



Simulation moléculaire de l'interaction de molécules polaires avec des matériaux de la famille des MOFs

Marta de Toni

► To cite this version:

Marta de Toni. Simulation moléculaire de l'interaction de molécules polaires avec des matériaux de la famille des MOFs. Chimie théorique et/ou physique. Chimie ParisTech, 2012. Français. NNT : . pastel-00805804

HAL Id: pastel-00805804

<https://pastel.hal.science/pastel-00805804>

Submitted on 28 Mar 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**THÈSE DE DOCTORAT DE
L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE**

Spécialité : Chimie Physique

**Simulation moléculaire de l'interaction de molécules polaires
avec des matériaux de la famille des MOFs**

présentée par

Marta De Toni

pour obtenir le grade de
Docteur de l'Université Pierre et Marie Curie

Soutenue le 13 juillet 2012 devant le jury composé de :

Dr. Benoît Coasne (rapporteur)
Dr. François-Xavier Coudert
Dr. Paul Fleurat-Lessard (rapporteur)
Pr. Alain Fuchs (directeur de thèse)
Pr. Roger Guillard
Dr. Michel Mortier (président du jury)
Dr. Pluton Pullumbi

*« C'est dans les labos que l'humanité trace
la ligne du destin au creux de sa main »*

Romain Gary, Clair de femme

Sommaire abrégé

Introduction	1
1 Les MOFs : une classe de matériaux nanoporeux	5
1.1 Les matériaux poreux	5
1.2 Les zéolithes	6
1.3 Les MOFs : <i>Metal–Organic Frameworks</i>	9
2 Les méthodes de simulation	23
2.1 Généralités sur la simulation numérique	23
2.2 La simulation moléculaire	24
2.3 La méthode Monte–Carlo	26
2.4 Simulations Monte–Carlo et adsorption	40
2.5 La dynamique moléculaire <i>ab initio</i>	44
3 L’adsorption de CO₂ dans une famille de MOFs	53
3.1 La famille des IRMOFs	53
3.2 Adsorption de CO ₂ dans trois IRMOFs	55
3.3 Le diagramme de phase du CO ₂ confiné	61
3.4 Conclusions	74
4 L’adsorption de CO₂ dans une nouvelle MOF	77
4.1 Le matériau Zn ₂ (CBTACN)	77
4.2 Expérience et simulation : point de départ et contexte	80
4.3 Méthodologie	81
4.4 Localisation des anions extra-charpente	84
4.5 Étude de l’adsorption de gaz d’intérêt industriel	88
4.6 Conclusions	108
5 Mécanisme d’hydratation d’une MOF modèle	109
5.1 Les MOFs et l’eau	110
5.2 Le mécanisme d’hydratation des IRMOFs	122
5.3 Conclusions	137
Conclusion	139
Références	143
Liste des abréviations	157

Sommaire détaillé

Introduction	1
1 Les MOFs : une classe de matériaux nanoporeux	5
1.1 Les matériaux poreux	5
1.2 Les zéolithes	6
1.3 Les MOFs : <i>Metal–Organic Frameworks</i>	9
1.3.1 L’atout des MOFs : leur variété	9
1.3.2 La synthèse	17
1.3.3 La caractérisation	17
1.3.4 Les applications industrielles	18
2 Les méthodes de simulation	23
2.1 Généralités sur la simulation numérique	23
2.2 La simulation moléculaire	24
2.3 La méthode Monte–Carlo	26
2.3.1 Du microscopique au macroscopique grâce à la physique statistique	27
2.3.2 L’algorithme de Metropolis	28
2.3.3 Les mouvements	33
2.3.4 Les potentiels d’interaction	36
2.3.5 Les méthodes de sommation	38
2.4 Simulations Monte–Carlo et adsorption	40
2.5 La dynamique moléculaire <i>ab initio</i>	44
2.5.1 Les dynamiques de Born–Oppenheimer et de Ehrenfest	44
2.5.2 Dynamique Car–Parrinello	46
2.5.3 La théorie de la fonctionnelle de la densité	47
3 L’adsorption de CO₂ dans une famille de MOFs	53
3.1 La famille des IRMOFs	53
3.2 Adsorption de CO ₂ dans trois IRMOFs	55
3.2.1 Détails techniques	55
3.2.2 Effet du confinement	57
3.2.3 Les isothermes d’adsorption du CO ₂ à différentes températures	58
3.3 Le diagramme de phase du CO ₂ confiné	61
3.3.1 Construction du diagramme de phase	61
3.3.2 Modification du système CO ₂ –adsorbant : un regard plus large	66
3.3.3 Comparaison avec d’autres systèmes	69
3.4 Conclusions	74

4	L'adsorption de CO₂ dans une nouvelle MOF	77
4.1	Le matériau Zn ₂ (CBTACN)	77
4.2	Expérience et simulation : point de départ et contexte	80
4.3	Méthodologie	81
4.3.1	Les simulations Monte-Carlo	81
4.3.2	Travail préliminaire : calculs quantiques	82
4.4	Localisation des anions extra-charpente	84
4.4.1	Les anions chlorure	84
4.4.2	Extension aux anions bromure et fluorure	87
4.5	Étude de l'adsorption de gaz d'intérêt industriel	88
4.5.1	Le CO ₂	88
4.5.2	L'adsorption de mélanges gazeux	100
4.6	Conclusions	108
5	Mécanisme d'hydratation d'une MOF modèle	109
5.1	Les MOFs et l'eau	110
5.1.1	Stabilité en présence d'eau	110
5.1.2	L'adsorption d'eau	112
5.1.3	Hétérogénéité de la surface interne : le cas des zéolithes	119
5.2	Le mécanisme d'hydratation des IRMOFs	122
5.2.1	Un système modèle	122
5.2.2	Détails techniques	123
5.2.3	Travail préliminaire	124
5.2.4	Dynamiques <i>ab initio</i> de l'eau dans l'IRMOF-0h	126
5.3	Conclusions	137
	Conclusion	139
	Références	143
	Liste des abréviations	157

Remerciements

Je souhaiterais tout d'abord remercier les rapporteurs de cette thèse, Benoît Coasne et Paul Fleurat-Lessard, d'avoir rempli ce rôle avec beaucoup d'intérêt et d'enthousiasme.

Je tiens également à remercier tous les membres du jury qui ont permis, grâce à leurs remarques lors de ma soutenance, d'ouvrir une discussion forte intéressante me donnant ainsi le plaisir de pouvoir éclaircir certains aspects de mes travaux. Ces échanges fructueux ont également enrichi mon point de vue notamment sur les méthodes utilisées.

Je remercie profondément Alain, directeur de cette thèse, qui malgré un emploi du temps très chargé, s'est toujours rendu disponible pour des discussions au cours desquelles il m'a bien sûr fait partager ses connaissances scientifiques mais aussi sa vision, sa grande expérience et son recul qui m'ont beaucoup apporté.

Un grand merci également à Pluton qui m'a permis de découvrir la recherche en entreprise, avec ses besoins et ses contraintes.

Mille fois merci à FX, *mon chef de tous les jours*, à qui je dois énormément car avec beaucoup d'humilité et de sympathie il m'a formé au jour le jour du point de vue scientifique comme technique. Je le remercie pour sa disponibilité, sa flexibilité et la passion qu'il met dans son travail.

Je remercie de tout cœur Anne qui m'a suivi de l'autre côté de la rue tout au long de cette thèse et qui m'a aidé et soutenue dans les moments plus difficiles.

Grâce à tous mes encadrants (officiels et non) ces trois années ont été pour moi une très belle expérience pendant laquelle je n'ai pas seulement appris beaucoup mais je me suis aussi développée au niveau personnel. Cela a été possible car j'ai pu échanger avec la communauté scientifique internationale mais aussi m'intéresser et m'ouvrir à autre chose.

Merci beaucoup à Aurélie pour *sa relecture à la chasse aux fautes d'orthographe*, pour son soutien précieux lors de la rédaction et pour nos pauses au thé vert.

Je remercie également tout le Groupe de Modélisation du CRCd et en particulier Frédéric.

Merci aussi à Alex, Jorge, Romain et Carlos qui ont fait partie de notre équipe pour quelques temps et qui ont amené chacun leur touche personnelle.

Merci Aurélie, David et tous les théoriciens de l'ENS pour la bonne ambiance lors de nos repas.

Introduction

La technologie de séparation par adsorption est utilisée dans l'industrie pour la séparation et la purification des gaz et des liquides dans des domaines très variés allant des industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques aux applications environnementales. Typiquement, en milieu industriel, les applications sont la production des gaz industriels (oxygène, azote, hydrogène), le captage de CO_2 , la séparation des hydrocarbures (par exemple les alcanes linéaires et ramifiées), les traitements de l'air, des eaux et des effluents pour éliminer les polluants (composés soufrés et organiques volatiles, odeurs, radionucléides etc.). Cette voie de séparation repose sur le phénomène d'adsorption sélective des différents constituants par un matériau adsorbant grâce aux interactions spécifiques qui s'exercent entre sa surface interne et les molécules adsorbées. Cette séparation peut s'effectuer sous contrôle thermodynamique ou cinétique, et concerner aussi bien des mélanges gazeux que liquides.

Le groupe Air Liquide développe et améliore en continu la technologie de séparation par adsorption selon deux axes de recherche : d'un côté la découverte et la mise au point de nouveaux adsorbants plus performants et de l'autre la conception et l'optimisation des procédés d'adsorption en termes d'équipements, de contrôle et de dimensionnement. En ce qui concerne le premier axe, les qualités recherchées dans un matériau nanoporeux pour la séparation d'un mélange donné sont une forte affinité préférentielle pour l'un ou plusieurs des composés du mélange, une surface spécifique la plus importante possible, un diamètre moyen des pores suffisamment large et une connectivité importante pour permettre une diffusion rapide des molécules à l'intérieur de l'adsorbant et enfin une désorption facile des composés adsorbés. Sur le deuxième axe, l'évaluation précise des performances d'un nouvel adsorbant dans un procédé de type PSA (*Pressure Swing Adsorption*) passe nécessairement par une phase d'étude à l'échelle d'un système pilote représentatif du procédé. Ces tests doivent être effectués pour chacun des adsorbants envisagés. Cette approche nécessite donc un investissement élevé et une durée de validation d'autant plus longue que le nombre de configurations à étudier est grand : nature et répartition des adsorbants utilisés dans la colonne, nombre et durée des cycles, conditions et durée de régénération de l'adsorbant, composition et débit du mélange gazeux.

Afin d'accélérer l'étape de sélection de l'adsorbant et d'optimisation du procédé de séparation, la simulation numérique s'impose en amont des tests expérimentaux. De manière générale, elle se présente comme une alternative (ou un préliminaire, ou un complément) à l'expérience dans les cas où cette dernière s'avère coûteuse, longue ou trop dangereuse à réaliser. Dans le cadre qui nous intéresse, elle intervient à toutes les échelles de l'étude : de la simulation moléculaire, qui traite de la nature des interactions entre l'adsorbat et le matériau poreux, à la simulation numérique du procédé lui-même. À cette échelle on résout les équations différentielles qui décrivent à la fois le transfert de masse et de chaleur dans la colonne d'adsorption remplie d'adsorbant et traversée par le fluide. Au cours de ma thèse j'ai utilisé la simulation moléculaire pour étudier les processus de physisorption et de chimisorption des molécules polaires (notamment CO_2 et

H₂O) dans une famille récente de matériaux nanoporeux : les *Metal–Organic Frameworks*, ou MOFs. Il s’agit d’une nouvelle génération de matériaux hybrides organiques–inorganiques, cristallins et nanoporeux, qui font depuis les années 2000 l’objet d’une grande attention de la part de la communauté scientifique mondiale. Ces matériaux semblent particulièrement prometteurs dans de nombreux domaines industriels comme l’adsorption sélective et la catalyse hétérogène, où les matériaux poreux les plus utilisés aujourd’hui sont les charbons actifs et les zéolithes. Cependant, bien que leurs propriétés d’adsorption de petites molécules gazeuses telles que H₂, CH₄, CO₂, CO, N₂ et O₂ aient été largement étudiées, de nombreuses zones d’ombres restent encore à explorer pour aboutir à une compréhension générale de l’adsorption dans ces systèmes. En particulier les liens entre les propriétés d’adsorption et la géométrie, la topologie et la nature de la surface interne des matériaux ainsi que leur stabilité restent encore à explorer. Cela est vrai notamment pour l’adsorption des molécules polaires, comme le dioxyde de carbone et surtout l’eau, pour lesquelles les méthodes de simulation moléculaires “standard” (typiquement, simulations de Monte–Carlo dans l’ensemble grand canonique, sur la base de potentiels d’interactions classiques) laissent à désirer.

J’ai donc cherché au cours de ma thèse à éclaircir certains points encore mal compris de l’adsorption du dioxyde de carbone et de l’eau dans ces matériaux. Ce travail de questionnement est issu d’un dialogue constant avec des équipes expérimentales, et notamment dans le cadre du projet ANR IMCAT (*Innovative Materials for CO₂ Capture by Adsorption Technology*) avec l’équipe de Roger Guillard à l’Université de Bourgogne et les équipes d’Air Liquide. J’ai donc cherché à répondre par ces travaux à des questions telles que : Comment les caractéristiques géométriques, topologiques et chimiques d’un matériau nanoporeux influencent l’adsorption d’un gaz dans une famille de matériaux de structure proche ? Comment peut-on caractériser la phase adsorbée d’un point de vue thermodynamique, et peut-on calculer explicitement son diagramme de phase ? Quelles sont les forces et les limites de la simulation moléculaire “classique” (c’est-à-dire reposant sur une approximation non quantique des interactions du système) pour la description de l’adsorption dans un nouveau matériau ? Peut-on expliquer les propriétés d’adsorption et de sélectivité d’un tel matériau, voire les prédire ? Comment la présence d’eau influence-t-elle à la fois la stabilité du matériau et ses propriétés d’adsorption vis-à-vis d’autres composés ?

