

Les interfaces métal/eau : un défi pour la modélisation

Résumé Les transformations se déroulant aux interfaces métal/eau sont la clé pour comprendre tout aussi bien la corrosion que le mouillage ou encore l'électrochimie et la catalyse hétérogène en milieu liquide. Pour modéliser la réactivité aux interfaces solide/liquide, le choix du modèle de solvant est critique. Les modèles continus polarisables permettent de modéliser efficacement des interfaces électrifiées. Par contre, quand l'eau modifie la stabilité relative des réactifs, produits et états de transition via des liaisons hydrogène, des modèles explicites sont nécessaires. Pour limiter le coût associé, des approches de micro-solvatation ont été utilisées, puis des champs de force métal/eau ont été développés permettant d'utiliser une approche hybride QM/MM pour évaluer la solvatation à l'interface plus précisément.

Mots-clés Modélisation, DFT, réactivité, interfaces métal/eau, catalyse, électrocatalyse.

Abstract **Metal/water interface: a challenge for modeling**

Chemical reactions occurring at the metal/water interface are central to understand a variety of phenomena, from corrosion to wetting, from electrochemistry to heterogeneous catalysis in liquid phase. Choosing the right solvent model is critical to computationally investigate reactivity at the solid/liquid interface. Polarizable continuum models perform well at describing electrified interfaces. But they fail when the water H-bond network is critical in tuning the relative stability of reactants, products and transition states. Turning to explicit modeling of the solvent molecule is necessary. To limit the associated cost, a micro-solvation approach has been first used and then a water/metal force field has been developed to shift to a hybrid QM/MM description of the solvation at the interface.

Keywords Modeling, DFT, reactivity, water/metal interfaces, catalysis, electrocatalysis.

La modélisation à l'interface solide/liquide : enjeux et défis

À la jonction entre deux phases se développe une chimie particulière qui parfois gouverne le comportement de l'ensemble du système. Ainsi, les transformations se déroulant aux interfaces métal/eau sont la clé pour comprendre tout aussi bien la corrosion que le mouillage ou encore l'électrochimie et la catalyse hétérogène en milieu liquide. Malgré l'importance de ces domaines, ces interfaces sont encore largement méconnues.

Cela a trait à l'extrême difficulté de caractériser expérimentalement ces systèmes. Leur structure ne peut être déduite aisément de celles des phases isolées, pour l'eau comme pour le métal, et les principales techniques spectroscopiques échouent à extraire l'information du faible nombre d'atomes à l'interface comparé au grand nombre d'atomes du liquide et du solide qui dominent le signal spectroscopique. De plus, ces interfaces métal/liquide sont rarement cristallines, ce qui exclut l'utilisation de spectroscopies exploitant la diffraction. La modélisation atomique de ces interfaces permet d'obtenir des informations complémentaires essentielles à une meilleure compréhension des processus s'y déroulant, à l'interprétation des caractérisations expérimentales et à la prédiction de réactivités nouvelles qui sont nécessaires à l'évolution de cette chimie hétérogène. Nous nous focaliserons ici en particulier sur la modélisation d'interfaces métal/eau importantes en catalyse hétérogène [1] et en électrocatalyse [2].

Modéliser une réaction à l'interface métal/eau nécessite de relever des défis propres aux deux phases en contact, c'est-à-dire la surface métallique et l'eau.

Pour prédire convenablement la réactivité de la surface métallique, il faut être capable de décrire la structure électronique

de cette surface et la manière dont elle s'adapte à la présence du solvant et à celle de molécules chimisorbées. C'est indispensable pour décrire et comprendre la formation de liaisons chimiques catalysées par la surface. Pour cela, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, « density functional theory ») est très largement utilisée. En effet, elle seule permet à ce jour d'atteindre une précision compatible avec les échelles énergétiques considérées dans ce genre de processus pour un temps de calcul informatique acceptable. Cet outil d'évaluation de l'énergie sera associé ici à un modèle de surface parfaite, obtenue du solide par la coupe selon un plan cristallographique choisi – généralement celui qui donne lieu à la formation de la surface la plus stable ou la plus exposée – pour former une couche finie périodique. C'est ce modèle que nous utiliserons par la suite dans cet article.

La modélisation de l'eau liquide ou de tout autre solvant nécessite de moyenniser les configurations prises par des centaines de molécules à une température donnée. Pour atteindre une statistique suffisante, utiliser la DFT pour décrire la position moyenne de chaque molécule de solvant est encore atteignable pour des interfaces alumine/eau par exemple [3], mais devient trop coûteux en temps de calcul quand il s'agit d'une interface métal/liquide à cause du grand nombre d'électrons de valence des métaux et de leur nature conductrice. Le coût de calcul rédhibitoire (de l'ordre de l'année) nécessite alors de se tourner vers d'autres approches, initialement développées pour étudier les réactions en phase liquide. Ces méthodes sont de complexité et coût très variables. Nous allons illustrer par la suite les différentes possibilités, des moins coûteuses en temps de calcul aux plus précises, en soulignant les avantages et inconvénients de chacune. Ces méthodes sont résumées schématiquement dans la figure 1.

