

L'apport de la chimie et de la physique théoriques dans la transition vers les énergies renouvelables

Xavier Rozanska, Mikael Christensen, Walter Wolf, Volker Eyert, Alexander Mavromaras, Benoit Leblanc, Clive Freeman, Paul Saxe et Erich Wimmer

Résumé Les processus chimiques entrent en ligne de compte pour soutenir technologiquement la transition vers des sources d'énergies renouvelables. Ainsi, la chimie et la physique théoriques sont toutes deux devenues des outils supplémentaires incontournables pour vérifier, valider, caractériser, interpréter et guider les expériences. Dans cet article, les apports et capacités de ces méthodes sont présentés et illustrés par des exemples d'applications concrètes.

Mots-clés **Ab initio, chimie quantique, matériaux, transition énergétique.**

Abstract **The added value of theoretical chemistry and physics in the transition to renewable energies** Chemical processes play a key role to technologically sustain the transition to renewable energies. Computational chemistry and materials science are playing an increasingly important role in elucidating mechanisms to interpret experimental findings, in guiding experimental efforts, and in predicting materials properties. This article reviews the current capabilities of computational chemistry and materials science. It presents illustrative examples and offers a perspective on the current challenges and future development trends.

Keywords **Ab initio, quantum chemistry, materials, energy transition.**

La consommation énergétique estimée d'un pays de l'Europe occidentale s'élève à 200 kWh par personne et par jour [1]. Les besoins majoritaires en énergie des individus sont cependant représentés par seulement trois catégories. Les transports terrestres totalisent 40 kWh des besoins, et les transports aériens, 30 kWh. Finalement, 40 kWh sont utilisés pour chauffer ou refroidir les habitations. Ces dépenses énergétiques dépendent presque exclusivement des ressources en carburants fossiles. Assurer le succès vers la transition énergétique implique donc des progrès technologiques dans les dispositifs de stockage de l'énergie, la conversion et l'utilisation efficace des ressources disponibles et renouvelables, et l'utilisation de nouveaux matériaux plus légers. Quelle peut-être la contribution de la chimie théorique pour répondre à ces attentes ?

Dans un premier temps, nous allons décrire quelle a été l'évolution de la chimie théorique depuis une discipline de recherche académique de pointe vers son utilisation pratique en ingénierie industrielle de nos jours. Puis nous illustrerons les capacités actuelles de ces méthodes à partir d'exemples concrets, avant de mettre en perspective les résultats et de décrire les développements en cours et attendus de la chimie théorique.

Évolution de la chimie théorique

Les travaux de Planck et de Bohr, le concept de dualité onde-particule formulé par de Broglie, l'équation des fonctions d'onde de Schrödinger et son extension relativiste par Dirac, sur lesquels se fondent la chimie théorique moderne,

ont tous été établis lors du premier quart du XX^e siècle. Vers la fin des années 1920, Hartree et Fock formalisaient leurs approximations qui rendaient possibles des calculs sur des cas concrets avec les moyens de calculs alors disponibles. À la fin des années 1930, les premiers calculs sur des structures de bandes dans les systèmes métalliques étaient effectués dans le groupe de John Slater à l'Institut Technologique du Massachusetts. Pour cela, Slater introduisit un niveau d'approximation supplémentaire au modèle Hartree-Fock qui utilisait un potentiel effectif dépendant de la densité électronique dans le métal. Plus tard, en 1964, Pierre Hohenberg et Walter Kohn, qui travaillaient à l'École Normale Supérieure à Paris et à la Faculté des sciences à Orsay, établissaient les fondations modernes de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

Pendant la même période, de nombreux chimistes quantiques repoussaient les limites des frontières des fonctions d'ondes multiélectroniques en développant des méthodes et des algorithmes mathématiques toujours plus précis. En 1950, Boys introduisit des fonctions mathématiques gaussiennes dans les équations de Hartree et Fock, ce qui permit le développement des premiers logiciels informatiques de chimie quantique. Vers les années 1970, ces logiciels pouvaient résoudre l'équation Hartree-Fock pour des molécules de taille modeste.