Ce manuscrit est organisé en cinq chapitres. Le premier présente les matériaux poreux en général et les MOFs en particulier. Il vise à donner un aperçu, à l’aide de quelques exemples, de la variété exceptionnelle qui caractérise ces matériaux et qui explique l’engouement pour leur étude et leurs applications potentielles. Le deuxième est dédié aux méthodes de simulation moléculaire. Après une introduction générale, j’y présente les méthodes que j’ai utilisées au cours de ma thèse : la méthode de Monte–Carlo, son application aux simulations d’adsorption de fluides dans des matériaux poreux, et la dynamique moléculaire *ab initio* dans l’approche Car–Parrinello. Dans le troisième chapitre, j’ai caractérisé l’effet du confinement sur l’adsorption du CO₂ dans une famille de MOFs isoréticulaires appelées IRMOFs, et pour rationaliser les résultats obtenus j’ai construit un diagramme de phase. Ensuite, dans le quatrième chapitre, j’ai étudié une MOF dénommée Zn₂(CBTACN) synthétisée en 2009 à l’Université de Bourgogne dans le cadre d’un projet ANR « *Innovative Materials for CO₂ Capture by Adsorption Technology* » dont notre équipe était partenaire. J’ai déterminé la localisation des anions extra-charpente, inaccessible expérimentalement, ce qui est une contribution importante à la caractérisation de ce matériau. Ensuite j’ai étudié l’adsorption de corps purs (et notamment du CO₂) dans ce système et avancé des prévisions sur les sélectivités dans des mélanges. Cette

étude a nécessité un travail d'ajustement des potentiels d'interaction entre le matériau et l'adsorbat. Enfin, dans le cinquième chapitre, je me suis intéressée à une thématique aux enjeux applicatifs importants : l'effet de la présence d'eau dans les MOFs. Cette étude par dynamique moléculaire *ab initio* a permis de déterminer le mécanisme d'hydratation d'un système modèle, l'IRMOF-0h. Ce chapitre comporte également un aperçu des travaux, expérimentaux comme théoriques, disponibles dans la littérature sur l'influence de l'eau sur les propriétés des matériaux nanoporeux. Dans le chapitre final de cette thèse, je présente les conclusions générales de mon travail et brosse un tableau des perspectives qu'il a ouvertes.

Chapitre 1

Les MOFs : une classe de matériaux nanoporeux

1.1 Les matériaux poreux

Les matériaux poreux sont ainsi dénommés car ils présentent de nombreuses cavités dans leur structure tridimensionnelle. Ces pores peuvent être de forme régulière comme irrégulière, et être répartis de manière homogène comme inhomogène. En raison de leur porosité, ces matériaux présentent une très grande surface spécifique, qui est la surface interne accessible par unité de masse (ou, plus rarement, de volume) du matériau. Cette surface spécifique leur permet, lorsqu'ils sont mis en contact avec une phase fluide, de présenter des interfaces solide-gaz ou solide-liquide extrêmement étendues. Ces interfaces confèrent aux matériaux poreux, et notamment à ceux dont les pores ont une taille de quelques diamètres moléculaires, des propriétés d'adsorption et de catalyse qui font leur intérêt, sur le plan industriel comme académique. Leurs applications industrielles sont en effet très nombreuses, et couvrent plusieurs domaines différents. Les matériaux poreux sont utilisés notamment dans les procédés de séparation, de purification et de stockage de gaz, en catalyse hétérogène, comme supports pour l'échange ionique, comme agents déshydratants ou en tant que revêtements diélectriques. Pour citer quelques exemples spécifiques d'utilisations très répandues, les charbons actifs interviennent dans les procédés de séparation de l'azote et l'oxygène de l'air, ainsi que dans la séparation de l'hydrogène lors du recyclage du gaz produit dans les fours à coke. Les zéolithes sont employées en tant que capteurs de gaz polluants de l'atmosphère comme le SO_2 , pour sécher des gaz réfrigérants, et dans des membranes échangeuses d'ions. Elles ont un rôle aussi dans la récupération des ions radioactifs lourds des eaux polluées.

À l'intérieur de la gamme extrêmement large des matériaux poreux, on peut rassembler les matériaux en familles selon trois grands types de classifications. On peut tout d'abord distinguer les types de matériaux poreux en fonction de la taille de leurs pores, suivant en cela la terminologie recommandée par l'IUPAC[1] :

- les solides microporeux, dont la taille des pores est inférieure à 2 nm ;
- les solides mésoporeux, dont la taille des pores est comprise entre 2 et 50 nm ;
- les solides macroporeux, dont la taille des pores est comprise entre 50 et 1000 nm.

Le terme de “matériaux nanoporeux” regroupe les deux premières catégories figure 1.1.

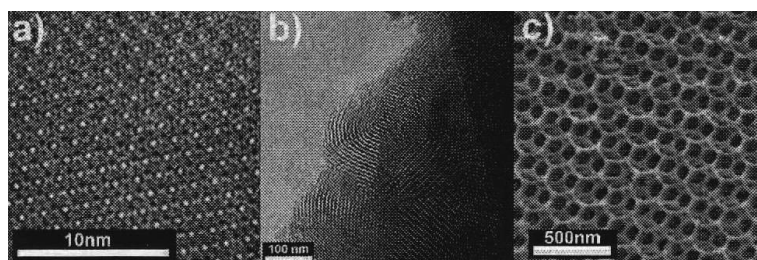


Figure 1.1 : Vues par microscopie électronique de la surface poreuse de trois systèmes avec des tailles de pores différentes : un matériau microporeux (a), un matériau mésoporeux (b) et un matériau macroporeux (c).

Les matériaux nanoporeux peuvent être également classés sur la base de leur géométrie, ou plus exactement de la régularité de leur structure. On peut ainsi distinguer :

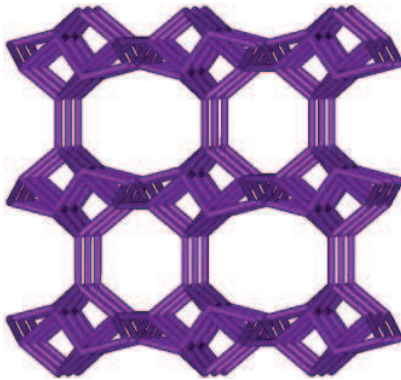
- les matériaux cristallins, comme les zéolithes et les MOFs, présentant un arrangement régulier d’atomes, et dont le système poreux est donc ordonné et périodique ;
- les matériaux réguliers, comme les argiles ou les nanotubes de carbone, dont les pores présentent des caractéristiques bien définies bien que n’ayant pas de caractère cristallin ;
- les matériaux amorphes, comme les charbons actifs, les verres de silice, le Vycor, les aérogels et les xerogels. Ils sont les plus nombreux et ils présentent une grande polydispersité dans la taille des pores dont la forme est irrégulière figure 1.2.

Enfin, on peut également classer les matériaux nanoporeux d’après leur composition chimique. On distingue alors les systèmes organiques et inorganiques, ces derniers étant les plus nombreux. Dans la première catégorie, on trouvera les structures à base de carbone, notamment des polymères tels que les COFs, ou *Covalent Organic Frameworks*. Parmi les nanoporeux inorganiques, on classera les matériaux de type oxyde (à base de silice, titane ou zircon), des composés binaires comme les sulfures et les phosphate (e.g. AlPO_4) et les matériaux constitués par un seul élément tels que les métaux ou semi-conducteurs (notamment le silicium). Enfin, depuis une dizaine d’années se développent des familles de matériaux mixtes organiques–inorganiques comme par exemples les MOFs (*Metal–Organic Frameworks*) et les organo–siliciques [2].

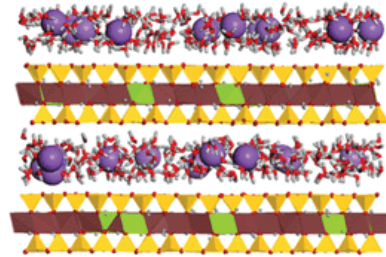
Pendant ces trois années de doctorat je me suis intéressée aux matériaux de la famille des MOFs. Toutefois, tout au long de ce manuscrit, je ferai plusieurs comparaisons avec les zéolithes et je me référerai souvent à ces matériaux ; pour cette raison, je présente maintenant une courte introduction à la famille des zéolithes.

1.2 Les zéolithes

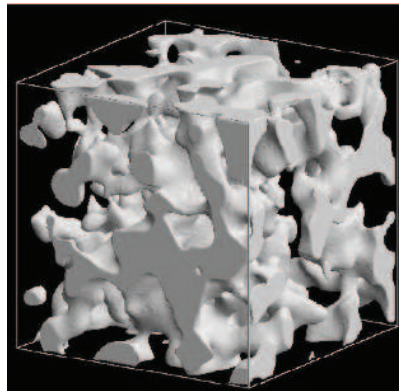
Les zéolithes (du grec $\zeta\epsilon\omega$, *bouillir*, et $\lambda\iota\theta\omicron\varsigma$, *Pierre*) sont des aluminosilicates poreux cristallins appartenant à la classe des solides nanoporeux (dimension des pores inférieure à 5 nm). Parce que ce sont des matériaux cristallins, la forme et la taille de leurs cavités sont régulières. Elles sont constituées d’un arrangement régulier dans les trois dimensions de l’espace de tétraèdres TO_4 (où T est un atome de silicium ou d’aluminium) connectés entre eux par leurs sommets figure 1.3. Une infinité de pavages périodiques de l’espace peuvent mathématiquement être obtenus selon ce principe, et un grand nombre de structures zéolithiques sont effectivement connues. On recense aujourd’hui 194 types de structures zéolithiques, dont 62 sont naturelles et 132 sont uniquement synthétiques. La figure 1.4 présente l’exemple de deux types de structures



(a) Un matériau cristallin : une zéolithe



(b) Un matériau régulier : une argile, la montmorillonite



(c) Un matériau amorphe : un modèle de verre Vycor (développé par Roland Pellenq)

Figure 1.2 : Trois exemples de matériaux ayant des formes de pores très différentes.

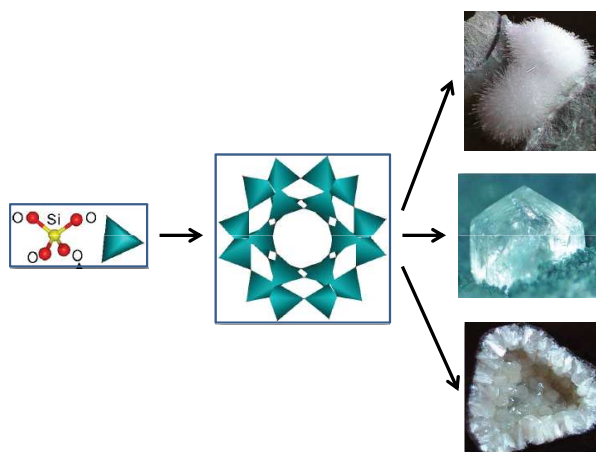


Figure 1.3 : Représentation schématique de la structure des zéolithes, qui sont constituées d'un arrangement régulier dans les trois dimensions de l'espace de tétraèdres SiO_4 , accompagnée de trois photographies de systèmes réels.

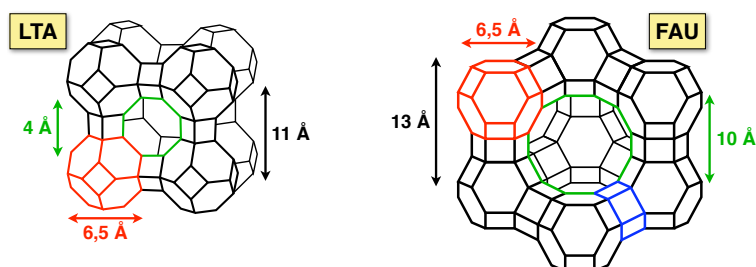


Figure 1.4 : Deux zéolithes de structure différente : la zéolithe A (LTA) et la faujasite (FAU). Dans cette représentation classique des structures zéolithiques, les atomes de silicium sont les sommets, les atomes d'oxygène ne sont pas représentés et les arêtes correspondent aux enchaînements Si–O–Si.

parmi les plus répandues : la zéolithe A et la faujasite, identifiées dans la communauté par leurs codes à trois lettres LTA et FAU.

Les zéolithes sont donc des aluminosilicates dont la composition chimique peut varier, et leur formule générale est de type $\text{M}_{x/m}\text{Al}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$. Le rapport entre le nombre des atomes de Si et de Al peut varier de 1 (autant de silicium que l'aluminium) à l'infini. Dans ce dernier cas, la zéolithe a pour formule chimique SiO_2 et est dite purement silicique. Tous les autres rapports Si/Al correspondent donc à la substitution, par rapport à un matériau purement silicique, de certains atomes de silicium de degré d'oxydation +IV par des atomes d'aluminium de degré d'oxydation +III, ce qui conduit à l'introduction de défauts de charge négatifs. Afin d'assurer l'électroneutralité du matériau, ces défauts sont compensés par l'introduction de cations qui ne font pas partie du réseau cristallin, et sont donc dénommés *cations extra-charpente*. La nature de ces cations peut être diverse : le plus courant est le Na^+ mais on trouve aussi Li^+ , K^+ , Ba^{2+} , Ca^{2+} et d'autres. Ces cations, qui sont souvent facilement accessibles aux molécules adsorbées car ils sont localisés dans les pores de la zéolithes, sont responsables pour une large part des propriétés remarquables d'adsorption et de catalyse des zéolithes.

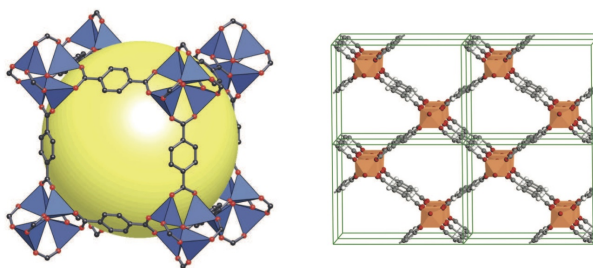


Figure 1.5 : Deux structures de MOFs : à gauche, la MOF-5, et à droite, la MIL-53(Cr).

1.3 Les MOFs : *Metal–Organic Frameworks*

Le terme MOFs (acronyme de *Metal–Organic Frameworks*) désigne une classe de matériaux poreux cristallins, qui sont des solides hybrides organiques–inorganiques. La première MOF a été synthétisée en 1999 par Omar M. Yaghi et ses collaborateurs à l’University of California Los Angeles (UCLA), et nommée la MOF-5 [3]. La figure 1.5 montre deux structures de MOFs très étudiées, à titre d’exemple : cette MOF-5, à gauche, et la MIL-53(Cr), à droite. La publication de la première structure de MOF a marqué le début d’un nouveau domaine de recherche qui s’est développé à grande vitesse à partir des années 2000, l’article d’origine [3] ayant été cité 1400 fois dans les dix ans qui ont suivi son apparition [4]. Dans cette période, l’augmentation du nombre d’articles publiés sur la chimie des MOFs a été exponentielle, atteignant jusqu’à 1000 publications par an [5]. Cette croissance témoigne de l’engouement suscité par ces matériaux et de leur intérêt, sur un plan académique comme d’un point de vue industriel. Par bien des côtés, les MOFs constituent une “génération” de matériaux qui succède à celle des zéolithes, également poreuses et cristallines mais purement inorganiques. Tout au long de ce manuscrit plusieurs comparaisons entre les tendances relevées dans ces deux classes de matériaux seront faites, les zéolithes étant souvent considérées comme systèmes de référence pour les MOFs. En effet, les zéolithes ont été largement étudiées durant les dernières décennies, et le sont toujours. Du point de vue de l’adsorption, elles sont la référence industrielle à battre pour les nouveaux matériaux comme les MOFs.