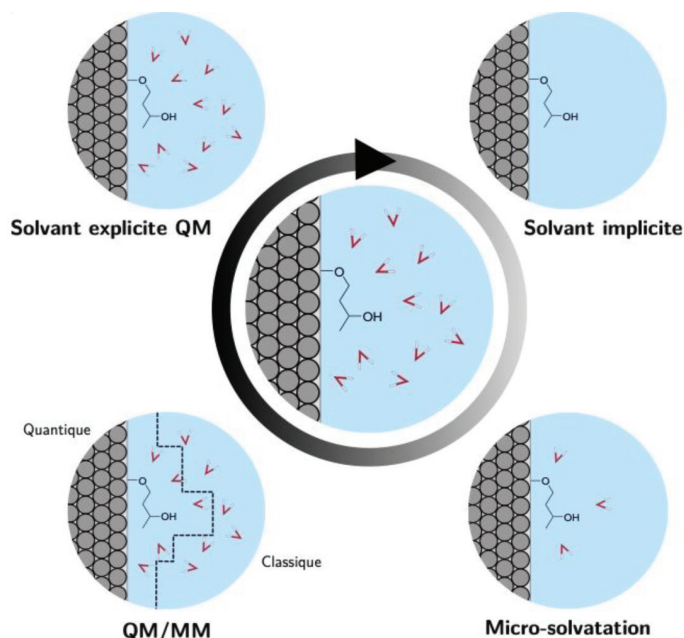


Figure 1 - Résumé graphique des grandes catégories de méthodes de modélisation d'un solvant pouvant être utilisées pour modéliser une interface entre un métal (en gris) et l'eau liquide (en bleu). En rouge et blanc, des molécules d'eau explicites, c'est-à-dire décrites à l'échelle atomique. Un intermédiaire typique est adsorbé à la surface, représenté ici en formule topologique. QM et MM se réfèrent à la mécanique quantique et moléculaire.

Le solvant implicite, ou comment reproduire un liquide sans molécules

L'une des grandes propriétés d'un solvant comme l'eau affectant la réactivité chimique de ses solutés est sa capacité à stabiliser la séparation des charges via une grande permittivité électrostatique (ϵ_r). Avec un ϵ_r de 78,5, les forces de Coulomb sont atténuées d'un facteur 78,5 dans l'eau par rapport au vide. Modéliser le liquide comme un milieu polarisable continu permet de prendre en compte cette atténuation. D'autre part, ces modèles peuvent aussi inclure le coût énergétique associé à la formation d'une cavité dans ce milieu continu pour y insérer une molécule, mais cela s'avère une contribution nettement plus faible que celle induite par la modification de la permittivité électrostatique. Ces modèles, dits de solvatation implicite puisqu'ils ne reposent pas sur une description moléculaire explicite de chaque molécule de solvant, ont été développés à partir des années 1980 [4]. Les coûts des simulations associées sont suffisamment faibles pour que ces modèles soient utilisés de manière routinière depuis plus de vingt ans en milieu liquide (chimie moléculaire). La simplification considérable de ces modèles par rapport à une description atomistique s'accompagne de la nécessité d'introduire des paramètres empiriques. Depuis la transposition des solvants implicites aux systèmes périodiques [5], ils peuvent maintenant être facilement utilisés également pour toute interface solide/liquide. Néanmoins, contrairement à la situation en phase liquide, les données expérimentales qui permettent d'établir des paramètres empiriques fiables ne sont guère disponibles aux interfaces métal/eau. Nous allons illustrer l'apport de cette approche implicite sur deux exemples.

Effet sur la réactivité d'alcools

La nature du solvant est connue pour influencer la rupture de liaison, en particulier les liaisons polaires comme les C-O ou les O-H [6]. Ces ruptures de liaison sont essentielles dans l'étude

de la valorisation de la biomasse où la transformation sélective de molécules oxygénées (par exemple le glycérol) en molécules moins oxygénées (par exemple le 1,3-propanediol) est un défi. Il est donc crucial d'être capable de prendre en compte l'influence du solvant sur l'activité des catalyseurs métalliques utilisés. Comme les modèles implicites de solvant n'augmentent pas considérablement le temps de calcul, ils seraient particulièrement adaptés dans le cadre d'études de réactivité établissant les chemins réactionnels et donc les mécanismes réactionnels. En effet, ces études sont déjà coûteuses de par le nombre d'intermédiaires et d'états de transition à déterminer et ne peuvent pas inclure le solvant si cela s'accompagne d'un accroissement trop important de la durée des simulations correspondantes.

Nous avons donc cherché à évaluer l'influence de l'eau modélisée par un milieu continu polarisable sur les ruptures de liaison O-H, C-H, C-O et C-C présentes dans des alcools simples quand ces ruptures de liaisons sont catalysées par une surface de platine [7-8]. Sur notre base de données constituée de 54 ruptures de liaisons, l'impact de l'eau quand elle est modélisée ainsi est très minimal par rapport à l'absence de solvant. La plus grande variation est observée pour une rupture de liaison C-C qui devient plus exothermique en présence d'un solvant continu de 21 kJ.mol^{-1} . D'ailleurs, toutes les dissociations de liaison C-C tendent à devenir légèrement plus exothermiques, mais les autres liaisons sont moins affectées. Sur l'ensemble des liaisons considérées, la variation d'énergie de réaction induite par l'inclusion d'un solvant continu est seulement de 2 kJ.mol^{-1} en moyenne. L'influence d'un milieu polarisable continu n'est pas plus importante sur les barrières d'activation, avec des variations entre -17 et $+12 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour une moyenne à 3 kJ.mol^{-1} . Cette variation est d'autant plus négligeable que les barrières de dissociation de liaisons C-C et C-O sont en grande majorité supérieures à 100 kJ.mol^{-1} . En l'absence d'une description explicite de l'eau solvant, la contribution covalente des liaisons hydrogène n'est cependant pas incluse, ce qui manque probablement cruellement ici. Nous verrons par la suite quelle stratégie employer pour améliorer cette description du solvant, et donc pouvoir inclure l'effet chimique des liaisons hydrogène en plus de leur effet électrostatique. Dans l'ensemble, la méthode de solvatation implicite est donc beaucoup plus adaptée à la description des solvants n'impliquant pas de liaisons hydrogène ou de liaisons fortes avec les molécules de solvant. Nous allons voir dans l'exemple suivant que le modèle de solvant implicite peut être utilisé efficacement lorsque la séparation de charges est la contribution principale du solvant.

