays by a Si(Li) low-energy photon spectrometer. The average M shell fluorescence yields were computed by Puri et al. [4] using the M X-ray production (XRF) cross section values and the theoretical M shell photoionization cross section for the elements with $71 \leq Z \leq 92$ at incident photon energy of 5.96 keV. In this paper we have performed the fittings using analytical function based on the available experimental data to derive the empirical average M-shell fluorescence yields for elements with $70 \leq Z \leq 92$. These values of the experimental data have been interpolated by using the analytical function $(\overline{\omega}_M / (1 - \overline{\omega}_M))^{1/4}$ as function of Z to deduce the empirical average M-shell fluorescence yield. Finally, the obtained results have been presented in a tabular form and compared with theoretical, fitted and other experimental works.

1. Method and Results

The empirical average M-shell fluorescence yields are calculated using the experimental values published in the period 1955 to 2005 [5]. First, we have presented the quantities $((\overline{\omega}_M)_{\text{exp}} / (1 - (\overline{\omega}_M)_{\text{exp}}))^{1/4}$ as function of Z, with $(\overline{\omega}_M)_{\text{exp}}$ is the experimental average M shell

fluorescence yields. The reduced experimental data $((\bar{\omega}_M)_{exp}/1 - (\bar{\omega}_M)_{exp})^{1/4}$ are plotted in Figure 1 as a function of the atomic number Z . As seen in the Figure 1 there is a linear dependence between $((\bar{\omega}_M)_{exp}/1 - (\bar{\omega}_M)_{exp})^{1/4}$ and Z . Consequently we used a simple linear function for these interpolations:

$$((\bar{\omega}_M)_{exp}/1 - (\bar{\omega}_M)_{exp})^{1/4} = f(Z) = a_1 + a_2 \times Z \quad (1)$$

With

$$a_1 = (-84.407 \pm 13.431) \times 10^{-3} \quad \text{and} \quad a_2 = (6.235 \pm 0.1654) \times 10^{-3}.$$

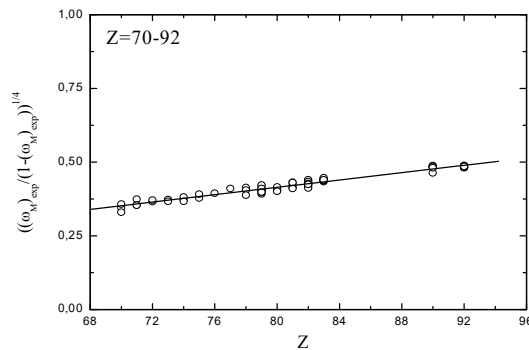


Figure 1. The distribution of the reduced experimental values

$((\bar{\omega}_M)_{exp}/1 - (\bar{\omega}_M)_{exp})^{1/4}$ as a function of atomic number Z . The curve is the fitting according to Eq.1 .

Fig. 1 shows the fitting results according to the equation (1) (full line). To deduce the empirical average M-shell fluorescence yields of elements in the range $70 \leq Z \leq 92$ we used the formula:

$$(\bar{\omega}_M)_{emp} = \left(\frac{f^4(Z)}{1+f^4(Z)} \right) \quad (2)$$

Table 1.a and table 1.b presents our average M-shell fluorescence yields according to equations (2) for the elements in the atomic range $70 \leq Z \leq 92$. In the same table we have also presented the theoretical calculation of McGuire [1], the fitted values of Öz et al. [2] and Hubbell et al. [6] and the experimental results of Apaydin et al. [7] and Puri et al. [4], and added the fitted values of Kaur and Mittal [8] using the non-relativistic HFS values of McGuire [1] and the relativistic DHS values of Chen et al. [9, 10] respectively. For the fitted average M-shell fluorescence yields of Kaur and Mittal [8] we used the M-subshell fluorescence yields ω_{Mi} ($i = 1 - 5$) and Coster-Kronig yield f_{Mij} ($i = 1 - 4, j = 2 - 5$) deduced from the MFCKYLD

code and the M-shell photoionization cross section σ_{Mi} ($i = 1 - 5$) at 8 keV of Scofield [11].

Table 1.a Present empirical average M shell fluorescence yields derived from Eq. (1) compared to theoretical, fitted and experimental values of other authors.

Z	This work	Theoretical		Fitted			
	$(\bar{\omega}_M)_{emp}$	McGuire e [1]	Chen et al. [9,10]	Öz et al. [2]	Hubbell et al. [6]	Kaur and Mittal [8]	
						McGuire's values	Chen's values
Z=70,Yb	0.0151	0.0154	-	0.0159	0.0136	0.0156	0.0158
Z=71,Lu	0.0162	0.0169	0.0172	0.0173	0.0146	0.0172	0.0162
Z=72,Hf	0.0173	0.0186	0.0183	0.0186	0.0156	0.0188	0.0175
Z=73,Ta	0.0185	0.0208	0.0193	0.0201	0.0167	0.0204	0.0189
Z=74,W	0.0198	0.0211	-	0.0213	0.0179	0.0218	0.0203
Z=75,Re	0.0211	0.0221	-	0.0226	0.0191	0.0229	0.0217
Z=76,Os	0.0225	0.0234	-	0.0239	0.0203	0.0235	0.0230
Z=77,Ir	0.0239	0.0236	0.0240	0.0251	0.0216	0.0232	0.0242
Z=78,Pt	0.0254	0.0247	0.0254	0.0264	0.0230	0.0249	0.0255
Z=79,Au	0.0270	0.0270	0.0268	0.0276	0.0245	0.0270	0.0268
Z=80,Hg	0.0286	0.0288	-	0.0289	0.0260	0.0290	0.0283
Z=81,Tl	0.0304	0.0305	0.0298	0.0303	0.0275	0.0307	0.0299
Z=82,Pb	0.0321	0.0320	0.0313	0.0317	0.0292	0.0322	0.0315
Z=83,Bi	0.0340	0.0334	0.0329	0.0332	0.0310	0.0333	0.0331
Z=84,Po	0.0359	0.0344	-	0.0348	0.0328	0.0344	0.0347
Z=85,At	0.0379	0.0357	-	0.0366	0.0347	0.0357	0.0364
Z=86,Rn	0.0400	0.0374	-	0.0385	0.0366	0.0372	0.0381
Z=87,Fr	0.0422	0.0404	-	0.0407	0.0387	0.0394	0.0399
Z=88,Ra	0.0444	0.0442	-	0.0431	0.0408	0.0426	0.0416
Z=89,Ac	0.0467	0.0488	-	0.0458	0.0430	0.0470	0.0432
Z=90,Th	0.0491	0.0543	0.0451	0.0486	0.0453	0.0541	0.0447
Z=91,Pa	0.0516	-	-	0.0522	0.0477	-	-
Z=92,U	0.0542	-	0.0491	0.0560	0.0502	-	-

Table 1.b Present empirical average M shell fluorescence yields derived from Eq. (1) compared to experimental values of other authors.

Z	This work	Experimental	
	$(\bar{\omega}_M)_{emp}$	Apaydin et al. [7]	Puri et al. [4]
Z=70,Yb	0.0151	0.0140	-
Z=71,Lu	0.0162	0.0192	0.0154
Z=72,Hf	0.0173	-	0.0176
Z=73,Ta	0.0185	-	0.0190
Z=74,W	0.0198	0.0188	-
Z=75,Re	0.0211	0.0200	-
Z=76,Os	0.0225	-	-
Z=77,Ir	0.0239	-	0.0276
Z=78,Pt	0.0254	-	0.0285
Z=79,Au	0.0270	0.0266	0.0300
Z=80,Hg	0.0286	0.0269	-
Z=81,Tl	0.0304	0.0305	-
Z=82,Pb	0.0321	0.0312	0.0334
Z=83,Bi	0.0340	0.0341	0.0356
Z=84,Po	0.0359	-	-
Z=85,At	0.0379	-	-
Z=86,Rn	0.0400	-	-
Z=87,Fr	0.0422	-	-
Z=88,Ra	0.0444	-	-
Z=89,Ac	0.0467	-	-
Z=90,Th	0.0491	-	0.0512
Z=91,Pa	0.0516	-	-
Z=92,U	0.0542	0.0516	0.0514

In order to present the deviation of the various empirical M-shell fluorescence yields, figure 2 show the theoretical calculation of McGuire [1] and Chen et al.[9,10], the fitted values Öz et al. [2], Hubbell et al. [6] and Kaur and Mittal [8] and the experimental results of Apaydin et al. [7] and Puri et al. [4] and the empirical results deduced from equations (2) as function of Z. It can be seen that the present empirical average M-shell fluorescence yields are in good agreement with the theoretical, fitted and experimental values for all elements in the range of $70 \leq Z \leq 92$.

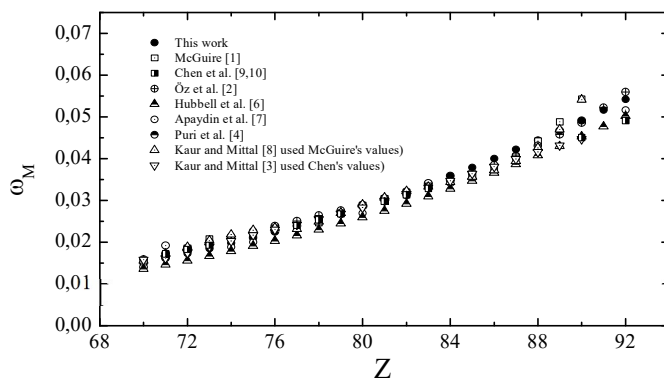


Figure 2. The theoretical calculation of McGuire [1] and Chen et al. [9, 10], the fitted values of Öz et al. [2], Hubbell et al. [6] and Kaur and Mittal [8] (used the non-relativistic Hartree-Fock-Slater (HFS) values of McGuire [1] and the relativistic Dirac-Hartree-Slater (DHS) values of Chen et al. [9,10]) and the experimental results of Apaydin et al. [7] and Puri et al. [4] and the present empirical average M-shell fluorescence yields from this work as a function of atomic number Z .

2. Conclusion

The average M-shell fluorescence yield measurements reported in the literature were used to deduce the empirical average M shell fluorescence yields. A new set of average M-shell fluorescence yields were determined using simple methods for elements in the atomic region $70 \leq Z \leq 90$. The deduced empirical fluorescence yields according to the different procedures were generally in a good agreement with other groups. Our results are important for future measurements in the field of atomic inner-shell ionization processes and other application in physical chemistry.

References

- [1] E. J. McGuire- PhysRev. A51043-1047, (1972).
- [2] E. Öz, H. Erdoğan, M. Ertuğrul X-Ray Spectrom. 28 198-202, (1999).
- [3] K. Shatendra, K. L. Allowadhi, B. S. Sood. Physica B&C .124, 279-281, (1984).
- [4] S. Puri, D. Mehta, B. Chand, N. Singh, P. C. Mandal, P. N. Trehan. Nucl Instr Meth. B73, 319-323, (1993).
- [5] A. Kahoul, V. Aylikci, B. Deghfel, N. KüpAylikci, M. Nekkab. J. Quant. Spectr. Rad. Transf. 145 205-213, (2014).
- [6] G. Apaydin, E. Tıraşoğlu, U. Çevik, B. Ertuğral, H. Baltaş, M. Ertuğrul, A. I. Kobya. Radiat Phys. Chem. 72, 951-956, (1984).

- [7] J. H. Hubbell, P. N. Trehan, N. Singh, B. Chand, D. Mehta, M. L. Garg, R. R. Garg, S. Singh, S. A. Puri. *J. Phys. Chem. Res* **28**, 339-364, (1994).
- [8] J. H. Scofield. Theoretical photoionization cross sections from 1 to 1500 keV. UCRL 51326, Lawrence Livermore Laboratory, Livermore, CA, (1973).
- [9] G. Kaur, R. Mittal. *J Quant Spectr Rad Transf.* **133**, 489-503, (2014).
- [10] M. H. Chen, B. Crasemann, H. Mark. *Phys Rev. A* **21**, 449-453, (1980).
- [11] M. H. Chen, B. Crasemann, H. Mark. *Phys Rev. A* **27**, 2989-2994, (1983).



Effet des nanoparticules du Cu sur l'amélioration des performances d'une unité de stockage thermique par chaleur latente

Abdelghani Laouer^{1*}, Mohamed Teggat²

¹ Lab.PMCN, Université de Jijel, Jijel, 18000, Algérie.

² LMe, Université de Laghouat, Laghouat, 03000, Algérie.

* Correspondant: Tel.: 0660569998; E-mail address: a_laouer@univ-jijel.dz

DOI: <https://doi.org/10.58452/jpcr.v2i1.146>

Article history

Received April 6, 2023

Accepted for publication May 3, 2023

Résumé

Dans cet article, la méthode de Boltzmann sur réseau est utilisée pour étudier le processus de fusion de matériaux à changement de phase contenant des nanoparticules (NeMCP) dans une enceinte rectangulaire horizontale. L'enceinte est remplie d'un mélange nano (Cu-glace) et soumise à une distribution de température sinusoïdale à partir de la paroi gauche chaude. La méthode de Boltzmann sur réseau basée sur l'enthalpie est utilisée pour résoudre les équations de transfert de chaleur et de changement de phase. Le modèle numérique est validé en le comparant avec des données expérimentales et numériques provenant d'études antérieures. L'effet de la fraction volumique de nanoparticules ($\phi = 0\%$, 2% , 4% et 6%) sur les champs de l'écoulement, de température, fraction liquide pendant le processus de fusion et le temps nécessaire à la fusion complète du nano-MCP est étudié à différentes valeurs du nombre de Rayleigh basé sur le MCP de base ($Ra = 10^4$, 10^5 et 10^6). Les résultats montrent qu'une augmentation du nombre de Rayleigh diminue les temps de fusion et de charge. De plus, une augmentation de la fraction volumique de nanoparticules réduit le temps de fusion jusqu'à 10% .

Mots-clés : Fusion, matériau à changement de phase, méthode de Boltzmann sur réseau, stockage thermique.

1. Introduction

La fusion ou la solidification des matériaux à changement de phase (MCPs) avec le processus de transfert de chaleur sont des facteurs importants dans diverses applications d'ingénierie, notamment les systèmes de stockage d'énergie thermique, la solidification des métaux dans la fonderie, les matériaux de construction et le soudage [1-3].

La conductivité thermique des MCPs est faible, ce qui peut ralentir les processus de charge et de décharge à cause du taux de transfert de chaleur réduit. Pour résoudre ce problème et améliorer les caractéristiques thermiques des MCPs pendant le changement de phase, diverses techniques ont été utilisées, telles que l'utilisation d'ailettes métalliques [4,5], de mousse métallique [6-8] et de nanoparticules [9-11]. Cependant, l'ajout de nanoparticules peut non seulement améliorer la conductivité thermique du MCP, mais également réduire l'effet de sous-refroidissement. Les performances de différents types de nanoparticules dans les nanofluides à base d'eau ont été étudiées, tels que Al_2O_3 -eau [12], CuO -eau [13] et CNT -eau [14].

De nombreuses études ont examiné l'impact de la dispersion de nanoparticules dans les matériaux à changement de phase sur les processus de fusion et de solidification. Ranjbar et al. [15] ont étudié la solidification d'un nanofluide Cu -eau dans une cavité rectangulaire à l'aide de simulations numériques. La cavité a été chauffée de manière différentielle à une température constante à partir des parois latérales, tandis que les parois supérieure et inférieure étaient thermiquement isolées. Les auteurs ont constaté que l'ajout de nanoparticules améliorait le taux de transfert de chaleur, en particulier à des fractions volumiques plus élevées de nanoparticules. Fan et Khodadadi [16] ont mené une étude théorique sur la solidification de NeMCP (nanoparticules d'oxyde de cuivre dispersées dans un matériau à changement de phase de cyclohexane). Dans leur étude, une paroi latérale était refroidie à une température constante tandis que l'autre paroi était thermiquement isolée. Les résultats ont montré que l'incorporation de nanoparticules entraînait une réduction considérable du temps de solidification. Bondareva et al. [17] ont mené une étude numérique sur la fusion de NeMCP dans un dissipateur de chaleur avec des ailettes. Les chercheurs ont observé que l'incorporation de nanoparticules accélère le processus de fusion au début, car le transfert de chaleur par conduction joue un rôle dominant. Cependant, à mesure que le temps passe, le mécanisme de transfert de chaleur par convection devient plus important. L'étude a également illustré que lorsque la conduction de la chaleur l'emporte sur le mode de convection, l'ajout de nanoparticules entraîne une augmentation du taux de fusion. Alomair et al. [18] ont mené des études numériques et

expérimentales pour examiner comment les nanoparticules affectent le processus de fusion dans un système de stockage d'énergie thermique cylindrique concentrique qui utilise de la chaleur latente. Les résultats de l'étude ont indiqué que l'ajout de nanoparticules a conduit à une amélioration des performances de stockage d'énergie thermique à chaleur latente. Faraji et al. [19] ont mené une étude numérique sur l'utilisation de nanoparticules pour améliorer le refroidissement d'une source de chaleur montée sur un substrat lors du processus de fusion de NePCM dans une cavité rectangulaire. L'étude a démontré que l'ajout de nanoparticules à des concentrations variables améliorait la dissipation de chaleur. Thalib et al. [20] ont étudié l'ajout de nanoparticules de Graphene avec de la paraffine pour augmenter la productivité en eau douce dans la désalinisation solaire. Les résultats ont montré que l'utilisation de PCM nano-renforcé et de PCM a amélioré la production d'eau de 83,7% et de 39,5%, respectivement. Parsazadeh et Duan [21] ont effectué une analyse expérimentale pour observer l'effet des nanoparticules Al_2O_3 sur le processus de fusion de NeMCP en présence de convection de Rayleigh-Bénard. L'étude a illustré que les nanoparticules améliorent le taux de fusion à différentes températures de paroi inférieure, mais aucune amélioration significative n'est observée à une température de paroi de 55°C. Cependant, si 0,12 % et 0,25 % en poids de nanoparticules sont ajoutés à une température de paroi de 40°C, le taux de fusion est amélioré. Elarem et al. [22] ont mené une étude expérimentale sur la dispersion de nanoparticules de cuivre (Cu) et d'aluminium (Al) dans de la cire de paraffine à différentes fractions massiques (0,1, 0,3, 0,6, 1, 2,5 et 5 %) pour créer des matériaux à changement de phase renforcés par des nano-composites NeMCP. Les résultats ont montré que l'ajout de nanoparticules d'aluminium et de cuivre a diminué la température de fusion et augmenté la température de solidification du MCP.

La littérature disponible indique que lorsqu'on introduit des nanoparticules dans un matériau de base, cela peut améliorer la capacité du matériau à conduire efficacement la chaleur. Cependant, cette addition peut également entraîner une augmentation de la viscosité du fluide, ce qui ralentit le mouvement du fluide et affaiblit la convection naturelle de la chaleur.

Dans le présent travail, l'effet des nanoparticules de Cu dispersées dans un matériau de stockage d'énergie à base de glace sur le processus de fusion avec convection naturelle à l'intérieur d'une enceinte horizontale soumise à des fluctuations de température est étudié. L'impact du nombre de Rayleigh et de la concentration de nanoparticules sur l'écoulement du fluide, la fusion, l'évolution temporelle de l'interface de fusion ainsi que la fraction liquide et le temps de fusion complète ont été étudiés.

2. Méthodologie

2.1 Modèle physique et formulation mathématique

La Figure 1 illustre la configuration étudiée, qui se compose d'une cavité rectangulaire horizontale remplie d'un solide NeMCP. La paroi verticale gauche a une température sinusoïdale ($T=(T_c-T_f)\sin(\pi x/H)+T_f$), tandis que la paroi droite est maintenue à une température froide (T_f), et les parois supérieure et inférieure sont thermiquement isolées. Les propriétés thermophysiques du NePCM sont illustrées dans le tableau 1.

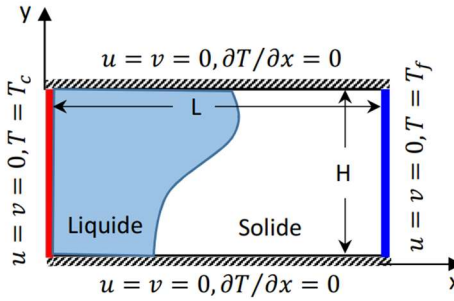


Figure 1. Schéma du modèle physique

Table 1. Propriétés thermophysiques du NeMCP [23].

	ρ (kg m ⁻³)	C_p (J/kg.K)	k (W/m.K)	β (K ⁻¹)	μ (Pa s)
Eau	997.1	4179	0.613	21×10^{-5}	$8.9 \cdot 10^{-4}$
Cu	8954	383	400	1.67×10^{-5}	-

L'écoulement de la phase liquide est supposé laminaire, incompressible et newtonien. Les propriétés thermophysiques du nanofluide sont considérées comme constantes à l'exception de la densité, où l'approximation de Boussinesq est utilisée. La conservation de la masse, de la quantité de mouvement et de l'énergie peut être exprimée par les équations différentielles suivantes

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} = 0 \quad (1)$$

$$\frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} = \frac{1}{\rho_{nf}} \left(-\frac{\partial p}{\partial x} + \mu_{nf} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right) \right) \quad (2)$$

$$\frac{\partial v}{\partial t} + u \frac{\partial v}{\partial x} + v \frac{\partial v}{\partial y} = \frac{1}{\rho_{nf}} \left(-\frac{\partial p}{\partial y} + \mu_{nf} \left(\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} \right) + (\rho\beta)_{nf} g \Delta T \right) \quad (3)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} + u \frac{\partial T}{\partial x} + v \frac{\partial T}{\partial y} = \frac{k_{nf}}{(\rho C_p)_{nf}} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right) - \frac{L_{nf}}{(\rho C_p)_{nf}} \frac{\partial f_l}{\partial t} \quad (4)$$

Les relations suivantes sont utilisées pour déterminer les propriétés thermophysiques de NeMCP dans ses formes solides et liquides [24, 25].

$$(\rho\beta)_{nf} = (1-\phi)(\rho\beta)_f + \phi(\rho\beta)_p \quad (5)$$

$$(\rho C_p)_{nf} = (1-\phi)(\rho C_p)_f + \phi(\rho C_p)_p \quad (6)$$

$$\rho_{nf} = (1-\phi)\rho_f + \phi\rho_p \quad (7)$$

$$\mu_{nf} = \frac{\mu_f}{(1-\phi)^{2.5}} \quad (8)$$

$$k_{nf} = \frac{k_p + 2k_f - 2(k_f - k_p)\phi}{k_p + 2k_f + (k_f - k_p)\phi} k_f \quad (9)$$

$$h = (C_p)_{nf} T + f_l L_{nf} \quad (10)$$

2.2 Simulation par Lattice Boltzmann Method (LBM)

2.2.1 LBM pour les champs de vitesse et de température

Dans la présente étude, le modèle Lattice Bhatnagar-Gross-Krook (LBGK) est adopté. Les équations d'évolution des fonctions de distribution de densité et de température f_i et g_i sont [26]:

$$f_i(x + e_i \Delta t, t + \Delta t) - f_i(x, t) = -\frac{1}{\tau_f} [f_i(x, t) - f_i^{eq}(x, t)] + \Delta t F \quad (11)$$

$$g_i(x + e_i \Delta t, t + \Delta t) - g_i(x, t) = -\frac{1}{\tau_g} [g_i(x, t) - g_i^{eq}(x, t)] \quad (12)$$

Le symbole e_i désigne la vitesse des particules microscopiques dans la direction i , tandis que t et Δt représentent respectivement le temps et son intervalle. La force externe agissant dans la direction i est décrite par la variable F ($F = \tau_f g \beta (T - T_m) / \rho \Delta T$). De plus, τ_f et τ_g représentent les temps de relaxation adimensionnels pour les champs de vitesse et de température, respectivement.

$$\tau_f = 3\nu + 0.5; \quad \tau_g = 3\alpha + 0.5 \quad (13)$$

$$\text{avec:} \quad \nu = \left[\tau_f - \frac{1}{2} \right] e_s^2 \Delta t; \quad \alpha = \left[\tau_g - \frac{1}{2} \right] e_s^2 \Delta t \quad (14)$$

Ici, e_s est la vitesse du son ($e_s = e / \sqrt{3}$)

f_i^{eq} et g_i^{eq} sont les fonctions de distribution d'équilibre local pour les champs de vitesse et de température qui peuvent être données par :

$$f_i^{eq}(x, t) = \omega_i \rho \left[1 + \frac{e_i \cdot u}{e_s^2} + \frac{1}{2} \frac{(e_i \cdot u)^2}{e_s^4} - \frac{1}{2} \frac{u \cdot u}{e_s^2} \right] \quad (15)$$

$$g_i^{eq}(x, t) = \omega_i T \left[1 + \frac{e_i \cdot u}{e_s^2} \right] \quad (16)$$

Dans la présente étude, le modèle D2Q9 est utilisé. La magnitude des facteurs de pondération est attribuée comme suit :

$$\omega_i = \begin{cases} 4/9 & i = 0 \\ 1/9 & i = 1, 2, 3, 4 \\ 1/36 & i = 5, 6, 7, 8 \end{cases} \quad (17)$$

Et la vitesse discrète des particules e_i est définie comme suit :

$$e_i = \begin{cases} (0, 0) & i = 0 \\ \left(\cos\left[(i-1)\frac{\pi}{2}\right], \sin\left[(i-1)\frac{\pi}{2}\right] \right) & i = 1, 2, 3, 4 \\ \sqrt{2} \left(\cos\left[(i-1)\frac{\pi}{2} + \frac{\pi}{4}\right], \sin\left[(i-1)\frac{\pi}{2} + \frac{\pi}{4}\right] \right) & i = 5, 6, 7, 8 \end{cases} \quad (18)$$

Enfin, les grandeurs macroscopiques sont calculées comme suit :

$$\rho(x, t) = \sum_i f_i(x, t) \quad (19)$$

$$\rho u(x, t) = \sum_i f_i(x, t) e_i \quad (20)$$

$$T = \sum_i g_i(x, t) \quad (21)$$

2.2.2 Traitement de changement de phase par LBM

La présente étude utilise la technique basée sur l'enthalpie pour simuler la transition entre les phases solide et liquide. Cette approche présente l'avantage d'éliminer le besoin de satisfaire aux conditions au front de changement de phase. Pour déterminer les enthalpies globales à l'itération k et à l'étape de temps n , la formule suivante est utilisée :

$$En^{n,k} = C_p T^{n,k} + L_f f_l^{n,k-1} \quad (22)$$

La fraction liquide au niveau d'itération actuel est supposée comme suit :

$$f_i^{n,k} = \begin{cases} 0 & \text{if } En^{n,k} < En_s \\ \frac{En^{n,k} - En_s}{En_l - En_s} & \text{if } En_s \leq En^{n,k} \leq En_l \\ 1 & \text{if } En^{n,k} > En_l \end{cases} \quad (23)$$

2.2.3 Conditions aux limites

Pour résoudre le champ d'écoulement, la condition de non-glissement est mise en œuvre en utilisant le schéma de bounce-back. À titre d'illustration, les valeurs des fonctions de distribution sur la frontière gauche, qui sont inconnues, sont calculées comme suit :

$$f_{8,n} = f_{6,n}, \quad f_{5,n} = f_{7,n}, \quad f_{1,n} = f_{3,n} \quad (24)$$

Où n est la maille de la frontière.

Le schéma de bounce-back est utilisé pour imposer la condition de frontière adiabatique dans le champ de température.

