

Les approches de chimie théorique en catalyse

La connaissance à l'échelle atomique de la structure et du comportement des sites actifs d'un catalyseur constitue les fondements de son optimisation raisonnée. Malgré les progrès spectaculaires des techniques de caractérisation *operando*, obtenir un niveau atomique de description demeure ardu, notamment dans le cas des systèmes catalytiques désordonnés : la modélisation moléculaire constitue alors un outil puissant pour accéder à ces informations.

Quel niveau de théorie pour quelle information ?

Une première approche pour simuler des entités d'atomes consiste à paramétrer leurs interactions par des potentiels analytiques (champs de force) [1]. Cette technique économe permet le traitement de grands ensembles de molécules. Toutefois, la rupture et la formation de liaison, ainsi que l'accès, pour une même espèce chimique, à de multiples états de coordination ne sont pas pris en compte de manière précise. Le recours à la chimie quantique est alors requis [2], nécessitant la résolution de l'équation de Schrödinger, $H\psi = E\psi$, qui n'admet de solution analytique exacte que dans le cas de l'atome d'hydrogène. On peut choisir des expressions approchées de l'hamiltonien H , afin d'avoir accès à une expression de ψ et de quantifier E , l'énergie du système, et en conséquence des énergies d'interactions entre noyaux, électrons et noyaux-électrons, comme dans le cas de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le coût de cette approche est plus lourd que l'approche par potentiels interatomiques et limite son usage à des systèmes de plus petites tailles (couramment, quelques centaines d'atomes).

À géométrie fixe du système, des algorithmes itératifs permettent de déterminer la densité électronique ρ , dont chacun des termes H , ψ et E dépendent. Les forces exercées sur chacun des atomes constitutifs du système peuvent alors être évaluées. La recherche de la structure minimisant ces forces constitue une optimisation de géométrie et permet la qualification structurale, énergétique et électronique des minima énergétiques locaux (réactifs, produits, intermédiaires réactionnels). S'en déduisent alors les énergies d'interaction entre un centre métallique et un ligand, ou entre une surface et une molécule, par exemple. On peut aussi identifier les complexes activés et les énergies d'activation correspondantes, directement reliées aux constantes de vitesse des actes élémentaires. L'effet de l'agitation thermique peut par ailleurs être explicitement pris en compte dans le cadre d'un calcul de dynamique moléculaire, consistant en l'intégration des équations du mouvement en fonction du temps. Cette technique s'avère toutefois coûteuse en temps de calcul, dans la mesure où une bonne description de l'ensemble des vibrations du système requiert le choix d'un pas de temps de l'ordre de la femtoseconde. De nombreux pas de calculs doivent donc être accumulés pour accéder à des informations intégrées sur quelques picosecondes, voire quelques dizaines de picosecondes seulement, ce qui limite actuellement l'usage systématique de cette technique.

Méthodes d'élaboration d'un modèle atomistique de catalyseur

Lorsque la structure cristallographique d'un catalyseur est connue, elle peut servir de point de départ à une simulation atomistique. Le nombre d'atomes peut toutefois constituer un frein à leur modélisation explicite. Si les complexes de coordination employés comme catalyseurs homogènes sont généralement modélisables dans leur intégralité [3], ce n'est pas le cas pour les catalyseurs hétérogènes

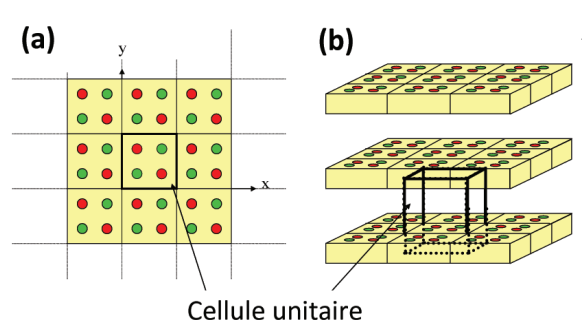


Figure 1 - Modélisation périodique d'une surface de catalyseur hétérogène : vue de dessus (a) et en perspective (b).

(une particule de catalyseur pouvant comporter plusieurs dizaines de milliers d'atomes). Une représentation périodique permet de contourner le problème, consistant à propager les propriétés d'une cellule unitaire dans deux ou trois directions de l'espace, de manière à décrire les effets à longue distance présents dans le solide. L'introduction dans la cellule d'une couche de « vide » permet de délimiter une surface sur laquelle l'adsorption de molécules peut alors être simulée (figure 1).

Une question importante est celle de la prise en compte de l'effet de solvant, utile en particulier pour les catalyseurs homogènes, enzymatiques, ou pour la préparation des catalyseurs hétérogènes (en solution généralement) ou leur mise en œuvre (pour certaines applications à basses températures telles que la conversion de la biomasse ou l'électrocatalyse [4]). Lorsque le solvant est aprotique et n'intervient pas directement dans la réaction catalytique, une modélisation implicite (par la prise en compte de l'effet de sa constante diélectrique sur la stabilité du catalyseur) suffit. Dans le cas contraire, une modélisation explicite devra inclure la prise en compte des effets de l'agitation thermique sur le solvant par dynamique moléculaire, ce qui représente un coût de calcul très largement supérieur et requiert l'usage de méthodes de « biais » adaptées pour permettre la simulation des événements catalytiques, qui sont rares au regard de l'ensemble des mouvements atomiques ne conduisant pas à des réactions.