Il faut noter qu’autour de la dénomination “MOF”, il y a un peu de confusion car le même terme est souvent utilisé pour indiquer des matériaux avec des caractéristiques différentes, comme par exemple les polymères de coordination. Dans ce manuscrit, le terme MOF est utilisé uniquement pour parler de matériaux poreux constitués par des unités de base métalliques (cation métallique ou briques polyatomiques basées sur un métal) reliées entre elles par ligands organiques via des liaisons de coordination fortes. L’assemblage ainsi constitué (voir figure 1.6) présente une certaine robustesse : les MOFs sont caractérisées par des stabilités thermiques et mécaniques importantes, bien qu’inférieures à celles des zéolithes en raison de la présence des ligands organiques qui se dégradent à trop haute température. Un bon nombre de MOFs sont donc stables jusqu’à des température de 300°C à 400°C, quand les zéolithes peuvent supporter des températures qui dépassent les 1000°C.

1.3.1 L’atout des MOFs : leur variété

Le mot qui, à mon avis, résume le mieux les points forts des MOFs est leur *variété*, qui provient de leur nature même et de leur mode de synthèse. Les MOFs sont en effet synthétisées par

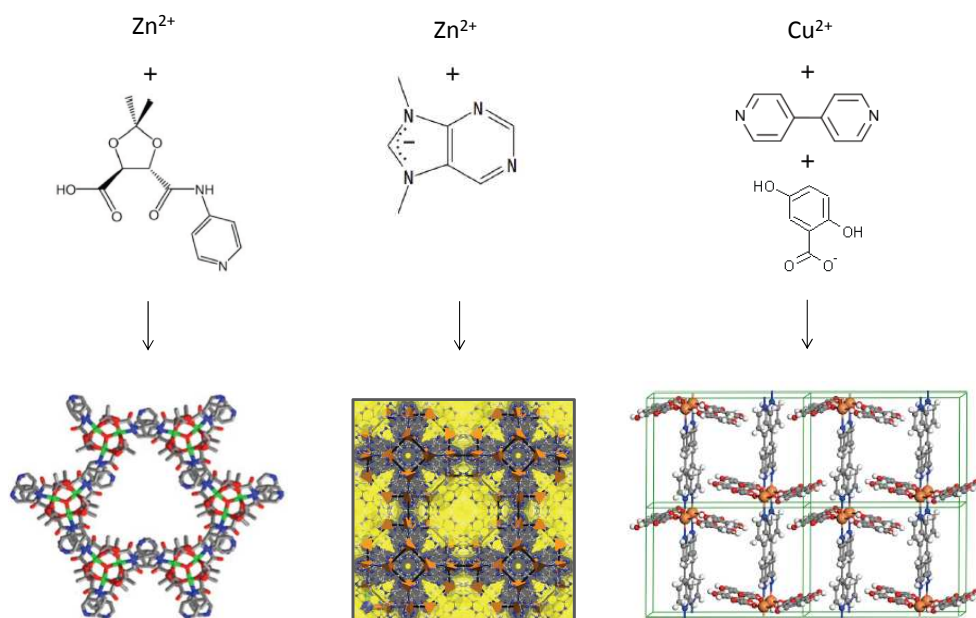


Figure 1.6 : Représentation schématique de la construction de trois MOFs différentes. Elles sont constituées de cations reliés entre eux par un ou plusieurs types de ligands organiques, formant ainsi une structure tridimensionnelle poreuse.

réaction d'auto-assemblage de briques moléculaires, typiquement des ligands carboxylates ou azotés, avec des centres métalliques qui constituent les noeuds du réseau cristallin, typiquement des cations des métaux de transition (Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , ...), des alcalins ou alcalino-terreux (Li^+ , Mg^{2+} , ...) ou des lanthanides. La richesse et versatilité de la chimie de coordination et de la chimie organique, permettent de générer en théorie un nombre illimité de structures, les limites étant déterminées seulement par la stabilité thermodynamique des phases obtenues et la possibilité d'orienter la synthèse vers la structure poreuse désirée plutôt qu'un polymorphe dense thermodynamiquement plus stable. On parle alors de *design to application* [6] car, la chimie des composantes étant désormais très développée et complètement maîtrisable, il est possible de déterminer d'abord la structure la plus adaptée pour l'application souhaitée, ensuite la synthétiser et enfin l'améliorer dans une approche itérative de modifications successives [7]. Ainsi ont été synthétisées, par exemple, la MOF avec la surface spécifique la plus importante ou celle avec la capacité de stockage d'hydrogène plus grande [8, 9]. En outre, pour exploiter au mieux le potentiel de versatilité de cette classe de matériaux, de nouvelles techniques ont été mises aussi au point pour obtenir des structures sous forme de couches minces [10] ou de nanoparticules [11].

Cette variété exceptionnelle est une caractéristique propre aux MOFs, les zéolithes étant beaucoup plus homogènes en termes de structure, de taille et forme des pores comme de nature chimique. J'ai donc choisi dans cette introduction aux MOFs de mettre en exergue cinq facteurs déterminant leur variété que je vais détailler par la suite : les modes de coordination, la fonctionnalisation des ligands, le contrôle de la taille des pores, la flexibilité des structures, et la chiralité des matériaux.

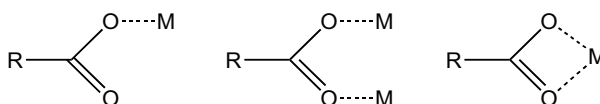


Figure 1.7 : Les trois modes de coordination des ligands à terminaisons carboxylate : monodentate, pontant et bidentate.

Modes de coordination et ligands

La plupart des ligands organiques utilisés pour la synthèse des MOFs peuvent être regroupés en deux catégories : les polycarboxylates et les polyazotés. Le groupe carboxylate pouvant se coordonner à un cation de trois manières différentes, comme il est montré en figure 1.7, de nombreuses structures peuvent être obtenues pour un même couple cation/ligand. Par exemple, le noeud métallique du matériau HKUST-1 (aussi appelé CuBTC) est constitué de deux cations de cuivre (II) pentacoordonnés dans une géométrie de type “pyramide à base carrée”, et les atomes d’oxygène des terminaisons carboxylates coordonnent chaque cation de façon pontante [12, 13]. La MOF-2, qui présente le même mode de coordination [14, 15, 16], est représentée sur la figure 1.8. Dans la famille des IRMOFs, développée à partir de la MOF-5, les ligands ont un mode de coordination bidentate [17, 3, 18, 19]. Si l’on essaye de rationaliser un peu ces modes de coordination, on peut prendre comme unité de base (ou *Secondary Building Units*, SBU) les clusters inorganiques contenant les cations métalliques d’une part, et les squelettes des ligands organiques d’autre part. Chacune de ces unités secondaires est assimilée, selon le nombre de points d’accroche qu’elle possède, à une forme géométrique simple. À l’heure actuelle, 131 de ces unités ont été répertoriées, et elles peuvent aller d’un simple triangle à un prisme trigonal, au cuboctaèdre ou même à des géométries extrêmement compliquées avec 22 points d’accroche [20]. La figure 1.8 illustre trois exemples de ces unités.

Comme mentionné précédemment, les MOFs peuvent inclure également des ligands polyazotés. Dans ces structures, le doublet libre porté par les atomes d’azote établit une liaison dative avec le cation. Dans la majorité des cas, les azotes occupant des positions diamétralement opposées dans la sphère de coordination du métal, et le ligand établit un pont simple entre deux clusters métalliques. C’est notamment le cas des ligands bipyridines que l’on retrouve dans plusieurs matériaux synthétisés et étudiés par l’équipe du professeur Kitagawa à l’université de Kyoto [5]. Un autre exemple de ligand azoté est la famille des ligands imidazolates, qui sont utilisés comme base de la famille des ZIFs, ou *Zeolitic Imidazolate Frameworks*. Les ZIFs sont nommées ainsi en raison de leur proximité structurale avec les zéolithes. Ces deux classes de systèmes présentent en effet des réseaux de même topologie car l’angle métal–imidazolate–métal des ZIFs mesure 145°, tout comme l’angle Si–O–Si dans les zéolithes [23, 24, 25]. Des exemples de ces structures, contenant dans la majorité des cas des cations Zn(II) et Co(II), sont illustrés en figure 1.9.

Fonctionnalisations

Le nombre de structures possibles pour les MOFs est sensiblement augmenté par le fait que l’on peut, sur un matériau donné, imaginer et synthétiser des variantes par greffage de différents groupes fonctionnels sur les ligands organiques. Cette fonctionnalisation peut d’ailleurs intervenir soit avant la synthèse, auquel cas le ligand fonctionnalisé va être mis en contact avec la source inorganique, soit après la synthèse, par une réaction chimique effectuée directement sur

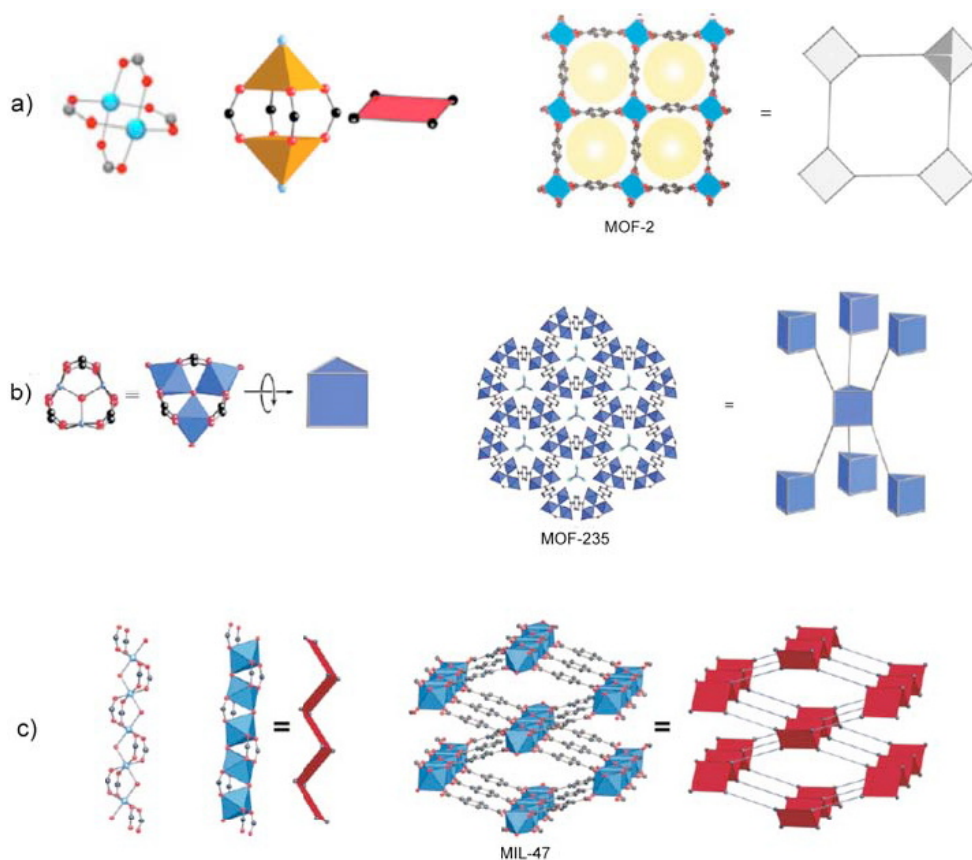


Figure 1.8 : Trois matériaux construits à partir d'unités secondaires (SBU) différentes et avec des modes de coordination différents : (a) la MOF-2 à base de Zn(II) avec des unités pyramidales à base carrée ; (b) la MOF-235 à base de Fe(III) avec des unités prismatiques trigonales ; (c) la MIL-47 à base de Cr(III) avec des unités en forme de parallélogramme. Figure construite à partir d'éléments de [20, 21, 22].

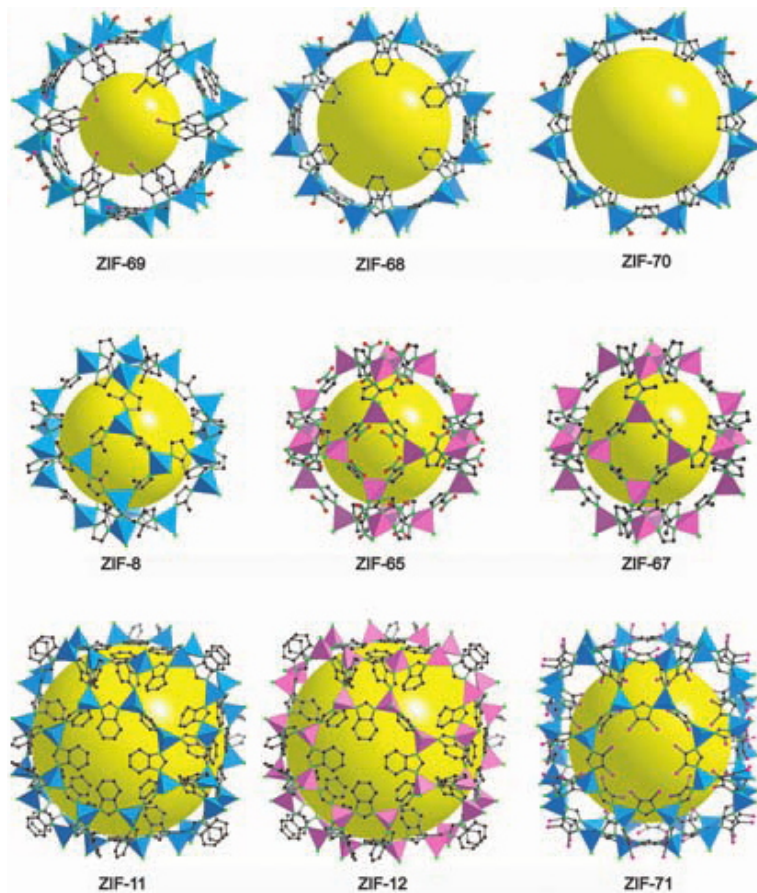


Figure 1.9 : Exemples de matériaux de la famille des ZIFs (*Zeolite Imidazolate Frameworks*). Figure tirée de [26].

le ligand déjà incorporé dans le matériau. L’objectif est le même dans les deux cas : modifier les propriétés d’un matériau en vue de l’application souhaitée [27]. C’est par exemple le cas du matériau Banasorb-22TM, commercialisé par Cbana Labs, qui présente la même structure que la MOF-5 mais qui est synthétisé avec un groupe hydrophobe trifluoromethoxy greffé sur le cycle benzénique du ligand. Ce groupe trifluoromethoxy permet d’empêcher que les molécules d’eau n’attaquent les fragments métalliques Zn₄O, de manière à obtenir un matériau plus stable à l’eau que la MOF-5 d’origine [28]. Il existe également deux versions méthylées de la MOF-5 (la CH₃MOF-5 et la diCH₃MOF-5), produites dans le but de stocker du dihydrogène [29]. Enfin, pour donner un exemple de fonctionnalisation post-synthèse, des chaînes alkyles peuvent être insérées sur les ligands aminés de l’IRMOF-3-NH₂ et de la MIL-53(Al)-NH₂ [30], là encore dans le but d’améliorer la stabilité du matériau en présence d’eau. Un exemple de fonctionnalisation pour une application différente est l’introduction de groupes amines sur la surface interne des MOFs, de manière à augmenter la capacité d’adsorption de CO₂ grâce à la forte affinité des alkylamines pour cette molécule. Cela a par exemple été réalisé sur une structure Cu-BTTri, dont l’un des cations de cuivre sous-cordonné a été fonctionnalisé après synthèse avec une éthylènediamine [31].