Les interfaces électrifiées

Les interfaces électrifiées sont au cœur de dispositifs essentiels dans le domaine de l'énergie (batteries, piles, etc.), mais aussi en production de produits chimiques (production de H_2 par électrocatalyse, réduction du CO_2 en produits d'intérêt comme CO ou le méthanol, etc.). Dans ce domaine, il est indispensable de mieux comprendre les réactions à l'interface entre l'électrode métallique et l'électrolyte. Elles sont affectées par la nature de l'électrode, l'électrolyte et le potentiel d'électrode appliqué. Si la nature de l'électrode métallique peut être traitée comme n'importe quelle surface métallique, ni l'électrolyte, ni l'effet du potentiel d'électrode ne sont aisés à inclure dans une simulation.

En ce qui concerne la prise en compte du potentiel, la méthode la plus courante est l'électrode à hydrogène

computationnelle (CHE), développé par Norskov [9]. Elle consiste en une correction *a posteriori* des différences énergétiques, qui est estimée comme proportionnelle au nombre d'électrons et protons échangés. Cependant, cette méthode n'a d'influence que sur des étapes de réactions pendant lesquelles un transfert explicite et simultané d'un proton et d'un électron a lieu (qui sont appelées étapes électrochimiques).

Pour aller au-delà et décrire plus finement l'effet du potentiel sur les étapes chimiques de la réaction, nous avons développé une approche permettant de prendre en compte directement son influence, sans avoir besoin d'un échange électron/proton couplé. Cette approche repose sur une bonne description de la modification du potentiel en fonction de la charge de surface. Elle présente néanmoins deux inconvénients. Le premier est qu'elle nécessite absolument la présence d'un solvant qui permet de stabiliser la charge de surface. Comme déjà souligné, décrire le solvant de manière atomistique impliquerait un temps de calcul excessif et nous avons donc utilisé un solvant implicite [10]. Le second inconvénient est que la surface étant désormais chargée, une contre-charge est nécessaire pour garantir la neutralité du système – d'autant plus que celui-ci étant périodique, la charge nette serait répliquée une infinité de fois dans les images périodiques, aboutissant à une charge totale infinie. En analogie avec le solvant continu, l'électrolyte local (les contre-ions) peut aussi être décrit de manière implicite. Dans le cas le plus simple, une faible charge électrique est uniformément répartie sur l'ensemble du système (contre-charge de fond homogène). Cette méthode n'est pas parfaite puisqu'elle applique cette charge également dans la surface, ce qui induit des interactions artificielles qu'on doit corriger de manière approximative [11].

Malgré la complexité additionnelle apportée par cette méthode, son intérêt a été illustré lors de l'étude de la réduction du CO_2 en milieu aprotique sur du nickel [12]. En effet, l'étape initiale d'adsorption sur la surface Ni(111) n'est pas une étape électrochimique et n'a donc pas de dépendance du potentiel dans la méthode CHE, comme illustré en *figure 2*. L'énergie d'adsorption (positive, donc endothermique) ne dépend pas beaucoup de la présence d'un solvant non plus. Néanmoins, si le potentiel est explicitement pris en compte, cette adsorption devient plus intéressante. D'une part, quand

le potentiel est appliqué en combinaison avec le solvant implicite, plus ce potentiel est réducteur, plus le dioxyde de carbone est stabilisé dans sa forme adsorbée qui est coude et qui est partiellement réduite. D'autre part, la stabilisation des surfaces chargées par le solvant est cruciale puisque dans le vide l'énergie d'adsorption ne dépend que très faiblement du potentiel. Cet exemple illustre que le comportement qualitatif, par exemple le caractère exothermique ou endothermique de l'adsorption à un potentiel de -0,5 V vs ESH selon le modèle adopté, peut grandement dépendre de la prise en compte du potentiel et du solvant, même si ce dernier n'est traité qu'implicitement.

Pour rendre le modèle plus réaliste, le fond de charge homogène est remplacé par un électrolyte implicite formant une double couche. L'équation correspondante est résolue numériquement et place des charges ponctuelles autour du soluté (ici la surface et son adsorbat) en fonction du potentiel électrostatique. Ce type d'électrolyte implicite est plus réaliste que la contre-charge de fond homogène puisqu'il n'introduit pas de charges fictives à l'intérieur de la couche finie représentant la surface. Cette description est particulièrement adaptée à l'étude de surfaces chargées non métalliques, telles que les semi-conducteurs utilisés comme (photo)électrocatalyseurs [13-14].

L'approche de l'électrolyte implicite est aussi particulièrement utile pour décrire des surfaces chargées qui ne sont pourtant pas liées à la présence d'un potentiel électrique. C'est par exemple le cas quand un anion (tel que OH^-) s'adsorbe à l'interface entre un catalyseur métallique et le solvant eau. En effet, l'adsorption de ces bases anioniques crée une charge de surface et un champ électrique associé. Par conséquent, ce champ électrique peut avoir une grande influence sur les réactions catalytiques à la surface quand le moment dipolaire de surface est modifié pendant une étape élémentaire. Nos études ont montré que cela est le cas pour la décomposition de l'acide formique sur palladium [15] pour la production de H_2 pour des piles à combustible embarquant l'acide formique comme carburant, et pendant l'oxydation d'alcools en acides carboxyliques catalysée par l'or [16], une réaction importante en valorisation de dérivés de la biomasse en produits chimiques d'intérêt (additifs, monomères, tensioactifs).