Une étape déterminante fut la possibilité de calculer les forces agissant sur chaque atome, permettant la relaxation des structures moléculaires vers leur état fondamental ainsi que l'analyse des mécanismes réactionnels élémentaires élaborés. Il devenait enfin possible de déterminer le trajet et

le résultat d'une réaction chimique sans *a priori*. Lors des années 1980, la dérivée seconde des forces agissant sur les atomes devint accessible. Ceci permit de calculer les spectres de vibration et d'estimer l'entropie de vibration moléculaire, et ainsi d'accéder à l'énergie libre de Gibbs. Les propriétés thermochimiques essentielles pour déterminer le résultat d'une réaction devinrent ainsi disponibles.

Assez rapidement, il apparut que le formalisme Hartree-Fock avait des limites et ne pouvait fournir des résultats en accord quantitatif avec les données expérimentales disponibles. L'équation de Hartree-Fock, améliorée par une correction de perturbation selon le formalisme de Møller-Plesset, donna des résultats en accord avec les données expérimentales pour de nombreuses molécules organiques, ce qui finit de convaincre, vers le milieu des années 1980, de grands groupes industriels, dont DuPont aux États-Unis, Shell aux Pays-Bas, BASF en Allemagne et Sumitomo Chemical au Japon, d'utiliser ces méthodes. Par contre, le même bon accord ne put être atteint pour des systèmes contenant des métaux de transition. Ceci était un obstacle sérieux compte tenu du rôle critique que jouent les métaux dans nombre de processus chimiques et catalytiques. La solution à ce problème vint du domaine de la physique théorique de l'état solide.

Jusqu'alors, les chimistes quantiques développaient leurs améliorations en se basant sur la théorie Hartree-Fock. Les physiciens suivirent une approche différente en s'appuyant sur les théories développées par Thomas-Fermi, Slater et Hohenberg-Kohn-Sham. Initialement, le formalisme de la théorie de fonctionnelle de la densité (DFT) (et sa forme basée sur la méthode de Hartree-Fock-Slater) fut considéré avec scepticisme par les chimistes quantiques. Ceci était en partie dû à un formalisme initial de la DFT qui paraissait trop simple et schématique, et qui manquait donc de rigueur dans l'esprit des chimistes quantiques. Mais les mérites du formalisme DFT appliqué aux molécules avaient déjà été démontrés vers la fin des années 1970 par les travaux de chercheurs tels que John Harris et Bob Jones. Après le développement de méthodes de DFT tout-potential dans les années 1980 qui pouvaient être appliquées indistinctement à des solides, des surfaces et des molécules, la donne changea définitivement. Le commentaire du célèbre chimiste quantique Klaus Ruedenberg, constatant les résultats obtenus par des calculs DFT de surface de tungstène et de molécules, est particulièrement révélateur : « *You cannot argue with success.* » De nos jours, les méthodes de la DFT sont un outil incontournable dans les applications de calculs de chimie quantique.

Tous ces développements remarquables auraient très bien pu rester une discipline académique s'ils n'avaient pas eu lieu pendant la révolution technologique de l'informatique. Nos smartphones actuels ont autant de puissance de calcul que ce qui était disponible pendant l'intégralité du programme spatial Apollo des années 1960. Un ordinateur portable de nos jours représente à lui seul autant de puissance de calcul qu'un des plus grands centres de supercalcul des années 1980. Aucune autre technologie dans l'histoire humaine n'a jamais connu une telle croissance continue en puissance et en valeur sur une aussi longue période de temps. C'est réellement la combinaison des progrès en chimie théorique et de la révolution informatique qui a permis la réalisation de ces accomplissements extraordinaires de l'esprit et inventivité humains. De telles capacités ont tout lieu d'être utilisées pour aider à résoudre la plus grande épreuve à laquelle s'est jamais trouvé confrontée l'humanité. Il est impensable que l'on brûle purement et simplement en quelques décennies ce que la

nature a graduellement formé et accumulé sur des millions d'années, laissant nos générations futures dans un monde sans ressources, pollué, et avec des problèmes climatiques sévères, et ceci sans parler de toutes les conséquences dramatiques en ce qui concerne l'organisation ou la stabilité des sociétés humaines elles-mêmes.

Dans la revue historique de la chimie théorique, nous nous sommes focalisés sur les méthodes de la mécanique quantique, puisqu'elles servent de fondation à la chimie théorique. Nous n'avons pas mentionné le rôle clé des mécaniques statistiques telles qu'implémentées dans les méthodes de Monte-Carlo et dynamique moléculaire, toutes deux se basant sur les champs de forces. Nous n'avons pas discuté de modèles cinétiques, d'intelligence artificielle, d'apprentissage automatique, ou d'analyse de mégadonnées. Certains de ces aspects seront abordés à la fin de cet article. La prochaine section porte sur des exemples spécifiques qui illustrent l'état de l'art actuel de la chimie quantique.