D'autre part, pour la température sur la paroi gauche, les fonctions de distribution inconnues sont évaluées comme suit :

$$\begin{aligned} g_1 &= T_n(Y)(\omega_1 + \omega_3) - g_3 \\ g_5 &= T_n(Y)(\omega_5 + \omega_7) - g_7 \\ g_8 &= T_n(Y)(\omega_8 + \omega_6) - g_6 \end{aligned} \quad (25)$$

2.3 Effet du maillage

Pour s'assurer que les résultats ne dépendent pas de la taille du maillage, cinq tailles différentes (60×30 , 80×40 , 100×50 , 120×60 et 140×70) ont été testées pour $Ra=10^5$ et $\phi=2\%$. La Figure 2 montre l'impact des différentes tailles du maillage sur la durée de fusion complète. Les résultats indiquent qu'une taille de 120×60 donne des prévisions numériques suffisamment précises en un temps réduit.

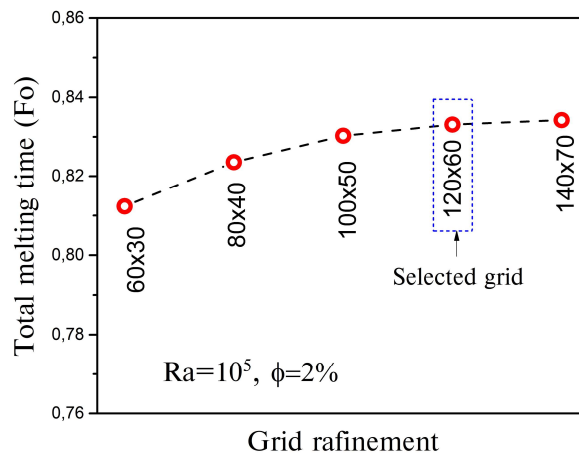


Figure 2. Effet de raffinement du maillage sur la durée de fusion

2.3 Validation du code de calcul

Pour confirmer la précision du code de calcul développé, les fronts de fusion obtenus à différents instants ont été comparés aux résultats expérimentaux de Gau et Viskanta [27] et aux résultats numériques de Brent et al. [28]. Le comportement de la fusion du gallium pur a été étudié dans une cavité rectangulaire chauffée différemment pour $Pr = 0,021$, $Ra = 2,2 \times 10^5$ et $Ste = 0,042$, avec les parois droite et gauche maintenues à des températures uniformes de 301,45 K et 311,15 K respectivement, et les parois supérieure et inférieure étant thermiquement isolées. Les résultats, présentés dans la figure 3, démontrent une bonne concordance.

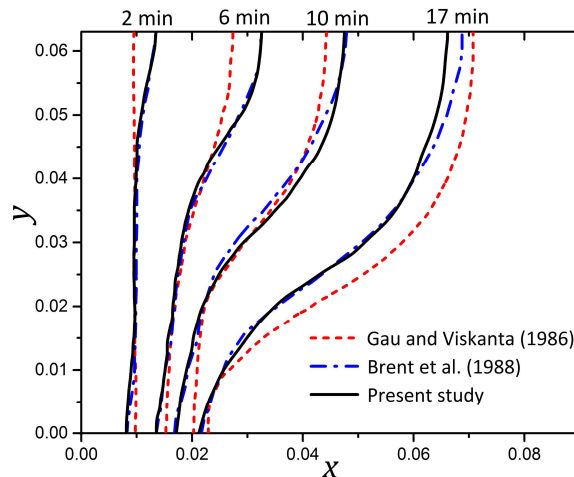


Figure 3. Comparaison des positions de l'interface de fusion avec celles obtenues dans des études expérimentales et numériques antérieures

3. Résultats et discussion

On étudie le comportement du mélange Cu-eau en tant que matériau à changement de phase amélioré par des nanoparticules (NeMCP) dans une enceinte horizontale bidimensionnelle. Des calculs numériques sont effectués pour différents nombres de Rayleigh ($Ra = 10^4$, 10^5 et 10^6) et différentes concentrations volumiques de nanoparticules ($\phi = 0, 2, 4$ et 6 vol. %).

Les figures 4 et 5 montrent la position de l'interface de fusion, les lignes de courant et les lignes isothermes pour de l'eau pure ($\phi = 0$ %) à différents temps adimensionnels ($Fo = 0,2, 0,3, 0,4$ et $0,5$) et différents nombres de Rayleigh.

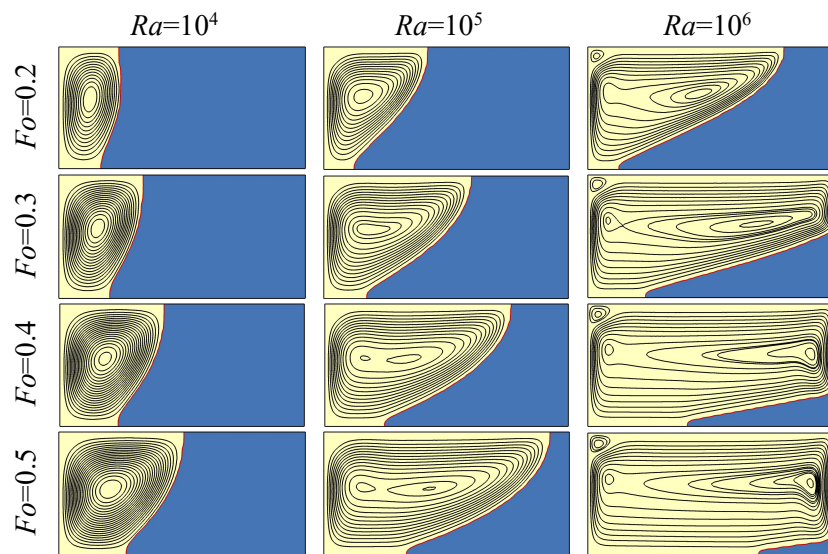


Figure 4. Position de l'interface de fusion et lignes de courant au fil du temps pour différents nombres de Rayleigh.

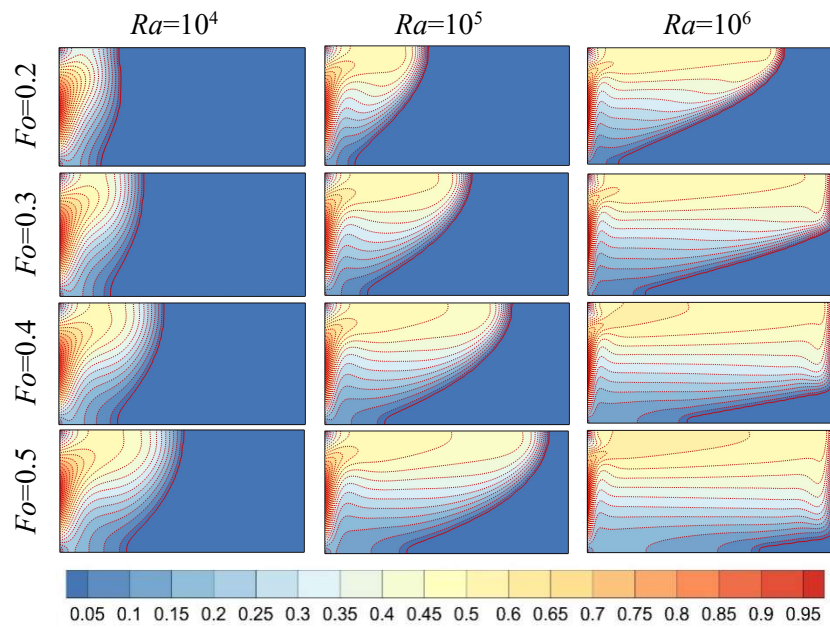


Figure 5. Position de l'interface de fusion et lignes isothermes au cours du temps pour différents nombres de Rayleigh.

On observe qu'une partie importante de la glace fond dans la partie supérieure de l'enceinte, ce qui devient de plus en plus prononcé au fil du temps. Cela est dû aux courants de convection naturelle plus intenses, qui améliorent le taux de transfert de chaleur et, par conséquent, augmentent le taux de fusion. De plus, à mesure que le fluide chauffé monte et circule près de la paroi supérieure en raison des forces de flottabilité, la glace dans la partie supérieure fond plus rapidement que la glace dans la partie inférieure de l'enceinte.

La figure 6 montre les lignes isothermes, les lignes de courant et la position de l'interface de fusion pour différentes fractions volumiques ($\phi=0, 2, 4$ et 6 vol.%) à $Fo=0,4$. Il est évident que la fraction volumique des nanoparticules n'affecte pas de manière significative la forme de l'interface à l'instant choisi. Cependant, lorsqu'on considère l'ensemble du processus de fusion, l'ajout de nanoparticules a un effet notable sur la durée de fusion.

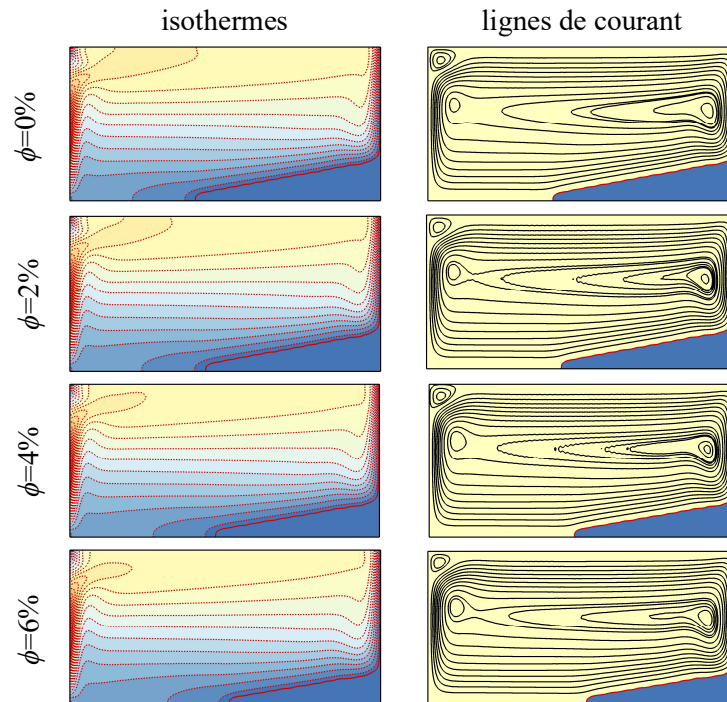


Figure 6. Les isothermes, lignes de courant et position de l'interface de fusion pour différentes fractions volumiques à $Fo=0.4$ et $Ra=10^6$.

Figure 7 illustre l'évolution de la fraction liquide en fonction des différentes concentrations de nanoparticules de Cu à différents nombres de Rayleigh au cours du temps. Au début du processus de fusion ($Fo < 0,2$), ni la concentration de nanoparticules ni le nombre de Rayleigh n'affectent significativement la fraction liquide car le mécanisme de transfert de chaleur par conduction est dominant. Cependant, à mesure que le processus se poursuit ($Fo > 0,2$), une augmentation du nombre de Rayleigh entraîne une diminution notable de la fraction liquide pour toutes les concentrations de nanoparticules.

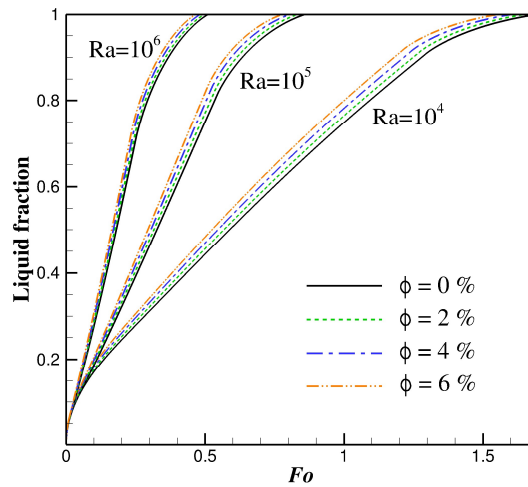


Figure 7. Évolutions temporelles de la fraction liquide pour différents nombres de Rayleigh à diverses fractions volumiques.

Dans les applications de l'ingénierie, la durée de fusion complète est essentielle car il représente la durée de charge pour le stockage d'énergie thermique. La Figure 8 compare la durée de fusion pour différents nombres de Rayleigh et fractions volumiques. Les résultats indiquent qu'augmenter la fraction volumique de nanoparticules tend à réduire la durée de fusion. Par exemple, pour un MCP pure ($\phi = 0\%$) l'état de fusion complète est atteint à $Fo = 1,693$ pour $Ra = 10^4$, ce qui est réduit à $Fo=1,552$ (taux de réduction de 8,3%) en augmentant la fraction volumique de nanoparticules à $\phi=6\%$. De plus, pour $Ra=10^6$, augmenter la fraction volumique de nanoparticules à $\phi=2\%$, 4% et 6% conduit à une réduction du temps de fusion de 2,5%, 5,6% et 8,8% respectivement, par rapport à la glace pure (c'est-à-dire $\phi=0\%$).

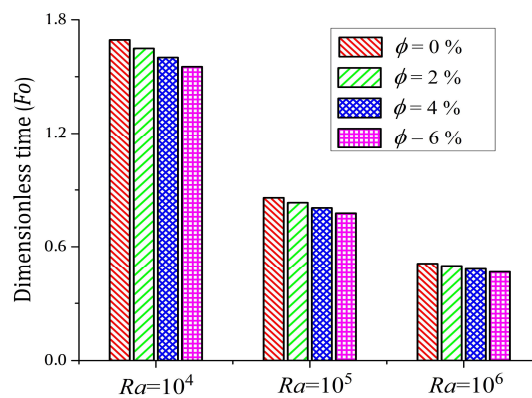


Figure 8. Durée de fusion complète du NeMCP pour diverses fractions volumiques.

5. Conclusion

Dans cette étude, une simulation numérique basée sur la méthode de Boltzmann sur réseau a été utilisée pour étudier l'impact de la convection naturelle et des nanoparticules (Cu) sur le processus de fusion du MCP (eau) dans une enceinte rectangulaire. Les effets du nombre de Rayleigh et de la fraction volumique de nanoparticules du Cu sur l'écoulement du fluide, le transfert de chaleur et les caractéristiques de changement de phase ont été examinés. Les conclusions obtenues sont résumées comme suit :

- Le temps de chargement diminue avec une augmentation du nombre de Rayleigh, ou la force de flottabilité devient plus importante.
- La dispersion de nanoparticules à l'intérieur du MCP améliore les performances de changement de phase en améliorant les propriétés thermophysiques.
- Pour un nombre de Rayleigh plus élevé ($Ra=10^6$), l'augmentation de la fraction volumique de nanoparticules à $\phi=2\text{vol}\%$, $4\text{vol}\%$ et $6\text{vol}\%$ conduit à une réduction de la durée de fusion complète de 2,5%, 5,6% et 8,8%, respectivement, par rapport à la glace pure (c'est-à-dire $\phi=0\text{vol}\%$).

References

- [1] E. Oro, A. De Garcia, A. Castell, M.M. Farid, L.F. Cabeza, Appl. Energy. **99**, 281-290 (2012).
- [2] X. Yan, Q. Xu, G. Tian, Q. Liu, J. Hou, B. Liu. J. Mater. Sci. Technol. **67** (20), 36-49 (2021).
- [3] A. Seeboo, Journal of Cleaner Production. **332**, 130006 (2022).
- [4] D. Groulx, P.H. Biwolé, M. Bhourri. Int. J. Therm. Sci. **151**, 106260 (2020).
- [5] N. Boulaktout, E. Mezaache, A. Laouer. Ann. Chim. Sci. Mat. **45** (2), 141-151 (2021).
- [6] A. Parida, A. Bhattacharya, P. Rath. J. Energy Storage **32**, 101804 (2020).
- [7] K. Venkateshwar, S.H. Tasnim, H. Simha, S. Mahmud. Appl. Therm. Eng. **180**, 115874 (2020).
- [8] K. Nedjem, A. Laouer, M. Tegggar, E. Mezaache, M. Arıcı, K.A. Ismail. Int. Commun. Heat Mass Transf. **139**, 106437 (2022).
- [9] M. Ghalambaz, A.J. Chamkha, D. Wen. Int. J. Heat Mass Transf. **138**, 738-749 (2019).
- [10] M. Benbrika, M. Tegggar, M. Arıcı, K.A.R. Ismail, S. Bouabdallah, E. Mezaache. Sustain. Energy Technol. Assess. **45**, 101242 (2021).
- [11] A. Laouer, K. Al-Farhany. Heat Transfer. **51**(6), 5952-5970 (2022).
- [12] A.A. Altohamy, M.F. AbdRabbo, R.Y. Sakr, A.A.A. Attia. App. Therm. Eng. **84**, 331-338 (2015).
- [13] H. Bashirpour-Bonab. Case Stud. Therm. Eng. **28**, 101643 (2021).
- [14] F. Selimefendigil, H.F. Oztop. Int. J. Heat Mass Transfer **129**, 265-277.

- (2019)
- [15] A.A. Ranjbar, S. Kashani, S.F. Hosseinizadeh, M. Ghanbarpour. *Therm. Sci.* **15**, 169-181 (2011).
- [16] L. Fan, JM. Khodadadi. *J Heat Trans-T ASME.* **134**(092301), 1-9 (2012)
- [17] N.S. Bondareva, B. Buonomo, O. Manca, M.A. Sheremet. *Appl. Therm. Eng.* **144**, 972–981 (2018)
- [18] M. Alomair, Y. Alomair, S. Tasnim, S. Mahmud, H. Abdullah. *J. Energy Storage.* **20**, 380–394 (2018).
- [19] H. Faraji, M. Faraji, M. El Alami. *Heat Trans. Eng.* 1–22 (2019).
- [20] M.M. Thalib, A.M. Manokar, F.A. Essa, N. Vasimalai, R. Sathyamurthy, F.P. Garcia Marquez. *Energies.* **13**, 3989 (2020).
- [21] M. Parsazadeh, X. Duan. *Int. J. Heat and Mass Transf.* **156**, 119831 (2020).
- [22] Elarem et al. *Alex. Eng. J.* **61**(9), 7037-7044 (2022)
- [23] A. Laouer, M. Arıcı, M. Tegggar, B. Bouabdallah, C. Yıldız, K.A.R. Ismail, S.S. Mousavi Ajarostaghi, E. Mezaache. *J Energy Storage.* **36**, 102421 (2021).
- [24] W. Chelia, A. Laouer E. Mezaache, M. Tegggar, M. Arıcı, K.A.R. Ismail. *Journal of Nanofluids.* **12** (4), 889-903 (2023).
- [25] J. M. Mahdi, E. C. Nsofor. *App. Therm. Eng.* **108**, 596–604 (2016).
- [26] A. Laouer, N. Boulaktout, E. H. Mezaache, S. Laouar. *Defect Diffus. Forum.* **406**, 3–11 (2021).
- [27] C. Gau, R. Viskanta. *ASME J. Heat Transfer* **108**, 174–181 (1986).
- [28] A.D. Brent, V.R. Voller, K.J Reid. *Numerical Heat Transfer.* **13**, 297–318 (1988).



Non-Gaussianity for Harmonic Oscillator

isospectral potentials

Abdelatif Chabane^{1,*}, Abdelhakim Harbi¹

¹ *Laboratoire de Physique Théorique (LPT),
Université de Bejaia, Bejaia, Algeria.*

* *Corresponding author: Tel./Fax: ; E-mail address: abdelatif.chabane@univ.bejaia.dz
DOI: <https://doi.org/10.58452/jpcr.v2i1.147>*

Article history

Received April 7, 2023

Accepted for publication May 4, 2023

Abstract

We address non-Gaussianity of quantum states of Harmonic Oscillator isospectral potentials introduced in the super-symmetric quantum mechanics (SUSYQM) approach. We show explicitly that the ground and thermal states are non-Gaussian and the non-Gaussianity feature is independent of the energy spectrum of the considered potential. e abstract should consist of a single paragraph containing no more than 300 words. It should be a summary of the paper and not an introduction. Your abstract should give readers a brief summary of your article. It should concisely describe the contents of your article.

Keywords: isospectral potentials; non-Gaussianity; thermal states; Harmonic oscillator.

1. Introduction

Within the SUSYQM formalism, the non-uniqueness of the factorization has been exploited to generate one-parameter family of non-linear potentials which are non-singular, exactly solvable, and strictly isospectral to the shifted harmonic oscillator potential (SHO) [1]. On the other hand, the generation, manipulation, and detection of non-Gaussian states have aroused growing interest in quantum optics, and quantum information [2, 3]. These quantum states are widely used in several protocols in quantum communication [4].

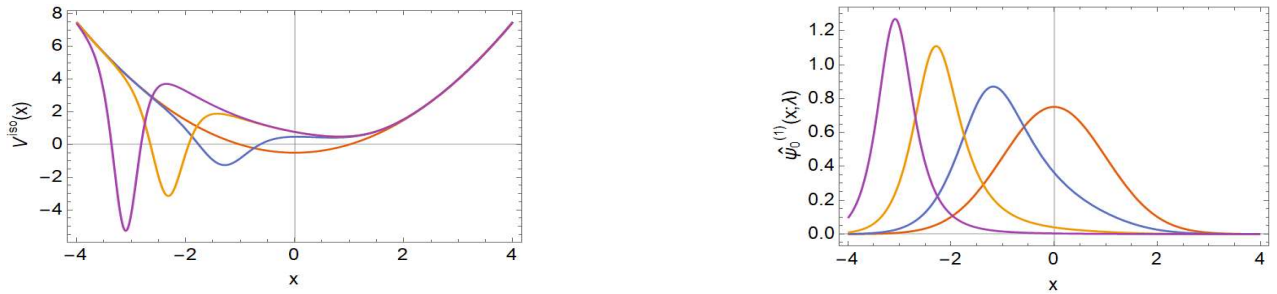
2. Methodology

Using SUSYQM techniques [1] and particularly the Riccati $V^{(1)}(x)$ equation, we analyze the SHO potential and further find its isospectral potentials:

$$\hat{V}^{(1)}(\lambda; x) = \frac{1}{2} \left(\frac{16\lambda^2 e^{-2x^2}}{\pi(\sqrt{2}\lambda(\operatorname{erf}(x)+1)+2)^2} + \frac{8\sqrt{\frac{2}{\pi}}\lambda e^{-x^2} x}{\sqrt{2}\lambda(\operatorname{erf}(x)+1)+2} + x^2 - 1 \right) \quad (1)$$

Which has no singularities when $\lambda > 1/\sqrt{2}$ and the limit $\lambda \rightarrow 0$ corresponds to the SHO potential $V^{(1)}(x)$. Its eigenvalues are, that $\hat{E}_n^{(1)} = n$ is, identical to those of the SHO. The normalized ground state wave functions are given by:

$$\hat{\psi}_0^{(1)}(\lambda; x) = \frac{2\sqrt{\lambda(\lambda(\sqrt{2}\lambda+5)+4\sqrt{2})+2} e^{-\frac{x^2}{2}}}{\sqrt[4]{\pi} \sqrt{(\lambda+\sqrt{2})^2 (\sqrt{2}\lambda(\operatorname{erf}(x)+1)+2)}} \quad (2)$$



In the left panel we show $\hat{V}^{(1)}(\lambda; x)$ for $\lambda=0$ (blue), $\lambda=10$ (orange), $\lambda=10^3$ (green), $\lambda=10^5$ (red).
 In the right panel we show the corresponding ground state wavefunctions, $\hat{\psi}_0^{(1)}(\lambda; x)$

Fig1.

Analyzing ground and thermal states (states at thermal equilibrium) of some harmonic oscillator isospectral potentials (Figure 1), we evaluate the corresponding non-Gaussianity based on the quantum relative entropy (QRE) measure $\delta[\rho]$ between the state under examination ρ and a reference ρ_G Gaussian state [2, 3, 4].

$$\delta[\rho] = h(\sqrt{\det\sigma}) + Tr(\rho \log \rho) \tag{3}$$

where σ is the covariance matrix and $h(x)$ is a function given by:

$$h(t) = (t + \frac{1}{2}) \ln(t + \frac{1}{2}) + (t - \frac{1}{2}) \ln(t - \frac{1}{2}) \tag{4}$$

3. Results and discussion

As is apparent from the plot below (Figure 2), the two measures are both monotone with respect Riccati (deformation) parameter λ , as long as the value of λ is not too large. For increasing λ , the measure relevant to thermal state continues to grow whereas the associated measure of ground state has a maximum.

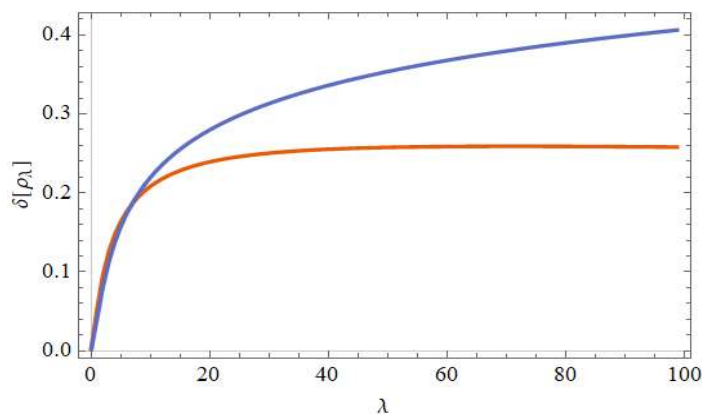


Fig.2. QRE based nonG $\delta[\rho]$ as a function of the parameter λ . we considered the isospectral SHO quantum states: ground state (red line) and thermal state (blue line).

4. Conclusion

Addressing the explicit example of Harmonic oscillator isospectral potentials we have been able to find that non-Gaussianity based on the quantum relative entropy (QRE) measure in such continuous variable systems, is in monotonic relation with the Riccati (nonlinearity) parameter λ , Although our conclusions about the non-linear features of this kind of potentials have been gathered by looking at the non-Gaussian properties of both the ground states and the thermal states which account for the whole spectrum.

References

- [1] F. Cooper, A. Khare, and U. Sukhatme, *Supersymmetry in Quantum Mechanics* (World Scientific, Singapore) (2001)
doi:10.1142/4687.
- [2] Matteo G. A. Paris, Marco G. Genoni, Nathan Shammah, and Berihu Teklu, Quantifying the nonlinearity of a quantum oscillator, *PHYSICAL REVIEW A* **90**, 012104 (2014),
doi:10.1103/PhysRevA.90.012104.
- [3] Francesco Albarelli, Alessandro Ferraro, Mauro Paternostro, and Matteo G. A. Paris, Nonlinearity as a resource for nonclassicality in

anharmonic systems, **PHYSICAL REVIEW A** **93**, 032112 (2016),
doi:10.1103/PhysRevA.93.032112.

- [4] Berihu Teklu, Alessandro Ferraro, Mauro Paternostro and Matteo G A Paris, Nonlinearity and nonclassicality in a nanomechanical resonator, **EPJ Quantum Technology** **2:16** (2015) ,
DOI 10.1140/epjqt/s40507-015-0029-x.



Monte Carlo method investigation for the transportation of sputtered material atoms from target to substrate

Abdelkader Bouazza^{1*}

¹ L2GEGI Laboratory, University of Tiaret,
14000 Tiaret, Algeria.

* Corresponding author: E-mail address: abdelkader.bouazza@univ-tiaret.dz.