Taille des pores

Un large effort de recherche dans le domaine des MOFs a porté sur la modulation de la taille de leurs pores. En faisant varier la longueur des ligands organiques, on peut imaginer obtenir un continuum de matériaux allant de systèmes proches des zéolithes avec les plus petites tailles de pores (quelques ångströms) jusqu’aux matériaux mésoporeux à petits pores [32]. Du côté des tailles de pore les plus larges, on trouve des MOFs avec un diamètre poreux allant jusqu’à une vingtaine d’ångströms (voir le prochain paragraphe). À l’inverse, on trouve également des MOFs avec de très petites tailles de pore, notamment parmi les systèmes dont la structure est formée de deux ou trois réseaux interpénétrés [33]. Enfin, plusieurs équipes ont travaillé à synthétiser des familles de MOFs dont les différents membres aient des tailles de pore variable mais reposant sur les mêmes centres métalliques et la même chimie de coordination, de manière à obtenir des matériaux les plus proches possibles les uns des autres chimiquement mais de surface spécifique variable. La famille de MOFs isoréticulaires la plus connue est la première publiée, la série des IRMOFs, synthétisée par Eddaoudi et al. en 2002 [18].

Si la majorité des MOFs appartiennent à la classe des systèmes microporeux, il existe aussi quelques MOFs mésoporeuses, dont l’intérêt est une capacité d’adsorption accrue [34, 35] par rapport aux MOFs microporeuses, ainsi que la possibilité de les utiliser pour encapsuler des systèmes moléculaires de grande taille (par exemple des protéines), des nano-objets (tels que des nanoparticules métalliques) ou des assemblages macromoléculaires. Parmi les MOFs présentant une mésoporosité, la plupart sont synthétisées avec des ligands organiques de grande longueur et leur structure ne présente pas d’autres types de pores [36]. C’est le cas de la mesoMOF-1 [37] et de la mesoMOF-2 [38]. Il existe néanmoins des systèmes, comme la MIL-100 (avec le fer comme métal) et la MIL-101 (à base de chrome) qui présentent une porosité bimodale [39], résumée sur la figure 1.10 : certaines “poches” du matériau ont une taille inférieure à 10 Å, ce qui les classe parmi les microporeux, tandis que l’assemblage de ces unités crée des pores plus grands (de 25 à 35 Å), classé dans la catégorie des mésoporeux. La porosité de ces matériaux est alors qualifiée de *hiérarchique*.

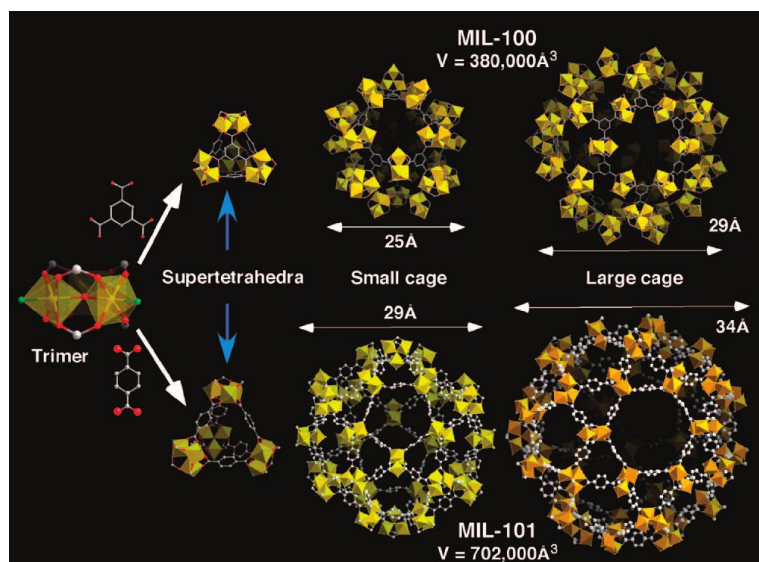


Figure 1.10 : La MIL-100 et la MIL-101 présentent une porosité hiérarchique, comportant à la fois des micropores et des mésopores. Figure tirée de [39].

Flexibilité

Les matériaux poreux, comme tout système moléculaire complexe, présentent un certain degré de flexibilité qui dépend de leurs nature chimique, structure et topologie. Contrairement aux zéolithes, dont le réseau est bâti sur des liaisons métal–oxygène très fortes (la liaison Si–O est l’une des liaisons covalentes les plus fortes) et qui sont donc malgré leur porosité d’une très grande rigidité, la charpente des MOFs est tenue par des interactions plus faibles (liaisons de coordination, liaisons hydrogène, π -stacking, interactions dispersives, etc.). Par conséquent, ces matériaux hybrides organiques–inorganiques présentent une grande flexibilité structurale intrinsèque, et c’est principalement au niveau des jonctions entre la partie organique (ligand) et inorganique (fragment métallique) que se font les modifications structurales induites par les contraintes mécaniques [40, 41]. Cette flexibilité intrinsèque peut se manifester de différentes manières selon les matériaux, et les exemples répertoriés de transformations structurales sont schématisés sur la figure 1.11.

Dans certains matériaux, cette flexibilité locale du réseau n’engendre pas de transformations globales. C’est le cas de la famille des ZIFs [23, 24, 25] pour lesquelles l’angle métal–imidazolate–métal est fixé mais les ligands sont partiellement libres d’accomplir des mouvements de rotation autour de leur axe [42], sans toutefois modifier la géométrie globale du matériau. Dans d’autres cas, comme pour la famille des IRMOFs, une hausse de température entraînera une contraction du volume de la maille [43], un phénomène contre-intuitif connu sous le nom de dilatation thermique négative, et qui est lié à la dynamique des ligands et à la possibilité de déformations du lien ligand–métal. D’autres systèmes se déforment suite à la présence d’un adsorbant dans leurs pores [44, 45, 46]. Ces matériaux sont regroupés sous le nom de *Soft Porous Crystals* (SPC) [47]. Leurs transformations structurales induites par l’adsorption sont réversibles et n’altèrent généralement pas la cristallinité de la structure. Dans certains matériaux, ces déformations se font de manière continue lorsque l’on augmente la quantité de molécules adsorbées, en un mouvement dit de gonflement (*swelling*) de la maille cristallographique. Ce terme indique une expansion homogène de la maille qui conserve donc ses proportions. Il est observé, par exemple,

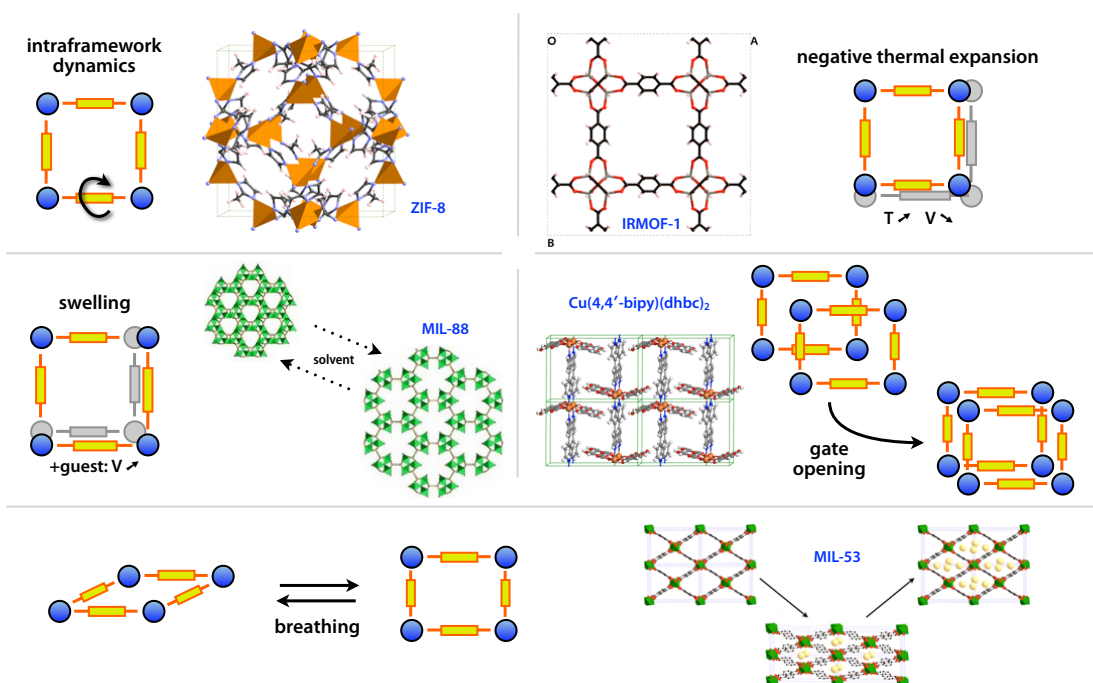


Figure 1.11 : Différentes manifestations de la flexibilité des MOFs : rotation interne des ligands, dilatation thermique négative, gonflement de la maille, ouverture des pores et respiration.

dans la famille des MIL-88 dans lesquelles on peut observer une augmentation de volume allant jusqu'à 270% lors de l'insertion de pyridine. Une telle modification est possible car les groupes carboxyliques des ligands possèdent un degré de liberté rotationnelle par rapport au cycle benzénique [48, 49].

Il existe enfin des MOFs qui possèdent plusieurs structures métastables, de volume poreux et de géométrie différents, et qui peuvent présenter des transitions structurales entre ces différentes structures en présence de stimuli physico-chimiques tels que des variations de température, la présence d'une contrainte mécanique externe ou l'adsorption de molécules. Un exemple particulièrement marquant de ces matériaux est la famille des MIL-53 [50, 51, 52], qui présente des transitions dites de respiration (*breathing*) entre deux phases métastables induites par l'adsorption [53, 54, 55].

Chiralité

En réponse au besoin croissant de l'industrie chimique qui requiert de plus en plus des composés énantiomériques purs, plusieurs équipes ont démontré la possibilité de synthétiser des MOFs chirales [5]. La stratégie la plus directe pour ce faire consiste à utiliser comme produit de départ de la synthèse des ligands organiques chiraux [56]. Plusieurs synthèses ont notamment été proposées qui utilisent comme ligands des molécules chirales déjà utilisées dans les procédés de catalyse [57, 58, 59] et les adaptent à la synthèse des MOFs. Un exemple est le 1,1'-Bi-2-naphtol (BINOL) qui sert de base à une famille de MOFs isoréticulaires et chirales [60]. Par ailleurs, des matériaux chiraux peuvent également être synthétisés à partir d'unités constitutives achirales

[61]. La chiralité dérive dans ce cas de l’agencement dans les trois dimensions de l’espace de ces briques achirales, cela n’étant possible pour des raisons de symétrie que si elles ont des éléments de symétrie rotationnelle et translationnelle et non de roto-inversions [62]. Enfin, mentionnant que même si la majorité des MOFs chirales sont étudiées en vue d’application dans le domaine de la catalyse asymétrique, un système chiral à base de magnésium a montré des bonnes sélectivités pour l’hydrogène et le dioxyde de carbone [63].

1.3.2 La synthèse

Les MOFs sont un des produits de la chimie supramoléculaire et la plupart d’entre elles sont synthétisées en solution par voie solvothermale [20, 64]. Cette synthèse demande des conditions douces et se fait généralement directement en utilisant un sel comme source de la composante métallique (par exemple des nitrates, sulfates ou acétates métalliques) dissoute dans une solution organique polaire. Cette solution est constituée typiquement par un acide carboxylique, qui est la composante organique de la MOF en gestation, et un solvant amine, amide ou formamide. Sous agitation la structure désirée se forme par auto-assemblage et la température est augmentée progressivement de 20°C à 200°C environ en l’espace de quelques heures. Après précipitation et cristallisation, les étapes de filtration et de séchage doivent être réalisées avec soin car les MOFs, en raison de leur porosité et de leur surface spécifique très élevées, peuvent retenir une quantité importante de solvant et d’autres impuretés (jusqu’à 150% de leur poids). Cette opération de purification doit être effectuée dans des conditions douces de pression et température en plusieurs cycles avant d’activer le matériau à une température supérieure.

La cristallisation se basant sur un simple équilibre stœchiométrique acide–base, les propriétés de la MOF peuvent être améliorées en jouant sur les concentrations pour déplacer cet équilibre opportunément (dans le cas de la MOF-5 pour augmenter l’aire surfacique de 2600 m^2/g à 3400 m^2/g [65]). Les conditions de stabilité de la MOF, qui dépend du pH et de la concentration de la solution mère, doivent être déterminées cas par cas. Enfin, lorsqu’on passe à des échelles de production plus grandes, la concentration en nitrates devient importante et des problématiques concernant la sécurité des implantations doivent être abordées. Pour contourner cela, une voie de synthèse alternative n’utilisant pas des sels mais se basant sur l’électrochimie a été mise à point, qui est schématisée sur la figure 1.12. Du point de vue industriel, le facteur qui traduit la rentabilité des procédés de production à grande échelle est le rendement espace–temps (ou *space–time yield*), c’est-à-dire le nombre de kilogrammes de MOF produits par mètre cube de solution mère par jour, que l’on cherche à rendre le plus grand possible.

1.3.3 La caractérisation

En raison de la nature cristalline des MOFs, la technique de routine la plus utilisée pour caractériser la structure et le degré de cristallinité des MOFs est la diffraction de rayons X, que ce soit sur monocristal si la synthèse permet d’obtenir des cristallites de taille suffisante, ou sur poudre sinon. La microscopie électronique à balayage permet d’étudier la distribution des pores et leur uniformité en taille. Des mesures d’adsorption d’azote à 77 K, selon la méthode BET [67, 68], sont également effectuées systématiquement après synthèse pour déterminer le volume poreux et la surface spécifique de l’échantillon. Des études d’adsorption de gaz d’intérêt stratégique (notamment CO₂ et CH₄) à basse pression (inférieure à 1 bar) font également partie des techniques classiques de caractérisation. Des isothermes d’adsorption à plus haute pression, ou des caractérisations de sites d’adsorption par diffusion de neutrons [69], sont souvent plus

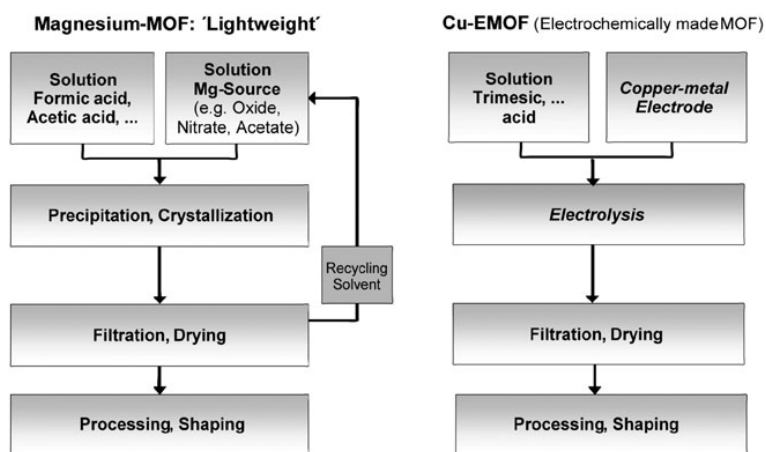


Figure 1.12 : Schéma résumant les deux voies de synthèse possibles pour les MOFs : solvothermale et électrochimique. Cette figure est tirée de [66].

rares car elles nécessitent des équipements moins courants. Enfin, si les techniques de spectroscopie plus avancées (EXAFS, XANES et XPS) sont fort utiles pour déterminer l'arrangement et l'environnement des centres métalliques, des spectroscopies plus classiques (UV-visible, IR et Raman) sont employées pour étudier les propriétés des molécules adsorbées dans les pores du matériau [70].