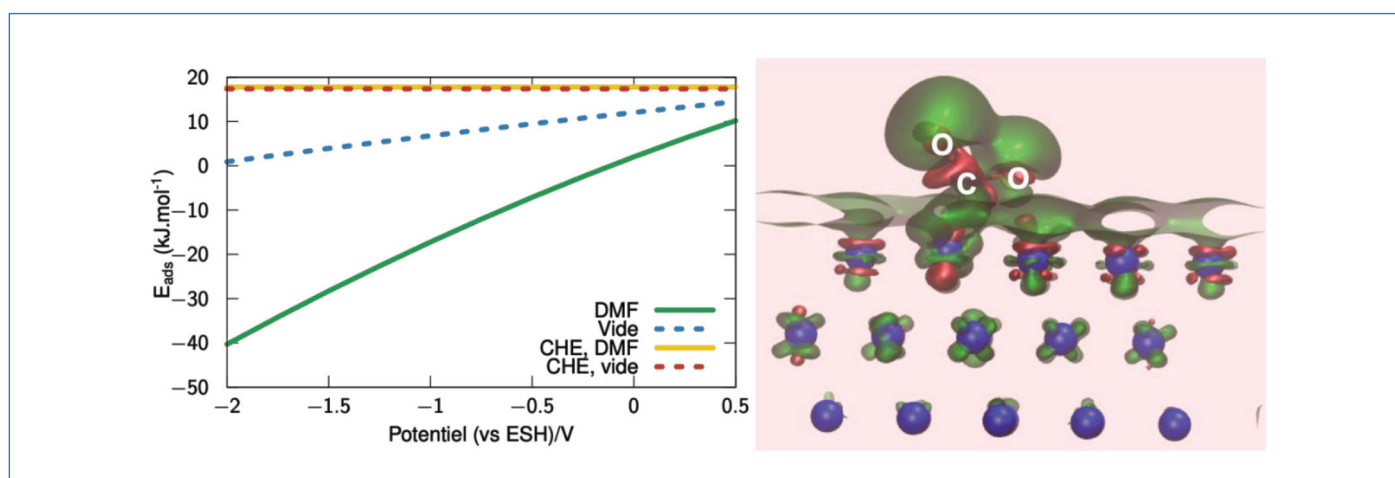


Figure 2 - À gauche est représentée l'énergie d'adsorption d'une molécule de CO_2 en fonction du potentiel électrochimique soit dans le vide, soit dans un solvant implicite, le diméthylformamide (DMF) ($\epsilon = 37$) typique pour un solvant organique utilisé pour la réduction du dioxyde de carbone. Les valeurs CHE correspondent aux résultats obtenus à charge nulle, donc sans contrôle du potentiel. À droite est représentée la charge de surface (en vert) en présence de la molécule adsorbée. Le rose indique la présence de la charge homogène de fond. Le CO_2 est coude et chargé partiellement négativement quand il est adsorbé sur la surface Ni(111).

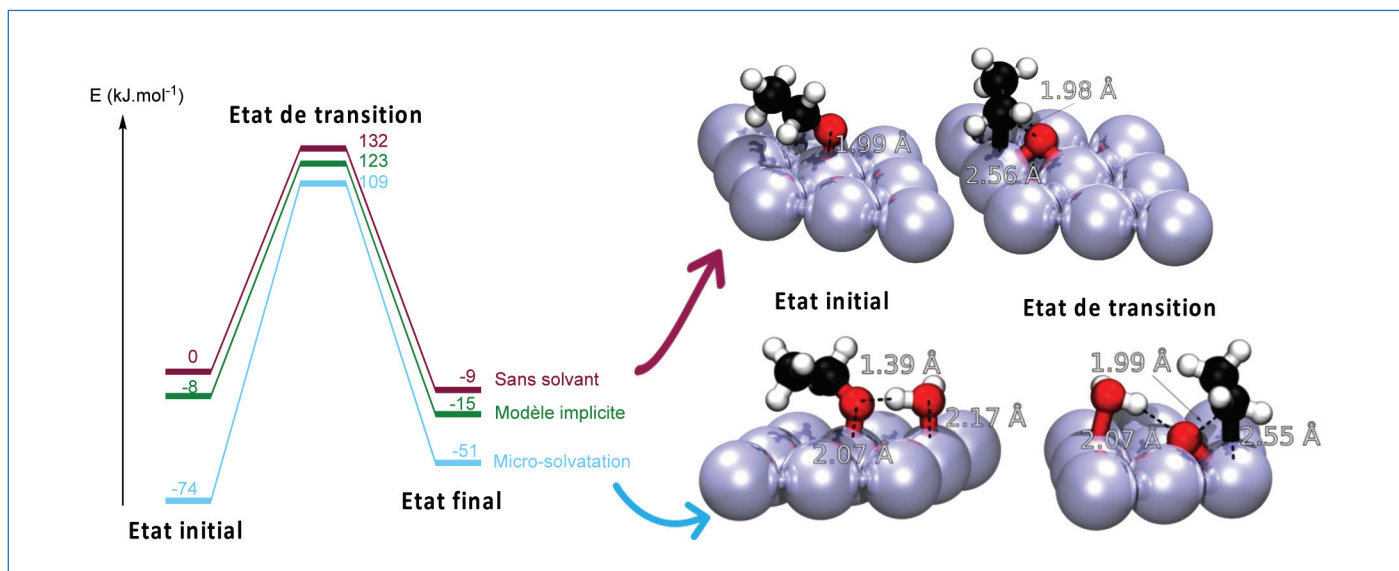


Figure 3 - Dissociation C-O dans le fragment éthy chimisorbé sur une surface de platine.

À gauche : le profil énergétique correspondant à cette rupture de liaison utilisant l'éthoxy chimisorbé à l'interface Pt/vide comme référence énergétique. En violet, le profil obtenu à l'interface avec le vide, en vert en présence d'un milieu polarisable continu du solvant eau, en bleu en présence d'un milieu polarisable continu et d'une molécule d'eau explicite chimisorbée. À droite : la structure optimisée de l'éthoxy et de l'état de transition de dissociation C-O dans le vide et en présence d'une molécule d'eau chimisorbée. En noir, les carbones ; en rouge, les oxygènes ; en blanc, les hydrogènes ; en violet, les platines.