DOI: <https://doi.org/10.58452/jpcr.v2i1.149>

Article history

Received March 8, 2023

Accepted for publication April 5, 2023

Abstract

Sputtering as a method for depositing films has received increased attention, as has the investigation of the connection between film qualities and deposition parameters. With the application of Monte Carlo simulation codes represented by SRIM (Stopping and Range of Ion in Matter) and SIMTRA (Simulation of the Metal Transport) software's, the effect of divers parameters on the surface structure of thin films are studied in 3D form with the magnetron sputtering process. Inside a vacuum chamber a 10^5 particles of Argon (Ar) gas are injected, the target contained the semi-conductor silicon (Si), and the substrate is placed with a variable distance from the target. The results obtained in this work show that a high temperature, pressure and a long distance between the target and substrate can negatively affects the path of the atoms ejected away from the target which will cause a decrease in the number of atoms arriving on the substrate.

Keywords: Thin film materials, Sputtering process, Monte-Carlo method, Plasma.

1. Introduction

A thin film has become an essential part of human life, so it is not easy to find a field of activity where it does not exist [1, 5].

Because semiconductor silicon dominates the industry due to its efficient performance and reasonable price, low-mass thin-film solar cells can be integrated into modern compact optoelectronics microcircuits and Si-based devices. They can therefore be used in the aerospace industry [6].

Several technologies can be used for producing and disposing of thin films, among them the sputtering technique. The properties of the films deposited by the sputtering technique depend on the gas material used for discharge and deposition parameters such as pressure, target distance, temperature, substrate polarization, and chemical composition [7–9]. One of the most used programs to simulate the sputtering process is the SRIM and SIMTRA programs, which are based on Monte Carlo simulations. These two programs are used to study the entire sputtering process, and they allow for studying all the steps that the ejected particles face to create the thin layer [10, 11].

This work studied the influence of temperature and high pressure on the atom's ejected path, considering the variation of the distance between the target and substrate using the semiconductor's silicon.

First, SRIM calculates the energy and direction of the sputtered particles from the targets (Si). The SIMTRA code then handles the transport of these atoms toward the substrate, considering variations in two critical parameters: temperature and high pressure. In order to maximize the number of atoms that reach the substrate, this work aims to figure out the ideal vacuum chamber control. All the results found will be represented as three-dimensional curves. Our goal is to participate in the technological development of thin films and offer results that solve several problems related to their formation.

2. Simulation method

Simulation of film growth on time scales of seconds or minutes is possible with the Kinetic Monte Carlo Algorithms [12]. This approach can model different surface processes such as nucleation, growth, and post-deposition structural modification [13].

The kinetic energy and the number of atoms that arrived at the substrate location are calculated by SRIM and SIMTRA. First, the energy and direction of the particles sputtered away from the target are calculated using SRIM software. In our work, we started with SRIM [14]; we applied 10^5 ions of argon to the silicon (Si) with an energy value of 100 keV and an angular incidence of 85 degrees; the result was saved on a file and then used on SIMTRA.

The SIMTRA code [15] is then used to cover the transport of these species to the substrate, considering all collisions that occur in the gas phase. First, we created a vacuum chamber with dimensions of 30 cm, 30 cm, and 50 cm (as shown in Fig. 1). A distance of 14 cm and 20 cm between the target and substrate was taken, and the magnetron used has a circle-shaped target with a radius of 2 cm.

The substrate also has the same shape, with a radius of 6 cm. We did a temperature and pressure variation on the semiconductor silicon (Si) at two different distances, 14 cm and 20 cm. The objective is to deduce the influence of temperature and high pressure on the atoms arriving at the substrate and also see the thickness of the thin films built. After all this configuration, we can start the simulation. This model will calculate the ejection of sputtered atoms onto our target and give the number of particles arriving at the substrate. The results will be saved on data files and presented by 3D curves.

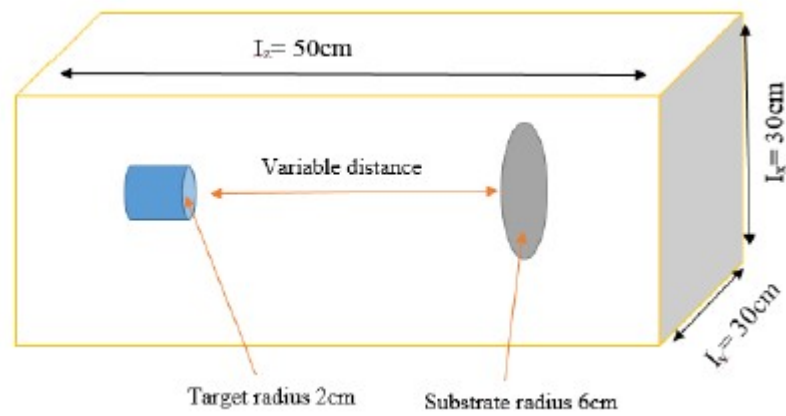


Fig. 1. Model used on the simulation

3. Results and discussion

3.1 Influence of temperature and high pressure on the atoms sputtered arriving on the substrate on a 14cm and 20cm distance between target and substrate

3.1.1 Variation of temperature with fixed pressure on 14cm distance

The following figure represents the path and number of atoms sputtered and arrived on the substrate, three different temperatures (300K, 500K and 800K) are used with a pressure value of 0.5 Pa inside the vacuum chamber, the target (Si) is being bombarded by Argon ions.

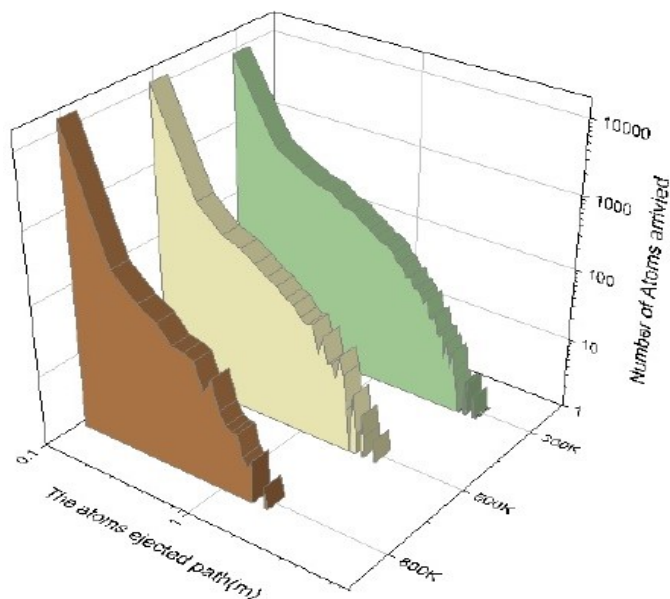


Fig. 2. Number of Si atoms arrived as function of the path using three different temperatures $T = [300\text{K}, 500\text{K}, 800\text{K}]$ on 14cm distance

As shown in the figures above, the number of atoms arrived on the substrate are different on each temperature, when we applied a temperature of 300k the number of atoms arrived reached a value of 10K, every time we raise the temperature the ejected atoms cross the substrate with less distance.

The increase in temperature will create heat inside the vacuum chamber that will give a high mobility to the particles, the argon ions will bombard the target with great energy and the atoms ejected will get a great kinetic energy that will help them to reach the substrate faster

3.1.2 Variation of pressure with a fixed temperature on 14cm distance

For this time, we will use three different pressures [0.5, 3, and 6 Pa], and a temperature of 300 K will be applied inside the chamber. The same gas and material will be used to bombard our target. The results are presented on the following figures:

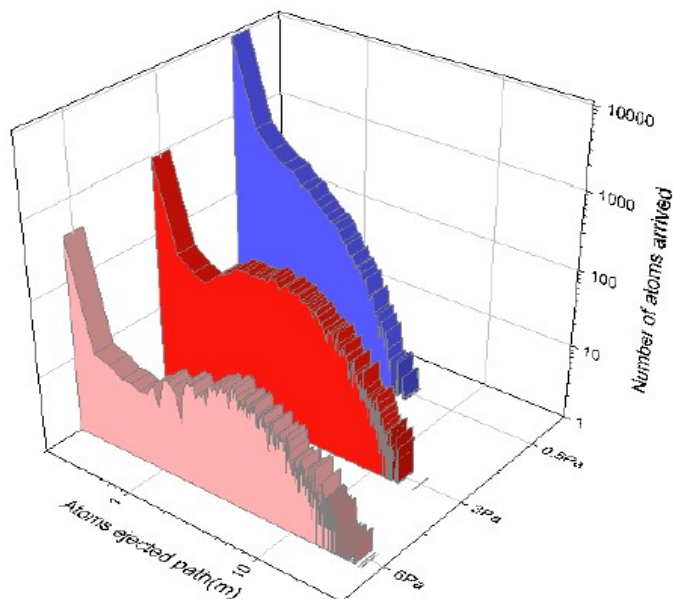


Fig. 3. Number of Si atoms arrived as function of the path using three different pressures $P = [0.5\text{Pa}, 3\text{Pa}, 6\text{Pa}]$ on 14cm distance

Pressure has a very big influence on the number of atoms, when we apply a pressure of 0.5 Pa we get a value of 10K for the target Si, after applying a pressure of 2 Pa and 5 Pa, there is a very large decrease in the number of atoms reaching the substrate and we notice that the atoms ejected will arrive into the substrate with higher path

When we rise the pressure inside the vacuum chamber it will create a very large number of collisions and a large decrease in particle mobility, the ejected atoms will face a difficult path to reach the substrate, the atoms collide with the argon ions which will decrease their kinetic energy and they will not be able to reach the substrate.

3.1.3 Variation of temperature with fixed pressure on 20cm distance

The same procedure will be carried out except for this case we have changed the distance between target and substrate from 14cm into 20cm, the temperatures used are the same $T = [300\text{K}, 500\text{K}, 800\text{K}]$, results are shown on the following curves

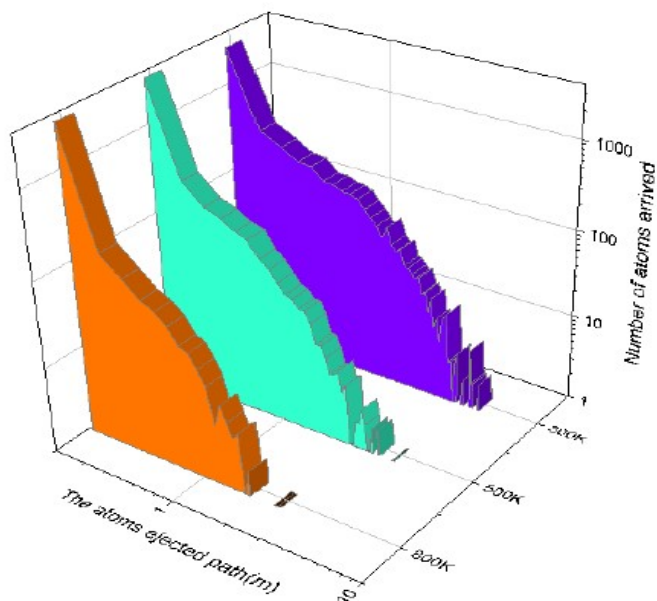


Fig. 4. Number of Si atoms arrived as function of the path using three different temperatures $T = [300\text{K}, 500\text{K}, 800\text{K}]$ on 20cm distance

Changing the distance from 14cm to 20cm will result into a large decrease to the number of atoms arrived on the substrate, an applied temperature of 300k gives 3K of atom ejected on the material Si while with argon ions it gave 10K.

Widening the distance will cause several problems, a large number of atoms ejected will not survive and won't reach the substrate.

3.1.4 Variation of pressure with a fixed temperature on 20cm distance

This time we used the vacuum chamber with 20 cm distance between the target and substrate and a pressure variations $P = [0.5\text{Pa}, 3\text{Pa}, 6\text{Pa}]$.

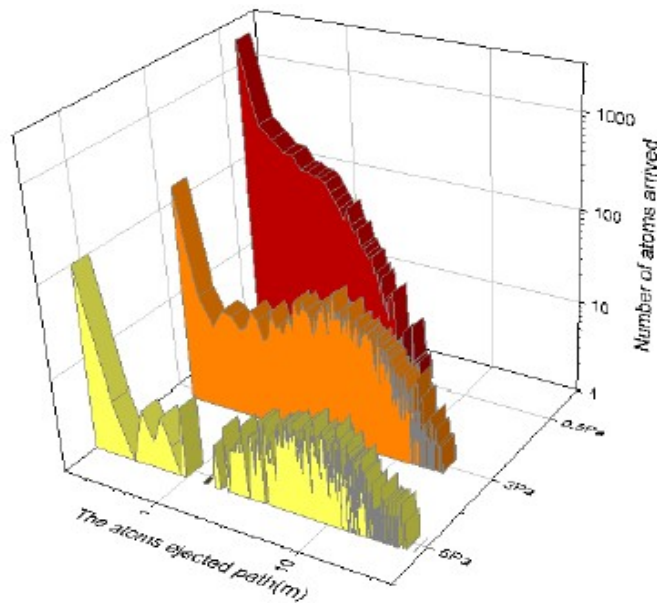


Fig. 5. Number of Si atoms arrived as function of the path using three different pressures $P = [0.5\text{Pa}, 3\text{Pa}, 6\text{Pa}]$ on 20cm distance

As shown on the above figures, the application of 20 cm distance inside the vacuum chamber gives the same result except that the atom arrived in the substrate has greatly diminished, it will create a thin layer less thick and with low quality.

4. Conclusion

The choice of deposition process is dependent upon several factors with the help of SIMTRA software we have studied the influence of temperature and high pressure on the magnetron sputtering, using a Monte Carlo code we have simulated several cases using silicon as a target, variations in temperature and pressure and distance between target and substrate have given the following important information about the disposition of thin films.

The temperature increase gives kinetic energy to the particle which increases their mobility inside the chamber, the atoms ejected will travel a shorter distance because they will face less collision.

On the other hand, the increase of pressure will decrease the kinetic energy of the particles which will create several collisions so the ejected particles will have a hard path to reach the substrate.

Finally, we have shown that widening the distance will cause several problems, a large number of atoms ejected will not survive and won't reach the substrate.

References

- [1] A. Bouazza, Simulation of the Deposition of Thin-Film Materials Used in the Manufacturing of Devices with Miniaturized Circuits. *J. Surf. Investig.* 16 (2022) 1221.
<https://doi.org/10.1134/S1027451022060283>.
- [2] A. Bouazza, Sputtering of semiconductors, conductors, and dielectrics for the realization of electronics components thinfilms, *International Journal of Thin Film Science and Technology.* 11 (2022) 225, <https://doi.org/10.18576/ijtfst/110210>.
- [3] A. Bouazza, Deposition of Thin Films Materials used in Modern Photovoltaic Cells, *International Journal of Thin Film Science and Technology* 11 (2022) 313,
<https://doi.org/10.18576/ijtfst/110308>.
- [4] A. Bouazza and A. Settaouti, “Study and simulation of the sputtering process of material layers in plasma,” *Monte Carlo Methods Appl.*, vol. 22, no. 2, pp. 149–159, (2016),
doi: 10.1515/mcma-2016-0106.
- [5] A. Bouazza and A. Settaouti, “Understanding the contribution of energy and angular distribution in the morphology of thin films using Monte Carlo simulation,” *Monte Carlo Methods Appl*, 2018, doi: 10.1515/mcma-(2016).
- [6] A. L. Stepanov, V. V. Vorobev, A. M. Rogov, V. I. Nuzhdin, and V. F. Valeev, “Sputtering of silicon surface by silver-ion implantation,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 457, no. May, pp. 1–3, (2019),
doi: 10.1016/j.nimb.2019.07.020.
- [7] A. Bouazza and A. Settaouti, “Monte Carlo simulation of the influence of pressure and target-substrate distance on the sputtering process for metal and semiconductor layers,” *Mod. Phys. Lett. B*, vol. 30, no. 20, pp. 1–18, (2016),
doi: 10.1142/S0217984916502535.

- [8] N. Nedfors *et al.*, “The influence of pressure and magnetic field on the deposition of epitaxial TiBx thin films from DC magnetron sputtering,” *Vacuum*, vol. 177, no. December 2019, p. 109355, (2020), doi: 10.1016/j.vacuum.2020.109355.
- [9] C. Oh *et al.*, “Influence of oxygen partial pressure in In-Sn-Ga-O thin-film transistors at a low temperature,” *J. Alloys Compd.*, vol. 805, pp. 211–217, (2019), doi: 10.1016/j.jallcom.2019.07.091.
- [10] J. Wang, M. B. Toloczko, N. Bailey, F. A. Garner, J. Gigax, and L. Shao, “Modification of SRIM-calculated dose and injected ion profiles due to sputtering, injected ion buildup and void swelling,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 387, pp. 20–28, (2016), doi: 10.1016/j.nimb.2016.09.015.
- [11] J. O. Achenbach, S. Mráz, D. Primetzhofer, and J. M. Schneider, “Correlative experimental and theoretical investigation of the angle-resolved composition evolution of thin films sputtered from a compound Mo2BC target,” *Coatings*, vol. 9, no. 3, (2019), doi: 10.3390/COATINGS9030206.
- [12] G. Hobler, R. M. Bradley, and H. M. Urbassek, “Probing the limitations of Sigmund’s model of spatially resolved sputtering using Monte Carlo simulations,” *Phys. Rev. B*, vol. 93, no. 20, pp. 1–17, (2016), doi: 10.1103/PhysRevB.93.205443.
- [13] P. Meakin and J. Krug, “Three-dimensional ballistic deposition at oblique incidence,” *Phys. Rev. A*, vol. 46, no. 6, pp. 3390–3399, 1992, doi: 10.1103/PhysRevA.46.3390.
- [14] J. F. Ziegler, M. D. Ziegler, and J. P. Biersack, “SRIM - The stopping and range of ions in matter (2010),” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 268, no. 11–12, pp. 1818–1823, (2010), doi: 10.1016/j.nimb.2010.02.091.
- [15] A. Siad, A. Besnard, C. Nouveau, and P. Jacquet, “Critical angles in DC magnetron sputtered thin films,” *Vacuum*, vol. 131, pp. 305–311, (2016), doi: 10.1016/j.vacuum.2016.07.012.



Valorization and exploitation of a bio-ceramic extracted biologically and economically from natural waste: physicochemical and mechanical study

Amina Belounis^{1,2,3*}, Ali Benouadah¹, Adhya-eddine Hamitouche² and Selma Si Smail^{1,3}

¹ Science of matter Department, Faculty of Chemistry, University of Algiers1 Ben Youcef Benkhedda, Algiers, 16000, Algeria.

² Scientific and Technical Center in Physico-Chemical Analysis, Bousmail, 42004, Algeria.

³ Science of matter Department, Faculty of Chemistry, University M'hammed Bouguerra, Boumerdès, 16000, Algeria

Tel./Fax: +213771692004; * belounisamina8@gmail.com

DOI: <https://doi.org/10.58452/jpcr.v2i1.152>

Article history

Received April 16, 2023

Accepted for publication May 05, 2023

Abstract

This study focuses on the synthesis and characterization of hydroxyapatite which can be used in the biomedical field. The bio-ceramic (hydroxyapatite) was extracted from animal bone after being degreased, cleaned and ground into fine particles of micrometric sizes, the powder obtained was calcined at 650°C in an oven. The thermal decomposition technique is chosen for the extraction of hydroxyapatite bio-ceramic because it has a high economic efficiency, moreover it is less complex, in comparison with other synthetic methods. The synthesized hydroxyapatite was characterized physico-chemically and mechanically using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray fluorescence (XRF), scanning electron microscopy (SEM) and a test machine of Vickers hardness for hardness measurement. The results obtained showed that hydroxyapatite can be economically extracted from a natural source and can be used as a promising biomaterial in the biomedical field.

Keywords: Valorization, Natural waste, Biomedical field, Bio-ceramic, Hardness, Bone.

1. Introduction

Unlike most man-made materials, naturally occurring materials used in living systems are often multifunctional and dynamic, and are produced using proper manufacturing methods. Calcium phosphate (CP) biomaterials are a group of compounds with a Ca/P molar ratio between 0.5 and 2 and have been the subject of intense research for more than half a century for the reconstruction various bone defects especially in the field of dental, orthopedic and trauma surgery [16].

Hydroxyapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) as a family member of the apatite group, thermodynamically stable in its crystalline state in body fluid is the well-known mineral component of advanced ceramics like bio-ceramics, a been recognized to have potential in some advanced applications such as drug and gene carriers, to separate proteins, and as an adsorbent in wastewater purification [14-4-8]. Due to these properties, hydroxyapatite has been used for decades as an alternative biomaterial for bone grafting [3-4-9]. In fact, Hydroxyapatite can either be synthesized from chemical reactions or derived from natural sources. It should be noted that the structural and mechanical properties of synthetic hydroxyapatite can be changed by varying the processing method [11-12]. Therefore, the manufacturing step of hydroxyapatite from natural sources and its final powder properties have been studied as crucial factors to produce the desired biomaterials

2. Method

2.1 Preparation of the hydroxyapatite powder

In this experiment, to extract the HAP bio-ceramics, the bone samples were first cleaned, degreased with distilled water, dried and ground into fine particles. The prepared powders were calcined at temperatures ranging from 650°C for 6 hours. the steps of preparations of the natural hydroxyapatite powder are shown in the figure 1.

2.2 Preparation of sintered samples

A cylindrical stainless-steel mold was filled with hydroxyapatite powder to produce a sintered sample specimen of hydroxyapatite. The hydroxyapatite powders were mixed with organic oil for obtain the porosity and good lubrication of the mold. The powder was then pressed into a mild steel mold using a manual press. Finally, the samples were sintered at 1100°C in an oven for 3 hours. the preparation of the sintered samples is shown in the figure 2.

2.3 Physico-chemical characterization

The Hydroxyapatite powder obtained were characterized physio-chemically by scanning electron microscope (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and X-ray fluorescence spectrometry

2.3.1 Fourier Transform Infrared (FTIR)

The FTIR method is used for analysis of samples in the 400–4000 cm^{-1} range wave lengths to determine temperature optimal for the extraction of pure hydroxyapatite.

2.3.2 Scanning electron microscope (SEM)

The surface morphology of the biomaterials obtained was determined using a scanning electron microscope (SEM)

2.3.3 X-ray fluorescence spectrometer (FRX)

The oxide elements present in the sample are analyzed by X-ray fluorescence spectrometer

2.4 Mechanical test

The measurement of the Vickers hardness of the samples sintered at 1100°C was determined using a Vickers machine.

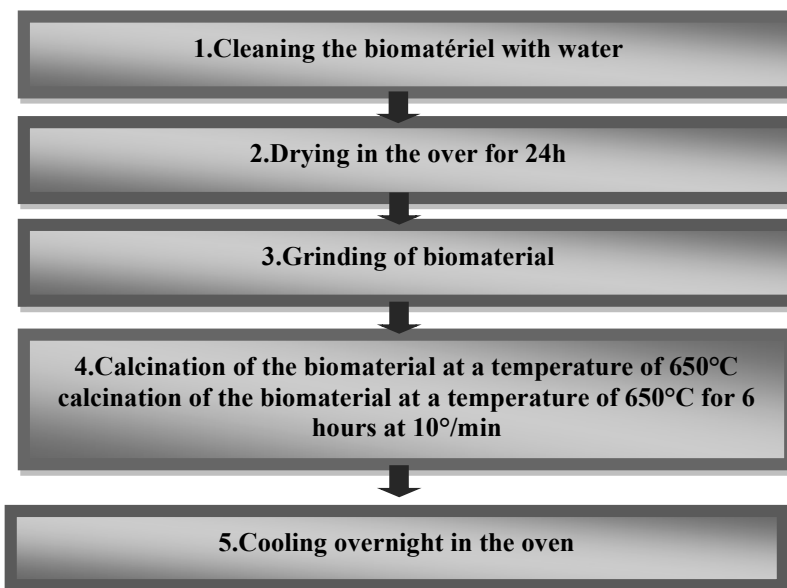


Figure 1. Block diagram for extracting hydroxyapatite biomaterial from animal bone



Figure 2. Preparation step for sintered samples at 1100°C for 3 hours.

3. Results

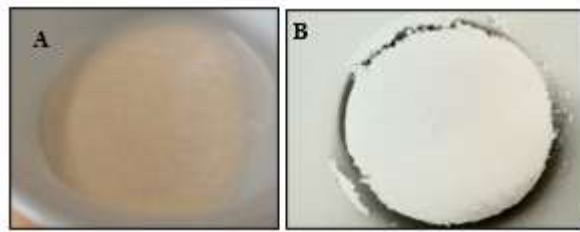


Figure 3. Images showing the color change from the yellowish brown of raw bone powder (A), to the white color of hydroxyapatite (B).

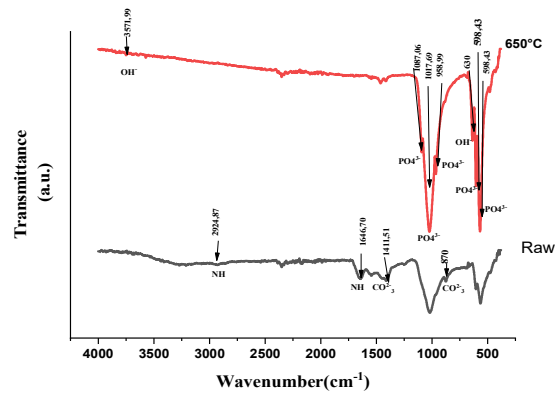


Figure 4. FTIR spectrum of hydroxyapatite biomaterial treated at 650°C

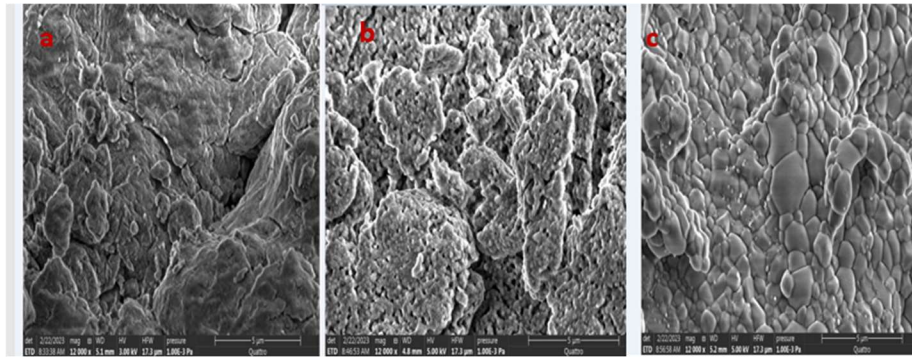


Figure 5. Surface morphologies of raw powder (a), (b) hydroxyapatite obtained at 650°C and (c) hydroxyapatite sintered at 1100°C

Table 1. inorganic constituents (% by weight) of hydroxyapatite

chemical elements	(% by weight) of hydroxyapatite
CaO	58,6
P2O5	35,9
AlO ₂	4,85
Fe ₂ O ₃	0,06
ZnO	0,03
SrO	0,11
Sc ₂ O ₃	0,22
SiO ₂	0,07
SO ₃	0,04

Table 2. Hardness value of sintered hydroxyapatite at 1100°C for 3 hours

Setting	Value (HV)
Hardness	408,43

4. Discussion

4.1 Visual observation

The hydroxyapatite was obtained at a temperature of 650°C for 6 hours, this was confirmed by the change in color from yellowish brown to white, this color change means an elimination of organic matter [13]

4.2 FTIR Analysis

Fourier transform infrared analysis (FTIR) showed that the organic matter was eliminated at a temperature of 650°C, this was confirmed by the disappearance of the amide and carbonate bands present in the raw powder, at the same temperature we have noticed the appearance of the phosphate and hydroxyl bands characteristic of hydroxyapatite, this can also be confirmed by visual observation, as the color changes from yellowish brown to white. The results of the literature [11-3-2] carried out on hydroxyapatite have shown that the elimination of organic matter is only done after 700°C this difference is perhaps due to the method of extraction, the type, age and sex of the biomaterial (Bone)....