1.3.4 Les applications industrielles

Les MOFs constituent une classe émergente des matériaux avec un grand potentiel pour l'industrie chimique. Leurs caractéristiques exceptionnelles en termes de volume poreux, surface spécifique, taille de pores et variété de chimie de surface interne en font des candidats potentiels pour des applications de stockage, purification, séparation de gaz et de catalyse hétérogène. À titre d'exemple, la MOF-177 a une aire surfacique de $5640 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ et la MIL-101 de $5900 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ [71]. Au-delà même des valeurs de surface spécifique et de volume poreux, qui sont nettement plus importants que ceux des matériaux aujourd'hui communément utilisés (zéolithes, oxydes, tamis moléculaires, charbon, sels anioniques[72]), les MOFs possèdent des propriétés très sélectives selon les molécules, en fonction de critères de forme, de taille et de nature chimique. Cette sélectivité importante est particulièrement intéressante pour des applications de catalyse et de séparation liquide et gazeuse. Par ailleurs, une autre caractéristique qui distingue les MOFs est l'accessibilité complète au volume poreux de leurs structures ; dans la plupart de ces matériaux, il n'y a aucune partie du volume poreux (poches ou canaux) qui ne soit pas accessible. Ce sont des structures souvent très ouvertes, dans lesquelles la diffusion des molécules adsorbées, bien qu'elle dépende de la régularité et de l'agencement des cavités, n'est généralement que légèrement inférieure à celle du même composé à l'état *bulk* [73]. Cette propriété étant particulièrement importante pour des applications en catalyse.

Loin de vouloir présenter un état de l'art complet sur les applications industrielles des MOFs (pour lequel on pourra se référer à [74] et [66]), je donnerai dans la suite quelques exemples des performances de ces systèmes pour leurs principaux domaines d'application. Mon but est de montrer l'intérêt que ces matériaux ont suscité ces dernières années dans la communauté internationale et d'esquisser leur grand potentiel pour certaines applications ciblées.

Purification de gaz

Les MOFs peuvent être utilisées pour enlever dans des flux gazeux des traces de polluants, comme par exemple les amines, les phosphines, les alcools, les sulfures ou l’eau. On parle ici de traces pour des quantités qui sont de l’ordre de quelques ppm, soit 10^{-6} à 10^{-5} . À cette fin, les structures présentant des sites métalliques facilement accessibles, par exemple des cations sous-coordonnés, sont particulièrement adaptées car elles peuvent piéger ces molécules soit par chimisorption, c’est-à-dire avec une liaison chimique d’énergie supérieure à 20 kJ/mol. En particulier, le matériau Cu-BTC-EMOF est utilisé pour éliminer à température ambiante les traces de tétrahydrothiophène (THT) dans le gaz naturel. Sa capacité d’adsorption étant de 70 g de THT par litre d’adsorbat, elle dépasse d’un ordre de grandeur celle des charbons actifs actuellement utilisés dans l’industrie, comme le Norit RB4 et le CarboTech C38/4 [75].

Séparation gazeuse

Contrairement à la purification, où le mélange gazeux présente un composé largement majoritaire et les autres constituants sous forme de traces, les procédés de séparation concernent des mélanges dans lesquels les concentrations sont toutes du même ordre de grandeur. Alors que de nombreuses études ont été menées sur l’utilisation des MOFs pour la séparation gazeuse (ainsi qu’en phase liquide, d’ailleurs), peu d’études sont allées jusqu’à l’échelle du procédé ou du pilote industriel. Récemment, des MOFs ont été utilisées pour la séparation par adsorption dans des procédés de type PSA (*Pressure Swing Adsorption*) pour deux types de mélanges gazeux : les gaz rares (notamment le mélange Kr/Xe) et le méthane dans le gaz naturel [76, 77]. Des tentatives ont également été faites pour utiliser les MOFs dans des procédés de séparation du CO_2 , notamment dans les gaz de combustion produits par les implantations industrielles [78, 79]. Actuellement l’élimination du CO_2 à basse pression (entre 60 et 130 mbar) se fait de manière efficace par *gas scrubbing*, ou épuration de gaz. Cette technologie se base sur la réversibilité de la réaction stœchiométrique du CO_2 avec une amine en solution aqueuse à température ambiante. Cependant, ce gaz étant physisorbé avec des énergies d’interactions plus faibles dans les MOFs, et en particulier dans la MIL-53(Cr) [80], sa pression partielle doit être plus importante pour atteindre le même niveau d’efficacité de séparation. Par conséquent, l’utilisation des MOFs la séparation du CO_2 reste pour l’instant cantonnée aux procédés à haute pression comme on peut voir en figure 1.13, à l’heure actuelle la technologie par *gas scrubbing* reste préférable.

De manière différente des exemples ci-dessus, qui reposent sur une affinité particulière du matériau poreux pour une molécule plutôt qu’une autre, la séparation gazeuse peut aussi reposer sur la taille des adsorbats comparée à la taille des pores. Ainsi, dans des MOFs dont la taille de pore est faible, on pourra séparer des molécules de diamètres proches, laissant adsorber par exemple l’eau dans un mélange $\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2/\text{O}_2/\text{CO}_2$ comme l’air [81, 82]. En figure 1.14, on peut voir les isothermes d’adsorption du dihydrogène et du diazote dans la Mg-MOF (Basolite M050), ce dernier reste bloqué dans la structure en raison de ses dimensions [83].

Stockage de gaz

Les MOFs, en raison de leurs structures et de l’accessibilité à tout leur volume, ont permis d’atteindre des volumes spécifiques de gaz stockés jamais atteints jusque-là. Ces capacités dépendent du gaz (nature, température et pression) comme du matériau (structure, porosité). La figure 1.15 compare les capacités d’adsorption du méthane des deux différentes MOFs, la

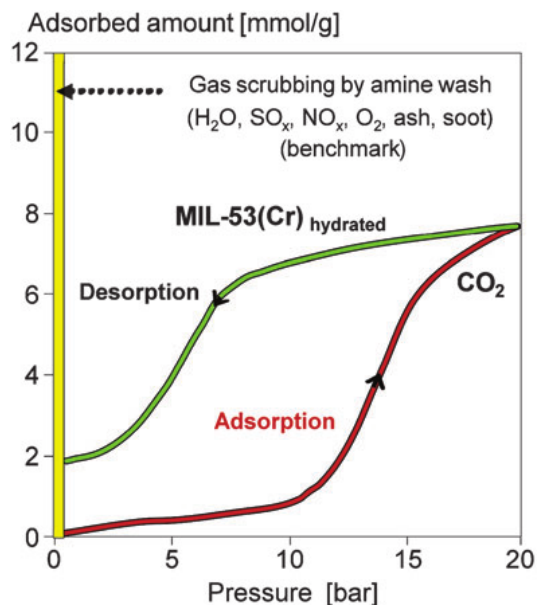


Figure 1.13 : Isothermes d'adsorption du CO_2 dans la MIL-53(Cr) comparées à la technologie actuelle d'épuration de gaz (*gas scrubbing*). Figure tirée de [66].

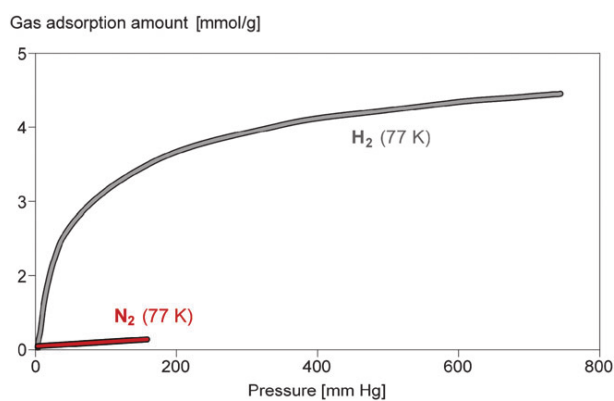


Figure 1.14 : Isothermes d'adsorption de N_2 et H_2 dans la Mg-MOF (Basolite M050). Figure tirée de [66].

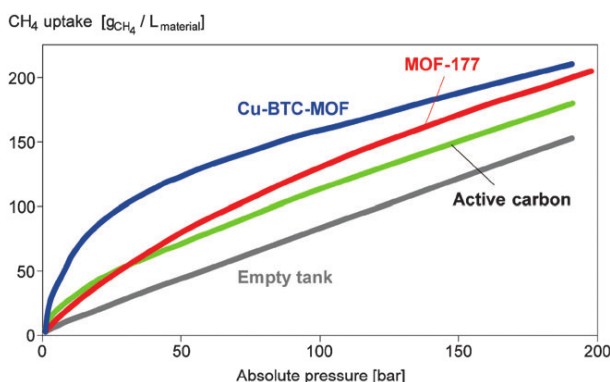


Figure 1.15 : Comparaison des capacités de stockage du méthane de différents systèmes poreux : la MOF Cu-BTC (en bleu), la MOF-177 (en rouge) et le charbon actif (en vert). Cette figure est tirée de [66].

CuBTC et la MOF-177, à celles d'un charbon actif et d'une simple bouteille à température ambiante et jusqu'à 200 bar. Les matériaux poreux présentent un comportement non linéaire et à $P = 150$ bar la capacité de la Cu-BTC dépasse celle du charbon actif de 35% environ.

Actuellement, les organismes finançant la recherche publique, et notamment le *Department of Energy* américain, soutiennent de nombreux projets visant à mettre au point le stockage d'hydrogène dans les MOFs, dans le cadre du développement des piles à combustible transportables, notamment pour les applications automobiles. Les avantages principaux de l'utilisation de ces matériaux sont la réversibilité et la rapidité de recharge (de l'ordre des secondes ou minutes). Le système plus prometteur à l'heure actuelle est la MOF-177, avec une capacité d'adsorption de H₂ de 7.5% en poids à 77 K et 9 MPa [77, 84, 85], suivi par la MIL-53(Al) avec une capacité de 3.8% en poids [86] et la MOF-505 de 2.0% [87] dans les mêmes conditions. Dans tous les cas, la figure 1.16 montre clairement que les performances des MOFs (et en particulier celles de la MOF-177) en ce qui concerne le stockage d'hydrogène sont compétitives, voire parfois nettement meilleures, que celles des adsorbants inorganiques usuels.

Catalyse hétérogène

L'utilisation des MOFs en catalyse hétérogène est également envisagée par plusieurs groupes de recherche académiques comme industriels, même si à l'heure actuelle ce domaine d'application est peut-être moins mûr que ceux que j'ai illustrés ci-dessus. La catalyse hétérogène joue un rôle fondamental dans l'industrie de nos jours : il est estimé qu'elle intervient dans environ 9 procédés chimiques sur 10 [88]. Les catalyseurs à base de MOFs, en raison de leur surface spécifique élevée, présentent une densité importante de sites actifs par volume de matériau [89] qui devrait se traduire par une meilleure efficacité catalytique par rapport aux catalyseurs traditionnels.

Les MOFs peuvent être utilisées en catalyse hétérogène de trois manières différents. Tout d'abord, certaines structures sont simplement utilisées comme des matrices dans lesquelles on insère un site actif qui n'appartient pas à la MOF. Par exemple, de l'argent inséré dans les pores de la MOF-5 est utilisé comme catalyseur de la réaction d'époxydation du propylène (à partir de propylène et dioxygène), et le platine dans le même matériau permet la synthèse du

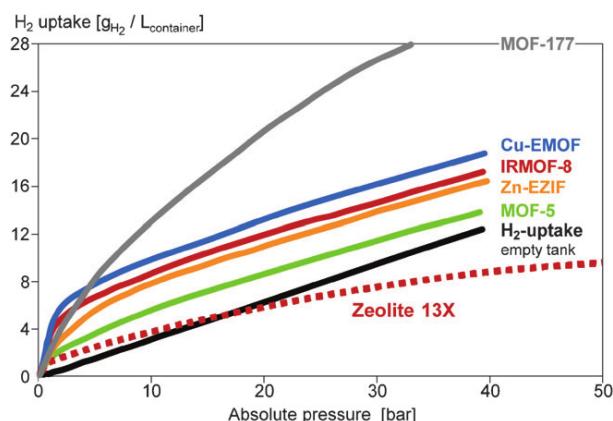


Figure 1.16 : Comparaison des capacités de stockage de l'hydrogène de différents systèmes poreux : la MOF-177 (en gris), la Cu-EMOF (en bleu), l'IRMOF-3 (en rouge), la Zn-EZIF (en jaune), la MOF-5 (en vert) et la zéolithe 13X (en pointillé rouge). Cette figure est tirée de [66].

peroxyde d'hydrogène (à partir de dioxygène et dihydrogène) selon deux brevets déposés par BASF [90, 91]. Toujours dans la MOF-5, le groupe de Roland Fisher à Bochum utilise le cuivre et le palladium respectivement dans les réactions de synthèse de méthanol en utilisant le gaz de synthèse et de réduction du cyclooctène en présence d'hydrogène [92].

Une autre approche consiste à utiliser un centre métallique de la MOF comme site catalytique, auquel cas la MOF directement issue de la synthèse est le catalyseur, sans modification de structure. Cette approche est plus compliquée, car elle nécessite en amont une bonne connaissance de l'activité catalytique du métal utilisé et peut se heurter aux difficultés de synthèse qui feront que le site catalytique souhaité peut être dur à intégrer dans une MOF. À titre d'exemple, le système $\text{Rh}_2(\text{M}^{2+}\text{TCPP})_2$ avec $\text{M}^{2+} = \text{Cu}^{2+}$, Ni^{2+} et Pd^{2+} est utilisé dans la réaction d'hydrogénation à partir de propène et hydrogène [93] ou de but-1-ène et hydrogène [94].

