



Rédigé le 25 juillet 2024



3 minutes de lecture



Actualités

Recherche fondamentale

Cinétique de la catalyse et des réactions

Chimie théorique

Le calcul ab initio consiste à résoudre l'équation de Schrödinger pour un ensemble d'atomes représentant un système chimique d'intérêt. En réactivité chimique, la dynamique moléculaire ab initio (AIMD) permet par exemple de prédire les constantes de vitesse avec une grande précision, comme notamment dans le cas de zéolithes comportant des protons comme sites actifs. Néanmoins, les conditions d'obtention de résultats ayant la précision requise peuvent

entraîner des temps de calcul déraisonnables. Une méthode récente (**Machine Learning Perturbation Theory**) permet de contourner cet obstacle. Le cas d'application choisi est celui de l'isomérisation et du craquage d'alcènes dans des zéolithes à larges pores.

Perspectives et défis du calcul ab initio

Le calcul ab initio consiste à résoudre l'équation de Schrödinger pour un ensemble d'atomes représentant un système chimique d'intérêt. Cette résolution nécessite de faire appel à des approximations plus ou moins fortes. Plus ces approximations sont limitées¹ et plus la précision du calcul est améliorée, mais le coût du calcul important.

Dans le domaine de **la réactivité chimique**, un enjeu important pour le calcul ab initio est de pouvoir **prédire les constantes de vitesse** avec une précision satisfaisante². Pour certains systèmes catalytiques, tels que les zéolithes comportant des protons comme sites actifs, cela requiert à la fois l'usage d'**un niveau de théorie élevé** et un échantillonnage de multiples configurations, par exemple par dynamique moléculaire ab initio (AIMD)³. Chacun de ces deux aspects nécessite des ressources computationnelles très importantes au point que, pour des calculs menés au niveau RPA (Random Phase Approximation)⁴, les combiner devrait en principe conduire à une résolution numérique pouvant durer un millénaire environ.

¹ On parle alors de « niveau de théorie élevé »

² Précision dite chimique, avec une déviation inférieure à 5 kJ/mol par rapport à des données expérimentales de référence

³ La dynamique moléculaire consiste à intégrer en fonction du temps les équations du mouvement dans le cas d'un ensemble d'atomes, en prenant en compte l'effet de l'agitation thermique, avec un pas de temps choisi. Des trajectoires sont ainsi obtenues, qui permettent d'échantillonner de nombreuses configurations (plusieurs dizaines/centaines de milliers) du système.

⁴ L'approche RPA permet de résoudre l'équation de Schrödinger à un niveau de théorie élevée et d'estimer l'énergie de corrélation électronique (énergie d'interaction entre électrons lié à leur influence mutuelle).

« Machine Learning Perturbation Theory » : une alliée bienvenue

Cet obstacle de taille a été récemment contourné grâce à la mise en œuvre de **la méthode MLPT (Machine Learning Perturbation Theory)**, développée à l'Université de Lorraine et à l'Université de Bratislava [1], et appliquée pour la première fois à un niveau de théorie aussi élevé [2], pour un calcul de constante de vitesse. Le cas de **l'isomérisation et du craquage d'alcènes dans des zéolithes à larges pores** (Figure 1, gauche) a été choisi dans la continuité de [travaux précédents](#). Une accélération d'un facteur 4000 du calcul AIMD au niveau de théorie RPA a ainsi été atteinte. Par ailleurs, ce niveau est apparu nécessaire (Figure 1, droite) pour atteindre la précision attendue, par comparaison avec des données expérimentales acquises à IFPEN, et décryptées grâce à la modélisation cinétique [3].

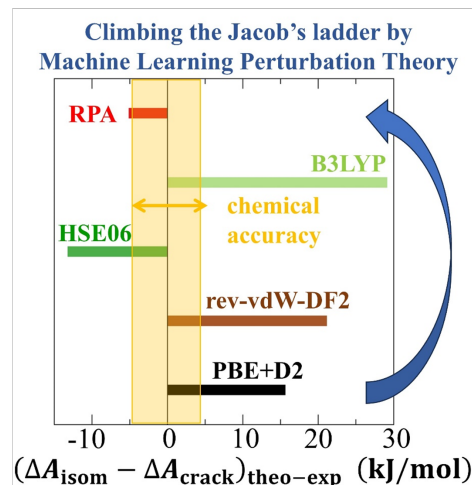
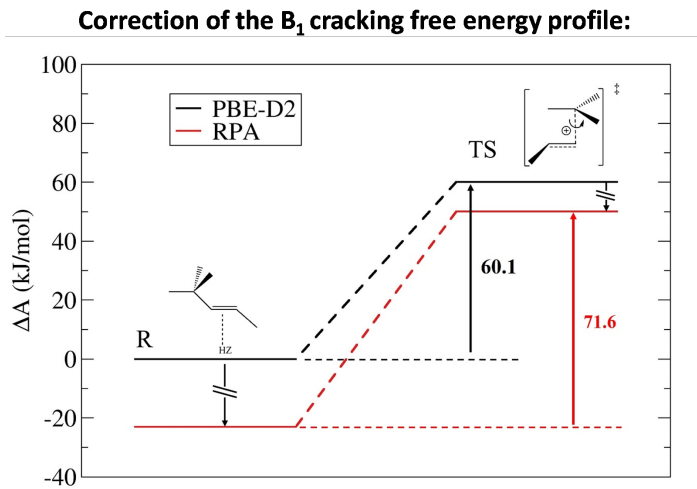