Exemples d'applications

Photocatalyse

Parmi différents domaines, la catalyse hétérogène est certainement celui qui a le plus bénéficié des progrès de la chimie théorique. Le lien entre les modèles et propriétés calculés et les systèmes expérimentaux est direct. Les chimistes théoriciens européens ont contribué énormément à ce domaine et gagné une expertise reconnue internationalement [2]. L'exemple décrit ci-après est une très bonne illustration de ce que peut apporter la chimie quantique pour faciliter la transition énergétique.

Cet exemple d'application en catalyse porte sur un travail réalisé par Philippe Sautet, directeur de recherche au CNRS à l'École Normale Supérieure de Lyon et membre de l'Académie des sciences, en partenariat avec des chercheurs de l'Institut Français du Pétrole et des Énergies Nouvelles [3]. Cette étude a pour sujet les matériaux photocatalytiques. Le dioxyde de titane (TiO_2) est une base de départ intéressante pour la photocatalyse et les applications optiques, dont entre autres, la dissociation de l'eau sous l'effet de la lumière solaire. Mais la bande d'énergie interdite du TiO_2 est trop importante pour cette utilisation : TiO_2 peut être excité électroniquement par un rayonnement ultraviolet (290-400 nm) alors que l'on souhaite qu'il le soit par un rayonnement dans le domaine de la lumière visible (400-800 nm), qui est le domaine dans lequel le Soleil a l'émission la plus intense sur Terre. Pour améliorer cela, un dopage électronique par introduction de différents cations de métaux de transition ou des éléments ioniques tels que le soufre ou l'azote est utilisé [4]. Asahi *et coll.*, des Laboratoires centraux de R & D de Toyota au Japon, ont réalisé des calculs *ab initio* et des expériences de spectroscopie par photoémission par rayons X, et analysé l'effet de différents agents de dopage [4]. L'azote fut observé comme étant le dopant le plus efficace [5].

Afin de mieux comprendre ce phénomène, Sautet *et coll.* se sont focalisés sur le TiO_2 dopé à l'azote. Ils ont considéré les différentes approches permettant d'incorporer de l'azote dans le TiO_2 et quel pouvait être la forme que prenait l'azote dans la matrice de TiO_2 [3]. Ils ont calculé les structures, les diagrammes thermochimiques de stabilité et les propriétés optiques de nombreux systèmes (*figure 1*).

Leurs résultats ont permis d'expliquer et de mieux comprendre les résultats expérimentaux, ainsi que le rôle précis

