

La chimie théorique : une méthode clé pour une chimie durable

Philippe Sautet

Résumé Le développement d'une chimie durable nécessite un meilleur contrôle des réactions chimiques et de leur sélectivité. Ceci peut être réalisé par la mise en place de catalyseurs performants et innovants. La modélisation par chimie théorique est une approche très utile pour mieux comprendre les étapes élémentaires à la surface du catalyseur et mettre en place de nouveaux catalyseurs permettant de faciliter la réaction et d'améliorer sa sélectivité. Après une présentation rapide des méthodes de chimie théorique pour l'étude de la catalyse hétérogène, cet article montre, sur l'exemple de l'hydrogénation sélective du butadiène en butène, comment l'exploration du profil énergétique de la réaction permet de comprendre pourquoi la sélectivité est faible dans le cas du platine et comment son alliage avec l'étain permet d'obtenir une sélectivité totale.

Mots-clés Réactions chimiques, sélectivité, catalyse hétérogène, DFT, chemin de réaction, état de transition, butadiène, hydrogénation, platine, étain.

Abstract **Theoretical chemistry: a key method for a sustainable chemistry**
The development of a sustainable chemistry requires a better control of chemical reactions and of their selectivity. This can be achieved by efficient and innovative catalysts. For this goal, modelling with theoretical chemistry is a very useful approach in order to better understand the elementary steps at the surface of the catalyst and to design new catalysts to render the chemical reactions easier and more selective. After a quick presentation of the theoretical methods adequate for the study of heterogeneous catalysis, this article shows, on the example of the selective hydrogenation of butadiene in butene, how the exploration of reaction energy profiles allows us to understand why the selectivity is poor in the case of platinum and how its alloying with tin permits to achieve a total selectivity.

Keywords Chemical reactions, selectivity, heterogeneous catalysis, DFT, reaction pathway, transition state, butadiene, hydrogenation, platinum, tin.

La chimie : ange ou démon ?

La chimie a aujourd'hui un impact majeur sur notre société, et ceci dans plusieurs domaines [1-2]. Pour notre santé, elle propose des approches innovantes de diagnostic (avec par exemple des molécules comme agent de contraste pour l'imagerie médicale IRM) ; elle crée de nouveaux médicaments ou des procédés innovants permettant leur vectorisation et leur ciblage dans l'organisme. La chimie innove pour concevoir de nouveaux matériaux, avec des composés hybrides multifonctionnels. Elle contribue à la qualité de notre environnement par une analyse de plus en plus fine des polluants et la mise en place de méthodes performantes de dépollution. Enfin, pour rester concis, elle contribue de façon majeure à la transformation de nos énergies, énergie fossile bien sûr avec le raffinage, mais aussi énergies renouvelables, comme la production de produits valorisés ou de carburants à partir de la biomasse, ou encore la création de dispositifs pour l'utilisation de l'énergie solaire [3].

Cependant, malgré cet apport majeur à chaque jour de notre vie, la chimie a souvent une image négative dans les médias et dans notre société. Elle apparaît comme une industrie polluante, qui utilise des réactifs agressifs et génère en plus des produits souhaités tout un ensemble de sous-produits indésirables, de déchets. Pourquoi un tel contraste entre l'apport de la chimie et son image ? Peut-on changer cela ?

La difficulté principale est placée dans les fondements même de la chimie, science qui casse et forme les liaisons

« chimiques » entre les atomes pour créer de nouvelles molécules ou de nouveaux matériaux. En effet, pour casser les liaisons chimiques, il faut fournir de l'énergie, franchir une barrière. L'image intuitive est celle du marcheur en montagne qui doit passer un col entre deux vallées. Cette énergie peut être communiquée à la molécule en élevant la température, en travaillant à haute pression, ou en utilisant des réactifs eux-mêmes peu stables, de haute énergie. Dans ces conditions, la réaction chimique demande beaucoup d'énergie, et passant par des barrières hautes, le contrôle fin des produits formés est difficile, entraînant la présence de sous-produits qui doivent être traités. Une autre approche très élégante consiste à mettre en place une catalyse [4]. Une molécule ou un matériau additionnels sont impliqués ; leur rôle est d'abaisser la barrière d'énergie pour aboutir à un chemin de réaction plus facile, pour passer par un col plus bas (*figure 1*).