Figure 1. Gauche : profil en énergie libre pour une réaction de craquage d'un alcène, à un niveau de calcul standard (PBE-D2, par AIMD) et au niveau RPA (par la méthode MLPT). Droite : comparaison de l'expérience avec la prédiction théorique, déviation par rapport à l'expérience de la différence entre deux constantes de vitesse clé pour la sélectivité des catalyseurs, en fonction du niveau de théorie employé lors de l'approche MLPT. Du bas vers le haut, le niveau de théorie s'élève, permettant en principe d'atteindre une meilleure précision (ce qui n'est pas toujours vérifié en pratique) mais avec un coût de calcul croissant. Le niveau de théorie RPA s'avère nécessaire pour s'approcher de la précision chimique (déviation par rapport à l'expérience inférieure à 5 kJ/mol). Adapté de [2]

Un futur usage tout trouvé : la transformation de molécules biosourcées

Ces travaux, également mis en lumière dans la revue Science [4], ouvrent la voie à la prédiction proche de la précision chimique de constantes de vitesse de réactions d'intérêt dans de nombreux domaines relevant des nouvelles technologies de l'énergie. C'est notamment le cas des **réactions de transformation de molécules biosourcées**, comme les **alcools** ou les **sucres**. Ainsi, des travaux récents menés en collaboration avec l'Université de Bratislava ont permis :

- de proposer les premiers mécanismes à même d'expliquer la formation de butènes linéaires à partir d'isobutanol [5] ;
- et plus récemment, de révéler par AIMD la complexité du réseau réactionnel [6].

Dans ce dernier cas, le calcul AIMD démontre en effet que plusieurs réactions permettant la formation des butènes linéaires partagent le même état de transition, avec une bifurcation post-état de transition vers un produit ou un autre (Figure 2). Pour le calcul des constantes de vitesse, ceci empêche l'application traditionnelle de la théorie du complexe activé [7] et impose l'usage de méthodes AIMD avancées.

Le recours à la méthode MLPT est prévu dans le cadre du projet **MAMABIO** (PEPR **B-BEST**) pour améliorer la précision de ces données relatives à la déshydratation de l'isobutanol.