4.3 SEM analysis

The images shown in Figure 3 illustrate the changes in surface morphology of hydroxyapatite as a function of calcination temperature. The hydroxyapatite powder (b) heated to 650°C contains multi-pores created by the removal of material organic unlike the raw powder (a) with a compacted micro-surface, after the sintering process we notice the cohesion of the particles between them and the pores become smaller and smaller, as shown in Figure 5 (c), this indicates that the calcination temperature has a direct effect on the change in grain size hence a higher calcination temperature leads to an increase in grain size, this grain growth may be related to the absorption rate of the thermal energy of the particles, these results agree with those found by [3-11]

4.4 XRF analysis

The chemical analysis (FRX) of the powder calcined at 650°C illustrated in the table 1 shows the presence of the major element's calcium and phosphorus with a Ca/P ratio = 1.63, perfectly suited to biomedical applications. The powder also contains traces of ions such as Aluminum, iron, zinc and strontium which play a very important role in the biocompatibility of bio-ceramics, these results are close to those found by previous studies [15-13]

4.5 Mechanical test

Table 2 shows that the value of the hardness of the hydroxyapatite biomaterial prepared by the sintering process at a temperature of 1100°C for 3 hours is lower than the theoretical value which is 600HV. This result reveals a very significant difference between the hardness of natural and synthetic hydroxyapatite. This result agrees with the result found by [15]. We are basing ourselves on the previous research of the mechanical tests carried out on hydroxyapatite, it can be deduced that the hardness depends on the porosity and the density of the biomaterial, the latter increases with the increase in temperature, however the sintering process is considered as a factor. crucial for the fabrication of bio-ceramics with appropriate mechanical properties. [4-15]

5. Conclusion

Using natural sources to extract Hydroxyapatite ensures sustainability since these natural sources can enable the recovery of nutrients from waste materials to transform them into value-added materials;

The results showed that the hydroxyapatite obtained by the method of thermal decomposition at a temperature of 650°C for 6 hours from natural animal waste, has good physicochemical characteristics which makes it useful for biomedical application on the other hand the samples of hydroxyapatite obtained after the sintering process carried out at a temperature of 1100°C for 3 hours have poor mechanical properties. Therefore, it can be concluded that the temperature and the duration of the treatment are key parameters for determining the composition of the extracted product.

References

- [1] M. Islam, P. Chandra Mishra, et R. Patel, « Physicochemical characterization of hydroxyapatite and its application towards removal of nitrate from water », *Journal of Environmental Management*, vol. 91, n° 9, p. 1883-1891, sept. 2010, doi: 10.1016/j.jenvman.2010.04.013

- [2] T. Amna, « Valorization of Bone Waste of Saudi Arabia by Synthesizing Hydroxyapatite », *Appl Biochem Biotechnol*, vol. 186, n° 3, p. 779-788, nov. 2018, doi: 10.1007/s12010-018-2768-5.
- [3] W. Khoo, F. M. Nor, H. Ardhyana, et D. Kurniawan, « Preparation of Natural Hydroxyapatite from Bovine Femur Bones Using Calcination at Various Temperatures », *Procedia Manufacturing*, vol. 2, p. 196-201, 2015, doi: 10.1016/j.promfg.2015.07.034.
- [4] E. Hosseinzadeh, M. Davarpanah, et N. H. Nemati, « Fabrication d'un remplacement de tissu dur à l'aide d'hydroxyapatite naturelle dérivée d'os de bovins par la méthode de décomposition thermique », vol. 5, p. 9, 2014.
N. A. S. Mohd Pu'ad, P. Koshy, H. Z. Abdullah, M. I. Idris, et T. C. Lee, « Syntheses of hydroxyapatite from natural sources », *Heliyon*, vol. 5, n° 5, p. e01588, mai 2019, doi : 10.1016/j.heliyon. 2019.e01588.
- [6] Babeş-Bolyai University, Faculty of Chemistry and Chemical Engineering, 11 Arany Janos str., RO-400028, Cluj-Napoca, Romania *et al.*, « Hydroxyapatite for removal of heavy metals from wastewater », *Studia UBB Chemia*, vol. 62, n° 4, p. 93-104, déc. 2017, doi: 10.24193/subbchem.2017.4.08.
- [7] D. A. El-Nagar, S. A. Massoud, et S. H. Ismail, « Removal of some heavy metals and fungicides from aqueous solutions using nano-hydroxyapatite, nano-bentonite and nanocomposite », *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 13, n° 11, p. 7695-7706, nov. 2020, doi: 10.1016/j.arabjc.2020.09.005.
- [8] A. Nayak et B. Bhushan, « Hydroxyapatite as an advanced adsorbent for removal of heavy metal ions from water: Focus on its applications and limitations », *Materials Today: Proceedings*, vol. 46, p. 11029-11034, 2021, doi: 10.1016/j.matpr.2021.02.149.
- [9] A. Khamkongkao *et al.*, « Sintering behavior and mechanical properties of hydroxyapatite ceramics prepared from Nile Tilapia (*Oreochromis niloticus*) bone and commercial powder for biomedical applications », *Ceramics International*, vol. 47, n° 24, p. 34575-34584, déc. 2021, doi: 10.1016/j.ceramint.2021.08.372.
- [10] Z. Zhu, L. Li, H. Zhang, Y. Qiu, et J. Zhao, « Adsorption of Lead and Cadmium on Ca-Deficient Hydroxyapatite », *Separation Science and Technology*, vol. 45, n° 2, p. 262-268, janv. 2010, doi: 10.1080/01496390903423626.
- [11] J. K. Odusote, Y. Danyuo, A. D. Baruwa, et A. A. Azeez, « Synthesis and characterization of hydroxyapatite from bovine bone for production of dental implants », *Journal of Applied Biomaterials & Functional Materials*, *Special Issue of the National Seminar of physics, Chemistry and their Applications "NSPCA '23" March 6-7th, 2023, Mohamed El Bachir El Ibrahimi University, Bordj-Bou-Arredj, Algeria*

vol. 17, n° 2, p. 228080001983682, avr. 2019, doi:
10.1177/2280800019836829.

[12] H. L. Jaber, A. S. Hammood, et N. Parvin, « Synthesis and characterization of hydroxyapatite powder from natural Camelus bone », *J Aust Ceram Soc*, vol. 54, n° 1, p. 1-10, mars 2018, doi: 10.1007/s41779-017-0120-0.

[13] A. Ghedjemis et al., « Preparation of Hydroxyapatite from Dromedary Bone by Heat Treatment », *Int J Environ Res*, vol. 13, no 3, p. 547-555, juin 2019, doi: 10.1007/s41742-019-00198-5.

[14] E. Ghasemi et M. Sillanpää, « Magnetic hydroxyapatite nanoparticles: An efficient adsorbent for the separation and removal of nitrate and nitrite ions from environmental samples: Other Techniques », *J. Sep. Science*, vol. 38, no 1, p. 164-169, janv. 2015, doi: 10.1002/jssc.201400928.

[15] N. S. Jouda et A. Fadhel Essa, « Preparation and study of the structural, physical and mechanical properties of hydroxyapatite nanocomposite », *Materials Today: Proceedings*, vol. 47, p. 5999-6005, 2021, doi: 10.1016/j.matpr.2021.04.550.

[16] M. Akram, R. Ahmed, I. Shakir, W. A. W. Ibrahim, et R. Hussain, « Extracting hydroxyapatite and its precursors from natural resources », *J Mater Sci*, vol. 49, n° 4, p. 1461-1475, févr. 2014, doi: 10.1007/s10853-013-7864-x.



Étude numérique du transfert de chaleur des nanofluides dans un canal plan application au panneau solaire thermique

Mohamed Chaour^{1,2*}, Sofiane Boukroune^{1,2}, Billel Hamadi^{1,2}, Toufik Achour^{1,2}, Djamel Boucherma^{1,2}

¹ Mechanics Research Centre, P.O. Box 73B, Constantine 25000, Algeria.

² Research Center in Industrial Technologies CRTI, P.O. Box 64, Cheraga, 16014 Algiers, Algeria.

*Adresse E-mail de l'auteur principal: chaour.m@crm-constantine.dz

DOI: <https://doi.org/10.58452/jpcr.v2i1.153>

Article history

Received March 12, 2023

Accepted for publication May 02, 2023

Résumé

Ce travail présente une étude numérique bidimensionnelle des phénomènes de la convection mixte laminaire des nanofluides dans un canal plan horizontale remplie d'eau et de différents nanoparticules (Cu-eau, Al₂O₃-eau) pour une fraction volumique des nanoparticules (ϕ) comprise entre 0 et 0,2. La paroi inférieure dissipe la chaleur à une température chaude constante et la paroi supérieure considérée adiabatique. La viscosité dynamique et la conductivité thermique effective du nanofluide sont approximées respectivement par le modèle de Brinkman et de Maxwell-Garnetts. Les équations du phénomène considéré sont établies et discrétisées par la méthode des différences finies. Le système d'équations ainsi obtenu est résolu par la méthode du balayage ligne par ligne basée sur l'algorithme de Thomas (TDMA) en exécutant un programme de calcul élaboré en langage FORTRAN. Les résultats obtenus montrent que l'augmentation de la fraction volumique des nanoparticules (ϕ) favorise le taux du transfert de chaleur et donne des effets importants sur la structure de l'écoulement et sur le nombre de Nusselt moyen, et le nanofluide Cu-eau est un bon transporteur de chaleur par rapport au nanofluide Al₂O₃-eau.

Mots Clés : Convection mixte laminaire, nanofluide, canal plan, nanoparticule, méthode des différences finies.

1. Introduction

Les liquides classiques à faible conductivité thermique tels que l'eau, l'huile ou l'éthylène glycol sont fréquemment rencontrés dans les applications industrielles telles que les centrales solaires à concentration, contrairement aux solides. Afin d'améliorer la conductivité thermique, des nanoparticules solides sont ajoutées au liquide car leur conductivité thermique effective est nettement supérieure à la conductivité thermique du fluide dans lequel les particules sont dispersées. L'utilisation de nanoparticules métalliques à haute conductivité thermique augmentera remarquablement la conductivité thermique effective de ces types de fluide. Ces dernières années, les nanofluides ont attiré davantage d'attention dans diverses applications industrielles. Par exemple, Beck et al. [1] ont mesuré dans leurs travaux la conductivité thermique de nanoparticules d'alumine dispersées dans de l'eau, de l'éthylène glycol et des mélanges éthylène glycol + eau. Une autre étude de Xu et al. [2] présente une étude théorique et numérique sur l'écoulement d'un nanofluide dans un canal vertical. L'objectif de cette étude est de comprendre les effets de la convection mixte, de la taille des particules et du nombre de Grashof sur les caractéristiques de l'écoulement. Les résultats montrent que la convection mixte a un impact significatif sur les champs de température et de vitesse, et que l'ajout de nanoparticules améliore les performances de refroidissement. Cette étude fournit des informations utiles pour le

développement de systèmes de refroidissement à haute performance utilisant des nanofluides. Cimpean et Pop [3] a étudié la simulation numérique de l'écoulement de convection mixte entièrement développé d'un nanofluide à travers un canal incliné rempli de trois types de nanofluides (Cu-eau, Al_2O_3 -eau ou TiO_2 -eau). Les parois du canal sont chauffées par un flux thermique uniforme et un débit constant est considéré à travers le canal. Les équations de Navier-Stokes sont résolues à l'aide d'une méthode de différences finies, tandis que la méthode de contrôle de volume fini est utilisée pour calculer les transferts de chaleur et de masse. L'effet des paramètres de convection mixte, de l'angle d'inclinaison du canal, du nombre de Rayleigh et du taux de volume de la phase solide sur les caractéristiques d'écoulement, de transfert de chaleur et de transfert de masse est étudié en détail. Les résultats montrent que le transfert de chaleur et de masse est amélioré avec l'augmentation du taux de volume de la phase solide et que l'effet de la convection mixte devient plus important avec l'augmentation de l'angle d'inclinaison du canal.

La qualité des nanofluides dépend non seulement du type de nanoparticules, mais aussi de leur forme. Ceci a été étudié par Aaiza et al. [4] qui ont utilisé quatre formes différentes de nanoparticules avec une fraction volumique égale dans des fluides de base conventionnels. L'effet de différentes formes de nanoparticules telles que des plaquettes, des lames, des cylindres et des briques de taille égale sur la vitesse et la température des nanofluides a été déterminé avec différents résultats. Une autre étude de Kim et al. [5] a examiné l'impact de la forme des nanoparticules en forme de brique, de plaquette et de lame sur la stabilité et la conductivité thermique des nanofluides contenant des particules d'alumine bohémite dans l'eau. Les résultats ont montré que les nanoparticules en forme de brique ont la meilleure stabilité de suspension et montrent la plus grande amélioration de la conductivité thermique par rapport aux nanoparticules en forme lame.

Les effets des champs magnétiques sur les nanofluides ont été largement utilisés pour améliorer les transferts de chaleur et de masse dans les fluides. Par exemple, Das et al. [6] Cet article présente une étude numérique de l'écoulement magnétohydrodynamique à convection mixte dans un canal vertical rempli de nanofluides. Les équations de Navier-Stokes, de la chaleur et de la concentration sont résolues numériquement à l'aide de la méthode des volumes finis. Les effets de la force de Lorentz, de la convection mixte, de la concentration de nanoparticules et du nombre de Hartmann sur le comportement de l'écoulement et le transfert de chaleur sont étudiés en détail. Les résultats montrent que l'application d'un champ magnétique peut améliorer les performances de refroidissement en réduisant la couche limite thermique et en augmentant la turbulence. Les nanoparticules augmentent la conductivité thermique du fluide et améliorent ainsi les performances de refroidissement. Les résultats de cette étude fournissent des informations importantes pour la conception et le développement d'échangeurs de chaleur à haute performance utilisant des nanofluides sous l'influence de champs magnétiques. Autre étude de Rashidi et al. [7] présente une étude numérique sur le transfert de chaleur par convection mixte de nanofluides dans un canal avec des parois sinusoïdales, sous l'influence d'un champ magnétique externe. Les équations de conservation de la masse, de la quantité de mouvement et de l'énergie ont été résolues numériquement en utilisant la méthode des volumes finis. Les résultats montrent que l'application d'un champ magnétique externe avec la présence de nanoparticules dans le fluide modifie considérablement les caractéristiques de l'écoulement et les transferts de chaleur dans le canal et conduit également à une amélioration significative des performances de transfert de chaleur. Les parois sinusoïdales du canal ont un effet important sur les caractéristiques de l'écoulement et les transferts de chaleur, en particulier lorsque la force de poussée d'inertie est dominante.

Au cours des dernières années, le terme "fluide hybride" est apparu et est devenu une source d'intérêt pour de nombreux chercheurs. Il fait référence à l'utilisation de nanoparticules hybrides en différentes proportions au sein du fluide de base pour améliorer et développer les propriétés de transfert de chaleur thermique, en particulier la conductivité thermique. Iqbal et al. [8] ont étudié les performances d'un nanofluide hybride composé de Cu-CuO/eau qui s'écoule dans un canal vertical et est soumis à un courant de Hall et à un rayonnement thermique. Zainal et al. [9] font partie des chercheurs intéressés par ce type de fluide mixte, où ils ont étudié l'écoulement de convection mixte le long d'une plaque verticale avec des conditions aux limites convectives. Elsaid et al. [10] ont présenté une étude sur l'écoulement de convection mixte d'un hybride-nanofluide (H_2O -Cu/ Al_2O_3) dans un canal vertical, soumis à un flux radiatif thermique. Les conditions aux limites convectives sont également étudiées pour différents paramètres tels que le nombre de Rayleigh, le nombre de Reynolds et la fraction de volume de nanoparticules. Les résultats de l'étude indiquent que les fluides hybrides et le rayonnement thermique ont une influence claire sur le comportement de la vitesse et de la

température

Le présent travail considère l'écoulement de convection mixte entièrement développé dans un canal horizontale rempli de nanofluides, qui est entraîné par de différentes nanoparticules et de fraction volumique des nanoparticules (ϕ) et la paroi inférieure chauffée simultanément par une source de chaleur à température constant. L'objectif de la présente étude est de paramétrer l'effet de différentes nanoparticules et de la fraction volumique des nanoparticules pour sélectionner la meilleure nanoparticule favorisant le taux de transfert de chaleur et la structure de l'écoulement.

2. Méthode

2.1. Configuration géométrique

Le modèle physique considéré est schématisé sur la figure 1. On considère un canal rectangulaire plan et horizontal dans lequel s'écoule un nanofluide en écoulement laminaire. La paroi supérieur du canal est soumise adiabatique et la paroi inférieure est maintenue à une température chaude T_C . L'écoulement est supposé ascendant entrant à une température T_0 ($T_C > T_0$) et une vitesse uniforme U_0 . Le fluide de base utilisé est newtonien, l'écoulement est incompressible, bidimensionnel. La dissipation visqueuse est négligeable, les propriétés thermo physiques des nanofluides sont constantes, sauf pour la variation de la masse volumique qui est estimée par l'approximation de Boussinesq.

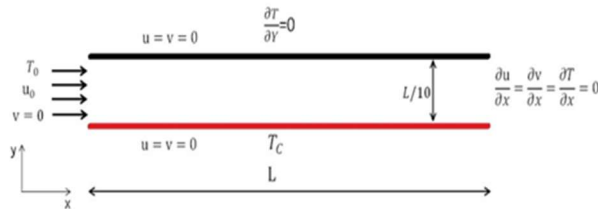


Figure 1. La géométrie

conditions aux limites.

du problème étudié et les

2.2. Modèle mathématique

On suppose que l'écoulement et le transfert de chaleur sont bidimensionnels, que les propriétés du fluide sont constantes et l'approximation de Boussinesq est valide. Les équations adimensionnelles transitoires en termes de température T , de vorticité ω et de fonction de courant ψ sont données par les expressions suivantes:

Equation d'énergie :

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau} + U \frac{\partial \theta}{\partial X} + V \frac{\partial \theta}{\partial Y} = \frac{\alpha_{nf}}{\alpha_f} \frac{1}{Re \cdot Pr} \left[\frac{\partial^2 \theta}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial Y^2} \right] \quad (1)$$

Equation de la vorticité :

$$\frac{\partial \omega}{\partial \tau} + U \frac{\partial \omega}{\partial X} + V \frac{\partial \omega}{\partial Y} = \frac{1}{Re} \frac{\rho_f}{\rho_{nf}} \frac{1}{(1-\phi)^{2.5}} \left(\frac{\partial^2 \omega}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 \omega}{\partial Y^2} \right) - \frac{(\rho\beta)_{nf}}{\rho_{nf}\beta_f} Ri \frac{\partial \theta}{\partial X} \quad (2)$$

Equation de la fonction de courant :

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial Y^2} = \omega \quad (3)$$

Champs de vitesse :

$$U = \frac{\partial \psi}{\partial Y} \quad (4)$$

$$V = - \frac{\partial \psi}{\partial X} \quad (5)$$

Coefficient de transfert thermique

$$Nu = - \left(\frac{k_{nf}}{k_f} \right) \left(\frac{\partial \theta}{\partial Y} \right)_{Y=0} \quad (6)$$

Les variables adimensionnelle sont définies par:

$$X = \frac{x}{L}, Y = \frac{y}{H}, \tau = t \frac{U_0}{L}, U = \frac{u}{U_0}, V = \frac{v}{U_0}, \theta = \frac{(T-T_0)}{(T_C-T_0)} \quad (7)$$

Les paramètres figurant dans ces équations sont les nombres de Reynolds Re , de Prandtl Pr , de Grashof Gr et de Richardson Ri et sont définis par les relations suivantes :

$$Re = U_0 \cdot \frac{L}{\nu_f}; Pr = \frac{\nu_f}{\alpha_f}; Gr = \frac{g \cdot \beta_f \cdot \Delta T L^3}{\nu_f^2}; Ri = \frac{Gr}{Re^2} \quad (8)$$

Dans notre travail on utilise le modèle à une seule phase qui considère le nanofluide comme milieu continu. En supposant que les nanoparticules sont bien dispersées dans le fluide de base, on peut donc calculer les propriétés du nanofluide par les formules suivantes:

La masse volumique :

$$\rho_{nf} = (1 - \varphi)\rho_f + \varphi\rho_s \quad (9)$$

La chaleur spécifique :

$$(\rho c_p)_{nf} = (1 - \varphi)(\rho c_p)_f + \varphi(\rho c_p)_s \quad (10)$$

Le coefficient de dilatation thermique :

$$(\rho\beta)_{nf} = (1 - \varphi)(\rho\beta)_f + \varphi(\rho\beta)_s \quad (11)$$

La diffusivité thermique :

$$\alpha_{nf} = \frac{k_{nf}}{(\rho c_p)_{nf}} \quad (12)$$

La viscosité du nanofluide est donnée par Brinkman [11] :

$$\mu_{nf} = \frac{\mu_f}{(1-\varphi)^{2.5}} \quad (13)$$

La conductivité thermique effective du nanofluide est déterminée par le modèle de Maxwell-Garnetts [12] :

$$\frac{k_{nf}}{k_f} = \frac{k_s + 2k_f - 2\varphi(k_f - k_s)}{k_s + 2k_f + \varphi(k_f - k_s)} \quad (14)$$

Les propriétés thermophysiques du fluide pur (eau) et celles des nanoparticules (Cu et Al_2O_3) sont données dans le Tableau 1 à la température $T = 25^\circ C$.

	Eau	Cu	Al_2O_3
Cp (J/kg.k)	4179	385	765
ρ (kg/m³)	997.1	8933	3970
k (W/m.k)	0.613	400	40
α (m²/s)x10⁻⁷	1.47	1163.1	131.7
β (k⁻¹)x10⁻⁵	21	1.67	0.85

Tableau 1. Propriétés thermo physiques du fluide pur et des nanoparticules

2.3. Formulation numérique

Les équations (1-5) ont été discrétisées à l'aide de la méthode des différences finies. Un schéma centré est utilisé pour les dérivations spatiales des termes diffusifs. Pour la discrétisation des termes convectifs, le schéma upwind a été utilisé. L'intégration des équations (1) et (2) par rapport au temps est assurée par la méthode de Crank-Nicholson et la méthode TDMA a été utilisée pour leur résolution. L'équation discrétisée de la fonction de courant (3) est résolue point par point par l'algorithme de Gauss.

Le code numérique établi en langage Fortran a été vérifié et validé en comparant nos résultats obtenus du cas de la ventilation par convection forcée d'une enceinte carrée dont la paroi verticale gauche soumise à une température constante tandis que les parois restantes sont considérées adiabatiques. L'entrée est placée en bas à gauche de la paroi inférieure, et la sortie sur la paroi supérieur, en face à l'entrée. Les valeurs du nombre de Nusselt moyen calculés sur la paroi chaude ont été comparées avec ceux obtenus par Angirasa [13]. L'écart relatif en termes de valeur du nombre de Nusselt moyen n'excède pas les 4%, pour les deux cas du nombre de Richardson comme montré dans le tableau 2.

Ri	Nu _{moy} , [13]	Nu _{moy} , present travail	Erreur (%)
0.1	19.3	18.62	3.52
1.0	17.7	17.12	3.27

Tableau 2. Comparaison du nombre de Nusselt moyen, entre notre simulation et celles d'Angirasa [13]

3. Résultats

Les résultats, sont obtenus pour l'eau comme fluide pure, les mélanges Cu-eau et Al₂O₃-eau avec le nombre de Reynolds Re = 112, le nombre de Richardson Ri = 200 et la fraction volumique des nanoparticules (φ) variant de 0,00 à 0,20.

3.1. Champs dynamique et thermique

La figure 2 montre l'effet de la fraction volumique des nanoparticules sur le champs dynamique. On observe que l'augmentation de la fraction volumique des nanoparticules entraîne une diminution des valeurs des lignes de courant et son emplacement se déplace légèrement vers la zone centrale du canal. Ceci peut s'expliquer par l'importance des forces visqueuses par rapport aux forces d'Archimède dans le cas des nanofluides.

En examinant la figure 3, décrivant l'évolution du champ de température pour les deux nanoparticules utilisées (Cu et Al₂O₃) en fonction de la fraction volumique, on montre que les températures élevées sont localisées dans des espaces au voisinage de paroi chaude, on remarque aussi que les isothermes ont tendance à devenir horizontales lorsque la fraction volumique augmente.

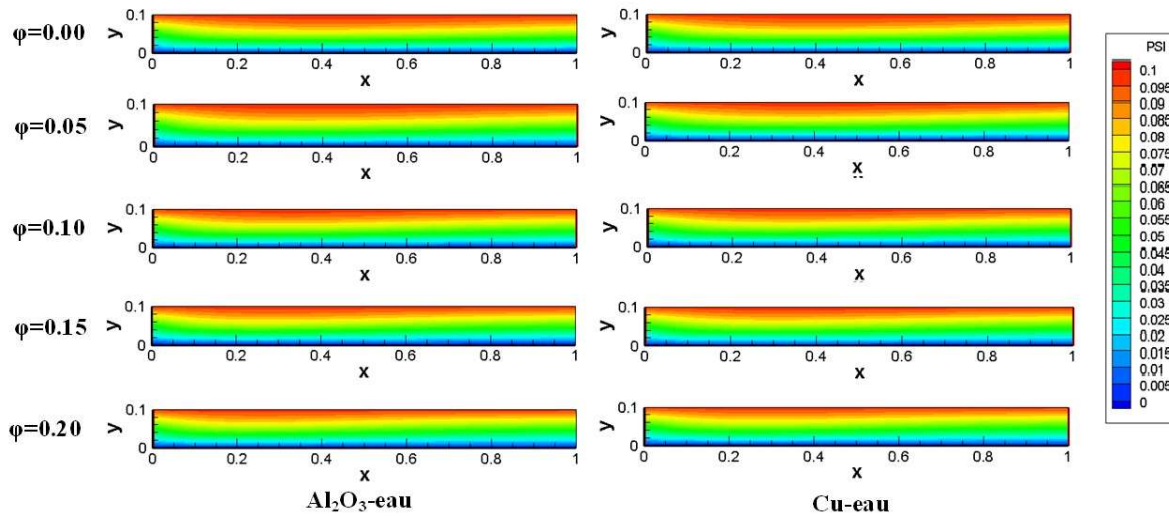


Figure 2. Champs dynamique à différentes valeur de fraction volumique pour les deux nanoparticules (Cu et Al₂O₃)

3.2. Transfert thermique

Pour évaluer le taux de transfert de chaleur au niveau de paroi chaude dans les deux nanoparticules utilisées (Cu et Al₂O₃), la figure 4, illustre une comparaison de profils de variations de nombres de Nusselt locale à différentes valeur de fraction volumique le long de la paroi chaude. A première vue, on constate que le maximum du transfert de chaleur se situe au coin gauche de la paroi. On peut voir aussi que le transfert de chaleur augment avec l'augmentation valeur de fraction volumique.

La variation du nombre de Nusselt moyenne en fonction de la fraction volumique des nanoparticules utilisées (Cu et Al_2O_3) est représenté par la figure 5. On remarque que le transfert de chaleur augmente avec l'augmentation de la fraction volumique et de la conductivité thermique des nanoparticules. Pour les faibles valeurs de la fraction volumique $\varphi=0.05$, les deux nano fluides Cu-eau et Al_2O_3 -eau, les courbes représentant le nombre de Nusselt moyen sont proches les unes des autres. Ceci est dû à la conductivité thermique du nano fluide. Pour des valeurs de la fraction volumique, telles que $\varphi=0.05$, les courbes du nombre de Nusselt moyen s'éloignent les unes des autres. On constate que l'amélioration du transfert de la chaleur convectif est due à l'augmentation de la fraction volumique de nanoparticule.