Même en l'absence de solvant, pour des réactions à l'interface gaz/solide (le cas le plus courant en catalyse hétérogène industrielle), la prise en compte des effets de taux de recouvrement en molécules environnantes (eau, H_2 ...) est requise, car ils peuvent affecter les propriétés électroniques du site actif. Une manière de connaître les taux de recouvrement en fonction de la température et de la pression consiste à évaluer le potentiel chimique des espèces qui s'adsorbent. On peut par exemple choisir d'exprimer le potentiel chimique de molécules en phase gaz selon le modèle des gaz parfaits. Peuvent alors être comparés les potentiels chimiques de différents modèles de surface, afin de déterminer les conditions de température et pression pour lesquelles ces systèmes présentent la stabilité maximale. Des exemples de systèmes catalytiques complexes modélisés selon cette approche périodique prenant en compte les effets d'environnement peuvent être trouvés dans [5-6].

Outre la quantification de la stabilité des systèmes, le calcul de caractéristiques spectroscopiques, et leur comparaison avec les observations expérimentales, sont à ce stade cruciaux pour identifier le modèle le plus pertinent d'une part, et attribuer les bandes d'absorption aux entités d'autre part, si l'accord entre expérience et théorie est satisfaisant. Des spectroscopies diverses peuvent faire l'objet d'une

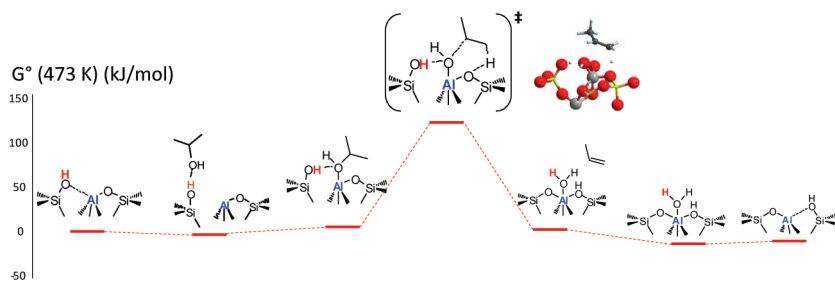


Figure 2 - Profil réactionnel en enthalpie libre pour la déshydratation de l'isopropanol en propène sur un site de silice-alumine amorphe, de type Pseudo-Bridging Silanol (d'après [9]). La structure de l'état de transition, telle qu'identifiée par calcul *ab initio*, est également présentée (rouge : O ; jaune : Si ; gris clair : Al ; blanc : H ; gris foncé : C).

telle approche : électroniques (UV-visible, absorption X), vibrationnelles (IR, Raman), nucléaires (RMN), etc.

Profils d'enthalpie libre : vers la prédiction de la performance catalytique

Sur les modèles atomistiques de catalyseurs les plus pertinents, une étude de la réactivité des sites peut être entreprise. Les constantes d'adsorption des réactifs sur les sites de surface peuvent être déterminées, ainsi que la structure et la stabilité d'intermédiaires réactionnels possibles et des états de transition correspondants. Les mécanismes réactionnels les plus probables peuvent ainsi être identifiés, et les constantes de vitesses k associées quantifiées en fonction de la température T , par exemple en utilisant l'équation d'Eyring :

$$k = \frac{k_B T}{h} \times e^{-\frac{\Delta_r G^\ddagger}{RT}}$$

où k_B , h et R sont respectivement les constantes de Boltzmann, de Planck et des gaz parfaits. L'enthalpie libre standard d'activation $\Delta_r G^\ddagger$ est fonction de l'énergie électronique (issue de la résolution de l'équation de Schrödinger) et des degrés de liberté de translation, rotation et vibration du réactif et de l'état de transition. Un exemple est présenté sur la figure 2. Dans le cas où plusieurs chemins réactionnels sont possibles, ceux passant par des intermédiaires et états de transition les plus stables, et donnant lieu à des enthalpies libres d'activation minimales, seront les plus probables. Sur des chemins multi-étapes, il est parfois difficile de conclure en considérant les seuls profils d'enthalpie libre, et la modélisation multi-échelle donne alors des informations précieuses.

En effet, des résultats prédictifs en termes de vitesse de réaction et de sélectivité peuvent être obtenus en intégrant des données calculées à l'échelle atomique (constantes de réaction et de vitesse) dans des modèles d'échelle supérieure. La figure 3 présente les résultats d'un modèle cinétique alimenté par le calcul *ab initio* dans le cas de la déshydratation de l'isopropanol sur $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Sont alors accessibles les évolutions au cours du temps du recouvrement en intermédiaires, des pressions partielles en réactifs et produits, et les flux réactionnels dominant, donnant des informations sur les sélectivités et les étapes cinétiquement déterminantes. Sur la figure 3, un accord excellent avec l'expérience est reporté, tant pour la prédiction de l'activité que de la sélectivité en propène par rapport au diisopropyléther. Cela valide le mécanisme et les constantes de vitesse quantifiées par le calcul *ab initio*.