La catalyse est une des clés pour une chimie éco-efficace et respectueuse de l'environnement car elle permet de mener les réactions dans des conditions douces, avec une très haute sélectivité, et donc en générant très peu, voire pas du tout de déchets. Pour cela, il est cependant nécessaire de concevoir des catalyseurs performants. Il existe deux approches dans cette voie : la première consiste à essayer un grand nombre de formulations en utilisant un outil de test à haut débit ; la seconde passe par une compréhension fine des mécanismes de la catalyse à l'échelle moléculaire, afin de proposer une conception raisonnée de nouveaux catalyseurs encore plus efficaces.

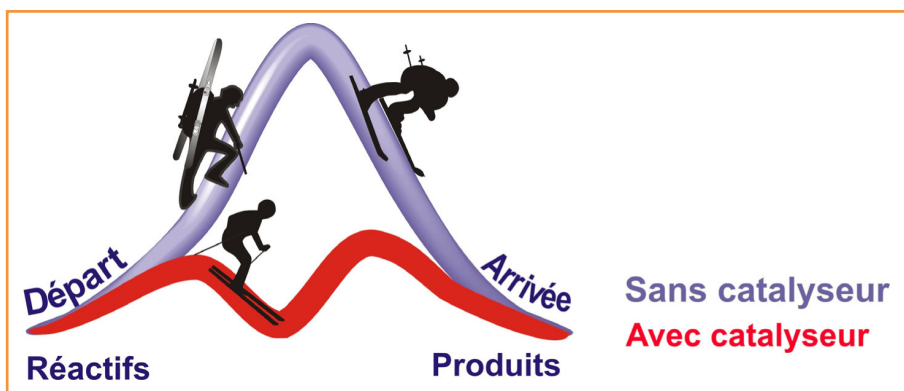


Figure 1 - La catalyse facilite les réactions chimiques en abaissant la barrière énergétique.

Méthodes de chimie théorique pour la catalyse hétérogène

Dans ce contexte, la chimie théorique et la simulation moléculaire jouent aujourd'hui un rôle majeur pour comprendre tout d'abord la structure des catalyseurs et leur rôle pour la réaction chimique, mais aussi pour prédire et concevoir de nouveaux catalyseurs [5-9]. Comme l'on souhaite casser et former des liaisons chimiques à la surface du catalyseur, les méthodes à base de champs de forces, très populaires pour les applications en biochimie, sont ici d'une utilité très limitée. En effet, ces méthodes sont adaptées pour décrire des systèmes chimiques proches de leur géométrie d'équilibre, mais ne permettent pas de représenter la barrière d'énergie lorsque l'on quitte cet équilibre pour casser une liaison. On peut souligner cependant l'effort récent afin de développer des champs de forces dits réactifs, qui permettent dans une certaine mesure l'étude de chemins de réactions [10].

Les molécules sont constituées de noyaux atomiques et d'électrons. La force des liaisons chimiques entre les atomes et l'évolution de l'énergie lorsque l'on casse une liaison sont assurées par les électrons qui forment en quelque sorte le « liant » entre les atomes et assurent la cohésion de la molécule. Le traitement de la structure des électrons au sein des molécules relève de l'équation de Schrödinger et de la discipline appelée « chimie quantique » (voir les articles sur les méthodes dans ce même numéro) [11] :

$$H_{el}\Psi = E_{el}\Psi, \text{ avec } H_{el} = T_e + V_{ne} + V_{ee}$$

L'équation de Schrödinger lie cette énergie électronique E_{el} et la fonction d'onde Ψ , dont le module au carré représente la probabilité de présence des électrons dans l'espace, au travers de l'hamiltonien H_{el} , opérateur décrivant outre l'énergie cinétique des électrons T_e , les termes d'interaction électrostatique entre les noyaux et les électrons, V_{ne} , d'une part, et entre les électrons eux-mêmes, V_{ee} , d'autre part. Malgré sa simplicité formelle, l'équation de Schrödinger n'admet pas de solution analytique pour les molécules contenant plus d'un électron (c'est-à-dire quasiment toutes...). La difficulté vient des termes d'interaction entre électrons, qui impliquent que le mouvement d'un électron dépend de la position instantanée de tous les autres. Il faut donc mettre en œuvre des approximations et recourir à des approches numériques de calcul intensif.

Deux familles de méthodes ont été développées. La première vise à obtenir une solution approchée de la fonction d'onde Ψ , une fonction complexe dépendant des

coordonnées de chaque électron. Les méthodes les plus évoluées dans cette classe, appelées post Hartree-Fock, sont précises mais limitées à des systèmes de petites tailles, ce qui les rend peu appropriées pour la modélisation de réaction sur des catalyseurs hétérogènes.