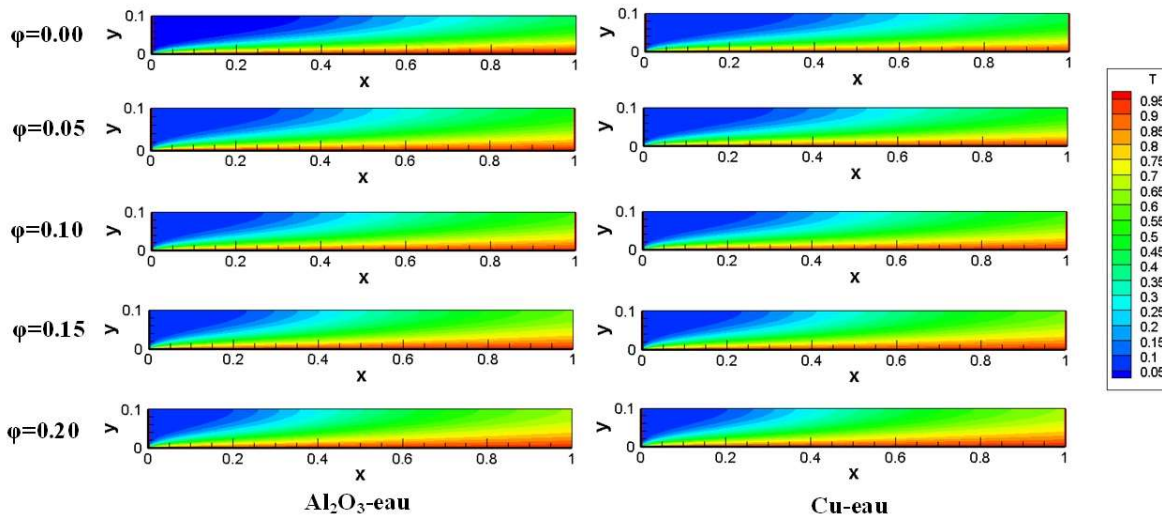


Figure 3. Isothermes à différentes valeur de fraction volumique pour les deux nanoparticules (Cu et Al_2O_3)

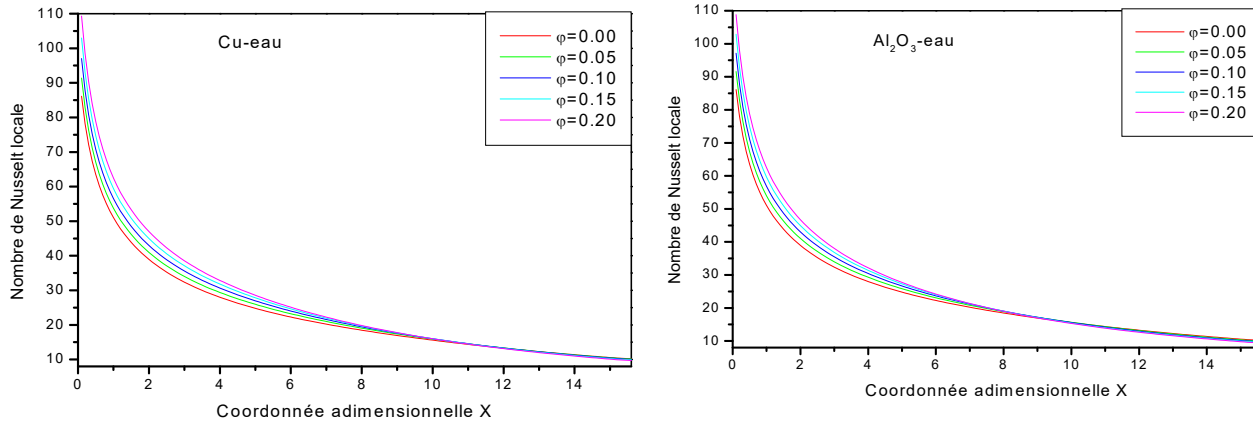


Figure 4. Nombre de Nusselt local le long de paroi chaude pour différents fraction volumique

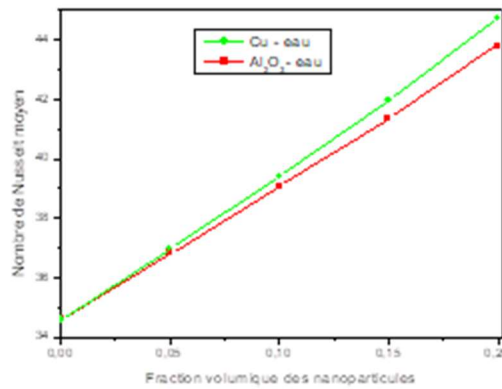


Figure 5. Nombre de Nusselt moyen en fonction de fraction volumique

4. Conclusion

Dans ce travail, nous avons présenté une étude numérique de la convection mixte des nanofluides dans un canal horizontale. Pour les nanofluides utilisés dans cette étude, nous avons considéré deux différentes nanoparticules (Cu (Cuivre), Oxyde d'Aluminium (Al_2O_3)) dans un fluide de base, comme l'eau. L'effet de certains paramètres tels que, le type des nanoparticules et la fraction volumique en nanoparticules, sur le champs dynamique et le transfert de chaleur a été étudié. Les résultats obtenus peuvent être résumés comme suit :

- L'augmentation de la fraction volumique des nanoparticules (ϕ) décélère l'écoulement et favorise le transfert thermique entre le fluide et la paroi chaude du canal.
- L'amélioration du transfert thermique le plus élevé est obtenu en utilisant les nanoparticules de Cu.

Références

- [1] Michael P. Beck, Yanhui Yuan, Pramod Warriar, Aryn S. Teja, The thermal conductivity of alumina nanofluids in water, ethylene glycol, and ethylene glycol + water mixtures, *J Nanopart Res* 12 (2010) 1469–1477.
- [2] Hang Xu, Tao Fan, Ioan Pop, Analysis of mixed convection flow of a nanofluid in a vertical channel with the Buongiorno mathematical model, *International Communications in Heat and Mass Transfer* 44 (2013) 15–22.
- [3] Dalia Sabina Cimpean, Ioan Pop, Fully developed mixed convection flow of a nanofluid through an inclined channel filled with a porous medium, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 55 (2012) 907–914.
- [4] Gul Aaiza, Ilyas Khan and SharidanShafie, Energy Transfer in Mixed Convection MHD Flow of Nanofluid Containing Different Shapes of Nanoparticles in a Channel Filled with Saturated Porous Medium, *Nanoscale Research Letters* (2015) 10:490.
- [5] Hyun Jin Kim, Seung-Hyun Lee, Ji-Hwan Lee, Seok Pil Jang, Effect of particle shape on suspension stability and thermal conductivities of water-based bohemite alumina nanofluids, *Energy* 90 (2015) 1290-1297.
- [6] S. Das, R.N. Jana, O.D. Makinde, Mixed convective magnetohydrodynamic flow in a vertical channel filled with nanofluids, *Engineering Science and Technology, an International Journal* xxx (2015) 1-12.
- [7] M.M. Rashidi, Mohammad Nasiri, Marzieh Khezerloo, Najib Laraqi, Numerical investigation of magnetic field effect on mixed convection heat transfer of nanofluid in a channel with sinusoidal walls, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 401 (2016) 159–168.
- [8] Z. Iqbal, N.S. Akbar, E. Azhar, E.N. Maraj, Performance of hybrid nanofluid (Cu-CuO/water) on MHD rotating transport in oscillating vertical channel inspired by Hall current and thermal radiation, *Alexandria Engineering Journal* 57 (2018) 1943–1954.
- [9] N.A. Zainala, R. Nazara, K. Naganthra, I. Pop, MHD mixed convection stagnation point flow of a hybrid nanofluid past a vertical flat plate with convective boundary condition, *Chin. J. Phys.* 66 (2020) 630–644.
- [10] Essam M. Elsaid, Mohamed S. Abdel-wahed, Mixed convection hybrid-nanofluid in a vertical channel under the effect of thermal radiative flux, *Case Studies in Thermal Engineering* 25 (2021) 100913.
- [11] Brinkman, H.C., *The viscosity of concentrated suspensions and solution*. J. Chem. Phys., 20, 571– 581, 1952.
- [12] Maxwell, C., *A Treatise on Electricity and Magnetism*. Oxford University Press, Cambridge, UK., 1904.
- [13] D. Angirasa, "Mixed convection in a vented enclosure with an isothermal vertical surface", *Fluid Dynamics Research* 26 (2000) 219-233.



Étude de la réaction de Wittig : apports de la métadynamique

Abdelghani Adda^{1,2*}, Moussa Sehalia²

¹LCPM, Chemistry Department, Faculty of Sciences, University of Oran 1, Ahmed Benbella, Es-Senia, Oran 31000, Algeria

²Research Centre in Analytical Chemistry and Physics (CRAPC), BP 248, Algiers RP, Algiers 16004, Algeria

* Auteur correspondant : tél 0670429227 ; E-mail: Adda20052000@yahoo.fr

DOI : <https://doi.org/10.58452/jpcr.v2i1.150>

Article history

Received April 17, 2023

Accepted for publication May 23, 2023

Abstract

Nous rapportons ici la première application de l'approche métadynamique efficace pour la synthèse des ylures, par la transformation de la fonction carbonyle (cétones ou aldéhydes) avec un ylure de phosphonium. Le mécanisme de la réaction de Wittig entre un aldéhyde et l'ylure de phosphore est étudié en modélisant la réaction de cycloaddition [2+2] à l'aide de simulations de dynamique moléculaire dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) et de calculs quantiques statiques avec DFT. Nous étudions la précision fournie par différents traitements des effets d'échange et de corrélation, en particulier les forces de dispersion de London en utilisant les corrections de dispersion de Grimme dans les deux méthodes. Nous comparons les résultats des simulations utilisant les fonctionnelles de densité GGA (BLYP, PBE) avec les données de leurs homologues corrigés de van der Waals (vdW). L'un des principaux avantages de la métadynamique est qu'il est possible de modéliser la réaction chimique, d'assembler les différentes propriétés dynamiques et d'identifier les différents minima et états de transition en explorant la surface d'énergie libre. Le calcul quantique statique converge vers des

états géométriques limités, tandis que la métadynamique converge vers plusieurs géométries et configurations métastables et stables. De plus, la forte dépendance de la dynamique de la réaction sur la fonction et le pseudopotential utilisés met en évidence l'importance des forces de dispersion DFT-D le long du chemin de réaction. Une description complète du mécanisme de réaction à la fois du point de vue de l'énergie libre et des configurations structurelles des espèces moléculaires est discutée en détail. Les différences dans le profil d'énergie libre sont discutées en termes de compte rendu limité des interactions de dispersion dans l'approche DFT et les fonctionnelles locales standard, confirmant les fortes interactions non covalentes et le réarrangement moléculaire des espèces chargées qui se déroulent tout au long du chemin réactionnel.

Keywords: Réaction de Wittig, métadynamique, corrections de dispersion, van der Waals, DFT, DFT-D, pseudopotential.

1. Introduction

La réaction des composés carbonylés avec l'ylure de phosphore, développée par Wittig et al [1, 2], est l'une des méthodes la plus importantes de synthèse d'alcènes. Des études approfondies ont été menées pour élucider le mécanisme de la réaction de Wittig [3-5]. Les caractéristiques de la réaction de Wittig dépendent de divers facteurs, tels que la structure de l'ylure et du composé carbonyle, de la base utilisée dans la synthèse de l'ylure, du solvant utilisé et d'autres conditions expérimentales. En général, la réaction de Wittig se déroule en deux étapes: la première est une réaction d'addition impliquant le composé carbonyle et l'ylure de phosphore pour former un intermédiaire, et la seconde est une réaction d'élimination pour produire l'alcène et un oxyde de phosphine. Deux chemins possibles (A et B) ont été suggérés, comme indiqué dans le schéma 1

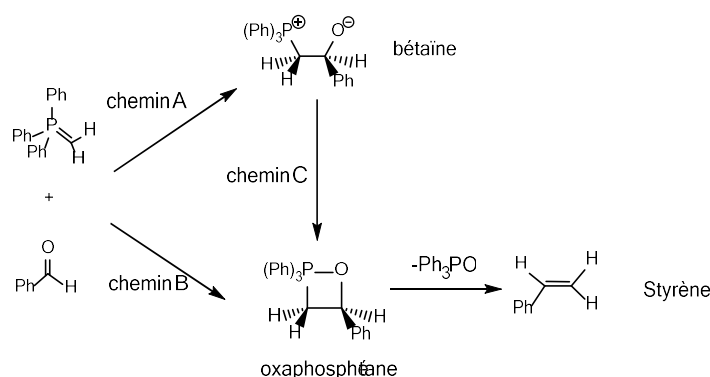


Schéma 1. Réaction de l'ylure non stabilisé $((\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CH}_2)$ avec le benzaldéhyde $((\text{C}_6\text{H}_5)\text{CHO})$. Les deux voies possibles les plus discutées dans la littérature [5, 6].

Des études importantes ont été consacrées à élucider le mécanisme réactionnel de la réaction de Wittig [5, 6]. Il est généralement admis que les principales étapes impliquées dans le mécanisme sont la cycloaddition [2+2] pour former un oxaphosphétane, la pseudo-rotation au phosphore et la décomposition de l'intermédiaire cyclique pour donner l'oléfine et l'oxyde de phosphine. Cette séquence d'étapes a été fermement étayée par la détection d'oxaphosphétanes par RMN ^{31}P à basse température au cours de la réaction d'ylure non-stabilisé et semi-stabilisés, supportant le chemin B, ce dernier menant à la formation préliminaire de l'intermédiaire a toutefois fait l'objet d'un débat. Le chemin A conduit à la formation de la liaison C-C initiale, conduisant à une bétaine, comme intermédiaire, mais la plupart des études expérimentales soutiennent la cyclo-addition par un état de transition de quatre centres (TS). Les barrières énergétiques passant de l'ylure à la bétaine étaient supposées refléter le degré de stabilisation de l'ylure, tandis que l'énergie de la bétaine elle-même était supposée être similaire dans les trois familles de l'ylure (non stabilisées, modérées et stabilisées) [7, 8]. Des calculs récents [9], ont révélés que l'oxaphosphétane a une énergie inférieure à la bétaine correspondante. D'autres études plus récentes, Farfán et coll [10, 11], ont montrés que

l'étape de cycloaddition conduit à l'oxaphosphétane plutôt que la formation de la bétaine mais en absence d'interaction entre l'oxygène (aldéhyde) et phosphore (ylure) avec la rotation (angle PCCO) induite par l'effet stérique peut conduire à la bétaine plutôt qu'à formation d'oxaphosphétane.

Il n'existe aucune preuve expérimentale directe indiquant la nature la plus probable de l'état de transition impliqué dans la réaction de Wittig. De plus, l'absence de détection spectroscopique d'intermédiaires possibles tels que les bétaines ne peut exclure leur implication dans la réaction de Wittig.

Un certain nombre de mécanismes ont été proposés dans la littérature; 8 au total ont été rapportés et décrits dans plusieurs revues[3, 12]. Des méthodes théoriques à différents niveaux de la théorie sont des alternatives proposées pour étudier et décrire le processus en plusieurs étapes impliqué dans la réaction chimique, y compris les réactifs, les intermédiaires, les états de transition et les produits. Le but de ce travail est de se concentrer sur l'utilisation de la métadynamique dans l'approche de la dynamique moléculaire de Car-Parrinello, avec diverses fonctionnelles d'échange et corrélation électronique. L'un des principaux avantages de la métadynamique est qu'il est possible de modéliser la réaction chimique, de rassembler les différentes propriétés dynamiques et d'identifier les différents minima et états de transition en explorant la surface d'énergie libre.

En outre, les propriétés de ces objets sont souvent liées à des processus d'associations et de dissociations, qui impliquent des interactions « faible » difficiles à être traitées par la DFT[13-15]. Mais nous verrons dans cette étude que le nouveau développement par la DFT-D[13] peut en effet améliorer la description de ces systèmes. Nous rappelons que La méthode DFT-D introduit le terme de dispersion de manière empirique, ajoutant un terme correctif à une autre fonctionnelle d'échange-corrélation, où les

fonctions sont corrigées pour les interactions à longue distance. Les fonctionnelles utilisées dans cette étude sont la BLYP, PBE et revPBE pour les calculs métadynamiques et B3LYP, PBE pour les calculs quantiques statiques.

Les résultats obtenus avec les calculs métadynamiques sont comparés et mis en contraste avec les méthodes statiques ab initio.

2. Methodologie de calcul

2.1 Choix d'un modèle

Faire une étude théorique, c'est avant tout choisir une approche et un modèle pour le phénomène physique à investiguer. La réaction modèle étudiée est celle de l'ylure non stabilisé *methyltriphenylphosphine* avec *phénylméthanal* « $(C_6H_5)_3P=CH_2 + (C_6H_5)CHO$ » pour former l'oléfine selon la réaction illustrée dans le schéma 1. L'approche théorique choisie est celle de la chimie quantique ab initio dans le cadre statique et dynamique.

2.2 L'approche ab initio statique

Nous avons tout d'abord choisi de faire une étude ab initio statique, dans le cadre de l'approche de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) en utilisant les fonctionnelles B3LYP [16, 17] et B3LYP-GD3BJ (Dispersion empirique) avec une base 6-31G(d, p) [18]. Chaque point du chemin de la réaction est entièrement optimisé et vérifié pour être un état de transition (TSX) ayant une fréquence imaginaire ou une espèce stable avec des fréquences réelles (c'est-à-dire les réactifs RC, intermédiaire INX et produits PC). L'analyse de fréquence est effectuée pour obtenir des informations thermochimiques sur les processus de réaction à 298 K. Tous les calculs sont effectués en utilisant le programme Gaussian-09[19].

2.3 L'approche *ab initio* dynamique.

Des simulations de dynamique moléculaire *ab initio* (AIMD) dans l'ensemble canonique (NVT) sont effectuées à une température $T = 298$ K, en utilisant l'approche de la dynamique moléculaire (CPMD) basée sur la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) et sur l'analyse de Car-Parrinello[20, 21]. Les réactifs sont placés dans une boîte cubique de dimension $15,0\text{Å}$. Trois types de fonctionnelles d'échange et de corrélation sont utilisées la BLYP [16, 17], la PBE [22] et la revPBE, fonctionnel révisé du PBE [23], couplées à une base d'ondes planes, avec et sans corrections de van der Waals réalisées selon l'approche de Grimme[13]. Les électrons de valence sont représentés dans un ensemble de base d'ondes planes avec un choix d'énergie de coupure E_{cutoff} de la base d'ondes planes utilisée de 90 Ry. Les électrons de cœur à la limite du cutoff sont traités avec le pseudopotentiel de norme conservée de type Martins-Trouillier[24].

Avant les simulations MD, plusieurs analyses préliminaires sont effectuées, en commençant par l'optimisation de la fonction d'onde et de la géométrie, suivie de la configuration du paramètre de masse électronique. Cette étape est essentielle pour assurer que le système ne s'écarte pas de la surface de Born-Oppenheimer pendant la simulation MD. La masse fictive des électrons est fixée à 600 *a.u* tout au long des calculs. L'ensemble microcanonique (NVE) est utilisé pour confirmer la conservation de l'énergie, puis une simulation permettant de thermaliser le système est d'abord effectuée; sa durée est de 6 *ps* (aucune métadynamique n'est appliquée pendant l'équilibration), suivie de cycles de production allant jusqu'à $18,13$ *ps* dans l'ensemble canonique (NVT) à 298 K. Le pas de 5 *a.u.* ($0,1209$ *fs*) est utilisé pour minimiser l'énergie cinétique électronique et assurer un thermostat de Nosé adéquat et pour fournir un bon échantillonnage canonique, un thermostat à chaîne de

Nosé-Hoover [25, 26] est couplé à chaque degré de liberté ionique, à une fréquence de 2500 cm^{-1} pour les ions et de 15000 cm^{-1} pour l'électron.

2.4 La métadynamique

La métadynamique a pour objectif d'explorer efficacement la surface d'énergie libre (FES) afin d'empêcher le système de revisiter le même lieu pendant la dynamique. Pour atteindre cet objectif, des Gaussiennes répulsives sont ajoutées à chaque lieu visité avec une hauteur $H = 0,005$ Hartree et une largeur égale à $W = 0,08\text{ a.u.}$ Durant la métadynamique, des gaussiennes répulsives sont rajoutées toutes les 3,6 fs dans un espace restreint d'une ou deux variables collectives. La durée d'une métadynamique est généralement de quelques milliers de femtosecondes. Toutes les simulations ont été effectuées à une température de 298K.

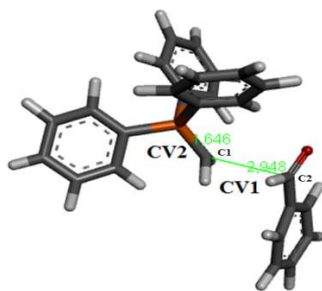


Figure 1. Variable collective CV1 et CV2, qui représentent respectivement les distances entre l'atome de carbone de l'ylure et l'atome de carbone du benzaldéhyde et entre le phosphore et l'atome de carbone de l'ylure.

Afin de décrire la formation de liaisons entre les espèces atomiques C_1-C_2 (CV1) et P-O et la rupture de liaisons entre les atomes C_2-O et P- C_1 (CV2); deux variables collectives CV1 et CV2 qui suivent le déroulement de la réaction (Figure 1) sont sélectionnées parmi un ensemble de 5 CV. Le choix des variables collectives est crucial pour la réussite de l'application d'une simulation métadynamique. La première variable

CV1 décrit le processus de liaison entre l'atome de carbone de l'ylure et l'atome de carbone du benzaldéhyde « C₁-C₂ » (formation d'alcène) et la seconde variable CV2 caractérise la rupture de la liaison entre le phosphore et l'atome de carbone de l'ylure « C₁-P » (Figure 1).

3. résultats et discussion

3.1 Résultats des calculs quantiques statiques

Le premier point stationnaire sur la surface d'énergie potentielle est un complexe de rencontre de réaction faiblement lié. L'addition d'ylure de phosphore au formaldéhyde conduit alors à la formation d'un oxaphosphétane. Cela pourrait en principe se produire via une addition nucléophile à deux centres (anti approche ; le modèle de McEwen[27]) ou une voie à quatre centres (approche syn ou quasi syn; les modèles de Schlosser et Vedejs[28]). En phase gaz le TS associé à une approche quasi syn a été localisé (avec un angle de -51,5°), tandis que toute tentative d'obtenir un TS correspondant à une anti-approche ou une bêtaïne conduit au réactif. L'état de transition à quatre centres obtenus à un grand caractère asynchrone : les longueurs de la liaison en formation C₁-C₂ et P-O sont de 2,02 et 3,29 Å respectivement contre 1,52 et 1,87 Å respectivement dans OP1 (tableau1). Cette observation est cohérente avec l'analyse effectuée par McEwen sur l'ordre de liaison à l'aide d'une méthode semi-empirique, qui a montré que la nouvelle liaison C-C est formée à environ 40% dans le TS, alors que la liaison P-O est toujours négligeable à ce stade[27, 29]. L'étape de formation de l'oxaphosphétane est décrite comme une addition double nucléophile concertée, asynchrone, de C à C puis de O à P, dans laquelle la formation de liaisons C-C est bien avancée au niveau du TS, tandis que l'interaction P-O reste principalement électrostatique, avec la formation de liaison P-O après le TS.

Dans l'intermédiaire de l'OP1, la géométrie de coordination autour du phosphore est approximativement une bipyramide trigonale, l'oxygène provenant du groupe aldéhyde se trouvant en position apicale. Celui-ci subit ensuite une pseudorotation sur une barrière basse pour donner un isomère OP2 avec le carbone d'ylure en position apicale (OP2), précurseur formel de l'étape de clivage de la liaison C-P conduisant à Phényléthylène (styrène) et L'oxyde de triphénylphosphine. Le TS2 pour cette dernière étape est quelque peu asynchrone, avec un clivage significatif de la liaison C-P ($d_{p-c} = 2,56 \text{ \AA}$) par rapport à la liaison C-O ($d_{c-o} = 1,81 \text{ \AA}$) tableau.1.

Tableau 1. Longueurs des liaisons (en \AA) et angles dièdres (en degrés) de la réaction de Wittig de benzaldéhyde avec l'ylure de phosphore $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$.

B3LYP/6-31G(d,p) B3LYP-D/6-31G(d,p) PBE/6-31G(d,p) PBE-D/6-31G(d,p)	$d_{c_1-c_2}$ \AA	d_{p-o} \AA	d_{p-c_1} \AA	d_{c_2-o} \AA	ϕ_{pcco}
Réactifs (RC)	3,47	3,78	1,7	1,21	-30,69
	3,52	4,47	1,69	1,22	-67,78
	3,48	4,51	1,23	1,23	-67,21
	3,56	4,59	1,70	1,24	-30,82
TS1	2,02	3,29	1,72	1,23	-51,15
	1,96	3,43	1,76	1,28	-52,54
	2,00	3,51	1,76	1,28	-53,55
	2,09	3,61	1,76	1,27	-51,39
OP1	1,52	1,87	1,87	1,4	-16,23
	1,54	1,85	1,87	1,41	-8,79
	1,54	1,87	1,87	1,42	-15,93
	1,54	1,88	1,88	1,42	-17,25
TSr	1,5	1,74	1,96	1,43	-6,23
	1,54	1,85	1,87	1,41	-14,20
	1,54	1,87	1,87	1,42	-16,51
	1,54	1,88	1,88	1,42	-17,42
OP2	1,5	1,72	1,98	1,44	0,00
	1,54	1,85	1,87	1,41	-8,79
	1,54	1,87	1,87	1,42	-15,93
	1,54	1,88	1,88	1,42	-17,25
TS2	1,4	1,58	2,56	1,81	-1,12
	1,42	1,59	2,42	1,80	6,04
	1,42	1,60	2,41	1,84	5,17
	1,42	1,60	2,44	1,84	0,87
Produits (PC)	1,33	1,51	4,4	3,54	5,67
	1,34	1,51	4,52	3,37	21,93
	1,35	1,52	4,61	3,40	22,67
	1,35	1,52	5,30	3,41	5,92

Le profil énergétique de la réaction a été obtenu à divers niveaux théoriques avec B3LYP, B3LYP-D, PBE et PBE-D est représenté dans la figure 2. L'énergie électronique et l'énergie libre de Gibbs de la structure stationnaire impliquée par rapport aux réactifs calculées à une pression de 1atm et à 298,15 K sont rassemblées dans le tableau 2.

Tableau 2. Comparaison entre les énergies de réaction et l'énergie libre de Gibbs de benzaldéhyde avec l'ylure de phosphore $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ calcul par B3LYP, PBE, B3LYP-D et PBE-D (D : la correction de dispersion de Grimme) avec une base de 6-31G(d,p).