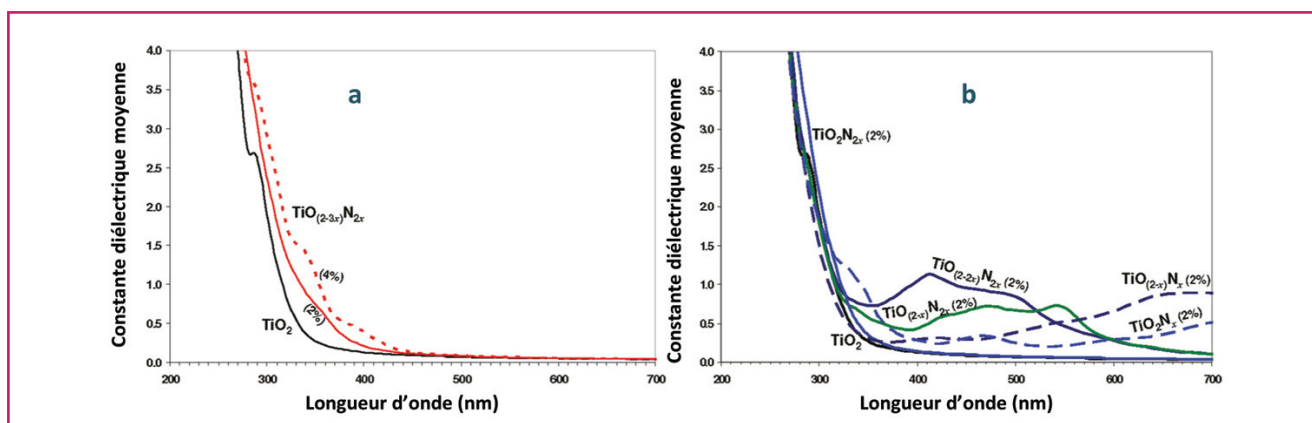


Figure 1 - Réponse optique calculée dans le domaine UV-vis pour (a) un dopage d'azote de 0, 2 et 4 % dans des composés $\text{TiO}_{(2-3x)}\text{N}_{2x}$ et (b) d'autres modes d'incorporation de l'azote dans TiO_2 (insertion, dimérisation et défauts structuraux) © American Chemical Society [3].

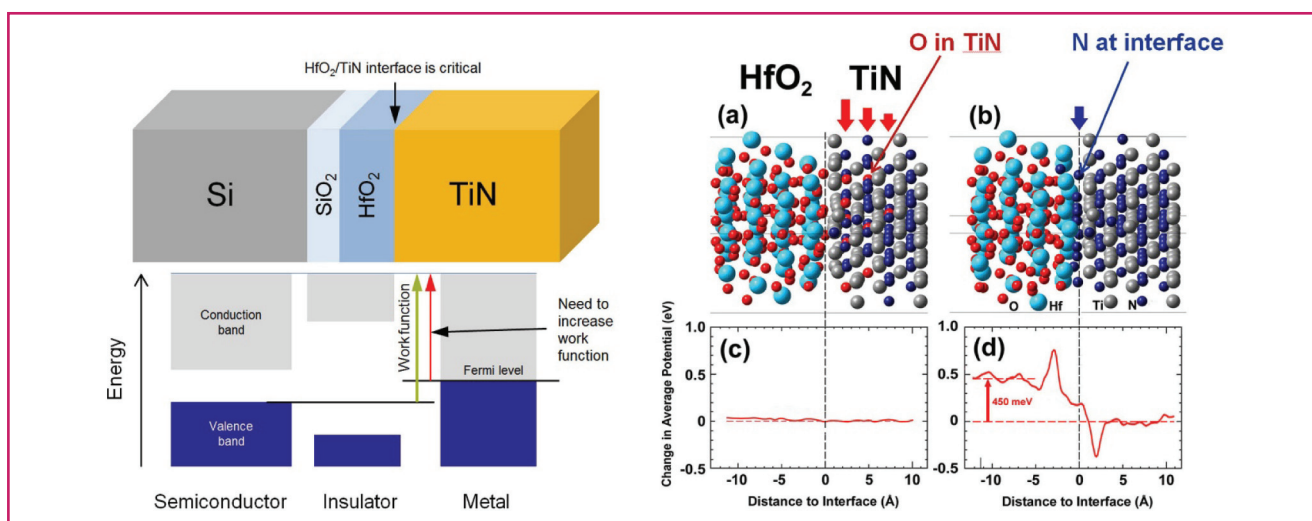


Figure 2 - À gauche, représentation schématique des niveaux d'énergie à travers un semi-conducteur de type CMOS : le silicium (Si) est le canal du semi-conducteur, la couche de SiO_2 et HfO_2 constitue la barrière qui est franchie en appliquant une tension électrique de seuil suffisante, et TiN est la couche métallique dans le transistor. Pour obtenir une consommation électrique optimale, le niveau de Fermi du métal (« Fermi level ») dans le transistor doit être aligné avec le niveau supérieur de la bande de valence du semi-conducteur (« valence band »). À droite : des modèles atomiques ont permis de rendre compte qu'il est possible de modifier le niveau de Fermi dans le métal par un traitement chimique de surface approprié © American Institute of Physics [7].

du dopage dans TiO_2 à un niveau atomique et électronique. Cette étude, conjointement avec les travaux pionniers d'Asahi *et coll.*, démontrent l'utilité des outils de la chimie quantique afin d'élucider et de valider les observations expérimentales. Les propriétés calculées sont ici en excellent accord quantitatif et qualitatif avec les données expérimentales.

La catalyse est cependant loin d'être le seul domaine qui a bénéficié de l'apport des outils de la chimie quantique, comme nous allons le voir avec les applications suivantes.