La deuxième approche est celle de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), où l'on utilise comme variable fondamentale non plus la fonction d'onde mais la densité électronique $\rho(r)$, une fonction plus simple dépendant uniquement des trois coordonnées d'espace x , y et z . Cette simplification est totalement justifiée par le théorème d'Hohenberg et Kohn, qui rend la théorie de la fonctionnelle de la densité formellement exacte [12]. Cependant, la dépendance de l'énergie vis-à-vis de la densité $E[\rho(r)]$ n'est pas connue et, là aussi, il faut recourir à des approximations. La théorie de la fonctionnelle de la densité est alors un peu moins précise que les méthodes de la fonction d'onde, mais elle permet d'aborder des systèmes de taille beaucoup plus grande (jusqu'à environ mille atomes). C'est la méthode de choix pour l'étude théorique des catalyseurs hétérogènes et de la réactivité catalytique. Dans cet article, nous avons utilisé le code DFT période VASP [13] et une fonctionnelle dans l'approximation généralisée du gradient (GGA) de type PW91 [14]. Les fonctions mono-électroniques de Kohn-Sham sont développées sur une base d'ondes planes, avec une énergie de coupure de 400 eV. Le cœur des atomes est décrit dans l'approche PAW (« projector augmented wave ») [15].

Le calcul de chimie quantique fournit l'énergie électronique totale pour chaque géométrie du système considéré. Cependant, nous souhaitons suivre l'énergie tout au long d'une réaction chimique afin de simuler des profils comme ceux de la figure 1. Pour cela, il faut mettre en place des méthodes de détermination de chemins de réaction. La figure 2 illustre le cas simple où l'énergie ne dépend que de deux paramètres géométriques (deux distances interatomiques

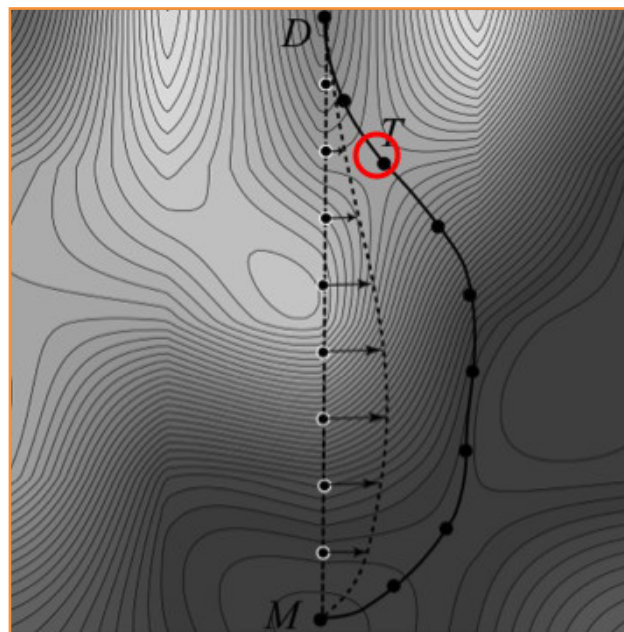


Figure 2 - Surface d'énergie potentielle modèle et détermination du chemin de réaction optimum par la méthode de la bande élastique.

par exemple). On peut alors représenter la surface d'énergie potentielle par une carte $E(x,y)$. Le début et la fin de la réaction sont représentés par les points M et D sur la carte et la recherche du chemin optimum s'apparente à une randonnée en montagne. Comment trouver le col le plus bas permettant de relier deux vallées ? Si on a la carte, la tâche est facile. Dans la réalité, il y a beaucoup plus que deux coordonnées et la détermination complète de la carte d'énergie prendrait beaucoup de temps. On utilise alors la méthode de la bande élastique, illustrée sur la *figure 2* [16] : on établit tout d'abord un chemin initial par interpolation linéaire entre le point de départ et le point d'arrivée (on tire tout droit). Ce chemin est loin d'être optimum (il passe tout près du sommet au centre de la *figure 2*). On dispose un certain nombre de points sur ce chemin initial (huit dans l'exemple choisi). Si on lâche les points indépendamment, ils vont tous tomber dans une vallée, soit vers M, soit vers D. Pour éviter cela, chaque point est relié à son prédécesseur et au suivant par un ressort, une bande élastique, qui empêche les points de trop se séparer. Les points vont alors se déplacer collectivement, latéralement, afin de minimiser l'énergie combinée des huit points, jusqu'à l'obtention du chemin optimal. Ceci permet de déterminer l'énergie du col (cercle rouge) et donc la barrière d'énergie pour aller de M à D. On peut noter sur la *figure 2* qu'un deuxième chemin existe entre M en D, en passant par la gauche, mais que l'énergie du col associée est plus haute.