Enfin, le site catalytique peut être créé à l'intérieur d'une MOF *ex novo*. Dans le cas de la MOF CuBTC, par exemple, les unités $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ peuvent être activées en éliminant une molécule d'eau apicale par chauffage du matériau issue de la synthèse. Le cation Cu^{2+} devenu sous-coordonné forme un pont avec un oxygène donneur d'une sous-unité voisine. Sur ce site fortement réactif se font les réactions d'isomérisation de l'oxyde de pinène et de la cyclisation du limonène [95].

Chapitre 2

Les méthodes de simulation

2.1 Généralités sur la simulation numérique

Depuis une cinquantaine d'année, la simulation numérique joue un rôle fondamental dans la recherche en physique et chimie, et en particulier dans la compréhension des systèmes étudiés. Elle se situe en effet idéalement entre les techniques expérimentales et les approches théoriques (analytiques ou semi-analytiques), assurant le lien entre les deux. En effet, si d'une part expérimentalement il n'est pas toujours possible de déterminer toutes les variables en jeu qui déterminent les phénomènes étudiés, d'autre part les méthodes théoriques se basent sur des approximations importantes qui rendent les systèmes étudiés parfois peu représentatifs et trop éloignés des systèmes *réels*. La force (et l'intérêt) des différentes méthodes de simulation numérique repose donc sur un degré d'abstraction et une simplification qui permettent d'accéder simultanément aux grandeurs microscopiques qui gouvernent les phénomènes étudiés dans des *temps raisonnables*. Il est intéressant, de mon point de vue, d'attirer l'attention sur le terme de « raisonnable » qui est relatif car il dépend d'une part du progrès et de l'avancement du développement technologique (notamment de la puissance des calculateurs à ce jour) et de l'autre des algorithmes (i.e. efficacité). À travers les lois de la physique statistique, les observables microscopiques calculées peuvent être ensuite aisément reliées aux observables macroscopiques et mesurables ; elles peuvent également servir à obtenir des paramètres pour des modèles analytiques ou semi-analytiques.

De manière générale, les simulations numériques peuvent être utilisées pour :

- valider une théorie et/ou un modèle analytique en raison de leur capacité d'utiliser des niveaux de description différents ;
- discerner entre deux effets différents qui interviennent simultanément dans le système réel, et rationaliser ainsi des tendances observées expérimentalement ;
- faire des prévisions sur des phénomènes qui ne sont pas accessibles aux expériences (par exemple à cause des conditions extrêmes de température ou pression, des temps trop longs ou trop courts) ou aux modèles théoriques analytiques à cause de la complexité des systèmes étudiés.

Parmi les nombreuses méthodes numériques qui peuvent être utilisées en chimie physique pour étudier des problèmes de nature très différente, dans mon travail de thèse j'ai utilisé deux méthodes de simulation moléculaire : la méthode Monte-Carlo et la dynamique moléculaire *ab initio* de type Car-Parrinello (CPMD). Les sections suivantes sont donc dédiées à donner

un aperçu des caractéristiques principales de ces deux approches et à traiter plus en détail les méthodes Monte–Carlo et Car–Parrinello.

Avant de continuer, j’estime important de bien définir les termes *classique* et *ab initio* que j’utiliserai souvent en opposition. Si avec le premier terme je veux en effet indiquer des méthodes qui se basent sur une description classique des forces intermoléculaires, basée sur des potentiels d’interactions analytiques (champs de force), je me sers du deuxième à propos des méthodes qui décrivent les nuages électroniques par les équations de la mécanique quantique.

2.2 La simulation moléculaire

La simulation moléculaire réunit une série de méthodes très différentes entre elles (comme les simulations de type Monte–Carlo et la dynamique moléculaire) mais qui présentent des caractéristiques communes. Tout d’abord, elles se basent sur une description discrète du système étudié qui est modélisé comme un ensemble d’atomes, groupes d’atomes, molécules ou macromolécules selon le niveau de description requis par le problème et elles reposent sur les concepts et les lois de la physique statistique qui permet de relier les grandeurs microscopiques (énergie du système, position des particules) aux observables macroscopiques. Les conditions numériques à imposer au système étudié pour reproduire les conditions expérimentales sont également fixées par la physique statistique. La simulation moléculaire consiste à explorer l’espace des phases du système auquel on s’intéresse à l’aide de l’algorithme propre à la méthode utilisée. Les différentes méthodes se distinguent les unes des autres aussi par le niveau de description du système, qui est choisi selon le type d’informations recherchées et la puissance de calcul disponible.

Aperçu des méthodes quantiques Un même système contenant K noyaux et N électrons, et en particulier les interactions qui s’exercent entre ses constituants, peut être décrit de manière différente selon sa taille, les phénomènes qui ont lieu, la précision requise, la puissance de calcul disponible... L’équation de Schrödinger, par exemple, intervient lorsqu’un traitement quantique complet des électrons du système étudié est nécessaire. Comme on verra par la suite dans la section sur la dynamique moléculaire *ab initio* (section 2.5), pour une configuration $(\mathbf{R}_i)$ donnée des noyaux et si le hamiltonien du système ne dépend pas explicitement du temps, l’équation de Schrödinger se simplifie et prend la forme suivante :

$$\left(-\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + \hat{V}_{\text{ext}}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) + \sum_{j>i} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right) \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = E_{\text{él}} \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (2.1)$$

où l’opérateur potentiel $\hat{V}_{\text{ext}}$ contient le potentiel d’interaction électrons–noyaux et les potentiels externes (e.g. un champ électrique ou magnétique appliqué de l’extérieur sur le système). Pour résoudre cette équation à plusieurs électrons, la fonction d’onde poly–électronique $\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ doit être décomposée dans une base de fonctions mono–électroniques φ_i , cette opération faisant apparaître plusieurs intégrales du type $\langle \varphi_j | \hat{A} | \varphi_i \rangle$ où $\hat{A}$ est un opérateur quelconque. Si la résolution analytique et numérique d’un tel système d’équations est impossible, il existe toutefois trois approches viables. Il s’agit des méthodes de Monte–Carlo quantique (QMC), des méthodes Hartree–Fock (et post Hartree–Fock) et de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Si les premières utilisent des algorithmes stochastiques pour résoudre l’équation de Schrödinger [96, 97, 98], les deuxièmes se basent sur le formalisme des déterminants de Slater [99, 100, 101]. La théorie de la fonctionnelle de la densité est décrite dans la section 2.5.3.

La description des interactions dans le système Certaines méthodes décrivent les interactions entre molécules sans faire intervenir le calcul de la structure électronique et en utilisant des potentiels d'interaction analytiques qui permettent de calculer l'énergie du système. Les avantages qui en dérivent sont multiples : le coût de calcul raisonnable (et nettement moindre par rapport à celui des méthodes qui prennent en compte tous les électrons, ou seulement une partie, du système) et la taille du système qui peut en conséquence être choisie plus importante (de l'ordre de plusieurs milliers d'atomes). La contrepartie en est une représentation moins détaillée du système qui peut parfois se révéler insuffisante si sa structure électronique est sujette à variation, comme lors des réactions chimiques (formation ou rupture de liaisons chimiques, changement de degré d'oxydation, etc...). Même si les potentiels d'interaction utilisés dépendent fortement de la nature du système étudié et des grandeurs que l'on veut mesurer, ils sont généralement choisis additifs. Cela veut dire que leur forme analytique est la somme de différents termes chacun décrivant un type d'interaction. Le potentiel sera donc la somme d'un terme variant en r^{-1} qui prend en compte les forces électrostatiques, un en r^{-6} pour les effets de dispersion et un autre terme pour les interactions dues à la présence de moments dipolaires (qui peuvent prendre des formes très différentes selon les systèmes). Les paramètres qui interviennent dans ces potentiels peuvent être ajustés de manière empirique sur un ensemble de propriétés mesurées expérimentalement, ou alors être issus de calculs quantiques de structure électronique. La description se fait à des niveaux différents selon qu'un centre de force est attribué à chaque atome du système (tous les atomes sont considérés singulièrement et chacun entre eux interagit avec tous les autres) ou alors à un groupe fonctionnel ($-\text{CH}_3$ ou un acide aminé entier). Ces deux approches sont respectivement appelées *all atoms* et *united atoms*. De même que la forme analytique du potentiel, les modèles (notamment rigides, flexibles ou semi-flexibles) décrivant les molécules du système dépendent de leur nature et du phénomène auquel on s'intéresse.

L'échantillonnage de l'espace des phases En simulation moléculaire, une fois décrites les interactions du système, le calcul de ses propriétés se fait par échantillonnage de l'espace des phases. Un tel échantillonnage, qui dans chaque méthode se fait différemment, trouve sa raison dans la thermodynamique statistique : la mesure d'une observable physique (e.g. la température T) correspond à la moyenne des valeurs prises par cette observable, ou plus exactement par son équivalent microscopique (e.g. l'énergie cinétique K) dans un grand nombre d'états du système. Ces états représentent les conditions expérimentales déterminées par les paramètres de contrôle macroscopiques usuels (nombre de molécules, pression, volume, température, potentiel chimique...) et correspondent à un ensemble discret de points de l'espace des phases du système étudié. À chacun de ces points est attribuée une probabilité que le système s'y trouve, qui est appelée probabilité de Boltzmann.

Les conditions périodiques aux limites Une particularité propre des méthodes de simulation moléculaire de la phase condensée (liquide et solide) est l'application de conditions périodiques aux limites. En effet, chaque système réel est simulé comme un système de N particules contenues dans un volume V (dénommé boîte de simulation). Ce nombre N caractérisant le système simulé est nécessairement faible devant le nombre de particules qui appartiennent au système réel et varie généralement entre quelques dizaines et quelques milliers. Ceci est dû à des considérations d'ordre pratique : en simulation numérique les interactions de N particules entre elles nécessitent un temps de calcul variant comme N^α où α dépend de la méthode employée et est généralement supérieur ou égal à 2. Un grand nombre de particules se trouvant forcément en surface de l'échantillon numérique (i.e. très proches des parois de la boîte de simulation) les effets de bords deviennent importants et ne peuvent pas être négligés.

Pour réduire l'influence des effets de bords, des conditions périodiques aux limites sont donc généralement utilisées. Comme montré sur la figure 2.1, la boîte de simulation est répliquée à

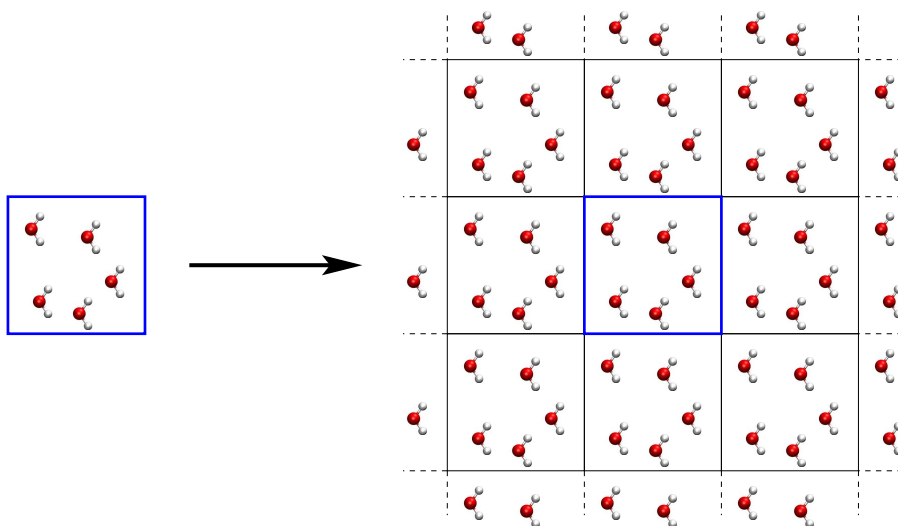


Figure 2.1 : Schéma en deux dimensions représentant les conditions périodiques aux limites : la boîte de simulation (encadrée en bleu) est répliquée à l'infini dans toutes les directions de l'espace.

l'infini dans les trois directions de l'espace de manière à générer, dans chacune de ces directions, un nombre infini d'images de la boîte de simulation primitive. Même si le système infini et périodique ainsi obtenu ne correspond pas exactement au système réel qui est infini mais pas périodique (e.g. le fluide lorsque on s'intéresse à l'adsorption), lorsque N augmente les propriétés calculées dans un système ainsi répliqué convergent plus rapidement que celles calculées dans le système sans réplication.

2.3 La méthode Monte-Carlo

L'une des méthodes de simulation moléculaire utilisées dans mon travail de thèse est celle de Monte-Carlo. Elle consiste à générer une série de configurations représentatives du système, reliées entre elles par des mouvements arbitrairement choisis et exécutés de manière stochastique. Ces mouvements permettent d'échantillonner de manière efficace l'espace des phases accessible au système dans l'ensemble statistique choisi. Ensuite les propriétés statistiques du système à l'équilibre sont calculées en faisant une moyenne de chacune de ces propriétés sur les configurations ainsi obtenues. Dans cette approche il n'existe aucune notion de temps physique (i.e. les configurations sont générées selon un ordre qui est déterminé exclusivement par le hasard des mouvements acceptés et qui n'est donc absolument pas une succession temporelle). Par conséquent, seules les propriétés statiques du système nous sont accessibles. Il existe toutefois des méthodes, dites de Monte-Carlo cinétiques, permettant d'accéder à des informations dynamiques sur le système [102], que je n'ai pas utilisées pendant ma thèse qui se focalise sur les propriétés thermodynamiques et structurales. La dynamique et la réactivité ont été étudiées par dynamique moléculaire *ab initio*.

2.3.1 Du microscopique au macroscopique grâce à la physique statistique

Du point de vue microscopique et à une température éloignée du zéro absolu, un fluide ou un solide, atomique ou moléculaire, peut être considéré en bonne approximation comme un système de N particules caractérisé par un ensemble de microétats. L'ensemble des microétats d'un tel système constitue son espace des phases à $6N$ dimensions, qui a pour coordonnées les positions $\mathbf{q}_i$ et les quantités de mouvement $\mathbf{p}_i$ des N particules (i allant de 1 à N).

En mécanique statistique, le hamiltonien H d'un tel système s'écrit comme la somme des énergies cinétiques K_i et potentielle U (d'interaction inter- et intra-moléculaire) de ses N constituants de masse m :

$$H(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \sum_{i=1}^N K_i + U = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} + U(q_1, \dots, q_N) \quad (2.2)$$

Toutes les grandeurs thermodynamiques d'un système peuvent être exprimées par l'intermédiaire de sa fonction de partition Q :

$$Q = \frac{1}{N!} \iint \exp(-\beta H(\mathbf{p}, \mathbf{q})) \, d\mathbf{p} \, d\mathbf{q} = \frac{V^N}{N! \Lambda^{3N}} \overbrace{\int \exp(-\beta U(\mathbf{q})) \, d\mathbf{q}}^Z = \frac{Z V^N}{N! \Lambda^{3N}} \quad (2.3)$$

Cependant, les calculer analytiquement est impossible dans la pratique à cause de la complexité des intégrales en $3N$ dimensions qui y apparaissent. Dans l'équation 2.3, $\beta = \frac{1}{kT}$ et $\Lambda_i = \frac{h}{\sqrt{2\pi m_i kT}}$ est la longueur d'onde, dite de De Broglie, qui rend compte des contributions translationnelles pour une particule de masse m_i à une température T (h et k sont respectivement les constantes de Planck et Boltzmann). L'intégrale sur les positions Z est appelée intégrale de configuration, elle dépend du détail des interactions du système et est évaluée numériquement à partir des configurations obtenues par Monte-Carlo.