Si des paramètres simples, appelés descripteurs de la réactivité, peuvent être identifiés, leur intégration dans les modèles cinétiques permet également d'anticiper la composition de nouveaux

catalyseurs potentiellement plus actifs ou sélectifs. Ces descripteurs peuvent par exemple être des énergies de liaison métal-atome (O, S, C...) [7]. Si des corrélations simples (de type courbe en volcan, dans la mesure où le principe de Sabatier s'applique) existent entre la valeur prise par le descripteur et la performance catalytique dont on vise l'optimisation (activité, sélectivité), il est possible de rechercher de nouvelles formulations catalytiques *in silico*, dont le descripteur prendra une valeur dans la fenêtre optimale.

Ainsi, le calcul de chimie théorique appliqué à la catalyse présente-t-il des atouts de taille pour l'identification de la structure des sites actifs, la quantification de leur réactivité, et dans certains cas bien maîtrisés, pour la prédiction de leurs performances macroscopiques. Cet outil est depuis les années 1990 en intégration croissante dans les programmes de recherche académiques dans le domaine et présente aussi un intérêt dans un contexte industriel [8].

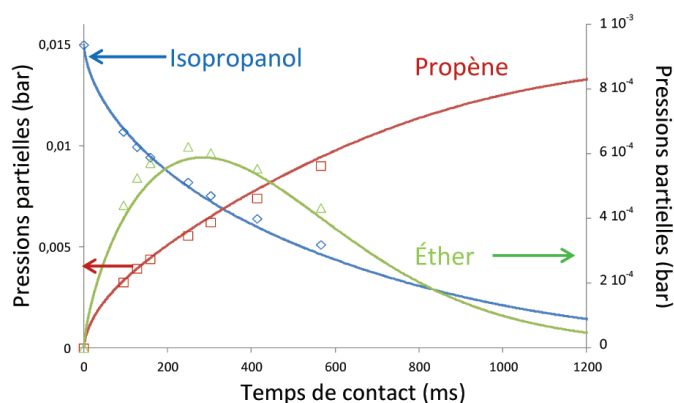


Figure 3 - Modèle cinétique (traits pleins) construit à partir de calculs *ab initio*, en comparaison avec la cinétique expérimentale, pour la déshydratation de l'isopropanol sur $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (adapté de [10]).

- [1] Demachy I., Piquemal J.-P., La surface d'énergie potentielle vue par les champs de forces, *L'Act. Chim.*, **2014**, 382-383, p. 37.
- [2] Toulhoat H., Modélisation moléculaire : bases théoriques, *Techniques de l'ingénieur, Modélisation en génie des procédés*, **2007**, réf. j1011.
- [3] Gérard H., Eisenstein O., Entreprendre une étude théorique d'un mécanisme de réaction. Pourquoi ? Quoi ? Comment ? *L'Act. Chim.*, **2014**, 382-383, p. 83.
- [4] Steinmann S.N., Michel C., Calculs et chimie verte : vers de meilleures simulations pour de meilleurs catalyseurs, *L'Act. Chim.*, **2016**, 413, p. 35.
- [5] Chizallet C., Larmier K., Leydier F., Costa D., Raybaud P., Modélisation par théorie de la fonctionnelle de la densité de catalyseurs hétérogènes à base de silice-alumines amorphes, *L'Act. Chim.*, **2016**, 403, p. 30.
- [6] Chizallet C., Apport du calcul *ab initio* en physico-chimie des surfaces catalytiques complexes : exemple des catalyseurs métalliques à base de platine ultra-dispersés sur alumine, *L'Act. Chim.*, **2017**, 417, p. 34.
- [7] Toulhoat H., Raybaud P., Kinetic interpretation of catalytic activity patterns based on theoretical chemical descriptors, *J. Catal.*, **2003**, 216, p. 63.
- [8] Biscay F. *et al.*, La modélisation moléculaire s'invite dans l'industrie : exemples de recherches pour le développement de matériaux, procédés et produits chimiques dans le domaine de l'énergie et de l'environnement, *L'Act. Chim.*, **2011**, 353-354, p. 66.
- [9] Larmier K. *et al.*, Isopropanol dehydration on amorphous silica-alumina: synergy of Brønsted and Lewis acidities at pseudo-bridging silanols, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, 56, p. 230.
- [10] Larmier K., Chizallet C., Marceau E., Lauron-Pernot H., Couplage expérimentation/modélisation multi-échelle pour la détermination des mécanismes réactionnels : cas de la transformation de l'isopropanol sur alumine, *L'Act. Chim.*, **2016**, 408-409, p. 130.