Simuler un solvant avec une seule molécule : la micro-solvatation

Une des limites claires des modèles de solvation implicite est une description insuffisante des liaisons hydrogène entre le solvant et les molécules adsorbées à l'interface. Pour inclure cette stabilisation, un premier pas vers les approches explicites est de se limiter aux molécules les plus essentielles, qui appartiennent à la première couche de solvation. Par exemple, dans le cadre de la valorisation de molécules dérivées de la biomasse cellulosique, il est nécessaire de développer des catalyseurs métalliques supportés capables de convertir sélectivement des alcools et les carbonyles en molécules d'intérêt. Ces transformations sont menées dans l'eau. Dans ce cadre, la solvation par l'eau pourra être représentée par la molécule d'eau chimisorbée à l'interface métal/eau qui forme une liaison hydrogène avec l'alcool d'intérêt.

Ainsi dès 2011, nous avons pu montrer que la présence de cette molécule d'eau renforce l'adsorption de l'éthanol sur rhodium et facilite la rupture de la liaison O-H, rendant cette rupture plus facile que celle de la liaison C-H [17]. Nous avons ensuite pu mettre en évidence l'importance de l'eau solvant sur la réactivité des catalyseurs à base de ruthénium supporté sur l'hydrogénation de fonctions carbonyles grâce à ce modèle de micro-solvatation [18], puis nous avons étendu nos recherches à l'ensemble des ruptures de liaisons qui peuvent se dérouler à l'interface entre le catalyseur métallique et l'eau solvant dans le cadre de la valorisation d'alcools : dissociation de liaisons O-H et C-H mais aussi C-C et C-O, en se focalisant sur le platine [8]. Les dissociations de liaisons considérées sont les mêmes que celles étudiées ci-dessus en solvation implicite. Focalisons-nous d'abord sur un exemple précis, typique des effets de l'eau rencontrés à l'interface métal/eau : la rupture C-O dans le fragment éthy ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$) conduisant à deux fragments chimisorbés (CH_3CH_2 et O), représentée figure 3. En l'absence de solvant, la rupture de liaison C-O nécessite de passer une barrière de 132 kJ.mol^{-1} . L'inclusion du solvant par un modèle implicite stabilise l'état initial de 8 kJ.mol^{-1} et l'état de transition de 9 kJ.mol^{-1} , affectant très peu la barrière.

De la même manière, l'énergie de réaction est peu affectée par l'inclusion du solvant comme un milieu polarisable continu et demeure faiblement exothermique. L'inclusion supplémentaire d'une molécule d'eau induit une stabilisation de 66 kJ.mol^{-1} de l'éthoxy via la formation d'une liaison hydrogène particulièrement courte ($1,39 \text{ \AA}$). Cette stabilisation est moins importante pour les produits, ce qui conduit à basculer d'une réaction exothermique à une réaction endothermique ($+23 \text{ kJ.mol}^{-1}$).

De manière encore plus remarquable, l'état de transition n'est quasiment pas affecté par la liaison hydrogène entre l'oxygène et la molécule d'eau. Les distances caractéristiques sont très proches de celles trouvées à l'interface avec le vide et l'état de transition n'est stabilisé que de 14 kJ.mol^{-1} , ce qui conduit à une barrière de 183 kJ.mol^{-1} . La vitesse variant exponentiellement avec l'opposé de la barrière, cette augmentation a une incidence très importante sur la prédiction de mécanismes et d'activités de catalyseurs. De plus, l'inclusion explicite d'une molécule d'eau chimisorbée interagissant via une liaison hydrogène avec le dérivé d'alcool a un impact contrasté sur les ruptures considérées. Alors que nous avons vu ici un cas où la barrière et l'énergie de réaction calculées prédisent une rupture moins favorable qu'en l'absence de solvant, d'autres ruptures sont favorisées. Ainsi, dissocier une liaison O-H ou C-OH est plus favorable en présence d'une molécule d'eau chimisorbée qui stabilise à la fois l'état de transition et le produit : les barrières sont en moyenne réduites d'environ 20 kJ.mol^{-1} et les énergies de réaction sont plus exothermiques d'environ 50 kJ.mol^{-1} .

Cette étude montre l'importance d'une bonne inclusion des liaisons hydrogène pour décrire la rupture de liaison dans les alcools à l'interface métal/eau. Cependant, une difficulté intrinsèque de ces modèles de micro-solvatation réside dans le choix du nombre de molécules d'eau à inclure et de leur placement. Ici, nous nous sommes limités arbitrairement à une seule molécule d'eau et nous avons vu qu'elle pouvait avoir un effet contrasté sur la réactivité de dérivés oxygénés à l'interface platine/eau. Ajouter plus de molécules complexifie

rapidement les études de réactivité, chaque intermédiaire pouvant être potentiellement solvaté par un nombre variable de molécules. De plus, il est difficile de décrire l'influence de l'eau sur l'adsorption de molécules à l'aide de tels modèles, une description équilibrée de la solvation à l'interface et dans la solution étant difficile à atteindre. Malgré ces difficultés, ce modèle de micro-solvatation nous a aussi permis de mieux comprendre et traiter des questions importantes en catalyse, comme le rôle de la base en oxydation des alcools par l'or et le platine [16], ou encore pourquoi le ruthénium jouait un rôle si particulier en valorisation de la biomasse en milieu aqueux [19].

La solvation explicite

Pour dépasser les limites d'une description du solvant par un milieu polarisable continu, nous avons introduit explicitement une à quelques molécules d'eau tout en conservant une approche dite statique, où chaque espèce est caractérisée par un minimum de la surface d'énergie potentielle à température nulle. Pour dépasser les limites de ce modèle de micro-solvatation, il faut basculer vers une description explicite de l'ensemble du solvant, ce qui nécessite un changement radical d'approche. Il n'est plus question d'optimiser chaque géométrie sur la surface d'énergie potentielle à température nulle puisque cette dernière ne peut en aucun cas représenter un liquide. Il faut pouvoir moyenner les configurations accessibles au solvant et donc générer un nombre important de ces configurations, ce qui est appelé échantillonnage. L'avantage intrinsèque de cette approche est qu'il s'agit d'une simulation complète, qui permet en théorie de prendre en compte l'intégralité des effets du solvant et évite donc de devoir faire des choix (comme précédemment) sur les contributions à inclure dans le modèle... à condition de combiner une évaluation parfaite de l'énergie du système avec un échantillonnage extensif. Le grand nombre de configurations nécessaires conduit rapidement à un coût prohibitif en temps de calcul si l'énergie est évaluée au niveau DFT, en particulier à l'interface métal/liquide.