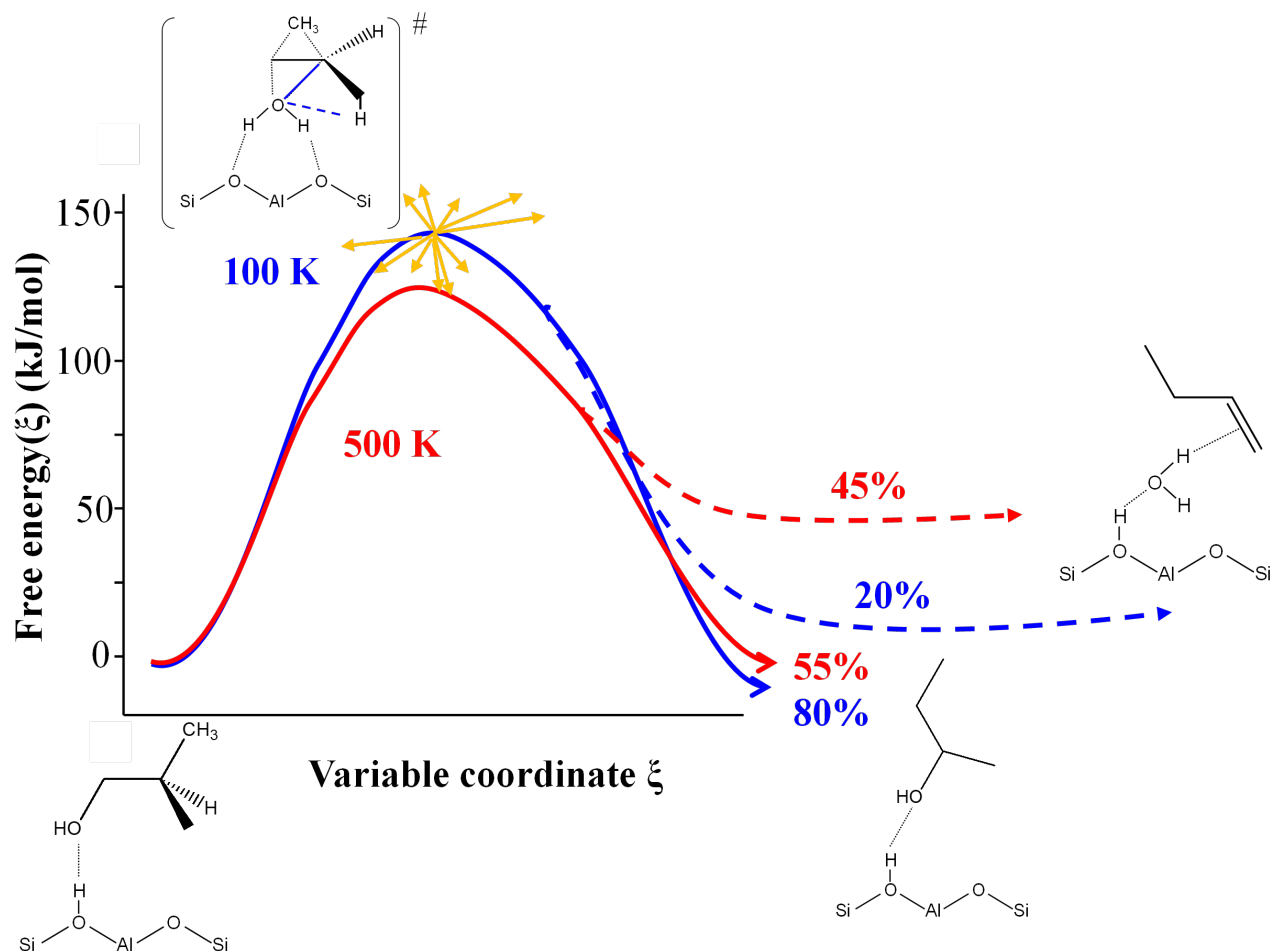


Figure 2. Profil en énergie libre et fréquences relatives d'occurrence de deux mécanismes partageant un état de transition commun, résultant en la formation de butan-2-ol ou de butènes linéaires en partant de l'isobutanol. Adapté de [6]

Références :

- [1] Chehaibou, B.; Badawi, M.; Bucko, T.; Bazhirov, T.; Rocca, D., **Computing RPA Adsorption Enthalpies by Machine Learning Thermodynamic Perturbation Theory**, J. Chem. Theory Comput. 2019, 15, 6333-6342. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jctc.9b00782>
- [2] Rey, J.; Chizallet, C.; Rocca, D.; Buřko, T.; Badawi, M., **Reference-Quality Free Energy Barriers in Catalysis from Machine Learning Thermodynamic Perturbation Theory**, Angew. Chem., Int. Ed 2024, 63, e202312392. <https://doi.org/10.1002/anie.202312392>
 Rey, J.; Badawi, M.; Rocca, D.; Chizallet, C.; Buřko, T., **Machine learning thermodynamic perturbation theory offers accurate activation free energies at the RPA level for alkene isomerization in zeolites**, Catal. Sci. Technol., 2024, 14, 5314-5323. <https://doi.org/10.1039/D4CY00548A>
- [3] Schweitzer, J.-M.; Rey, J.; Bignaud, C.; Buřko, T.; Raybaud, P.; Moscovici-Mirande, M.; Portejoie, F.; James, C.; Bouchy, C.; Chizallet, C., **Multiscale Modeling as a Tool for the Prediction of Catalytic Performances: The Case of n-Heptane Hydroconversion in a Large-Pore Zeolite**, ACS

Catal. 2022, 12, 1068-1081. <https://doi.org/10.1021/acscatal.1c04707>

[4] Ash, C.; Smith, J.; Jiang, D.; McCartney, M.; Ross, S. H.; Maroso, M.; Nusinovich, Y.; Suleymanov, Y.; Wible, B., **In Other Journals, Science 2024**, Vol 383, 380-381.

<https://doi.org/10.1126/science.ado2172>

[5] Gešvandtnerová, M.; Bužko, T.; Raybaud, P.; Chizallet, C., **Monomolecular mechanisms of isobutanol conversion to butenes catalyzed by acidic zeolites: Alcohol isomerization as a key to the production of linear butenes**, J. Catal. 2022, 413, 786-802.

<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2022.07.025>

[6] Gešvandtnerová, M.; Raybaud, P.; Chizallet, C.; Bužko, T., **Importance of Dynamic Effects in Isobutanol to Linear Butene Conversion Catalyzed by Acid Zeolites Assessed by AIMD**, ACS Catal. 2024, 14, 7478-7491.

<https://doi.org/10.1021/acscatal.4c00736>

[7] Eyring, H., **The Activated Complex in Chemical Reactions**, J. Chem. Phys. 1935, 3, 107-115.

<http://dx.doi.org/10.1063/1.1749604>

Contact scientifique : Céline Chizallet

VOUS SEREZ AUSSI INTÉRESSÉ PAR

[La dynamique réactionnelle dans les zéolithes à la loupe du calcul quantique](#)

[VS2 - Le calcul quantique révèle des mécanismes-clés pour la chimie biosourcée](#)

[Expériences et modélisation combinées pour étudier la transformation catalytique des sucres issus de biomasse](#)

[L'apprentissage machine accélère l'accès par dynamique moléculaire ab initio à des données de haute précision pour la chimie](#)

[25 juillet 2024](#)

Lien vers la page web :