L'étude des chemins réactionnels s'apparente donc à de la « géographie moléculaire » déterminant les minima d'énergie locaux (intermédiaires réactionnels) et les cols (états de transition) reliant les réactif initiaux aux produits finaux.

La sélectivité, un enjeu majeur en catalyse hétérogène

Comme indiqué plus haut, un réactif chimique peut généralement être engagé dans plusieurs réactions, aboutissant à plusieurs produits. Bien souvent, un seul produit est intéressant et le second apparaît comme un déchet, qui doit être éliminé ou retraité. Il est donc crucial de mettre en place des catalyseurs permettant d'obtenir exclusivement le produit souhaité, en l'absence de tout déchet. Si l'on revient à l'image de la randonnée en montagne, la question de la sélectivité est analogue au cas d'une vallée possédant deux cols qui mènent à deux vallées différentes. Dans quelle vallée sera-t-il le plus facile d'aller ?

La réaction qui va nous intéresser est l'hydrogénation sélective du butadiène en butène, une réaction d'intérêt industriel (*figure 3*). Le problème ici est d'éviter la réaction d'hydrogénation totale qui aboutit au butane, une molécule de peu d'utilité chimique.

Il faut donc mettre en place un catalyseur qui mène exclusivement au butène. Le platine est un catalyseur classique pour l'hydrogénation, mais dans le cas du butadiène, il ne

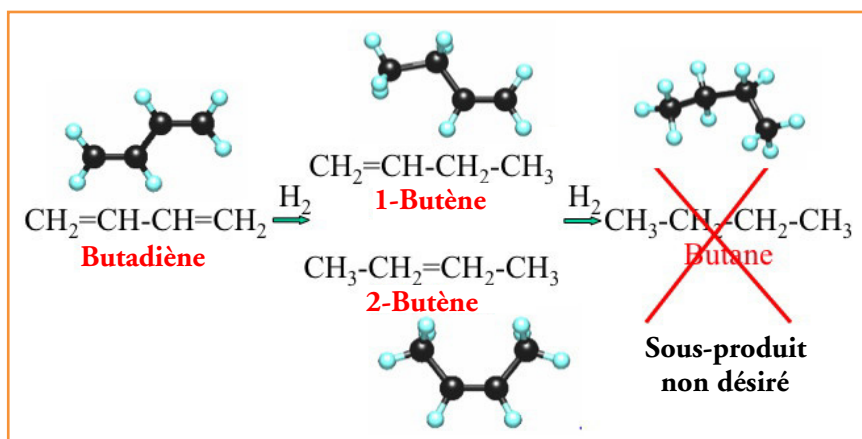


Figure 3 - Hydrogénation sélective du butadiène.

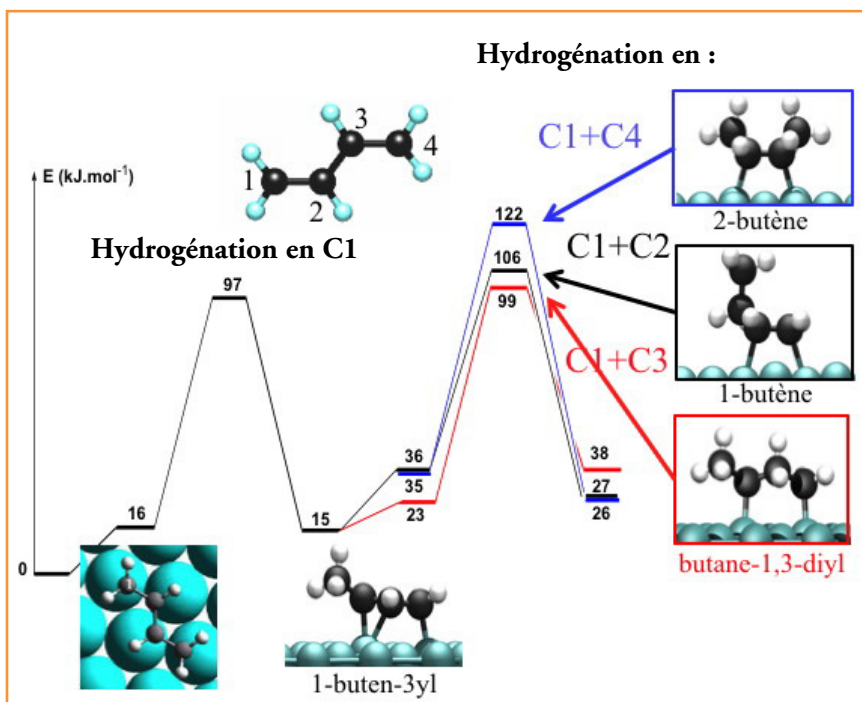


Figure 4 - Chemin de réaction pour l'hydrogénation du butadiène sur le platine.