	ΔE_{B3LYP} (kcal. mole ⁻¹)	$\Delta E_{\text{B3LYP-D}}$ (kcal. mole ⁻¹)	ΔE_{PBE} (kcal. mole ⁻¹)	$\Delta E_{\text{PBE-D}}$ (kcal. mole ⁻¹)	ΔG_{B3LYP} (kcal. mole ⁻¹)	$\Delta G_{\text{B3LYP-D}}$ (kcal. mole ⁻¹)	ΔG_{PBE} (kcal. mole ⁻¹)	$\Delta G_{\text{PBE-D}}$ (kcal. mole ⁻¹)
RC	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
TS1	6,90	5,86	1,88	1,23	12,4	7,80	6,52	5,47
OP1	-11,29	-13,25	-16,54	-17,62	-4,20	-8,42	-10,47	-12,35
TSr	-7,52	-12,91	-16,42	-17,52	-0,30	-8,56	-9,47	-11,10
OP2	-6,27	-13,25	-16,54	-17,62	0,40	-8,42	-10,47	-12,35
TS2	8,78	5,86	2,60	0,61	14,30	8,57	6,89	5,15
PC	-46,40	-45,47	-42,49	-42,20	-45,80	-44,68	-41,97	-39,53

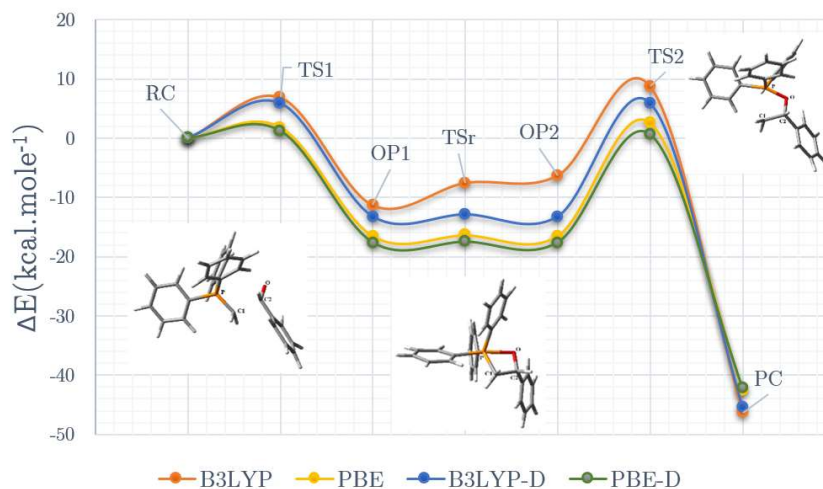


Figure 2. Diagramme d'énergie potentiel de la réaction de Wittig pour les fonctionnels B3LYP, PBE, B3LYP-D et PBE-D et structures optimisées correspondantes TS1, OP1 et TS2.

On remarque que la hauteur de la barrière d'énergie TS2 pour les fonctionnels B3LYP et PBE est supérieur par rapport à l'énergie de TS1 à quatre centres. Cela semble être dû à des interactions stériques entre le substituant aldéhydique et les groupes phényle sur l'atome de phosphore. Les barrières à l'addition sont élevées dans les fonctionnel B3LYP et PBE comparées aux barrières à l'addition dans la B3LYP-D et PBE-D, après incorporation des corrections de dispersion. La correction de dispersion a un effet important sur le profil énergétique. Cette correction diminue les énergies des intermédiaires (les TS et les OP). Cette différence s'explique par l'émergence d'une interaction dipôle-dipôle entre les deux réactifs à l'addition.

Les énergies d'activation de l'addition et de l'élimination sont rapportées dans le tableau 3. Les TS d'élimination ont une énergie supérieure à celle de l'addition TS1 (les barrières directes à la décomposition des OP2 sont supérieures à la barrière retour OP1). Cela signifie que l'étape de formation de l'oxaphosphétane doit être réversible.

Tableau 3. Les valeurs de l'énergie d'activation de l'addition et de la décomposition de l'oxaphosphétane pour les fonctionnels B3LYP, PBE, B3LYP-D et PBE-D.

	$\Delta G_{\text{B3LYP}}^\ddagger$	$\Delta G_{\text{B3LYP-D}}^\ddagger$	$\Delta G_{\text{PBE}}^\ddagger$	$\Delta G_{\text{PBE-D}}^\ddagger$
RC → TS1	12,37	7,80	6,52	5,47
OP2 → TS2	13,84	17,00	17,37	17,51

Ces observations sont en bon accord avec les études d'équilibre stéréochimique de Maryanoff[30] et Vedejs[31] utilisant des Bu₃PCH (alkyl) ylures, dans ces expériences de RMN ³¹P à basse température, la proportion intermédiaire de oxaphosphétane observée tout au long de la réaction était supérieure à celle d'alcène dans les produits, ce qui concorde avec la formation réversible de l'oxaphosphétane.

3.2 Résultats de calculs par la métadynamique

3.2.1 Exploiter les surfaces d'énergie libre reconstruites

La métadynamique appartient à une classe de méthodes dans laquelle l'échantillonnage d'événements rares est amélioré en introduisant un potentiel dépendant de l'historique dans un ensemble de variables collectives. Ce potentiel répulsif s'écrit comme une somme de Gaussiens déposés le long de la trajectoire du système dans l'espace du CV, décourageant ainsi le système de revisiter l'espace de configuration déjà échantillonné.

L'adjonction de l'énergie totale au variable collective « C-C » permet de discriminer les différentes configurations en fonction de leur énergie. Les gaussiennes ajoutées ne s'accumulent plus au même point de la surface en reconstruction, la métadynamique peut alors être affinée par des allers-retours entre les puits comme le montre la figure 3.

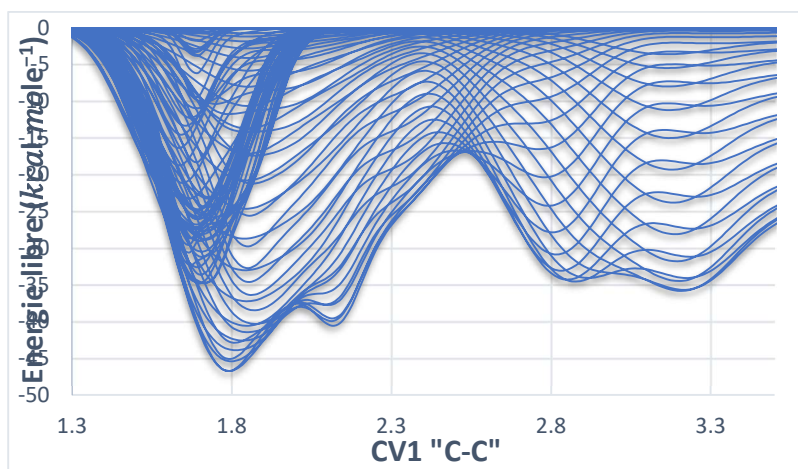


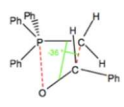
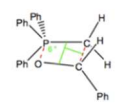
Figure 3. Reconstruction de la surface d'énergie libre en fonction du nombre de gaussiennes ajoutées (1000) pour étudier la formation de la liaison C-C de la réaction de Wittig.

3.2.2 Modélisation du chemin de réaction

L'optimisation de la géométrie de la supramolécule (ylure de phosphonium avec le benzaldéhyde) est réalisée avec divers types de fonctions d'échange et corrélation électronique, tels que le BLYP, le PBE, avec et sans corrections de dispersion BLYP-D, PBE-D, et le revPBE, une forme révisée de fonction PBE.

Le système supramoléculaire est obtenu avec une distance d'environ 5.0 Å entre le phosphore et l'atome d'oxygène et une distance d'environ 3.5 Å entre les deux atomes de carbone (tableau 4). Après cette étape, un test d'équilibre est effectué avant les calculs métadynamiques. Si nous nous référons à la surface d'énergie libre calculée avec différentes fonctions et pseudo-potentiels rapportés dans les figures 4a à 4e, le chemin réactionnel présente certaines similitudes et tous les points sont clairement identifiés conformément à la réaction illustrée dans le schéma 1 (chemins A, B et C).

Tableau 4. Longueurs des liaisons (Å) et angles et angles dièdres (degrés) de la réaction de Wittig de benzaldéhyde avec l'ylure de phosphore $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$.

Statique/B3LYP MTD/BLYP MTD/PBE MTD/revPBE MTD/BLYP-D MTD/PBE-D	(CV1) $d_{\text{C1-C2}}$ Å	$d_{\text{P-O}}$ Å	(CV2) $d_{\text{P-C1}}$ Å	$d_{\text{C2-O}}$ Å	θ_{COP}	θ_{CPC}	ϕ_{CPOC}	ϕ_{PCCO}
RC 	3,47	3,78	1,70	1,21	77,46	49,48	-24,86	-30,69
	2,96	5,07	1,85	1,25	68,69	10,99	24,94	-36,10
	2,95	4,70	1,69	1,25	71,15	27,05	-21,28	-28,37
	3,38	4,92	1,71	1,24	62,71	40,49	-9,76	-14,07
	2,99	4,83	1,75	1,22	67,56	24,42	15,43	24,9
	3	4,79	1,62	1,23	63,7	24,22	-24,57	-39,81
TS1 	--	--	--	--	--	--	--	--
	2,72	4,54	1,79	1,19	71,00	21,91	97,70	-43,98
	2,64	4,51	1,68	1,23	62,04	26,36	-0,95	5,61
	3,28	4,80	1,70	1,22	65,56	38,55	-12,55	-17,99
	2,88	4,39	1,78	1,24	71,72	34,06	6,18	9,17
2,99	4,84	1,74	1,21	72,97	16,05	13,01	24,35	
INI	--	--	--	--	--	--	--	--
	2,53	4,69	1,74	1,24	54,32	15,56	118,30	35,84
	2,46	3,65	1,70	1,23	67,66	38,73	5,62	-3,76
	3,05	4,61	1,70	1,24	67,71	34,6	-17,71	-26,00

	2,73 2,67	4,16 4,28	1,61 1,82	1,24 1,22	75,78 81,3	28,43 22,12	29,13 -24,9	44,23 -40,83
TS2 	-- 2,37 2,33 2,91 2,29 2,42	-- 4,50 3,89 4,16 4,40 4,41	-- 1,72 1,72 1,69 1,75 1,86	-- 1,26 1,25 1,23 1,25 1,25	-- 59,52 76,68 73,03 58,98 54,38	-- 15,14 33,54 40,58 16,73 30,6	-- -63,10 4,42 -22,13 22,37 -74,04	-- 66,43 16,88 -30,62 45,16 -107,12
IN2 	-- 2,20 2,26 2,80 2,13 2,21	-- 4,23 3,18 3,77 4,27 4,39	-- 1,73 1,69 1,73 1,75 2,11	-- 1,28 1,26 1,23 1,24 1,25	-- 52,94 73,48 79,1 53,69 64,27	-- 21,64 44,09 45,23 20,91 22,05	-- -68,51 -37,47 -21,71 26,23 -34,2	-- 44,87 -51,90 -28,29 50,08 -61,12
TS3 	2,02 1,96 1,98 2,29 1,90 1,99	3,29 3,32 3,36 3,77 3,67 4,22	1,72 1,69 1,72 1,76 1,83 2,02	1,23 1,27 1,28 1,23 1,29 1,27	65,46 56,11 64,64 69,78 66,02 55,62	34,32 41,80 39,16 33,36 26,66 24,07	-31,34 -66,43 -31,15 -32,52 10,11 -45,86	-51,15 30,36 -55,22 -49,97 18,74 -81,75
IN3 	1,52 1,52 1,60 1,63 1,54 1,74	1,87 1,90 1,83 2,08 1,82 1,86	1,87 1,73 1,77 1,71 2,03 1,91	1,40 1,40 1,45 1,38 1,46 1,42	94,95 88,78 98,59 86 101,25 96,62	39,30 38,81 40,00 42,52 37,22 44,68	-13,91 -10,19 -7,23 -22,71 2,74 -20,99	-16,23 34,64 -8,44 -28,4 3,04 -21,83
TS4 	1,50 1,46 1,64 1,46 1,46 1,60	1,74 1,88 1,80 1,85 1,72 1,89	1,96 1,82 2,01 2,11 2,24 1,99	1,43 1,43 1,41 1,45 1,42 1,42	99,41 94,11 107,05 100,69 107,51 96,49	38,12 37,04 38,53 34,96 34,72 39,83	-5,61 -7,92 -8,90 -11,57 3,92 -22,82	-6,23 34,26 -4,19 -13,51 4,17 -25,64
IN4 	1,50 1,42 1,61 1,67 1,48 1,67	1,72 1,87 2,00 1,75 1,78 1,77	1,98 2,24 2,11 2,23 2,63 2,23	1,44 1,42 1,34 1,45 1,51 1,49	100,35 96,91 94,84 102,45 109,44 110,07	38,17 34,36 41,08 40,81 32,4 38,27	0,00 20,51 13,91 -17,40 5,41 -3,28	0,00 21,39 21,99 -17,67 6,02 -3,09
TS5 	1,40 1,49 1,55 1,52 1,35 1,50	1,58 1,66 1,68 1,66 1,50 1,67	2,56 2,60 2,56 2,67 3,37 2,45	1,81 1,55 1,50 1,51 3,15 1,52	101,93 112,07 108,03 114,8 124,49 108,81	32,28 34,23 36,98 33,19 16,51 34,28	-1,02 8,57 -14,30 0,86 0,01 1,68	-1,12 -4,16 -13,59 0,83 0,01 1,75
PC 	1,33 1,35 1,35 1,34 1,34 1,41	1,51 1,52 1,51 1,47 1,51 1,48	4,40 3,24 3,18 3,74 4,48 3,76	3,54 3,09 3,78 3,06 5,71 4,25	131,98 128,50 91,23 132,11 82,89 109,04	12,56 13,02 16,96 18,4 5,76 10,36	5,18 7,32 -17,72 -13,31 0,21 11,33	5,67 -22,19 -22,13 -8,57 0,96 36,01

Le chemin de réaction est un processus en cinq étapes surmontant cinq états de transition (TS1, TS2, TS3, TS4 et TS5), et avec la formation de quatre intermédiaires différents (IN1, IN2, IN3 et IN4). L'espèce ionique (bétaïne) est observée dans deux conformations IN1 et IN2, suivie de la formation de deux formes oxaphosphétanes (IN3 et IN4). Les caractéristiques essentielles observées sont l'addition nucléophile de l'ylure de phosphore au carbonyle pour former l'oxaphosphétane, suivie de la décomposition en l'alcène et de l'oxyde de phosphine. Ces étapes sont probablement les points clés de la stéréosélectivité des produits organiques résultant de la réaction de Wittig.

Deux intermédiaires IN3 et IN4 (oxaphosphétane) à puits large et profond sont observés Pour les fonctionnelles BLYP, PBE, BLYP-D, PBE-D et revPBE. Un total de quatre intermédiaires est observé dans le trajet réactionnel de la MTD. Plus de détails peuvent être obtenus à partir du profil d'énergie potentielle en fonction du temps (Figure 5) et les graphiques de la distance interatomique principale en fonction du temps (Figures 6.a-a', b-b', c-c', d-d' et e-e').

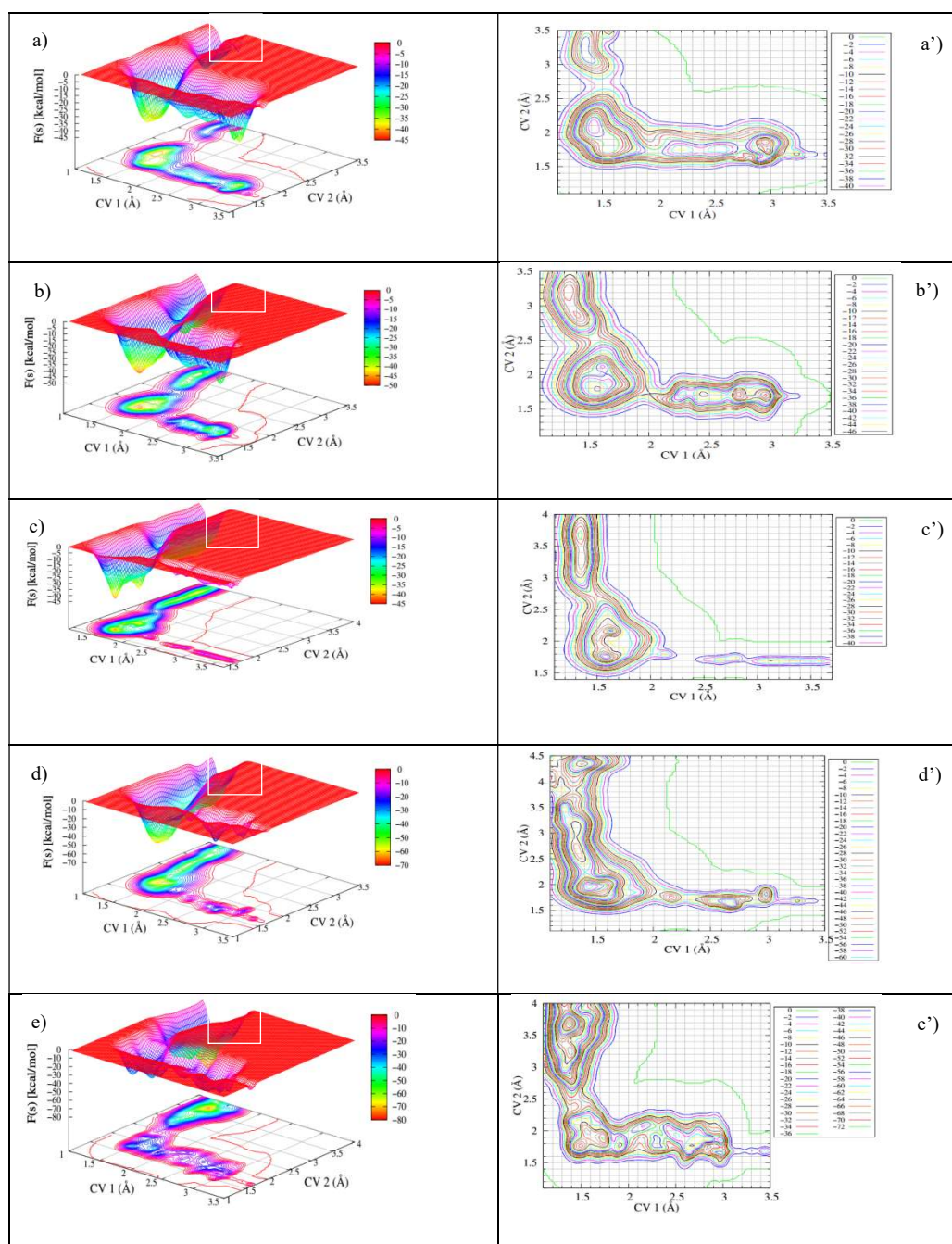


Figure 4.e. Surface d'énergie libre et graphique des courbes 2D de la réaction de Wittig calculée avec la fonctionnelle :(a, a') BLYP, (b, b') PBE, (c, c') revPBE, (d, d') BLYP-D et (e, e') PBE-D.

Special Issue of the National Seminar of physics, Chemistry and their Applications "NSPCA '23" March 6-7th, 2023, Mohamed El Bachir El Ibrahimi University, Bordj-Bou-Arreidj, Algeria

La forme de la surface d'énergie libre (Figure 4.a-e) est obtenue par accumulation des gaussiennes ajoutées toutes les 3,6 fs (1 gaussian = 3,137 kcal.mol⁻¹). Les figures 4 et 6 sont essentielles à l'identification des points observés le long de la trajectoire. L'énergie libre des différents points, le long du chemin de la réaction, est obtenue à partir du tracé de contour 2D (Figure 4.a-e) et est reportée aux tableaux 5 et 6. Toutes les énergies sont calculées par rapport à l'énergie libre du réactif. L'énergie potentielle et les structures le long du trajet de la trajectoire sont obtenues à partir la figure 5 et figures 6.

Le cas particulier de la simulation MTD avec la fonction revPBE nécessite un pas de temps plus court et une trajectoire plus longue de MTD. Le paramétrage révisé de la fonction PBE [60] (revPBE) a une influence sur l'énergie de Kohn-Sham du système supramoléculaire dans la trajectoire de l'AIMD. La configuration de MTD pour la fonctionnalité revPBE doit donc être réexaminée et traitée avec une attention plus particulière.

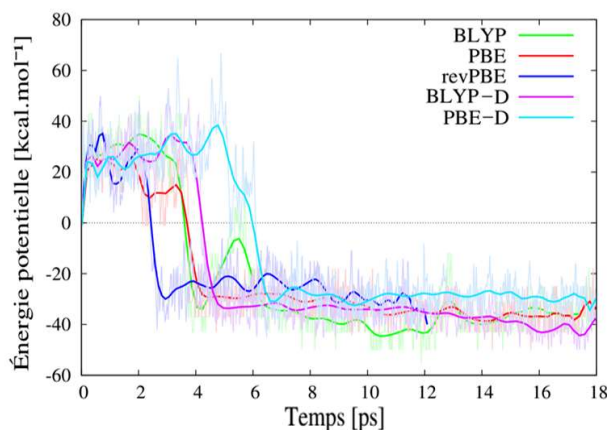


Figure 5. Evolution de l'énergie potentielle au cours de la métadynamique pour les fonctionnelles BLYP, PBE, revPBE, BLYP-D et PBE-D.

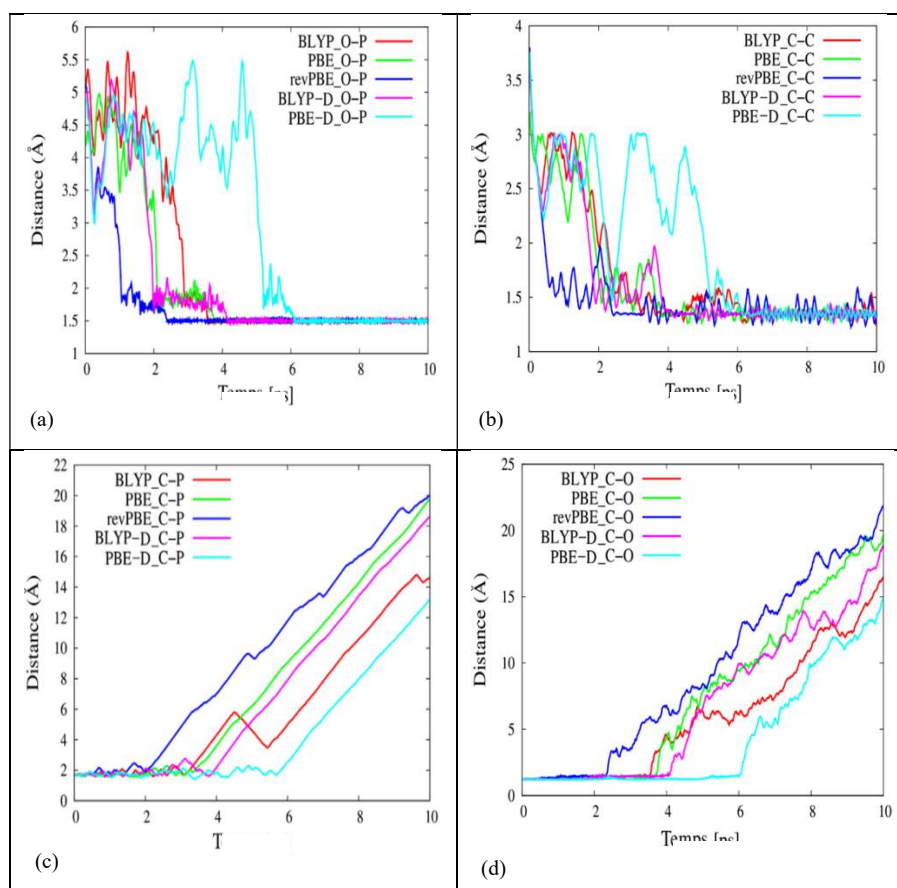


Figure 6. Evolution des distances (O-P, C-C, C-P et C-O) au cours de la métadynamique pour les fonctionnelles BLYP, PBE, revPBE, BLYP-D et PBE-D.

Il faut ajouter 73 gaussiennes au premier minimum RC (réactif) pour surmonter la première barrière énergétique (TS1) $\Delta G_{1-BLYP}^\ddagger = 16,5 \text{ kcal.mole}^{-1}$, $\Delta G_{1-PBE}^\ddagger = 10,0 \text{ kcal.mole}^{-1}$ et $\Delta G_{1-revPBE}^\ddagger = 2 \text{ kcal.mole}^{-1}$. Le potentiel de la métadynamique encourage le système à sortir de cet état stable. Le système est "poussé" hors de ce puits vers celui correspondant à la formation de la liaison C-C. Alors que le cycloaddition des liaisons C-O et P-C se produit à peu près au même moment, les longueurs des liaisons C-C et P-O commencent à fluctuer

avec une diminution en fonction du temps (Figure 6.a et 6.b), et après une picoseconde les deux longueurs des liaisons C-O et C-P augmentent (Figure 6.c et 6.d). La liaison C-C est formée dans les premières étapes de la réaction, suivie de la formation de la liaison P-O, avec une asynchronicité calculée ≈ 1.3 ps.

Tableau 5. Energie potentielle E des différents points observés le long du trajet de réaction.

	$\Delta E_{\text{B3LYP/6-31G}^{**}}$ (kcal. mole ⁻¹)	$\Delta E_{\text{MTD-BLYP}}$ (kcal. mole ⁻¹)	$\Delta E_{\text{MTD-PBE}}$ (kcal. mole ⁻¹)	$\Delta E_{\text{MTD-revPBE}}$ (kcal. mole ⁻¹)	$\Delta E_{\text{MTD-BLYP-D}}$ (kcal. mole ⁻¹)	$\Delta E_{\text{MTD-PBE-D}}$ (kcal. mole ⁻¹)
Réactif RC	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
TS1	--	9,99	1,24	10,67	3,77	10,67
IN1	--	5,41	8,06	-1,26	2,51	-0,63
TS2	--	9,08	7,67	0,00	13,18	10,04
IN2	--	10,27	4,35	-10,04	10,67	6,28
TS3	6,90	11,26	4,37	0,63	20,08	25,73
IN3	-11,29	11,94	-15,95	-11,92	-8,16	-1,88
TS4	-7,52	8,35	1,33	-6,90	-1,88	1,88
IN4	-6,27	2,60	-12,41	-10,04	-4,39	-0,63
TS5	8,78	19,97	-0,53	3,77	5,65	11,92
Produit PC	-46,40	-52,12	-50,16	-70,28	-60,87	-67,14

Ces résultats soulignent l'importance des forces de dispersion dans les premières étapes de la réaction, conséquence des fortes interactions dipôle-dipôle et électrostatique (Tableau 7) entre les réactifs. Afin de souligner l'importance des interactions de van der Waals dans la description du mécanisme, les calculs MTD sont complétés par l'ajout de la correction de van der Waals.

Tableau 6. Énergie libre ΔG (kcal.mole⁻¹) des différents points observés le long du trajet de réaction, ΔG^\ddagger est l'énergie libre d'activation.