Économie d'énergie dans les composants électroniques

Jim Handy estimait en 2014 que depuis l'invention du transistor en 1947, pas moins de 3×10^{21} transistors avaient été produits [6], ce qui représente environ 4×10^{11} transistors par personne sur Terre. En effet, il y a par exemple $3,2 \times 10^{10}$ transistors dans une barrette de mémoire statique à accès aléatoire (SRAM) de 1 Goctet, puisque chaque bit de mémoire requiert 4 transistors, et 8 bits forment 1 octet. Faire passer un bit de mémoire de l'état 0 à 1 implique une dépense

d'énergie. Toute réduction du seuil nécessaire pour faire changer d'état un transistor résulte, compte tenu de leur nombre global, en une économie d'énergie considérable.

L'approche poursuivie pour diminuer cette consommation d'énergie a consisté et consiste toujours à réduire la taille des composants électroniques vers des dimensions nanométriques. Cette diminution de taille dans le cas des semi-conducteurs complémentaires en oxyde métallique (CMOS) rend obligatoire l'utilisation de matériaux présentant de fortes valeurs de diélectrique tels que le dioxyde d'hafnium (HfO_2) en remplacement du dioxyde de silicium (SiO_2) utilisé auparavant. Pour maintenir une faible valeur de tension électrique de seuil du basculement des bits, la composition du matériau métallique dut également être modifiée. Le nitrure de titane (TiN) apparut être le matériau le plus approprié pour remplir ce rôle (figure 2).

Une approche empirique consistant à un recuit sous atmosphère d'oxygène de la surface de TiN fut nécessaire pour obtenir les bonnes conditions de fonctionnement du transistor CMOS. L'interprétation expérimentale de ce traitement de fabrication était qu'une partie de l'oxygène pénétrait

dans la couche de TiN. Cependant, la vérification par le calcul de cette hypothèse révéla qu'elle était erronée (figure 2a et c) : l'oxygène n'a aucun effet sur le niveau de Fermi du métal. Une autre hypothèse émergea alors des calculs : c'était la présence d'azote à l'interface entre HfO₂ et TiN qui, à elle seule, pouvait expliquer les résultats expérimentaux constatés (figure 2b et d) [7]. Clairement, une telle information et connaissance est particulièrement critique dans l'élaboration et la fabrication de technologie de transistor économe en énergie.

Augmentation de la durée de vie des accumulateurs lithium-ion

Les accumulateurs lithium-ion sont de nos jours utilisés dans tous les appareils électriques autonomes de petites tailles, mais également dans les véhicules hybrides et électriques, les navires, les satellites, en aéronautique, entre autres. Le changement de volume dans les matériaux actifs des accumulateurs lithium-ion lors de cycles de charge et de décharge électriques est l'une des causes majeures de leur dégradation et vieillissement prématurés. Tandis que des matériaux ne présentant aucune déformation existent pour l'anode de la batterie, il n'y avait jusque récemment aucun matériau avec les mêmes caractéristiques pour la cathode. L'utilisation des outils de la chimie quantique a permis d'identifier des matériaux de composition LiMn_xCr_yMg_zO₄ qui présentaient les propriétés adéquates (voir tableau I).

Par la suite, ces composés purent être synthétisés expérimentalement et complètement caractérisés et ont été brevetés [8]. Ils présentent les propriétés parfaitement appropriées pour jouer le rôle de cathode dans les batteries au lithium.

Propriétés de la cellulose

Récemment, l'émergence de nouveaux nanomatériaux à base de cellulose a stimulé une recherche scientifique très active [9-10]. Les propriétés de ces nanomatériaux dépendent très fortement du cristal de cellulose initial à partir duquel ils sont obtenus, en particulier de ses propriétés mécaniques et thermochimiques et de leurs fluctuations en fonction de la température. Dri et coll. ont récemment analysé dans quelle mesure les méthodes *ab initio* peuvent compléter, voire se substituer aux données expérimentales sur une structure de cellulose de référence [11] (figure 3).

Globalement, toutes les propriétés calculées étaient en très bon accord avec les valeurs expérimentales, avec une erreur de seulement 7 % pour les plus hautes températures considérées. Ce dernier exemple illustre que les méthodes *ab initio* ne sont pas, bien entendu, restreintes à une classe

Tableau I - Données obtenues par le calcul de l'évolution du changement de volume en fonction de la teneur en lithium dans différents oxydes de métaux de transition de structures de type du cristal de spinelle [8].