Les atomes de platine, carbone et hydrogène sont représentés respectivement par de grosses boules bleues, de grosses boules noires ou de petites boules blanches ou bleutées. Reproduit avec autorisation de Valcarel *et al.*, *J. Phys. Chim. B*, **2005**, *109*, p. 14175 [17]. © 2005, American Chemical Society.

conduit pas à une réaction sélective en butène. Le premier point est de comprendre pourquoi. Ceci peut être réalisé en simulant les chemins possibles d'hydrogénation en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité et l'algorithme de la bande élastique (voir plus haut « Méthodes de chimie théorique pour la catalyse hétérogène »).

La *figure 4* montre le profil d'énergie pour les deux premières étapes d'hydrogénation du butadiène sur un catalyseur de platine [17]. Le profil commence à la structure où le butadiène est chimisorbé sur la surface de platine, à plat, chaque atome de carbone étant lié à un atome de platine sur la surface. Deux atomes d'hydrogène sont également adsorbés sur la surface, loin de la molécule. Le mécanisme de la réaction de surface consiste en une séquence de deux étapes élémentaires de formation de liaison C-H. Le chemin le plus favorable en énergie commence par une hydrogénation sur l'atome de carbone terminal, noté ici C1. L'approche de

l'hydrogène au voisinage de la molécule coûte $16 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et la réaction de formation C-H passe par un état de transition situé à $+97 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Après le passage de ce premier col, un premier intermédiaire monohydrogéné est formé sur le catalyseur, le 1-buten-3yl. L'étape clé pour la sélectivité de la réaction est la deuxième hydrogénation. En effet, trois possibilités se présentent. L'attaque sur le carbone C2, voisin de C1, termine l'hydrogénation de la double liaison C1=C2 et aboutit au 1-butène adsorbé après passage d'un état de transition d'énergie $106 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et une barrière de $91 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (ligne noire sur la figure 4). L'attaque en C4, *i.e.* sur l'autre extrémité du butadiène, présente une barrière plus importante (le col est plus haut) avec un état de transition à $122 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (ligne bleue). La formation du 1-butène résultant sera donc moins probable que celle du 1-butène, en accord avec les résultats expérimentaux. Le problème arrive avec l'hydrogénation en C3. En effet, cette étape (ligne rouge) est aussi facile (en considérant la barre d'erreur typique du calcul DFT) que la formation du butène et elle conduit à un intermédiaire inhabituel, le butane-1,3-diyl. Détaché de la surface, cet intermédiaire, hydrogéné en C1 et en C3, serait un diradical, une molécule fortement instable, stabilisé ici par la formation de deux liaisons fortes platine-carbone. Que peut-il advenir de cet intermédiaire de surface ? Il ne peut pas désorber (bien trop instable en phase gaz) et ne peut donc qu'être hydrogéné une troisième et quatrième fois pour aboutir au butane.

Le profil indique donc que sur un catalyseur de platine, deux processus sont possibles, aboutissant à la formation du 1-butène ou du butane, ce qui est en très bon accord avec le résultat expérimental d'une sélectivité de seulement 60-80 % pour l'hydrogénation partielle en butène, le reste correspondant à la formation du butane. L'avantage du catalyseur platine est ici de stabiliser les intermédiaires de réaction qui seraient sinon à haute énergie, comme le 1-buten-3yl. Ceci assure une réaction catalysée facile. Cet avantage se transforme en inconvénient lorsque l'on considère la sélectivité, puisque le platine stabilise aussi l'intermédiaire di-hydrogéné en C1 et C3, qui conduit au butane non désiré.

Ces profils de réaction expliquent donc la mauvaise sélectivité du platine, mais ce qui est bien plus intéressant, ils donnent également des clés pour concevoir un catalyseur plus performant. Une stratégie est en effet de mettre en place un catalyseur développant des liaisons plus faibles avec le carbone, pour éviter la trop forte stabilisation du butane-1,3-diyl. Ceci peut se faire en créant un alliage du platine avec un autre métal. Calcul [18] et expérience [19-20] montrent que l'étain est un élément de choix. En effet, la présence d'étain au voisinage du platine modifie les propriétés électroniques du platine, qui est un peu plus enrichi en électrons, et développe des liaisons plus faibles avec les atomes de carbone des intermédiaires moléculaires.