Des compromis sur l'évaluation énergétique, pas sur l'échantillonnage !

Afin de rendre cette méthode moins coûteuse en temps de calcul, une possibilité est d'abaisser la précision de l'évaluation énergétique, en passant de la DFT à la mécanique classique (MM, « molecular mechanics »). Cependant, cette baisse de qualité est parfois incompatible avec la subtilité des effets recherchés parce que les marges d'erreurs commises sont supérieures à l'échelle énergétique de ces effets. Nous pouvons cependant recourir à une approche mixte (QM/MM, « quantum mechanics/molecular mechanics »), dont l'idée est d'utiliser le paradigme quantique pour décrire la partie chimiquement la plus active du système (ex : le site actif d'une enzyme), et celui classique pour décrire l'effet de l'environnement chimique (ex : le solvant et le reste de la protéine pour un système biologique). Dans le cas des interfaces métal/eau, nous avons proposé une telle approche mixte pour prédire l'énergie d'adsorption à l'interface métal/liquide : la MM-FEP (« free energy perturbation ») [20].

Tout comme les approches précédentes, cette méthode repose sur une description QM de l'interaction entre la molécule d'intérêt et la surface au niveau DFT, tandis que l'eau est traitée au niveau MM. Les interactions entre les

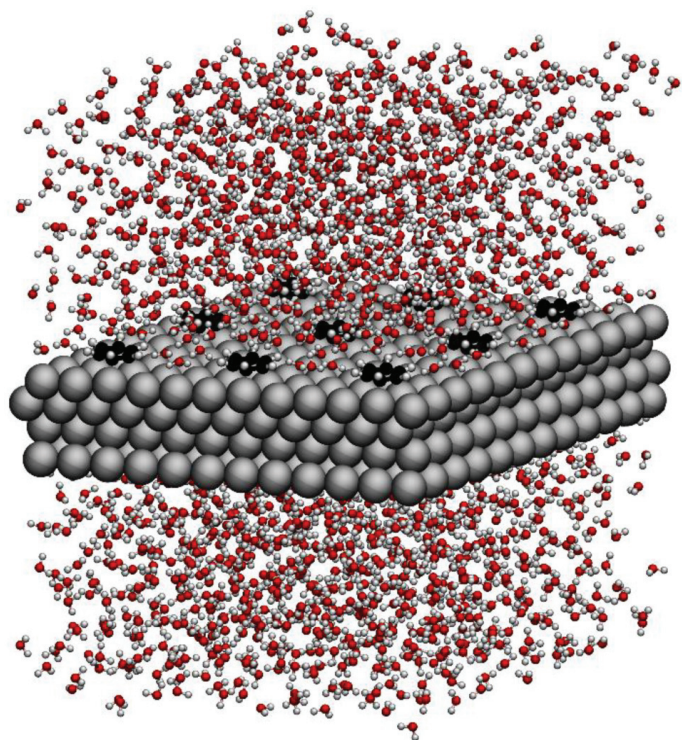


Figure 4 - Image extraite de la simulation explicite de l'adsorption de benzène à l'interface eau/Pt(111). La partie QM est constituée de la surface de platine et de molécules de benzène chimisorbées, représentées par des sphères de van der Waals. La partie MM est constituée des molécules d'eau.

molécules d'eau ou entre l'eau et la partie QM du système sont approximées par des potentiels classiques (figure 4). Cela permet donc en un temps de calcul raisonnable d'évaluer l'effet de l'eau sur l'adsorption de la molécule d'intérêt via la génération de très nombreuses configurations de structure de l'eau autour de la molécule concernée. Il s'agit donc de développer au maximum l'échantillonnage des configurations du solvant, au prix d'une description moins précise des interactions entre le solvant et la surface et le solvant et la molécule d'intérêt, comparée à celle que fournit la DFT.

De la nécessité d'une description classique précise

Un aspect important commun aux méthodes MM pures et aux méthodes mixtes QM/MM est qu'elles reposent sur des évaluations classiques des interactions entre atomes ou molécules, appelées champs de force. Pour notre système d'interface métal/eau, un manque criant de champ de force précis pour décrire l'interaction entre l'eau et le métal est à déplorer, conséquence du manque de données sur lesquelles paramétrer de telles interactions. Afin d'améliorer les résultats de la MM-FEP, nous avons proposé un nouveau champ de force, qui décrit au mieux les interactions entre l'eau et une surface métallique (platine pour la première génération nommée GAL17 [21], mais également des surfaces d'or, d'argent, de cuivre ou de platine pour la seconde génération, nommée GAL19 [22]). Ces formulations s'appuient sur des termes décrivant non plus seulement la physisorption des molécules d'eau – comme c'est classiquement le cas pour les champs de force aux interfaces [23] –, mais également leur chimisorption, beaucoup plus forte énergiquement et à plus courte distance de la surface. Ces champs de force ont été établis sur des configurations d'adsorption d'une molécule d'eau isolée incluant des orientations variées et ont été ensuite testés avec succès sur des configurations d'adsorption