Composition	Volume de la maille (Å ³)		
	x = 0,0	x = 0,5	x = 1,0
Li _x Ni _{0,5} Mn _{1,5} O ₄	489	501	514
Li _x Mn _{0,59} Cr _{1,21} Mg _{0,2} O ₄	514	518	523
Li _x Mn _{1,1} Cr _{0,5} Mg _{0,4} O ₄	524	521	524
Li _x Mn _{0,14} Cr _{1,43} Mg _{0,43} O ₄	530	530	530

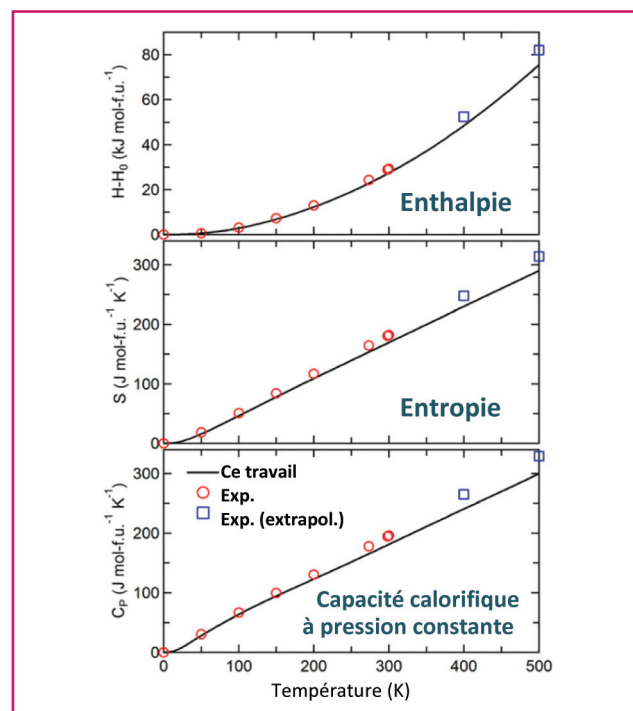


Figure 3 - Propriétés thermochimiques calculées et expérimentales de la cellulose I_β en fonction de la température (© IOP Publishing) [10].

de matériaux, mais sont utilisables avec le même succès sur des matériaux organiques ou de la biomasse, ou tous mélanges de matériaux organiques, inorganiques et métalliques.

Tendances et perspectives

La chimie théorique a progressé de manière ininterrompue durant les dernières décennies. Les quelques exemples décrits ici ne constituent qu'une fraction des calculs réalisés dans le domaine : on peut estimer de manière réaliste que plusieurs millions de calculs DFT sont effectués chaque année maintenant, ce qui va engranger un volume de données jamais atteint précédemment. De plus, des initiatives telles que la « Materials Genome Initiative » aux États-Unis ont stimulé l'élaboration de campagnes de calculs sur des centaines de milliers de structures et soutenu de nombreuses recherches innovantes dans les milieux académiques partout dans le monde. De telles quantités d'informations vont inmanquablement conduire à de nouvelles perspectives sur notre compréhension des matériaux.

Cependant, bien que ce volume de données soit d'une grande valeur, il ne faut pas perdre de vue les obstacles propres à la chimie théorique, à savoir : les aspects multi-physiques et multi-échelles, le caractère inhérent hors équilibre de la matière, et la précision des calculs *ab initio*. Considérons plus en détail ces trois points puisqu'ils fournissent une très bonne base pour décrire les perspectives de développements nécessaires dans ce domaine.

Dans la plupart des cas, l'ingénierie des matériaux fait face à des problèmes multi-échelles et multi-physiques. Bien que l'on puisse imaginer une décomposition de ce problème en sous-ensembles pouvant être décrits par telle approche ou telle autre, l'immensité des combinaisons possibles et le fait que les échelles de temps de différents phénomènes physiques importants s'échelonnent sur plusieurs ordres de

Materials Design est une société internationale (Materials Design Inc. aux États-Unis, Materials Design SARL en France, avec des partenaires au Japon, Corée, Chine, Inde, Taiwan et Inde). Créatrice du logiciel Medea[®], elle commercialise également des services et études et des équipements informatiques. Elle est un leader de la simulation des matériaux à l'échelle atomique. Ses solutions couvrent les besoins des utilisateurs dans des groupes industriels et académiques dans des domaines tels que la chimie et pétrochimie, l'électronique, l'énergie et les transports terrestres, aériens et spatiaux.