La figure 5 montre le profil d'énergie obtenu pour les deux premières étapes de l'hydrogénation du butadiène sur l'alliage Pt-Sn. Ce profil est plus complexe que le précédent et après une première étape d'hydrogénation en C1, nous allons nous focaliser sur l'étape de deuxième hydrogénation, qui contrôle la sélectivité. Partant du 1-buten-3yl adsorbé, le chemin associé à

l'attaque en C3 (ligne rouge) est défavorisé par rapport au cas du platine, avec une barrière totale de $117 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (le col est plus haut par rapport à l'intermédiaire 1-buten-3yl). Le chemin (noir) associé à la deuxième hydrogénation en C2 est au contraire fortement favorisé avec une barrière de seulement $58 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. La formation du 2-butène est toujours légèrement moins favorable, avec un état de transition $17 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ plus haut en énergie. On voit donc clairement que la formation de l'intermédiaire di-hydrogéné en C1 et C3 est totalement improbable sur le catalyseur alliage Pt-Sn, qui mène exclusivement à la formation du butène souhaité, en accord avec les travaux expérimentaux.

Si l'on se penche plus précisément sur le chemin (noir) de deuxième hydrogénation en C2, partant du 1-buten-3yl adsorbé par les trois carbones insaturés sp^2 , on note la présence de deux intermédiaires métastables (un d'énergie $+1$ et l'autre d'énergie $+12 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), qui illustrent un changement de mécanisme. Dans le cas du platine, la nouvelle liaison C2-H est formée à partir de la forme adsorbée sur le catalyseur par les trois atomes de carbone sp^2 . Ce n'est pas le cas sur Pt-Sn où le chemin le plus favorable débute par une décooordination partielle de la molécule, pour aboutir à une structure adsorbée uniquement par un atome de carbone (voir figure 5). Les deux minima d'énergie observés correspondent à une position différente sur le catalyseur de l'atome d'hydrogène impliqué dans l'étape d'hydrogénation. Cet intermédiaire partiellement désorbé est moins stable que l'état initial du 1-buten-3yl (de $37 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), mais il est beaucoup plus réactif. Il conduit en effet à un état de transition de basse énergie pour la formation de la liaison C-H entre l'hydrogène sur la surface et l'atome C2 qui n'interagit plus directement avec la surface Pt-Sn dans le mode partiellement désorbé. L'état de transition possède une structure de métallacycle à six membres (Pt-C-C-C-H-Pt). Ce mécanisme étonnant d'hydrogénation, après désorption partielle de la molécule et impliquant la partie carbonée qui n'est plus liée au catalyseur métallique, a été mis en évidence récemment par le calcul quantique [21].