	$\Delta G_{B3LYP/6-31G^{**}}$	$\Delta G_{MTD-BLYP}$	$\Delta G_{MTD-PBE}$	$\Delta G_{MTD-revPB}$	$\Delta G_{MTD-BLYP-D}$	$\Delta G_{MTD-PBE-D}$	$\Delta G_{B3LYP/6-31G^{**}}$	$\Delta G_{MTD-BLYP}^\ddagger$	$\Delta G_{MTD-PBE}^\ddagger$	$\Delta G_{MTD-revPB}^\ddagger$	$\Delta G_{MTD-BLYP-D}^\ddagger$	$\Delta G_{MTD-PBE-D}^\ddagger$
Réactifs RC	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	--	16,50	10,00	2,00	12,00	4,00
TS1	--	16,50	10,00	2,00	12,00	4,00						
IN1	--	10,00	5,50	-2,00	-6,00	-8,00						
TS2	--	13,50	11,50	6,00	12,00	2,00	--	3,50	6,00	8,00	18,00	10,00
IN2	--	9,50	9,00	0,00	4,00	-2,50						
TS3	12,40	17,50	24,50	6,00	10,00	2,00	12,40	8,00	15,50	6,00	6,00	4,50
IN3	-4,18	-2,00	-12,50	-32,00	-40,00	-16,00						
TS4	-2,83	-1,00	-3,50	-22,00	-22,00	-10,00	1,34	1,00	9,00	10,00	18,00	6,00
IN4	-4,20	-5,50	-6,00	-30,00	-28,00	-14,00						
TS5	14,30	31,00	17,50	-8,00	-8,00	6,00	18,45	36,50	23,50	22,00	20,00	20,00
Produits PC	-45,80	14,50	-1,00	-28,00	-30,00	-52,00						

Le premier état de transition TS1 (tableau 4) est localisé avec la barrière d'énergie d'activation libre $\Delta G_{1-BLYP}^\ddagger = 16,5 \text{ kcal.mole}^{-1}$, $\Delta G_{1-PBE}^\ddagger = 10 \text{ kcal.mole}^{-1}$, $\Delta G_{1-revPB}^\ddagger = 2 \text{ kcal.mole}^{-1}$, $\Delta G_{1-BLYP-D}^\ddagger = 12 \text{ kcal.mole}^{-1}$, $\Delta G_{1-PBE}^\ddagger = 4 \text{ kcal.mole}^{-1}$ conduisant à la première forme IN1 de la bétaine. Les deux formes de la bétaine sont séparées par une barrière énergétique $\Delta G_{2-BLYP}^\ddagger = 3,5 \text{ kcal.mole}^{-1}$, $\Delta G_{2-PBE}^\ddagger = 6 \text{ kcal.mole}^{-1}$, $\Delta G_{2-revPB}^\ddagger = 8 \text{ kcal.mole}^{-1}$, $\Delta G_{2-BLYP-D}^\ddagger = 18 \text{ kcal.mole}^{-1}$, $\Delta G_{2-PBE-D}^\ddagger = 10 \text{ kcal.mole}^{-1}$.

La bétaine présente deux états conformationnels et reste proche de l'état de transition (TS2) le long du chemin de réaction. Ces formes ne sont pas observées dans les calculs quantiques statiques, de plus les énergies des deux formes sont bien supérieures à celles des produits pour les calculs BLYP et PBE contrastant avec les calculs effectués avec les corrections revPBE et van der Waals, en tenant compte des forces de dispersion et des interactions de van der Waals (tableau 5 et tableau6).

On observe un troisième état de transition (TS3), reliant deux puits IN2 (forme 2 de la bétaïne) et IN3 (forme 1 de l'oxaphosphétane) à une barrière d'énergie $\Delta G_{3-BL}^{\ddagger} = 8 \text{ kcal.mole}^{-1}$, $\Delta G_{3-PBE}^{\ddagger} = 15,5 \text{ kcal.mole}^{-1}$, $\Delta G_{3-revPBE}^{\ddagger} = 6 \text{ kcal.mole}^{-1}$, $\Delta G_{3-BLYP-D}^{\ddagger} = 6 \text{ kcal.mole}^{-1}$ et $\Delta G_{3-PBE}^{\ddagger} = 4,5 \text{ kcal.mole}^{-1}$.

Après 124 gaussiennes ajoutées, la liaison P–O se referme, le système se déplace dans un puits plus profond (l'oxaphosphétane intermédiaire IN3). Le système effectue un deuxième "aller-retour" entre les deux puits jusqu'à l'ajout de 132 gaussiennes (IN2 et IN3). Ensuite, il transite de plus en plus facilement entre les deux puits. Compte tenu du signe et de la différence observée dans l'énergie potentielle. Nous trouvons l'oxaphosphétane plus stable que les formes bétaïnes. La stabilité des deux formes oxaphosphétanes est encore plus prononcée lorsque les forces de dispersion et les interactions de van der Waals sont prises en compte, conséquence des fortes interactions électrostatiques entre les atomes de phosphore et d'oxygène dans le TS3. Au début de la formation de l'oxaphosphétane IN3, les distances C-C et P-O diminuent jusqu'à la formation de la cycloaddition OCCP (Figure 6.a et b et Tableau 4). Le quatrième état de transition (TS4) correspond à la pseudo-rotation avec l'atome d'oxygène en position équatoriale et une barrière d'énergie entre les deux formes IN3 et IN4 de l'ordre de $\Delta G_{4-BLY}^{\ddagger} = 1,0 \text{ kcal.mol}^{-1}$, $\Delta G_{4-P}^{\ddagger} = 9,0 \text{ kcal.mol}^{-1}$, $\Delta G_{4-revPBE}^{\ddagger} = 10,0 \text{ kcal.mol}^{-1}$, $\Delta G_{4-BLYP-D}^{\ddagger} = 18,0 \text{ kcal.mol}^{-1}$ et $\Delta G_{4-PBE}^{\ddagger} = 6,0 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Plus de 191 gaussiennes sont nécessaires pour remplir le minimum et surmonter la barrière énergétique (état de transition TS5) conduisant aux produits avec $\Delta G_{5-BLY}^{\ddagger} = 36,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$, $\Delta G_{5-PBE}^{\ddagger} = 23,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$, $\Delta G_{5-revPBE}^{\ddagger} = 22,0 \text{ kcal.mol}^{-1}$, $\Delta G_{5-BLYP-D}^{\ddagger} = 20 \text{ kcal.mol}^{-1}$ et $\Delta G_{5-PBE-D}^{\ddagger} = 20 \text{ kcal.mol}^{-1}$.

Les signes et les amplitudes relatives des énergies de toutes les formes

observées suggèrent une augmentation du contrôle cinétique aux premiers stades de la réaction et un contrôle thermodynamique après la formation de l'oxaphosphétane. Une analyse de la trajectoire montre que la liaison C-C est produite d'abord au début de la réaction chimique (Figure 6.b), suivie de la formation de la liaison P-O (l'interaction P...O est principalement électrostatique).

Ces résultats confirment que la réaction conduit à la formation de l'oxaphosphétane à travers la bétaine dans un état métastable à durée de vie courte (Schéma 1). La simulation métadynamique révèle plusieurs caractéristiques intéressantes, caractérisant l'influence de la fonctionnelle (d'échange et corrélation) sur le profil d'énergie libre (Figure 7), qui seront observées dans la section suivante.

En raison de son importance, le mécanisme de la réaction de Wittig a longtemps été fortement discuté et il existe de nombreuses preuves expérimentales suggérant fortement l'implication de la bétaine intermédiaire [32] dans la réaction de Wittig. Au début du développement de la réaction de Wittig [33, 34], l'implication de la bétaine en tant qu'intermédiaire était déjà suggérée. En effet, comme nous l'avons évoqué dans le mécanisme de Schweizer [20] et Bergelson's [33, 35], les charges se situent sur les atomes de phosphore et l'oxygène et l'atome de carbone d'ylure et carbone d'aldéhyde de la bétaine respectivement. Le calcul de la métadynamique (MTD) conduit à deux formes pour cet intermédiaire, les charges [36] étant situées sur les atomes de phosphore et de carbone de la bétaine et l'atome de phosphore et d'oxygène de l'oxaphosphétane (tableau 7). Comme il sera démontré ultérieurement, un mécanisme asynchrone de formation de la liaison C-C (alcène) suivi de la liaison P-O (oxyde de phosphine) est observé. Dans le mécanisme Schlosser [35, 37], l'effet sel de lithium dans la réaction de Wittig, résulte principalement de la stabilisation des intermédiaires de Lithiobétaine.

Tableau 7. Charges atomiques (a.u) des différents points observés le long du chemin réactionnel.

	RC	TS1	IN1	TS2	IN2	TS3	IN3	TS4	IN4	TS5	PC
P	<u>0.377</u>	<u>0.386</u>	<u>0.389</u>	<u>0.399</u>	<u>0.403</u>	<u>0.421</u>	<u>0.347</u>	<u>0.328</u>	<u>0.349</u>	<u>0.316</u>	<u>0.327</u>
O	-	-	-	-	-	=	=	=	=	-	=
	0,125	0,145	0,137	0,176	0,176	<u>0.226</u>	<u>0.069</u>	<u>0.070</u>	<u>0.123</u>	0,015	<u>0.224</u>
C-(Ylure)	=	=	=	=	=	-	=	=	-	=	-
	<u>0.250</u>	<u>0.245</u>	<u>0.220</u>	<u>0.207</u>	<u>0.218</u>	0,153	<u>0.095</u>	<u>0.084</u>	0,070	<u>0.117</u>	0,071
C-(Aldéhyde)	0,058	0,047	0,038	0,032	0,033	0,006	0,011	0,014	0,011	0,016	-
											0,021

Tableau 8. Les cartes de la densité électronique totale, du potentiel électrostatique calculé pour les intermédiaires Bétaïne et oxaphosphétane, les régions de distribution de densité électronique les plus élevées sont affichées en rouge intense -15 kcal/mol et les régions de répartition de densité électronique plus basses en bleu intense +15 kcal/mol.

IN2 Bétaïne	
IN3 Oxaphosphétane I	
IN4 Oxaphosphétane II	

Le tableau 7 montre que le carbone d'ylure chargé négativement est attiré vers l'atome de carbone de l'aldéhyde chargé positivement dans la bétaine car il existe une région étendue de potentiel électrostatique négative autour de l'atome de carbone d'ylure ce qui confirme la charge négative dans le carbone, tableau8, cette charge diminue dans les intermédiaires oxaphosphétane IN3 et IN4. Ces surfaces potentielles électrostatiques supportent également les étapes initiales du chemin réactionnel dans lesquelles se produit une attaque nucléophile du carbone ylure contre le carbone d'aldéhyde.

3.2.3 Corrélation chimie Quantique–Métadynamique

La MTD révèle (Figure7) deux autres étapes dans les premiers stades de la réaction avec la formation des deux formes (IN1 et IN2) de la bétaine, non observées dans les calculs quantiques statiques. Le calcul quantique statique converge vers des états de géométrie limités, tandis que la métadynamique converge vers plusieurs géométries et configurations stables et métastables en fonction des corrections apportées. À partir des réactifs, différents profils sont observés dans le profil d'énergie potentielle de la réaction de Wittig. En effet, outre les réactifs et les produits, trois états de transition avec deux intermédiaires de formes différentes sont situés le long du profil d'énergie libre de la réaction. À partir des réactifs RC, les calculs quantiques statiques cèdent le chemin de la réaction A illustré dans le schéma 1 avec un processus en deux étapes. La première énergie est la (TS3) $\Delta G_{3-B3LYP/6-31G^{**}}^{\ddagger} = 12,4$ kcal.mol⁻¹ ($\Delta G_{3-BL}^{\ddagger} /_{6-31G^{**}} = 13,25$ kcal.mol⁻¹) est nécessaire pour la formation de l'intermédiaire oxaphosphétane. Deux formes d'oxaphosphétane (IN3 et IN4) sont observées avec une barrière d'énergie (TS4) $\Delta G_{4-B3L}^{\ddagger} /_{6-31G^{**}} = 1,34$ kcal.mol⁻¹ et ($\Delta G_{4-BLYP/6-31G^{**}}^{\ddagger} = 1,46$ kcal.mol⁻¹). Enfin, les produits sont obtenus lorsque le système passe par

l'état de transition (TS5) et la barrière d'énergie $\Delta G_{5-B3L}^{\ddagger} / 6-31G^{**} = 18,45 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ($\Delta G_{5-BLYP}^{\ddagger} / 6-31G^{**} = 18,84 \text{ kcal.mol}^{-1}$).

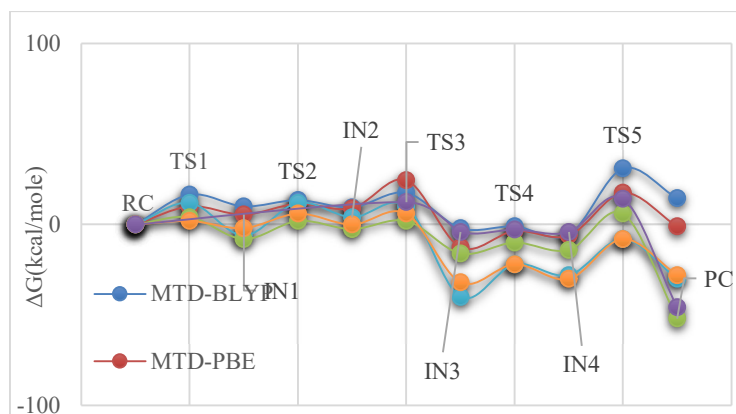


Figure 7. Profil énergétique de la réaction de Wittig calculé par les approches statique et métadynamique à différents niveaux de la théorie.

À ce jour, la plupart des études théoriques [9, 27, 29, 38-46] ont présenté en détail le mécanisme de la réaction de Wittig avec un accord général sur l'oxaphosphétane en tant qu'intermédiaire. D'après les données structurales reportées dans le tableau 1, les points intermédiaires IN3 et IN4 ont des géométries très proches (tableau 4) résultant du processus de réaction chimique lorsque la liaison C–C est formée avant la liaison P–O. Les résultats des calculs quantiques statiques ne sont pas en corrélation avec les résultats métadynamiques du point de vue structural (Tableaux 4,6) ainsi que le profil énergétique (Figure 7). L'approche MTD conduit à un processus en deux étapes, la réaction suit le chemin C, comme illustré dans le schéma 1. Le caractère instable de la bêtaïne rend les formes intermédiaires (IN1 et IN2) introuvables au début de la réaction de Wittig. L'analyse des données rapportées dans le tableau 4 montre que la configuration de la forme 2 de l'intermédiaire bêtaïne est proche de celle des réactifs, à l'exception de la distance C_1-C_2 (CV1).

Quelques différences sont observées entre les résultats dans les fonctions

MTD/BLYP et MTD/PBE dans l'approche MTD et le profil global décrit par le BLYP dans les calculs quantiques statiques (Figure 7). Ces différences sont liées à la représentation limitée des interactions de dispersion décrites par les fonctionnelles conduisant à des configurations métastables de l'intermédiaire bétaïne. La différence dans le profil d'énergie libre liée au manque des interactions de dispersion pour les deux fonctions (BLYP et PBE) confirme les fortes interactions et le réarrangement moléculaire qui se produit tout au long du chemin réactionnel, corrigés avec la fonctionnelle revPBE et l'introduction des interactions de van der Waals. Les différences observées dans le profil du chemin de réaction entre le calcul quantique statique DFT/B3LYP et le DFT/BLYP et PBE dans les simulations MTD sont liées à la fois à la description limitée des interactions de dispersion décrite par les fonctions (BLYP, PBE) et au pseudopotentiel à norme conservée utilisé.

La plupart des auteurs [47-50], dans leurs travaux théoriques sur la réaction de Wittig, ont fortement soutenu que la géométrie de l'état de transition (TS3) résultait d'une forte interaction entre les dipôles des réactifs, donnant les deux formes oxaphosphétane (IN3 et IN4). Dans les calculs de la MTD, la fonction d'échange et corrélation BLYP et PBE a une représentation limitée de l'interaction de dispersion depuis le début de la réaction chimique jusqu'au produit (TS1 à TS5), ce qui a pour conséquence énergies répulsives. Ces résultats, non seulement suggèrent l'importance de la forte interaction de van der Waals, mais mettent en évidence toutes les étapes possibles pouvant être observées le long du chemin de réaction. La simulation MTD de la réaction de Wittig offre une nouvelle description de la réaction chimique.

4. Conclusion

Les résultats obtenus dans cette étude montrent que le calcul quantique statique au niveau théorique de la DFT avec la fonctionnelle B3LYP et la base 6-31g (d,p) et l'approche métadynamique ont permis de décrire complètement les différentes étapes de la réaction de Wittig. Ainsi on a constaté que l'approche MTD apporte une nouvelle description de la dynamique de la réaction et du chemin réactionnel chimique, permettant la recherche d'une meilleure description des interactions de dispersion dans la description des fonctions corrigées et de la méthode DFT. On a également remarqué que la dynamique de la réaction dépend fortement de la fonctionnelle et du pseudopotentiel utilisés.

Par ailleurs, le calcul quantique statique converge vers des états géométriques limités, tandis que la métadynamique converge vers plusieurs géométries et configurations métastables et stables. Les barrières d'énergie libre calculées le long de la trajectoire donnent lieu à un mécanisme complet et détaillé, avec les principales caractéristiques observées dans les calculs de la MTD par rapport aux calculs quantiques statiques. Ces dernières ne permettent pas d'identifier tous les points susceptibles de se produire le long du chemin réactionnel, offrant ainsi deux chemins possibles à travers les formes bêtaïne ou oxaphosphétane. Par conséquent, une description complète du mécanisme réactionnel, tant du point de vue de l'énergie libre que des configurations structurales des espèces moléculaires impliquées dans la réaction, concilie les mécanismes déjà proposés. La mise en évidence d'un des principaux avantages de la dynamique moléculaire *ab initio* est la possibilité de modéliser la réaction chimique en explorant la surface d'énergie libre, avec la localisation de tous les points caractérisant les réactifs, les produits, les intermédiaires et les états de transition impliqués dans la réaction. Cette méthodologie est apparue comme essentielle dans la

description du mécanisme de la réaction de Wittig. Le chemin réactionnel est décrit comme un processus en cinq étapes, avec les intermédiaires susceptibles de jouer un rôle essentiel dans la stéréosélectivité de la réaction. La réaction conduit à la formation de l'oxaphosphétane à travers la bétaine dans un état métastable avec une durée de vie courte. Un mécanisme asynchrone de la formation de la liaison C-C suivi de la liaison P-O est observé. La liaison C-C est formée en premier lieu au début de la réaction chimique, suivie de la formation de la liaison P-O.

Bibliographies

- [1] Georg Wittig, and Werner Haag, 'Über Triphenyl-Phosphinmethylene Als Olefinbildende Reagenzien (Ii. Mitteil. 1)', *Chemische Berichte*, 88 (1955), 1654-1666.
- [2] G Wittig, 'Variationen Zu Einem Thema Von Staudinger; Ein Beitrag Zur Geschichte Der Phosphororganischen Carbonylolefinierung', *Pure and Applied Chemistry*, 9 (1964), 245-254.
- [3] Alyn William Johnson, *Ylides and Imines of Phosphorus* (Wiley-Interscience, 1993).
- [4] Bruce E Maryanoff, and Allen B Reitz, 'The Wittig Olefination Reaction and Modifications Involving Phosphoryl-Stabilized Carbanions. Stereochemistry, Mechanism, and Selected Synthetic Aspects', *Chemical Reviews*, 89 (1989), 863-927.
- [5] E Vedejs, and MJ Peterson, 'Stereochemistry and Mechanism in the Wittig Reaction', *Top. Stereochem*, 21 (1994), 1-157.
- [6] E Vedejs, and MJ Peterson, 'Advances in Carbanion Chemistry', *Jai Press Inc., Greenwich, CT* (1996), 1-85.
- [7] Manfred Schlosser, 'Stereochemistry of the Wittig Reactions', *Topics in Stereochemistry*, 5 (1970), 1-30.
- [8] S Trippett, 'The Wittig Reaction', *Quarterly Reviews, Chemical Society*, 17 (1963), 406-440.
- [9] Nisha Jarwal, and Pompozhi Protasis Thankachan, 'Theoretical Study of the Wittig Reaction of Cyclic Ketones with Phosphorus Ylide', *Journal of molecular modeling*, 21 (2015), 87.
- [10] Paola Farfán, Sara Gomez, and Albeiro Restrepo, 'On the Origins of Stereoselectivity in the Wittig Reaction', *Chemical Physics Letters*, 728 (2019), 153-155.
- [11] Paola Farfán, Sara Gómez, and Albeiro Restrepo, 'Dissection of the Mechanism of the Wittig Reaction', *The Journal of Organic Chemistry*, 84 (2019), 14644-14658.
- [12] Peter A Byrne, and Declan G Gilheany, 'The Modern Interpretation of the Wittig Reaction Mechanism', *Chemical Society Reviews*, 42 (2013), 6670-6696.
- [13] Stefan Grimme, 'Semiempirical Gga Type Density Functional Constructed with a Long Range Dispersion Correction', *Journal of computational chemistry*, 27 (2006), 1787-1799.
- [14] Kevin E Riley, Michal Pitonák, Petr Jurecka, and Pavel Hobza, 'Stabilization and Structure Calculations for Noncovalent Interactions in Extended Molecular Systems Based on Wave Function and Density Functional Theories', *Chemical Reviews*, 110 (2010), 5023-5063.
- [15] Iain D Mackie, and Gino A DiLabio, 'Accurate Dispersion Interactions from Standard Density-Functional Theory Methods with Small Basis Sets', *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12 (2010), 6092-6098.
- [16] Axel D Becke, 'Density-Functional Exchange-Energy Approximation with Correct Asymptotic Behavior', *Physical review A*, 38 (1988), 3098.

- [17] Chengteh Lee, Weitao Yang, and Robert G Parr, 'Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron Density', *Physical review B*, 37 (1988), 785.
- [18] Praveen C Hariharan, and John A Pople, 'The Influence of Polarization Functions on Molecular Orbital Hydrogenation Energies', *Theoretica chimica acta*, 28 (1973), 213-222.
- [19] Michael J Frisch, GW Trucks, HB Schlegel, GE Scuseria, MAn Robb, JR Cheeseman, G Scalmani, V Barone, B Mennucci, and GA Petersson, 'Gaussian 09, Revision D. 01, Gaussian', *Inc.: Wallingford, CT* (2009).
- [20] Richard Car, and Mark Parrinello, 'Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory', *Physical review letters*, 55 (1985), 2471.
- [21] 'Cpmd, Copyright Ibm Corp. (1990-2013) and Copyright Mpi Für Festkörperforschung, Stuttgart (1997-2001).
- [22] John P Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof, 'Generalized Gradient Approximation Made Simple', *Physical review letters*, 77 (1996), 3865.
- [23] Yingkai Zhang, and Weitao Yang, 'Comment on "Generalized Gradient Approximation Made Simple"', *Physical Review Letters*, 80 (1998), 890.
- [24] Norman Troullier, and José Luís Martins, 'Efficient Pseudopotentials for Plane-Wave Calculations', *Physical review B*, 43 (1991), 1993.
- [25] Shuichi Nosé, 'A Unified Formulation of the Constant Temperature Molecular Dynamics Methods', *The Journal of chemical physics*, 81 (1984), 511-519.
- [26] William G Hoover, 'Canonical Dynamics: Equilibrium Phase-Space Distributions', *Physical review A*, 31 (1985), 1695.
- [27] F Mari, PM Lahti, and WE McEwen, 'A Theoretical Study of the Wittig Olefination Reaction: Mndo-Pm3 Treatment of the Wittig Half-Reaction of Unstabilized Ylides and Aldehydes', *Journal of the American Chemical Society*, 114 (1992), 813-821.
- [28] Manfred Schlosser, and Bruno Schaub, 'Cis Selectivity of Salt-Free Wittig Reactions: A "Leeward Approach" of the Aldehyde at the Origin?', *Journal of the American Chemical Society*, 104 (1982), 5821-5823.
- [29] Frank Mari, Paul M Lahti, and William E McEwen, 'Molecular Modeling of the Wittig Olefination Reaction: Part 2: A Molecular Orbital Approach at the Mndo Pm3 Level', *Heteroatom Chemistry*, 2 (1991), 265-276.
- [30] Bruce E Maryanoff, Allen B Reitz, Martin S Mutter, Robert R Whittle, and RA Olofson, 'Stereochemistry and Mechanism of the Wittig Reaction. Diastereomeric Reaction Intermediates and Analysis of the Reaction Course', *Journal of the American Chemical Society*, 108 (1986), 7664-7678.
- [31] E Vedejs, CF Marth, and R Ruggeri, 'Substituent Effects and the Wittig Mechanism: The Case of Stereospecific Oxaphosphetane Decomposition', *Journal of the American Chemical Society*, 110 (1988), 3940-3948.
- [32] Manfred Schlosser, Karl Friedrich Christmann, and Alois Piskala, 'Olefinierungen Mit Phosphor Yliden, Ii. B Oxido Phosphor Ylide

- (Betain Ylide) in Salzfremem Und Salzhaltigem Medium', *Chemische Berichte*, 103 (1970), 2814-2820.
- [33] LD Bergelson, and MM Shemyakin, 'Control of the Steric Course of the Wittig Reaction: Stereochemical Studies and Synthetic Applications', *Tetrahedron*, 19 (1963), 149-159.
- [34] WP Schneider, 'The Stereochemistry of Wittig Olefin Synthesis', *Journal of the Chemical Society D: Chemical Communications* (1969), 785-786.
- [35] M Schlosser, and KF Christmann, 'Trans Selective Olefin Syntheses', *Angewandte Chemie International Edition*, 5 (1966), 126-126.
- [36] Fred L Hirshfeld, 'Bonded-Atom Fragments for Describing Molecular Charge Densities', *Theoretica chimica acta*, 44 (1977), 129-138.
- [37] Manfred Schlosser, and Karl Friedrich Christmann, 'Olefinierungen Mit Phosphor Yliden, I. Mechanismus Und Stereochemie Der Wittig Reaktion', *European Journal of Organic Chemistry*, 708 (1967), 1-35.
- [38] Raphaël Robiette, Jeffery Richardson, Varinder K Aggarwal, and Jeremy N Harvey, 'Reactivity and Selectivity in the Wittig Reaction: A Computational Study', *Journal of the American Chemical Society*, 128 (2006), 2394-2409.
- [39] Albeiro A Restrepo-Cossio, Carlos A Gonzalez, and Frank Mari, 'Comparative Ab Initio Treatment (Hartree– Fock, Density Functional Theory, Mp2, and Quadratic Configuration Interactions) of the Cycloaddition of Phosphorus Ylides with Formaldehyde in the Gas Phase I', *The Journal of Physical Chemistry A*, 102 (1998), 6993-7000.
- [40] F Volatron, and O Eisenstein, 'Wittig Versus Corey-Chaykovsky Reaction. Theoretical Study of the Reactivity of Phosphonium Methylide and Sulfonium Methylide with Formaldehyde', *Journal of the American Chemical Society*, 109 (1987), 1-14.
- [41] Takashi Naito, Shigeru Nagase, and Hiroshi Yamataka, 'Theoretical Study of the Structure and Reactivity of Ylides of N, P, as, Sb, and Bi', *Journal of the American Chemical Society*, 116 (1994), 10080-10088.
- [42] F Volatron, and O Eisenstein, 'Theoretical Study of the Reactivity of Phosphonium and Sulfonium Ylides with Carbonyl Groups', *Journal of the American Chemical Society*, 106 (1984), 6117-6119.
- [43] Ivar Ugi, Dieter Marquarding, Hans Klusacek, Paul Gillespie, and Fausto Ramirez, 'Berry Pseudorotation and Turnstile Rotation', *Accounts of Chemical Research*, 4 (1971), 288-296.
- [44] R Höller, and H Lischka, 'A Theoretical Investigation on the Model Wittig Reaction $\text{Ph}_3\text{CH}_2^+ \text{CH}_2\text{O}$. Fwdarw. $\text{Ph}_3\text{O}^+ \text{C}_2\text{H}_4$ ', *Journal of the American Chemical Society*, 102 (1980), 4632-4635.
- [45] Hiroshi Yamataka, Terukiyo Hanafusa, Shigeru Nagase, and Toshiya Kurakake, 'Theoretical Study on the Transition State of Oxaphosphetane Formation between Ethylidenetriphenylphosphorane and Acetaldehyde', *Heteroatom Chemistry*, 2 (1991), 465-468.
- [46] Vasco Cachatra, Andreia Almeida, João Sardinha, Susana D Lucas, Ana Gomes, Pedro D Vaz, M Helena Florêncio, Rafael Nunes, Diogo Vila-Viçosa, and Maria José Calhorda, 'Wittig Reaction: Domino Olefination and Stereoselectivity Dft Study. Synthesis of the Miharamycins' Bicyclic Sugar Moiety', *Organic letters*, 17 (2015), 5622-5625.