Pour contourner ce problème, toute observable macroscopique A qui ne dépend que des positions des atomes peut être calculée à l'aide de l'équation suivante :

$$\langle A \rangle = \frac{\int A(\mathbf{q}) \exp(-\beta U(\mathbf{q})) \, d\mathbf{q}}{\int \exp(-\beta U(\mathbf{q})) \, d\mathbf{q}} = \frac{\int A(\mathbf{q}) \exp(-\beta U(\mathbf{q})) \, d\mathbf{q}}{Z} \quad (2.4)$$

où $\frac{\exp(-\beta U(\mathbf{q}))}{Z}$ est la densité de probabilité $\rho(\mathbf{q})$ de trouver le système dans une configuration $\mathbf{q}$.

De cette manière, à partir d'un ensemble de configurations C_i du système, la valeur moyenne $\langle A \rangle$ de la grandeur macroscopique A peut être obtenue en s'affranchissant du calcul direct de la fonction de partition Q . Elle est approchée en effet par la moyenne des valeurs $A(C_i)$ qu'elle prend dans les différentes configurations du système :

$$\langle A \rangle = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M A(C_i) \quad (2.5)$$

à condition que l'ensemble des M configurations C_i soit bien choisi.

L'évaluation de la valeur de A dans toutes les configurations possibles du système (ainsi que leur probabilité de Boltzmann) est impossible du point de vue pratique à cause de la taille des

systèmes auxquels nous nous sommes intéressés (à un système de 1000 atomes correspond un espace des phases à 6000 dimensions), il est alors nécessaire de réduire le nombre des configurations à prendre en compte. C'est pour cela que, au lieu de générer toutes les configurations et ensuite de les pondérer dans la moyenne selon leur probabilité de Boltzmann, on les génère directement selon leur probabilité et puis on fait une simple moyenne. Ce sont donc uniquement les configurations représentatives qui apparaissent dans l'équation 2.5 et elles sont générées par simulation. La difficulté des méthodes de simulation réside alors dans la génération de cet ensemble restreint de configurations qui doit être suffisamment représentatif du système de manière à ce que la description de l'espace des phases soit complète sans pour autant que sa génération ne soit trop coûteuse en termes de temps de calcul.

2.3.2 L'algorithme de Metropolis

Une des manières possibles de générer des configurations $\{C_i\}$ représentatives du système à l'équilibre thermodynamique est l'algorithme de Metropolis [103] qui permet d'échantillonner l'espace des phases efficacement, c'est-à-dire conformément à la distribution d'équilibre de l'ensemble considéré. Il consiste à construire la suite des configurations C_i comme une chaîne de Markov : la configuration C_{i+1} dépend seulement de la configuration précédente C_i . Ainsi la chaîne est entièrement déterminée par la loi de probabilité $\pi(C_i \rightarrow C_{i+1})$ qui détermine la probabilité avec laquelle C_{i+1} succède à C_i . Cette probabilité doit satisfaire deux conditions : l'ergodicité, pour qu'elle puisse converger vers la densité de probabilité, et la réversibilité microscopique pour laquelle $\Pi(C_i \rightarrow C_{i+1}) = \Pi(C_{i+1} \rightarrow C_i)$ où Π représente le taux de passage d'une configuration à l'autre [104], i.e. le flux entre les deux configurations dans l'espace des configurations.

Plus en détail, une configuration C_{i+1} est générée à partir d'une configuration C_i à travers les trois étapes suivantes :

- La création d'une configuration d'essai C_* par une transformation aléatoire de C_i . Une telle opération présente une probabilité $P_{\text{gén.}}(C_i \rightarrow C_*)$ qui dépend du type de transformation effectuée (i.e. du type de mouvement : translation, rotation...).
- Le calcul de la probabilité $P_{\text{acc.}}(C_i \rightarrow C_*)$ que C_* soit acceptée comme C_{i+1} . Cette probabilité est déterminée par la condition suffisante de micro-réversibilité pour laquelle :

$$P_{\text{ens.}}(C_i)P_{\text{gén.}}(C_i \rightarrow C_*)P_{\text{acc.}}(C_i \rightarrow C_*) = P_{\text{ens.}}(C_*)P_{\text{gén.}}(C_* \rightarrow C_i)P_{\text{acc.}}(C_* \rightarrow C_i) \quad (2.6)$$

où $P_{\text{ens.}}(C_i)$ et $P_{\text{ens.}}(C_*)$ sont respectivement la probabilité de trouver le système dans la configuration C_i et C_* dans l'ensemble statistique considéré (dans l'ensemble canonique il s'agit de la probabilité de Boltzmann).

- L'acceptation, ou le rejet, de la configuration C_* sur la base de la probabilité $P_{\text{acc.}}(C_i \rightarrow C_*)$ calculée dans l'étape précédente. Si elle est acceptée, C_* devient C_{i+1} , dernière configuration de la série qui succède à C_i ; si au contraire elle est refusée, C_{i+1} reste égale à C_i .

De manière générale la probabilité $P_{\text{acc.}}(C_i \rightarrow C_*)$ qui apparait dans la condition de micro-réversibilité peut prendre plusieurs formes différentes. Dans l'algorithme de Metropolis, elle est asymétrique :

$$P_{\text{acc.}}(C_i \rightarrow C_*) = \min \left(1, \frac{P_{\text{ens.}}(C_*)}{P_{\text{ens.}}(C_i)} \times \frac{P_{\text{gén.}}(C_* \rightarrow C_i)}{P_{\text{gén.}}(C_i \rightarrow C_*)} \right) \quad (2.7)$$

Application aux différents ensembles

Un ensemble statistique est une construction théorique qui contient un nombre infini de copies d'un même système, chacune étant dans un de ses microétats possibles compatibles avec les conditions thermodynamiques imposées. Ce concept mathématique n'a pas de signification physique directe mais sert à établir le lien entre les microétats du système (i.e. les états discrets microscopiques décrits par exemple par la mécanique quantique) et les grandeurs macroscopiques qui le décrivent. L'ensemble de ces copies pouvant être placé dans des conditions thermodynamiques différentes, il existe plusieurs ensembles statistiques et le même système peut appartenir à des ensembles statistiques différents selon les conditions dans lesquelles il évolue.

Dans l'ensemble microcanonique (N, V, E) [105] le système est isolé, fermé et avec un volume qui reste constant tout au long de la simulation. Si un système dans ces conditions est mis en équilibre avec un thermostat, il appartient à un autre ensemble appelé canonique (N, V, T) fermé et à volume et température constants. Un système se trouvant dans l'ensemble dit isobare (N, P, T) est fermé et en équilibre avec un thermostat et un barostat. L'ensemble grand-canonique (μ, V, T) est l'ensemble dans lequel le système est en équilibre avec un réservoir de molécules de potentiel chimique μ donné, à volume et température constants. Les systèmes placés dans l'ensemble dit osmotique (μ, σ, T) [106] sont en équilibre avec un réservoir de molécules de potentiel chimique μ donné et un thermostat mais ils sont soumis à une contrainte mécanique externe σ . Ces ensembles sont représentés sur la figure 2.2. Enfin l'ensemble de Gibbs [107], représenté sur la figure 2.3, est constitué de deux boîtes de simulation. Le nombre total de molécules (i.e. la somme du nombre de molécules dans la première et la deuxième boîte), le volume total et la température restent constants pour la somme des deux boîtes. On se place dans cet ensemble pour étudier les propriétés de l'équilibre des phases d'un fluide, chaque boîte correspondant à une phase, et en tracer le diagramme de phase. Dans cet ensemble peuvent avoir lieu des déplacements internes à chaque boîte, des contractions d'une boîte compensées par des expansions de l'autre et des transferts de particules. Cet ensemble et ses mouvements sont représentés sur la figure 2.3.

Les simulations Monte-Carlo pouvant être réalisées dans chacun des différents ensembles statistiques, la probabilité de trouver le système étudié dans la configuration C_* (i.e. probabilité de Boltzmann) prend des formes différentes selon l'ensemble choisi. Je présenterai dans le détail seulement les ensembles que j'ai utilisés au cours de ma thèse : l'ensemble canonique, l'ensemble grand-canonique et l'ensemble de Gibbs.

L'ensemble canonique

L'ensemble canonique (N, V, T) est l'ensemble le plus simple de la méthode Monte-Carlo, qui décrit un système fermé dont le volume ne varie pas et qui est en équilibre avec un thermostat. Dans cet ensemble le nombre de particules N , le volume V et la température T sont donc constants.

Dans l'ensemble canonique la probabilité de Boltzmann s'exprime comme :

$$dP_{NVT}(C_*) = \frac{1}{Q_{NVT}} \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} \exp(-\beta U(C_*)) d^N \mathbf{q} \propto \exp(-\beta U(C_*)) \quad (2.8)$$

où Q_{NVT} est la fonction de partition et $U(C_*)$ l'énergie potentielle de la configuration C_* .

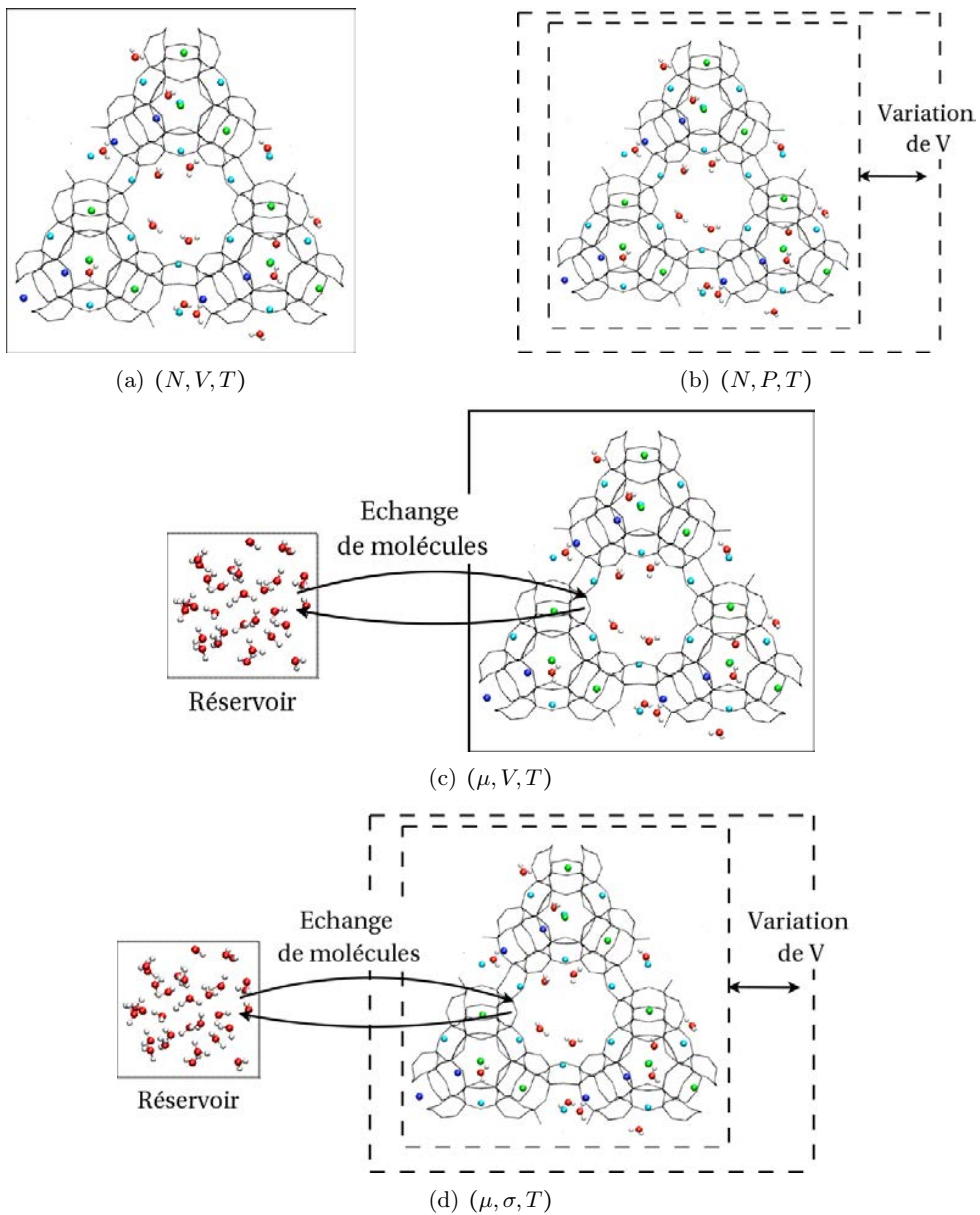


Figure 2.2 : Représentation schématique de différents ensembles statistiques et de leurs mouvements Monte-Carlo : (a) canonique, (b) isobare, (c) grand-canonique, (d) osmotique.

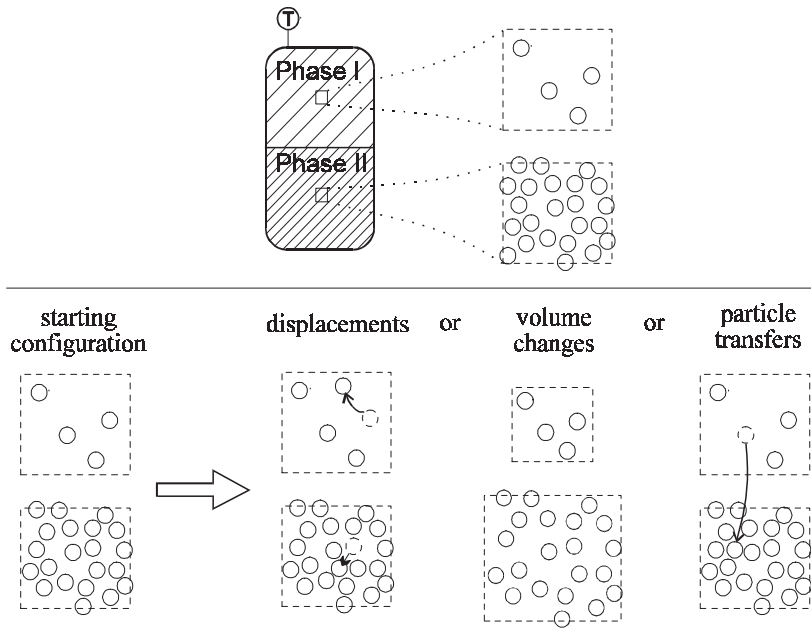


Figure 2.3 : L'ensemble statistique de Gibbs et ses mouvements. Figure tirée de [107].