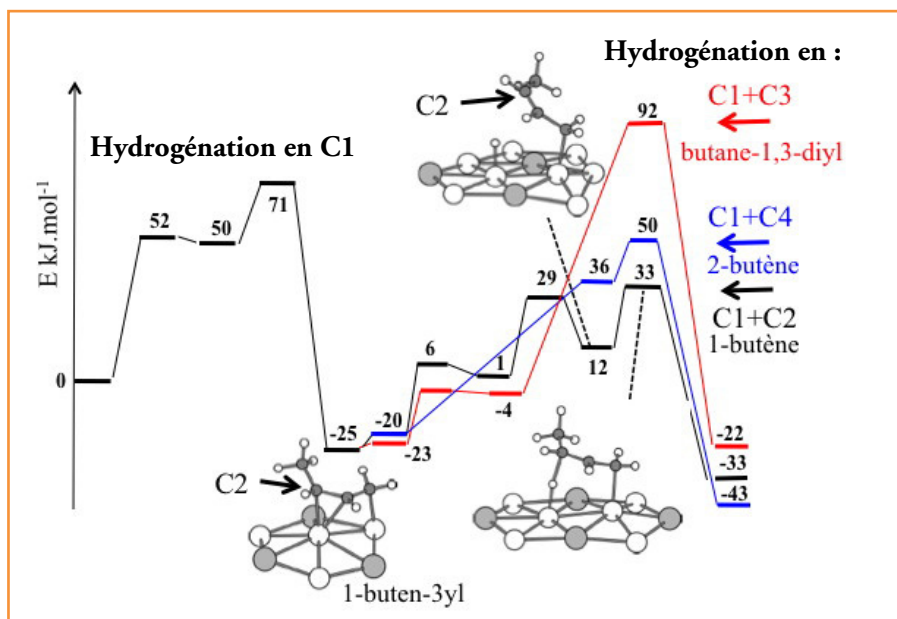


Figure 5 - Chemin de réaction pour l'hydrogénation du butadiène sur l'alliage de platine-étain. Les atomes de platine, d'étain, de carbone et d'hydrogène sont représentés respectivement par de grosses boules blanches, de grosses boules grises, de petites boules grises et de petites boules blanches. Reproduit avec autorisation du *Journal of Catalysis*, Vigné *et al.*, 2010, 275, p. 129 [18]. © 2010, Elsevier.

Conclusion et perspectives

Dans cet article, nous avons souligné que la chimie théorique est devenue aujourd'hui une science clé pour la compréhension des mécanismes catalytiques et pour la mise en place de nouveaux catalyseurs performants. Nous avons utilisé pour cela l'exemple de la réaction d'hydrogénation partielle du butadiène en butène. La simulation permet de comprendre quels sont les facteurs qui contrôlent le chemin réactionnel suivi sur la surface d'énergie potentielle. Elle montre en particulier comment le choix du catalyseur peut modifier les barrières, les cols, des chemins en compétition et ainsi contrôler la nature du produit formé.

D'autres exemples auraient pu être choisis. La chimie est aujourd'hui face à la nécessité de changer de matières premières, afin de passer de ressources issues du pétrole vers des matières premières renouvelables, comme la biomasse. Les molécules extraites de la biomasse sont très différentes des hydrocarbures issus du pétrole. La différence majeure est qu'elles contiennent une fraction importante d'oxygène. De nouvelles réactions et de nouveaux catalyseurs doivent donc être mis en place pour transformer ces matières premières en molécules utiles pour notre société. C'est par exemple le projet scientifique de la nouvelle unité « Eco-Efficient Products and Processes » créée en 2011 par Solvay, le CNRS, l'École Normale Supérieure de Lyon et l'East Central Normal University à Shanghai. La chimie théorique est couplée à l'expérience dans la compréhension des mécanismes de transformation catalytique de molécules issues de la biomasse [22].

Une autre ressource renouvelable et propre est l'énergie du Soleil. Peut-on l'utiliser pour transformer des molécules ? Tout à fait : l'énergie solaire pourrait être utilisée pour activer des molécules stables, et par exemple casser l'eau en hydrogène et oxygène, ou bien transformer le dioxyde de carbone en méthane ou en molécule fonctionnelle pour la chimie. Cependant, un gros effort de mise en place de nouveaux « photo » catalyseurs est nécessaire pour réaliser ces réactions efficacement (aujourd'hui on sait produire de l'hydrogène à partir d'eau [23], mais le rendement quantique est insuffisant pour une réalisation industrielle). Dans ce domaine aussi, la chimie théorique, pour ses capacités de compréhension et de prédiction, est associée à l'expérience dès la conception de ces nouveaux photocatalyseurs [24].

La chimie théorique, en guidant l'expérience pour la conception de catalyseurs, ou pour l'utilisation de nouvelles ressources renouvelables (biomasse, énergie solaire...), joue donc dès maintenant un rôle clé pour le développement d'une chimie mieux maîtrisée, moins consommatrice d'énergie, et respectueuse de l'environnement et de ses ressources. Avec le développement constant de nouvelles méthodes encore plus performantes et l'avènement d'ordinateurs encore plus puissants, l'impact de la chimie théorique ne pourra que croître dans le futur, pour le bénéfice d'une chimie durable.

L'auteur remercie Agnieszka Ruppert pour la réalisation de la figure 1 et David Loffreda pour la figure 2.