• www.materialsdesign.com

grandeur rendent une résolution directe suivant ce type d'approche particulièrement ardue. Pour résoudre de tels problèmes, des approches méthodologiques basculant de manière cohérente d'un niveau d'approximation vers un autre sont encore à développer.

Le caractère hors équilibre de la matière est un autre défi fondamental majeur en modélisation : ceci requiert de prendre en compte explicitement l'historique du traitement du matériau. Pour le moment, cet aspect est traité par une approche statistique afin de définir au mieux des probabilités et marges d'erreurs sur les propriétés et structures des matériaux.

Finalement, il reste la question de la précision des méthodes *ab initio* : nous avons vu qu'elles sont basées sur une approximation de l'équation de Schrödinger, à partir de laquelle des approches différentes ont été développées pour atteindre la solution exacte. Ceci n'est pas le cas pour le formalisme de la DFT, et les limites de la DFT sont assez bien établies. Du point de vue pragmatique de l'ingénierie, une méthode n'a pas à être parfaite ; elle doit par contre être parfaitement identifiée et contrôlée dans les limites qui lui sont propres. Ceci est essentiellement le cas pour les outils de la chimie théorique.

L'apport des outils de la chimie théorique dans l'accompagnement de la recherche et de l'innovation en vue de la transition énergétique est rendu possible et ne peut que s'accroître compte tenu des progrès réalisés en théorie fondamentale et en informatique, aussi bien logiciel que matériel.

Cet article est dédié à la mémoire de Walter Kohn (9 mars 1923-19 avril 2016), prix Nobel de chimie en 1998.

Références

- [1] MacKay D.J.C., *Sustainable Energy – Without the Hot Air*, UIT Cambridge, 2009.
- [2] *Catalysis by Transition Metal Sulphide – From Molecular Theory to Industrial Application*, H. Toulhoat, P. Raybaud (eds), Éditions Technip, 2013.
- [3] 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.
- [4] Asahi R. et al., Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides, *Science*, 2011, 293, p. 269.
- [5] Morikawa T., Asahi R., Ohwaki T., Taga Y., *Photocatalytic Material and Photocatalytic Article*, Brevet US N° 6.794.065, 2004.
- [6] www.forbes.com/sites/jimhandy/2014/05/26/how-many-transistors-have-ever-shipped/#4d8593b312b5
- [7] Hinkle C.L. et al., Interfacial oxygen and nitrogen induced dipole formation and vacancy passivation for increased effective work functions in TiN/HfO₂ gate stacks, *Appl. Phys. Lett.*, 2010, 96, p. 103502.
- [8] Rosciano F. et al., *Reduced Strain Cathode Materials for Solid State Lithium Ion Batteries*, Brevet WO2013EP60881 20130527, 2014.
- [9] Moon R.J. et al., Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, 40, p. 3941.
- [10] Samir M.A.S.A., Alloin F., Dufresne A., Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field, *Biomacromol.*, 2005, 6, p. 612.
- [11] Dri F.L. et al., Anisotropy and temperature dependence of structural, thermodynamic, and elastic properties of crystalline cellulose I β : a first-principles investigation, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, 2014, 22, p. 085012.



X. Rozanska

Xavier Rozanska (auteur correspondant) est chercheur et responsable marketing catalyse & chimie, **Mikael Christensen, Walter Wolf et Volker Eyert** sont chercheurs, **Alexander Mavromaras**, responsable des ventes, et **Benoit Leblanc**, ingénieur logiciel, Materials Design SARL, France*.



E. Wimmer

Erich Wimmer (auteur correspondant) est directeur scientifique, président du Conseil d'administration de Materials Design Inc**, et gérant de Materials Design Sarl*.

Clive Freeman est vice-président et **Paul Saxe**, directeur général, Materials Design Inc., États-Unis**.

* Materials Design SARL, 42 avenue Verdier, F-92120 Montrouge.

Courriels : xrozanska@materialsdesign.com, ewimmer@materialsdesign.com

** Materials Design Inc., 6 First National Place, PO Box 2000, Angel Fire, New Mexico, États-Unis.

Retrouvez-nous en ligne !

l'actualité chimique

lactualitechimique.org

Archives, actus, photothèque...