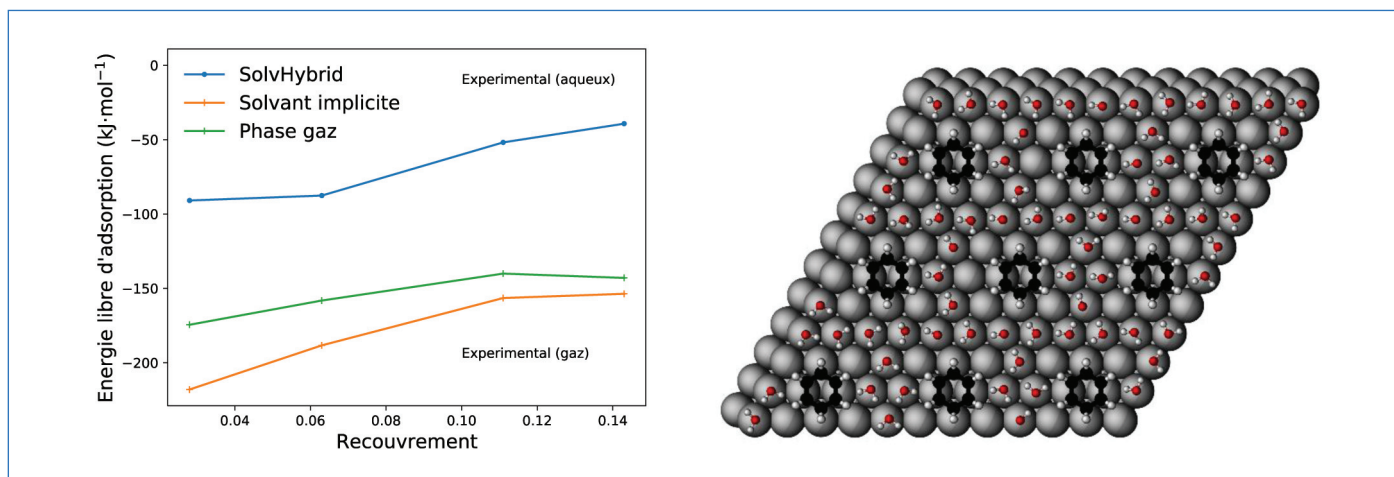


Figure 5 - À gauche : l'énergie libre d'adsorption $\Delta_a G_{\text{solv}}$ calculée par SolvHybrid ou grâce au modèle de solvant implicite en fonction de la concentration surfacique (ou recouvrement) du benzène sur une surface de Pt(111). La mention « phase gaz » se réfère à l'énergie d'adsorption en l'absence de solvant calculée par DFT pour ces systèmes. Les lignes en pointillés correspondent aux valeurs expérimentales mesurées par C. Kelly et ses co-auteurs [26]. À droite : représentation des molécules chimisorbées à l'interface solide/liquide telle qu'extraite de la simulation explicite de l'adsorption de benzène à l'interface eau/Pt(111).

de couches d'eau. La première génération du champ de force a également été combinée avec la MM-FEP au sein d'un programme automatisé dénommé SolvHybrid [24]. Cette approche a permis d'améliorer la prédiction de l'énergie d'adsorption du benzène et du phénol en phase aqueuse sur une surface de Pt(111) (figure 5), approchant les résultats expérimentaux avec une précision d'environ 40 kJ.mol^{-1} contre 160 kJ.mol^{-1} pour la méthode la plus largement utilisée de solvation implicite [25]. En effet, l'utilisation d'un solvant explicite permet d'inclure la contribution énergétique du remplacement des molécules d'eau adsorbées sur la surface, qui est nécessaire à l'adsorption de la molécule d'intérêt. Cet effet, s'il peut être négligeable dans le cas de solvants peu polaires ou apolaires et ayant peu d'affinité avec la surface métallique étudiée, apparaît primordial dans le cas de l'eau en contact avec une surface de platine. Décrire de la manière la plus précise possible l'adsorption de l'eau sur le métal est donc un enjeu majeur de ce genre d'étude, ce qui explique le succès de la méthode que nous avons proposée.

Vers une meilleure compréhension grâce à la modélisation

La modélisation de la structure et la réactivité des interfaces métal/eau est rendue ardue par l'arbitrage nécessaire entre la qualité de la description de l'interaction entre le solvant, la surface métallique et les molécules adsorbées à l'interface d'une part, et la qualité de l'échantillonnage des configurations pouvant être prises par les molécules de solvant à une température donnée d'autre part. Les modèles de solvant le traitant comme un milieu polarisable continu paraissent bien adaptés pour étudier les interfaces électrochimiques où la stabilisation de la dissociation de charges par le milieu diélectrique est importante. Ils sont par contre défaillants pour traiter l'influence que l'eau peut avoir via des liaisons hydrogène avec par exemple un alcool qui réagit sur la surface d'un catalyseur métallique en milieu aqueux. Une première approche est d'inclure la ou les molécules les plus importantes qui appartiennent à la première sphère de solvation. Cette approche permet de prendre en compte une bonne partie des effets mais se retrouve rapidement limitée par le choix arbitraire du nombre et du positionnement de ces molécules

de solvant. Pour dépasser ces limites, il faut basculer à une description explicite complète du solvant, pour réaliser la moyenne d'un grand nombre de configurations représentatives. Les métaux ayant un grand nombre d'électrons de valence et étant conducteurs, il est rédhibitoire d'effectuer un grand nombre de calculs au niveau DFT pour décrire la structure du solvant. Pour atteindre une bonne qualité d'échantillonnage tout en conservant un temps de simulation raisonnable, nous avons développé une approche hybride permettant de décrire le solvant au niveau MM moins précis mais surtout moins coûteux, tandis que l'interaction entre la molécule d'intérêt et la surface est toujours décrite précisément au niveau DFT. Cette approche a été validée par comparaison avec l'expérience et a permis de comprendre que la dé-solvation de la surface était une composante importante dans l'adsorption à l'interface métal/eau.