Références

- [1] N° spécial « Chimie et vie quotidienne », *L'Act. Chim.*, nov. 1999.
 [2] www.cite-sciences.fr/fr/bibliotheque-bsi/content/c/1248112308426/chimie-du-quotidien

- [3] Lincot D., L'énergie photovoltaïque : les responsabilités nouvelles de la chimie !, *L'Act. Chim.*, 2011, 353-354, p. 52.
 [4] Lambert J.-F., Bordes Richard E., Qu'est-ce que la catalyse ?, *L'Act. Chim.*, 2002, 253-254, p. 4.
 [5] Sautet P., La modélisation théorique : un nouvel outil pour la catalyse hétérogène, *L'Act. Chim.*, 2002, 253-254, p. 73.
 [6] Göttl F., Sautet P., Density functional theory as a key approach in surface chemistry and heterogeneous catalysis, Chap. 7.34, *Comprehensive Inorganic Chemistry*, 2nd ed., K. Poeppelmeier, J. Reedijk (eds), Elsevier, 2013.
 [7] Sautet P., Quantum chemistry as a tool for an atomic scale description of heterogeneous catalyst, *Characterization of Solid Materials and Heterogeneous Catalysts: From Structure to Surface Reactivity*, M. Che, J.C. Védrine (eds), Wiley, 2012.
 [8] *Computational Methods in Catalysis and Materials Science*, Wiley-VCH, R.A. van Santen, P. Sautet (eds), 2009.
 [9] Norskov J.K., Bligaard T., Rossmeisl J., Christensen C.H., Towards the computational design of solid catalysts, *Nat. Chem.*, 2009, 1, p. 37.
 [10] Mueller J.E., van Duin A.C.T., Goddard W.A., Development and validation of reaxFF reactive force field for hydrocarbon chemistry catalyzed by nickel, *J. Phys. Chem. C*, 2010, 114, p. 4939.
 [11] Atkins P., Friedman R., *Molecular Quantum Mechanics*, Oxford University Press, 2005.
 [12] Hohenberg P., Kohn W., Inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev.*, 1964, 136, p. 864.
 [13] Kresse G., Hafner J., *Ab initio* molecular dynamics for liquid metals, *Phys. Rev. B*, 1993, 47, p. 558.
 [14] Perdew J.P., Wang Y., Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy, *Phys. Rev. B*, 1992, 45, p. 13244.
 [15] Kresse G., Joubert D., From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method, *Phys. Rev. B*, 1999, 59, p. 1758.
 [16] Henkelman G., Uberuaga B.P., Jónsson H., A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths, *J. Chem. Phys.*, 2000, 113, p. 9901.
 [17] Valcarcel A., Clotet A., Ricart J.M., Delbecq F., Sautet P., Selectivity control for the catalytic 1,3-butadiene hydrogenation on Pt(111) and Pd(111) surfaces: Radical versus closed-shell intermediates, *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109, p. 14175.
 [18] Vigné F., Haubrich J., Loffreda D., Sautet P., Delbecq F., Highly selective hydrogenation of butadiene on Pt/Sn alloy elucidated by first-principles calculations, *J. Catal.*, 2010, 275, p. 129.
 [19] Jugnet Y., Sedrati R., Bertolini J.-C., Selective hydrogenation of 1,3-butadiene on Pt₃Sn(111) alloys: comparison to Pt(111), *J. Catal.*, 2005, 229, p. 252.
 [20] Zhao H., Koel B.E., Hydrogenation of 1,3-butadiene on two ordered Sn/Pt(111) surface alloys, *J. Catal.*, 2005, 234, p. 24.
 [21] Delbecq F., Loffreda D., Sautet P., Heterogeneous catalytic hydrogenation: Is double bond/surface coordination necessary?, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2010, 1, p. 323.
 [22] Auneau F., Michel C., Delbecq F., Pinel C., Sautet P., Unravelling the mechanism of glycerol hydrogenolysis over rhodium catalyst through combined experimental-theoretical investigations, *Chem. Eur. J.*, 2011, 17, p. 14288.
 [23] Li Y., Zhang L., Torres-Pardo A., Gonzalez-Calbet J.M., Ma Y., Oleynikov P., Terasaki O., Asahina S., Shima M., Cha D., Zhao L., Takanae K., Kubota J., Domen K., Cobalt phosphate-modified barium-doped tantalum nitride nanorod photoanode with 1.5% solar energy conversion efficiency, *Nat. Commun.*, 2013, 4, p. 2566.
 [24] Harb M., Sautet P., Raybaud P., Origin of the enhanced visible-light absorption in N-doped bulk anatase TiO₂ from first-principles calculations, *J. Phys. Chem. C*, 2011, 115, p. 19394.



Philippe Sautet

est directeur de recherche au CNRS et directeur de l'Institut de Chimie de Lyon (FR 3023)*. Il est membre de l'Académie des sciences.

* Université de Lyon, CNRS et École Normale Supérieure de Lyon, 46 allée d'Italie, F-69364 Lyon Cedex 07.
 Courriel : philippe.sautet@ens-lyon.fr