- [47] Giuliano Alagona, and Caterina Ghio, 'Free Energy Landscapes in Thf for the Wittig Reaction of Acetaldehyde and Triphenylphosphonium Ylide', *International Journal of Quantum Chemistry*, 110 (2010), 2509-2521.
- [48] Jeremy N Harvey, 'Ab Initio Transition State Theory for Polar Reactions in Solution', *Faraday Discussions*, 145 (2010), 487-505.
- [49] Khurshid Ayub, and Ralf Ludwig, 'Gas Hydrates Model for the Mechanistic Investigation of the Wittig Reaction “on Water”', *RSC Advances*, 6 (2016), 23448-23458.
- [50] Nisha Jarwal, Jay Singh Meena, and Pompozhi Protasis Thankachan, 'The E/Z Selectivity in Gas Phase Wittig Reaction of Non-Stabilized, Semi-Stabilized and Stabilized Me₃P and Ph₃P Phosphorus Ylides with Monocyclic Ketone: A Computational Study', *Computational and Theoretical Chemistry*, 1093 (2016), 29-39.



Green synthesis of nanoparticles and their characterization

Aouadj Ikram^{1*}, Zerrouki Hayat¹, Zenkhri Louiza¹, Belfar Med¹

¹ *Chemistry Department, Faculty of Mathematics and Material Sciences, University of Kasdi Merbah, Laboratory of Polarization and Promotion of Saharan Resources (VPRS), Ouargla, 30000, Algeria.*

* *Corresponding author: Tel./Fax: 0699100535; E-mail address: aouedj.ikram.@univ-ouargla.dz*

DOI: <https://doi.org/10.58452/jpcr.v2i1.151>

Article history

Received April 11, 2023

Accepted for publication May 13, 2023

Abstract

In the 21st decade, nanotechnology is the backbone of research. These nanoparticles have special attention in all areas of the world. The manipulation of particle structures ranges from 1-100 nm and has high properties that can be synthesized by different methods. Today, the biosynthesis of nanoparticles is the most favorite one, non-toxic and safe.

In the biological synthesis of different nanoparticles, we use bacteria, viruses, fungi and plants, but the last one is the most widespread in the studies for the research, because plant extracts are full of bioactive compounds such as ketones, aldehydes, polyphenols, caffeine, and carbohydrates. These compounds are effective in reduction, which facilitates the synthesis reaction for manufacturing nanoparticles. After synthesizing the nanoparticles, we characterize their details like shape, size, homogeneity, surface morphology ... by using various techniques as UV-Vis absorption spectroscopy, X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, dynamic light scattering (DLS), scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM).

So, this biological way does not need toxic chemicals, it is safe, eco-friendly and low cost. Furthermore, NPs synthesized via the green route are more stable and effective in comparison with those produced by physico-chemical methods.

Keywords: biological synthesis, characterization, nanotechnology, nanoparticles, plant extract.

1. Introduction

Nanotechnology is one of the emergent cutting-edge technologies in a variety fields of science including biology, chemistry, and material science[1].This technology allow manufacturing nano-scale products, have a nanoscale dimension that ranges between 1–100 nm, with a large surface area, unique physiochemical properties ,they are called nanoparticles[2].

This nanoparticles can be synthesized using several methods including chemical, physical, and biological methods. However, the chemical and physical methods are expensive, and dangerous for the environment due to the toxic chemical compounds used as reducing agents[1,3],but Green method is the best due to has many advantages compared to chemical and physical methods: it is non-toxic ,environmentally-friendly, economical and more sustainable[4].

2. Method

2.1 Biological synthesis of nanoparticles using plant extract

We can uses different Plant parts such as leaves, stems, roots, shoots, flowers, barks, seeds, for prepare a plant extract [7](**Fig. 1**) .

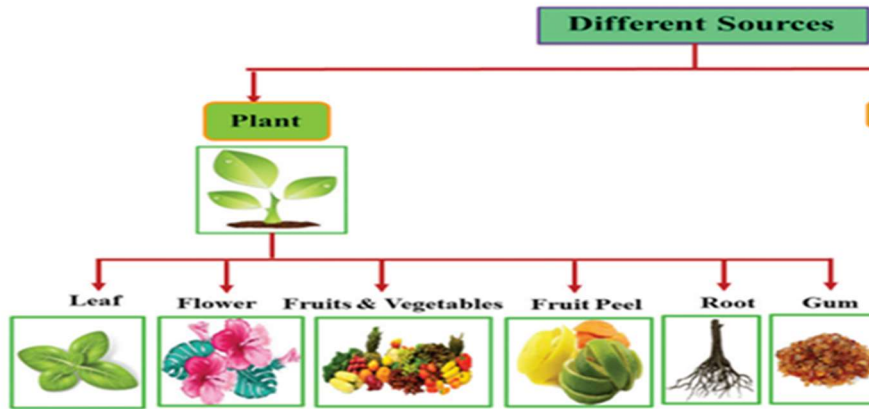


Figure.1 plant part uses for synthesis nanoparticles[8].

The mode of use of plant extracts for the synthesis of nanoparticles is simple, in that the extract is mixed with a metal salt solution at a different temperatures and kept under constant stirring[9](Fig. 2).

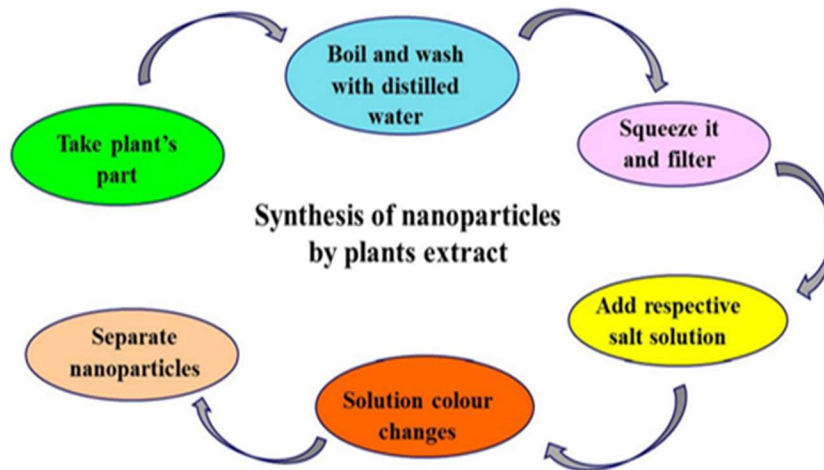


Figure. 2 Green synthesis of nanoparticles using plant extract .

2.2 Characterization of Nanoparticles:

We use several techniques for characterization the NPs:

UV–visible spectrometry: The production of nanoparticles is clearly indicated by a steady increase in the characteristic peak with increasing reaction time and concentration of biological extracts with salt ions[10].

Transmission electron microscopy (TEM): The morphology of the nanoparticles was recorded by using a TEM[11].

Fourier transformation infrared spectroscopy (FTIR): FTIR is a commonly used method for detecting functional groups in pure substances and mixtures and comparing compounds[12].

X-ray diffraction (XRD): X-ray diffraction used to identify important aspects in a compound, such as the types and nature of the crystalline phases present[13].

Scanning Electron Microscopy (SEM): Magnetic nanoparticles' size and shape are examined using SEM [7].

Particle size and zeta potential: The zeta potential analyser was used to detect surface charge [7].

3. Results

Based of many previous studies that manufacturing nanoparticles using different plants, shows that in the **table 1**.

Table 1 Summary of some nanoparticles synthesized from plantextract [14].

Nanoparticles	Size and shape	Plant extracts
Au NPs	51.8 ± 0.8 nm; spherical	Ziziphus zizyphus (Ennab)
Ag NPs	70.7 ± 22 192.0 ± 53 nm; spherical	Aloe vera
ZnO NPs	51.2 nm 41.0 nm 51.6 nm	chamomile flower. Olea europaea (olive leaves). Lycopersicon esculentum M (red tomato fruits).
CuO NPs	80 nm	Walnut leaf
Fe2O3NPs	25–55 nm	Punica granatum (pomegranate)
MgONF	<20 nm	Rosmarinus officinalis L. (rosemary)

4. Discussion

It has been known that the plants have a potential to reduce reduce metallic ions [15,17]. Because of these interesting properties, plants have been considered a more environment-friendly friendly route for biologically synthesizing metallicnanoparticles and for detoxification applications [16,17].

Plant extracts containing bioactive alkaloids, phenolic acids, polyphenols,proteins,sugar,and terpenoids are believed to havean important role in firstreducing the metallic ions and then stabilizing them. Importantly, thesynthesis of nanoparticles from reducing metal salts via plants is begins by mixing a sample of plant extract with a metal salt solution .

Biochemical reduction of the salts starts immediately and the formation of nanoparticles is indicated by a change in the colourof the reaction mixture. During synthesis, there is an initialactivation period when process metal ions are converted from their mono or divalent oxidation states to zero-valent states and nucleation of the reduced metal atoms takes place [18].

5. Conclusion

Today, the greensyntheses of nanoparticles are area of focused research by researchers. Because the synthesis of nanoparticles from diverse plant parts are cost-effective, nontoxic route, easy availability, and environment-friendly nature than physical and chemical routs.In the future will be exploted to manufacture several nanoparticles with different types of plants and application them in various fields .

References

- [1] Pirtarighat, S.; Ghannadnia, M.; Baghshahi, S. Green synthesis of silver nanoparticles using the plant extract of *Salvia spinosa* grown in vitro and their antibacterial activity assessment. *J. Nanostruct. Chem.* 2019, 9, 1–9.
- [2] Mustapha, T., Misni, N., Ithnin, N. R., Daskum, A. M., & Unyah, N. Z. (2022). A review on plants and microorganisms mediated synthesis of silver nanoparticles, role of plants metabolites and applications. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 19(2), 674.
- [3] Ahmad, N.; Sharma, S. Green Synthesis of Silver Nanoparticles Using Extracts of *Ananas*

- comosus. *Green Sustain. Chem.* 2012, 2, 141–147.
- [4] Lee, Y. J., Ahn, E. Y., & Park, Y. (2019). Shape-dependent cytotoxicity and cellular uptake of gold nanoparticles synthesized using green tea extract. *Nanoscale research letters*, 14(1), 1-14.
- [7] Salem, S. S., Hammad, E. N., Mohamed, A. A., & El-DougDoug, W. (2022). A comprehensive review of nanomaterials: Types, synthesis, characterization, and applications. *Biointerface Res. Appl. Chem*, 13(1), 41.
- [8] Deepak P, Amutha V, Kamaraj C, Balasubramani G, Aiswarya D, Perumal P (2019) Chapter 15 - Chemical and green synthesis of nanoparticles and their efficacy on cancer cells. In: Shukla AK, Iravani S (eds) *Green synthesis, characterization and applications of nanoparticles*. Elsevier, Amsterdam, pp 369–387.
- [9] Elgarahy, A. M., Elwakeel, K. Z., Akhdhar, A., & Hamza, M. F. (2021). Recent advances in green synthesized nanoengineered materials for water/wastewater remediation: an overview. *Nanotechnology for Environmental Engineering*, 6, 1-24.
- [10] Mpongwana, N., & Rathilal, S. A Review of the Techno-Economic Feasibility of Nanoparticle Application for Wastewater Treatment. *Water*, 14(10), 550, 2022.
- [11] Dubey, R.; Bajpai, J.; Bajpai, A. Chitosan-alginate nanoparticles (CANPs) as potential nanosorbent for removal of Hg (II) ions. *Environ. Nanotechnolgy. Monit. Manag.* 2016, 6, 32–44.
- [12] Lo, S.; Fauzi, M.B. Current Update of Collagen Nanomaterials—Fabrication, Characterisation and Its Application: A Review. *Pharmaceutics*, 2021, pp 13.
- [13] 7-25-Burakov, A.E.; Galunin, E.V.; Burakova, I.V.; Kucherova, A.E.; Agarwal, S.; Tkachev, A.G.; Gupta, V.K. Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: A review. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 2018, 148, pp 702-712.
- [14] Jeevanandam, J., Kiew, S. F., Boakye-Ansah, S., Lau, S. Y., Barhoum, A., Danquah, M. K., & Rodrigues, J. (2022). Green approaches for the synthesis of metal and metal oxide nanoparticles using microbial and plant extracts. *Nanoscale*, 14(7), 2534-2571.
- [15] Kulkarni, N.; Muddapur, U. Biosynthesis of metal nanoparticles: A review. *J. Nanotechnol.* 2014, 2014, 510246.
- [16] Khan, A.A.; Fox, E.K.; Gorzny, M.L.; Nikulina, E.; Brougham, D.F.; Wege, C.; Bittner, A.M. pH control of the electrostatics binding of gold and iron oxide nanoparticles to tobacco mosaic virus. *Langmuir* 2013, 29, 2094-2098
- [17] Kale, A.; Bao, Y.; Zhou, Z.; Prevelige, P.E.; Gupta, A. Directed self-assembly of CdS quantum dots on bacteriophage P22 coat protein templates. *Nanotechnology* 2013, 24, 045603
- [18] Malik, P.; Shankar, R.; Malik, V.; Sharma, N.; Mukherjee, T.K. Green chemistry based benign routes for nanoparticle synthesis. *J. Nanopart.* 2014, 2014, 302429.



Caractérisation du matériau composite: Polypropylène recyclé/ kaolin/Poudre d'alfa

Leila Latreche^{1,*}, Lokmane-Taha Abdi², Maria Amina Abdi³

¹ ENS Moudjahid Ahmed Gaiid Salah, Bou-Saada, M'sila-Algerie 28001

² Larbi Ben M'hidi Université, Oum El Bouaghi, -Algerie 4000

³ Ferhat Abbas Université, Setif 1-Algerie 19000

* Corresponding author : E-mail address: karilatrech@gmail.com

DOI: <https://doi.org/10.58452/jpcr.v2i1.154>

Article history

Received April 26, 2023

Accepted for publication May 16, 2023

Abstract

On a étudié les propriétés mécaniques d'un composite formé par l'incorporation d'une charge végétale la poudre d'alfa des régions du sud algérien (Bou-saada) dans la matrice du composite PP_r/kaolin. On a observé une augmentation de certaines propriétés comme le module d'élasticité au détriment des autres comme la résistance au choc et l'allongement à la rupture.

Keywords: PP, kaolin, recyclage, poudre d'alfa.

1. Introduction

Les composites à matrice thermoplastique trouvent de nombreuses applications dans tous les domaines en raison de leur meilleure résistance spécifique, un faible coût, une faible densité, une bonne tenue à la corrosion et une faible conductivité thermique.

Un matériau composite est un assemblage intime à l'échelle microscopique d'au moins deux composants non miscibles à structures différentes dont les propriétés de chaque constituant se combinent pour former un matériau hétérogène ayant des performances globales fortement améliorées que aucun constituant pris seul ne possède [1-3].

La grande consommation des matériaux composites de longue durée de vie, a un impact sur la pollution de l'environnement. Ce problème a poussé les scientifiques à substituer ces matériaux

*Special Issue of the National Seminar of physics, Chemistry and their Applications "NSPCA '23"
March 6-7th, 2023, Mohamed El Bachir El Ibrahimy University, Bordj-Bou-Argeridj, Algeria*

traditionnels par des composites biodégradables en incorporant des charges végétales. Depuis quelques années, des recherches sont menées pour trouver des solutions à la pollution due à ces matériaux polymériques [4].

Le but de ce travail est la réalisation d'un composite biodégradable à base de polypropylène recyclé renforcé par un mélange de charges (kaolin/poudre d'alfa) et d'étudier les effets du taux de la charge végétale utilisée sur les propriétés mécaniques du composite obtenu.

On appelle charge tout composé pulvérulent, fibreux ou en film non miscible avec le polymère et qui ajoutée en quantité importante à celui-ci améliore de manière sensible les caractéristiques du matériau auquel il est incorporé [5-6].

L'Algérie avec sa richesse en masse végétale possède une large variété des charges végétales qui peuvent être utilisées dans le domaine des matériaux composites comme l'alfa.

Les résines polypropylène (PP) ont fait l'objet de nombreuses études par le passé, c'est pourquoi dans cette étude, nous ferons le point sur les connaissances acquises sur leurs composites en essayant d'incorporer une charge minérale (kaolin) et une charge végétale (la poudre traitée : PAT). Il s'agira donc de définir des conditions favorables à la dispersion du kaolin et de la charge végétale (la poudre d'alfa) dans la matrice polypropylène recyclé (PP_r) par différentes caractérisations dont le but de déterminer les propriétés de ces biocomposites produits.

2. Méthodologie

2.1. Matériaux utilisés

- Polypropylène recyclé (PP_r)
- Kaolin traitée
- La charge végétale : on a utilisé une charge locale des régions du sud algérien (Bou-saada), on a broyé l'alfa jusqu'à l'obtention d'une poudre.

2.2. Traitement de la poudre d'alfa

Le traitement de la poudre d'alfa a été réalisé en introduisant la poudre d'alfa qui a été séchée dans une étuve à 105°C pendant 48 heures, dans une solution de toluène /éthanol avec vive agitation pendant 24 heures à température ambiante. Après filtration, la poudre d'alfa récupérée a été lavée avec l'eau distillée plusieurs fois puis séchée dans une étuve à 80°C pendant 48 heures. La poudre d'alfa obtenue a été traitée par l'acide stéarique, l'imprégnation a été faite par une

solution de toluène à 80°C pendant 24 heures, puis séchée à 105°C pendant 24 heures.

2. 3. Préparation des composites

Pour élaborer nos matériaux composites, On a utilisé un brabender; les biocomposites ont été obtenus en introduisant 40g du mélange PPr/kaolin/ poudre d'alfa traitée(PAT) (qui a été séchée pendant 24h dans une étuve à 90 °C) dans la chambre du plastographe à une température de 190°C pendant 12 minutes, afin d'être malaxés à l'état fondu dans le brabender.

Ces biocomposites sont désignés par PPr/4kaolin/ PAT. Les biocomposites obtenus sont broyés dans un broyeur de marque DREHER BRABENDER, pour préparer les éprouvettes des biomatériaux élaborés. Les éprouvettes destinées à la mesure des propriétés mécaniques ont été préparées par compression sur une presse type « *Controlab* » à 190°C et sous une pression de 150 kg/cm² pendant un temps total égal à 10 minutes (3 minutes pour le préchauffage et 7 minutes concernant la compression).

2.4. Caractérisations mécaniques

2.4. 1. Essai de traction

Les essais de traction ont été effectués sur une machine universelle d'essai mécanique type « *ZWICK modèle matériel Prufung 1445* » assistée par un microordinateur. Les éprouvettes sont préparées selon les spécifications de la norme A.S.T.M. D-638. L'éprouvette de géométrie parfaitement définie est encastrée à deux extrémités dans des mâchoires. L'une de ces mâchoires est fixe, l'autre est mobile qui est reliée à un système d'entraînement à vitesse de déplacement égale à 25 mm/ min. Les cinq essais ont été effectués dans les conditions normales de température et de pression.

2.4. 2. Résistance au Choc

Les essais ont été réalisés à l'aide d'un appareil et qui consiste fondamentalement en un pendule lourd portant à son extrémité libre un marteau et un emplacement pour éprouvette, ainsi qu'un cadran indicateur de l'énergie absorbée au cours du choc. L'éprouvette préparée selon la norme ISO R180, est encastrée à l'une de ses extrémités entre deux mâchoires et percutée à l'autre extrémité. L'entaille que l'on introduit comme amorce de rupture pour concentrer les contraintes et fragiliser l'éprouvette est de 1 mm. Le choc est donné au centre de l'éprouvette par un marteau de 7,5 Kg. Cinq essais ont été réalisés, puis une valeur moyenne est calculée.

3. Résultats

- Les variations du module d'élasticité (E) en traction pour les composites PPr/4kaolin/ PAT en fonction du taux de PAT sont représentées dans la **figure 1**.

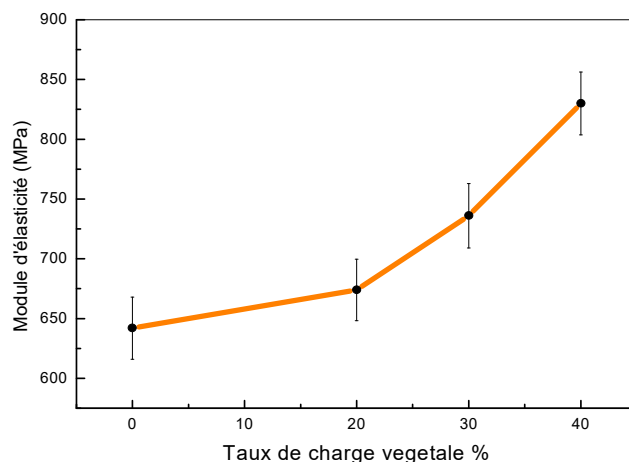


Figure.1 .Variations du module d'élasticité du PPr/4kaolin/ PAT en fonction du taux de PAT

- Les variations de l'allongement à la rupture du PPr/4kaolin/PAT en fonction du taux de PAT sont représentées dans la **figure 2**.

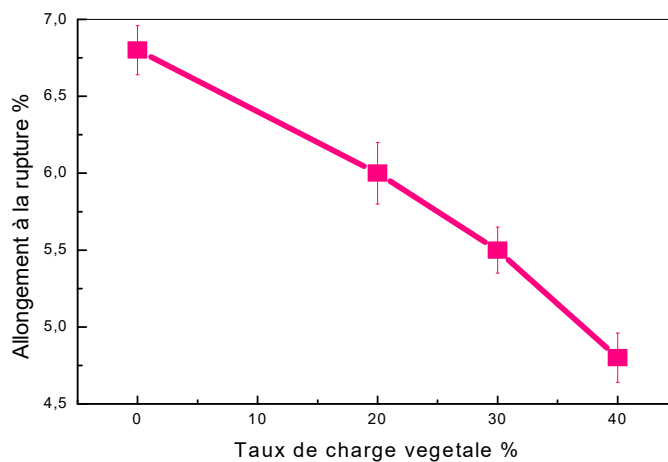


Figure .2. Variations de l'allongement à la rupture du PPr/4kaolin/ PAT en fonction du taux de PAT

-Les variations de la résistance au choc Izod (ak) pour des échantillons avec entailles pour les biocomposites PPr/4kaolin/ PAT en fonction du taux de PAT sont représentées dans la **figure 3**.

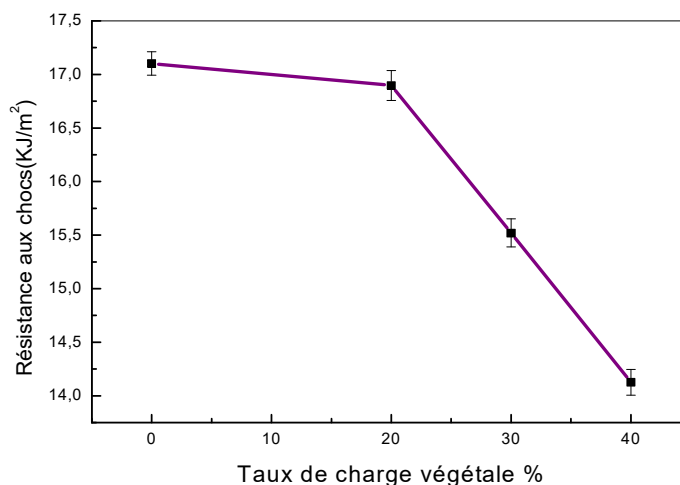


Figure3. Variations de la résistance au choc Izod (ak) du PPr/4kaolin/ PAT en fonction du taux de PAT

4. Discussions

On remarque une augmentation du module d'élasticité du biocomposite PPr/4kaolin/ PAT avec l'incorporation de la poudre d'alfa. Cet effet de renforcement, met en évidence une certaine adhésion entre les différents constituants du biocomposite PPr/4kaolin/ PAT.

L'ajout d'une charge organique (la poudre d'alfa) au composite à base d'un polymère recyclé conduit à une diminution de la résistance au choc et de l'allongement à la rupture.

Une décroissance de la résistance au choc est observée pour tous les biomatériaux. Cette importante chute s'explique par une transition ductile-fragile dans le comportement des biomatériaux.

5. Conclusions

- La réalisation des composites est un processus complexe, en effet le non miscibilité des composants entre eux a été un frein au développement de cette catégorie de matériaux.
- Dans un souci de protection de l'environnement et de la santé publique, les composites tendent à intégrer un caractère écologique.

- Des recherches ont porté leur attention sur les composites renforcés par les charges végétales.
- Ces biocomposites présentent des propriétés mécaniques susceptibles d'être utilisées dans les domaines techniques et dans de nombreux secteurs d'activités (automobile, bâtiment).

Références

- [1] G. Renard, A.E. Poitou. *Elaboration, microstructure et comportement des matériaux composites à matrice polymère*. Paris : Lavoisier, (2005) 22-130.
- [2] P. K. Mallick, *Composites Engineering Handbook*. New York, USA : Marcel Dekker, 10 (1997) 57-115.
- [3] L. Latreche, N. Haddaoui, M.E.Cagiao, *Russian Journal of Applied Chemistry* 89 10 (2016)1713-1721.
- [4] D. C. Miles, et J. H. Briston, "Technologie des Polymères". Dunod, Paris, (1968).
- [5] L. Latreche, N. Haddaoui, M.E. Cagiao, *Revue Roumaine de Chimie* 62 3 (2017) 267-276.
- [6] J. M. Berthelot, "Composite Materials Mechanical Behavior and Structural Analysis". Springer, Berlin, (1998).

- **Aims and scope:** The Journal of Physical and Chemical Research is an English, French or arabic language peer-reviewed half yearly publication, open access journal, free of charges. The journal edited by: Laboratory of Materials Physics, Radiation and Nanostructures (LPMRN), Faculty of Sciences and Technology, Mohamed El Bachir El Ibrahimi University, Bordj-Bou-Arredj, Algeria. It publishes regular research papers (articles) and short communications. The motivation for this journal is to encourage scientists to publish their experimental and theoretical results in the field of Physical, Chemical and the related subjects. Papers previously published elsewhere cannot be accepted for the journal. Submission must be done at the following email address: jpcr@univ-bba.dz . The acceptance for publication lies on the recommendations of at least two ad hoc referees, and of the editorial board, if necessary.

- **Topics:**

- Astrophysics and astroparticles
- Atomic and molecular physics
- Biological physics
- Chemical physics and physical chemistry
- Computational science
- Condensed matter
- Fluids and fluid dynamics
- Gravitation and cosmology
- Instrumentation and measurement
- Mathematical physics
- Medical physics
- Nuclear physics
- Optics, quantum optics and lasers
- Particle physics and field theory
- Semiconductors
- Soft matter, liquids and polymers
- Statistical physics and nonlinear systems
- Surfaces, interfaces and thin films
- Thermodynamics
- Statistical Mechanics and Thermodynamics
- Molecular Spectroscopy
- Quantum Chemistry
- Computational Chemistry
- Physical Chemistry of Life Sciences
- Surface Chemistry
- Catalysis
- Physical Chemistry of Electrochemistry
- Kinetics
- Nanochemistry and Nanophysics
- Liquid Crystals
- Ionic Liquid
- Photochemistry
- Experimental article of Physical chemistry
- Mathematical Chemistry

First Legal Deposit: June, 2023