- [1] M. Saleheen, A. Heyden, Liquid-phase modeling in heterogeneous catalysis, *ACS Catalysis*, **2018**, *8*, p. 2188-194.
- [2] N. Abidi *et al.*, Atomistic modeling of electrocatalysis: are we there yet?, *WIREs Comp. Mol. Sci.*, **2020**, *11*, e1499.
- [3] R. Réocreux, Michel C. *et al.*, Reactivity of shape-controlled crystals and metadynamics simulations locate the weak spots of alumina in water, *Nat. Commun.*, **2019**, *10*, art. 3139.
- [4] J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi, Quantum mechanical continuum solvation models, *Chem. Rev.*, **2005**, *105*, p. 2999-3094.
- [5] S.A. Petrosyan, A.A. Rigos, T.A. Arias, Joint density-functional theory: ab initio study of Cr_2O_3 surface chemistry in solution, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, p. 15436-444.
- [6] C. Reichardt, T. Welton, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 4th ed., Wiley, **2010**.
- [7] G.H. Gu, C. Michel *et al.*, Group additivity for aqueous phase thermochemical properties of alcohols on Pt(111), *J. Phys. Chem. C*, **2017**, *121*, p. 21510-519.
- [8] B. Schweitzer, S.N. Steinmann, C. Michel, Can microsolvation effects be estimated from vacuum computations? A case-study of alcohol decomposition at the $\text{H}_2\text{O}/\text{Pt}(111)$ interface, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2019**, *21*, p. 5368-77.
- [9] J. K. Norskov *et al.*, Origin of the overpotential for oxygen reduction at a fuel-cell cathode, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*, p. 17886-892.
- [10] S.N. Steinmann, C. Michel, R. Schwiedernoch, P. Sautet, Impacts of electrode potentials and solvents on the electroreduction of CO_2 : a comparison of theoretical approaches, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2015**, *17*, p. 13949-963.
- [11] C.D. Taylor, S.A. Wasileski, J.-S. Filhol, M. Neurock, First principles reaction modeling of the electrochemical interface: consideration and calculation of a tunable surface potential from atomic and electronic structure, *Phys. Rev. B*, **2006**, *73*, 165402.
- [12] S.N. Steinmann, C. Michel, R. Schwiedernoch, M. Wu, P. Sautet, Electro-carboxylation of butadiene and ethene over Pt and Ni catalysts, *J. Catal.*, **2016**, *343*, p. 240-247.

[13] A. Curutchet, P. Colinet, C. Michel, S.N. Steinmann, T. Le Bahers, Two-sites are better than one: revisiting the OER mechanism on CoOOH by DFT with electrode polarization, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2020**, *22*, p. 7031-38.

[14] N. Abidi, A. Bonduelle-Skrzypczak, S.N. Steinmann, Revisiting the active sites at the MoS₂/H₂O interface via grand-canonical DFT: the role of water dissociation, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, *12*, p. 31401-410.

[15] P. Wang, S.N. Steinmann, G. Fu, C. Michel, P. Sautet, Key role of anionic doping for H₂ production from formic acid on Pd(111), *ACS Catalysis*, **2017**, *7*, p. 1955-59.

[16] Q. Gu, P. Sautet, C. Michel, Unraveling the role of base and catalyst polarization in alcohol oxidation on Au and Pt in water, *ACS Catalysis*, **2018**, *8*, p. 11716-721.

[17] C. Michel, F. Auneau, F. Delbecq, P. Sautet, C-H versus O-H bond dissociation for alcohols on a Rh(111) surface: a strong assistance from hydrogen bonded neighbors, *ACS Catalysis*, **2011**, *1*, p. 1430-40.

[18] C. Michel, P. Sautet *et al.*, Role of water on metal catalyst performance for ketone hydrogenation. A joint experimental and theoretical study on levulinic acid conversion into gamma-valerolactone, *Chem. Commun.*, **2014**, *50*, p. 12450-453.

[19] C. Michel, P. Gallezot, Why is ruthenium an efficient catalyst for the aqueous-phase hydrogenation of biosourced carbonyl compounds?, *ACS Catalysis*, **2015**, *5*, p. 4130-32.

[20] S.N. Steinmann, P. Sautet, C. Michel, Solvation free energies for periodic surfaces: comparison of implicit and explicit solvation models, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2016**, *18*, p. 31850-861.

[21] S.N. Steinmann, P. Sautet, C. Michel *et al.*, Force field for water over Pt(111): development, assessment, and comparison, *J. Chem. Theory Comput.*, **2018**, *14*, p. 3238-251.

[22] P. Clabaut, Fleurat-Lessard P., C. Michel, S.N. Steinmann, Ten facets, one force field: the GAL19 force field for water-noble metal interfaces, *J. Chem. Theory Comput.*, **2020**, *16*, p. 4565-578.

[23] H. Heinz, R.A. Vaia, B.L. Farmer, R.R. Naik, Accurate simulation of surfaces and interfaces of face-centered cubic metals using 12-6 and 9-6 Lennard-Jones potentials, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*, p. 17281-290.

[24] P. Clabaut, B. Schweitzer, A.W. Götz, C. Michel, S.N. Steinmann, Solvation free energies and adsorption energies at the metal/water interface from hybrid QM-MM simulations, *J. Chem. Theory Comput.*, **2020**, *16*, p. 6539-49.

[25] K. Mathew *et al.*, Implicit solvation model for density-functional study of nanocrystal surfaces and reaction pathways, *J. Chem. Phys.*, **2014**, *140*, 084106.

[26] C.P. Kelly, C.J. Cramer, D.G. Truhlar, SM6: a density functional theory continuum solvation model for calculating aqueous solvation free energies of neutrals, ions, and solute-water clusters, *J. Chem. Theory Comput.*, **2005**, *1*, p. 1133-52.

Paul CLABAUT, doctorant, **Stephan N. STEINMANN**, chargé de recherche, et **Carine MICHEL***, chargée de recherche, Laboratoire de Chimie (CNRS UMR 5182), Université de Lyon, ENS de Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1.

Carine Michel a reçu le prix Jeune chercheur de la division Chimie physique (DCP) de la Société Chimique de France en 2020.



C. Michel

* carine.michel@ens-lyon.fr

CHIMIE ET...
 Déjà 23 titres dans cette collection...
 Des livres à mettre en toutes les mains !

Commandez en ligne sur laboutique.edpsciences.fr

edp sciences