Si l'on suppose, pour simplifier l'écriture, que toutes les particules du système ont la même masse M , la probabilité d'acceptation d'une nouvelle configuration C_* est donnée par l'équation 2.7 qui dans l'ensemble canonique s'écrit :

$$P_{\text{acc.}}(C_i \rightarrow C_*) = \min \left[1, e^{(-\beta(U(C_*) - U(C_i)))} \times \frac{P_{\text{gén.}}(C_* \rightarrow C_i)}{P_{\text{gén.}}(C_i \rightarrow C_*)} \right] \quad (2.9)$$

L'ensemble grand-canonique

L'ensemble grand-canonique (μ, V, T) décrit un système en équilibre avec un réservoir de molécules de potentiel chimique donné. Dans ce cas le système évolue alors que le potentiel chimique μ de ses constituants, le volume V et la température T restent constants. Le nombre de particules N , au contraire, varie. Cet ensemble est très utilisé dans les études d'adsorption de fluides dans des solides poreux rigides (notamment pour tracer les isothermes d'adsorption) car, lors de ce phénomène, les espèces sont en équilibre entre ces deux phases.

Dans cet ensemble, la probabilité de trouver le système étudié dans la configuration C_* vaut :

$$\begin{aligned} dP_{\mu VT}(C_*) &= \frac{1}{Q_{\mu VT}} \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi Mkt}{h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} \exp(-\beta U(C_*) + \beta \mu N) d^N \mathbf{q} \\ &\propto \exp(-\beta U(C_*) + \beta \mu N) \end{aligned} \quad (2.10)$$

Si le nombre de particules N reste invarié dans la transformation $C_i \rightarrow C_*$, la probabilité est la même que dans l'ensemble canonique et donc exprimée par l'équation 2.9. Si au contraire il varie, cela veut dire que la transformation comporte l'insertion ou la suppression d'une particule

choisie aléatoirement. La probabilité d'acceptation lors de la création d'une particule est :

$$P_{\text{acc.}}(C_i \rightarrow C_*) = \min \left[1, \frac{V \exp(\beta\mu)}{(N+1)\Lambda^3} \times e^{(-\beta[U(C_*)-U(C_i)])} \times \frac{P_{\text{gén.}}(C_* \rightarrow C_i)}{P_{\text{gén.}}(C_i \rightarrow C_*)} \right] \quad (2.11)$$

et lors de la suppression elle vaut

$$P_{\text{acc.}}(C_i \rightarrow C_*) = \min \left[1, \frac{N\Lambda^3}{V \exp(\beta\mu)} \times e^{(-\beta[U(C_*)-U(C_i)])} \times \frac{P_{\text{gén.}}(C_* \rightarrow C_i)}{P_{\text{gén.}}(C_i \rightarrow C_*)} \right] \quad (2.12)$$

L'ensemble de Gibbs

L'ensemble de Gibbs a été conçu pour calculer les diagrammes de phase des fluides, corps purs comme mélanges, par simulation de l'équilibre entre deux phases sans prise en compte explicite de leur interface. Les simulations dans l'ensemble de Gibbs sont effectuées dans deux régions microscopiques de la phase *bulk* du fluide situées loin des interfaces. Chaque région est modélisée par une boîte de simulation séparée, à laquelle s'appliquent des conditions périodiques aux limites. Afin que les deux phases soient en équilibre thermodynamique, chacune doit être en équilibre interne et la température, la pression et le potentiel chimique de tous les composants doivent être les mêmes dans les deux boîtes de simulation. La température étant fixée dès le départ, les trois autres conditions sont satisfaites par trois types de mouvements : les déplacements des particules à l'intérieur de chaque région, les fluctuations concertées des deux boîtes de simulation et les transferts des particules entre les deux boîtes.

Considérons un système à température T , volume total V et nombre total de particules N constants constitué de deux boîtes de simulation A et B, de volume V_A et V_B tels que $V_A + V_B = V$. Ces deux boîtes contiennent respectivement N_A et N_B particules telles que $N_A + N_B = N$. Dans l'ensemble de Gibbs, la probabilité de trouver le système étudié dans la configuration C_* vaut :

$$dP_{\text{Gibbs}}(C_*) \propto \frac{(V_A)^{N_A} (V_B)^{N_B}}{N_A! N_B!} e^{[-\beta(U_A(\mathbf{q}_A) + U_B(\mathbf{q}_B))]} \quad (2.13)$$

où C_* est une configuration du système telle que la boîte A de volume V_A contient N_A particules en position $\mathbf{q}_A$ et la boîte B de volume V_B contient N_B particules en position $\mathbf{q}_B$.

Pour les déplacements des particules à l'intérieur de chaque boîte de simulation, la probabilité d'acceptation de l'ensemble canonique équation 2.9 reste valable. La probabilité d'acceptation lors des changements des volumes V_A et V_B de chaque région (le volume total du système V restant constant) est donnée par :

$$P_{\text{acc.}}(C_i \rightarrow C_*) = \min \left[1, \left(\frac{V_A(C_*)}{V_A(C_i)} \right)^{N_A+1} \left(\frac{V_B(C_*)}{V_B(C_i)} \right)^{N_B+1} e^{-\beta[U(C_*)-U(C_i)]} \right] \quad (2.14)$$

La probabilité d'acceptation lors du transfert d'une particule choisie aléatoirement d'une boîte à l'autre (ici de la boîte A à la boîte B) est donnée par :

$$P_{\text{acc.}}(C_i \rightarrow C_*) = \min \left[1, \left(\frac{N_A V_B}{(N_B + 1) V_A} \right)^{N_A+1} e^{-\beta[U(C_*)-U(C_i)]} \right] \quad (2.15)$$

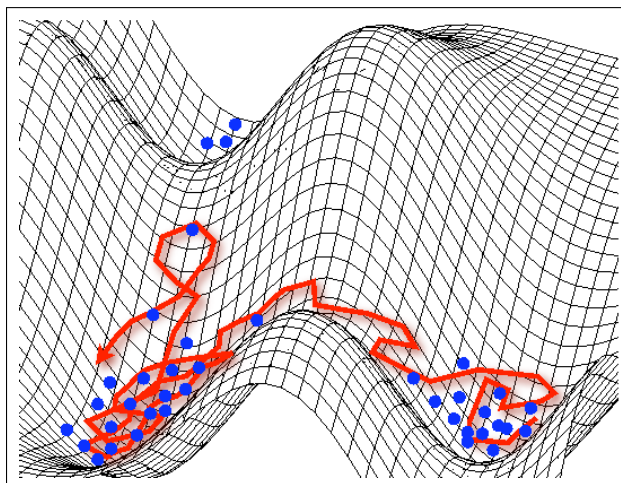


Figure 2.4 : Schéma montrant une surface d'énergie potentielle à deux dimensions. Un trajet de dynamique moléculaire est présenté en rouge et les configurations générées par la méthode de Monte-Carlo sont en bleue.

2.3.3 Les mouvements

Les transformations aléatoires qui relient les différentes configurations générées par l'algorithme de Metropolis sont appelées mouvements de Monte-Carlo. Ceux-ci permettent d'explorer l'espace des phases du système étudié, et c'est d'ailleurs de leur choix et de leur efficacité que dépend l'ergodicité au cours de la simulation. En effet, comme montré sur la figure 2.4, à travers ces mouvements les particules du système peuvent se déplacer d'un point à l'autre de la surface d'énergie potentielle. Les mouvements Monte-Carlo se divisent en deux classes : les mouvements simples et les mouvements biaisés.

Les mouvements simples

Au cours d'une simulation Monte-Carlo différents types de mouvements sont possibles : la translation d'une particule suivant un vecteur aléatoirement choisi, la rotation d'un angle aléatoire, le flip (s'il s'agit de molécules flexibles), la reptation (pour les molécules à chaînes longues), le pivot (lorsque des unités rigides sont connectées par une chaîne flexible), la recroissance, la suppression et l'insertion (figure 2.5). Ces mouvements, qui sont choisis aléatoirement selon des probabilités fixées avant de lancer la simulation, doivent modifier suffisamment la configuration du système pour arriver à échantillonner l'espace des phases de manière efficace et dans un temps acceptable. Si, à l'inverse, ces mouvements sont de trop grande amplitude, ils ne sont presque jamais acceptés.

Les mouvements les plus courants sont la translation et la rotation, qui sont valables dans tous les ensembles statistiques. Lorsqu'une translation est acceptée, une particule (ou le centre de masse d'une molécule) de la boîte de simulation choisie au hasard et en position initiale (x, y, z) est déplacée d'un vecteur choisi aléatoirement dans un cube centré en l'origine des axes et de côté Δ_t . Sa nouvelle position est (x', y', z') avec

$$x' = x + \Delta_t \left(\chi_1 - \frac{1}{2} \right) \quad y' = y + \Delta_t \left(\chi_2 - \frac{1}{2} \right) \quad z' = z + \Delta_t \left(\chi_3 - \frac{1}{2} \right) \quad (2.16)$$

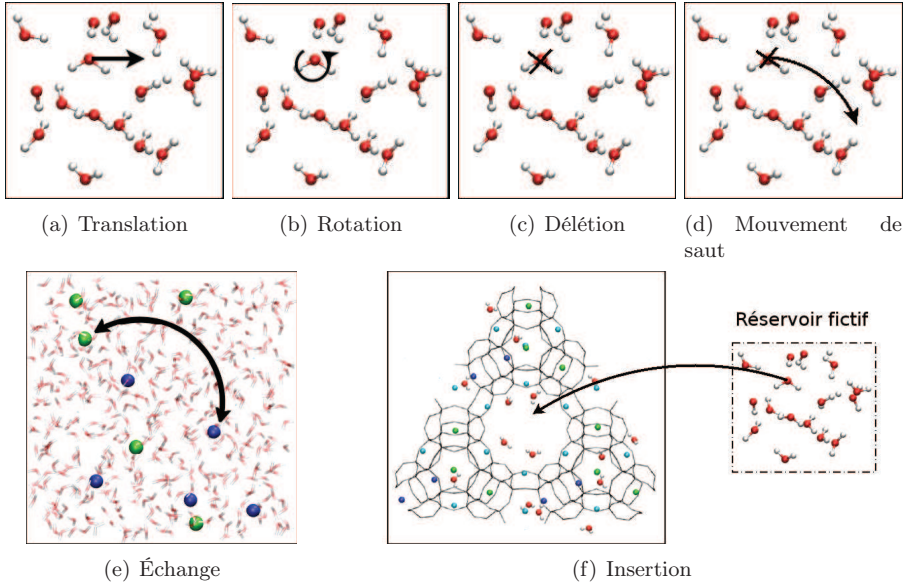


Figure 2.5 : Représentation schématique des mouvements simples d'une molécule d'eau qui ont lieu dans une simulation Monte-Carlo : translation (a), rotation (b), délétion (c), mouvement de saut (d), échange (e) et insertion (f).

où les χ_i sont des nombres réels aléatoires distribués uniformément dans l'intervalle $[0,1]$ et $\Delta_t/2$ l'amplitude maximale permise de translation.

De manière analogue, lorsqu'une rotation est acceptée, au centre de masse d'une molécule de la boîte de simulation déterminée au hasard est appliqué une rotation des angles d'Euler (φ, ψ, θ) . Les angles φ et ψ doivent être choisis aléatoirement dans une distribution uniforme dans l'intervalle $[-\pi, \pi]$ et l'angle θ dans l'intervalle $[0, \pi]$. En pratique, pour avoir une probabilité d'acceptation de ces mouvements de l'ordre du 50%, les angles sont choisis tels que

$$-\Delta_r \leq \varphi, \psi \leq \Delta_r \quad 0 \leq \theta \leq \Delta_r \quad (2.17)$$

où Δ_r est l'amplitude maximale de rotation.

Pour les mouvements de rotation et translation, on a alors $P_{\text{gén.}}(C_* \rightarrow C_i) = P_{\text{gén.}}(C_i \rightarrow C_*)$. L'équation 2.9 devient alors simplement :

$$P_{\text{acc.}}(C_i \rightarrow C_*) = \min \left(1, e^{(-\beta[U(C_*) - U(C_i)])} \right) \quad (2.18)$$

Les mouvements biaisés

L'utilisation de biais dans une simulation Monte-Carlo correspond à introduire un système de contrôle sur les mouvements, qui ne sont alors plus choisis de manière totalement aléatoire, de manière à ce que les configurations plus probables (i.e. énergétiquement favorables) soient favorisées afin d'améliorer l'efficacité de la simulation. Cette pratique a comme conséquence de rompre la symétrie de la chaîne de Markov et la condition $P_{\text{gén.}}(C_* \rightarrow C_i) = P_{\text{gén.}}(C_i \rightarrow C_*)$ n'est donc plus vérifiée. Un terme supplémentaire doit alors être ajouté à l'équation 2.6 pour continuer à garantir la micro-réversibilité.

Les biais les plus courants sont ceux dits de pré-insertion [108, 109] et d'orientation [110, 111]. Ils sont utilisés par exemple dans l'ensemble grand-canonique lorsqu'on s'intéresse à l'adsorption en phase fluide et des molécules doivent être insérées (et éliminées) de la boîte de simulation. Le mouvement d'insertion d'une molécule consiste en deux étapes : le choix aléatoire de la position d'abord et de l'orientation ensuite. Généralement il présente une très basse probabilité d'acceptation (surtout en phase condensée) car très peu de régions de la boîte ont une densité d'occupation faible qui permet l'introduction d'une molécule supplémentaire. De plus, il faut qu'une de ces zones soit sélectionnée aléatoirement pour l'insertion (e.g. dans le cas de l'eau aux conditions ambiantes $P_{\text{acc.}} \simeq 10^{-5}$). Pour remédier à ce problème les biais mentionnés ci-dessus sont communément utilisés.

Le biais de pré-insertion permet de tester plusieurs positions où insérer la molécule et d'accroître la probabilité de celles qui sont déjà plus favorables (i.e. dont l'énergie d'interaction avec les autres molécules du système est faible). Il consiste en quatre étapes :

- le choix aléatoire de k positions dans la boîte de simulation et la création d'une série de k configurations $\{C_j\}_{j \leq k}$ correspondant à l'insertion de la molécules dans chacune de ces k positions ;
- la détermination de l'énergie ε_j d'interaction entre la molécule insérée en position j et le reste du système, et le calcul du facteur $W_{\text{p-ins.}}$ de Rosenbluth [112] et défini ainsi :

$$W_{\text{p-ins.}} = \sum_{j=1}^k \exp(-\beta \varepsilon_j) \quad (2.19)$$

- le choix aléatoire d'une des positions. Les configurations correspondantes à toutes les positions possibles présentent une probabilité P_j proportionnelle via l'inverse du facteur de Rosenbluth $W_{\text{p-ins.}}$ à la probabilité de Boltzmann :

$$P_j = \frac{\exp(-\beta \varepsilon_j)}{W_{\text{p-ins.}}} \quad (2.20)$$

- la position choisie est notée j_0 , la configuration correspondante devient donc la configuration d'essai pour ce pas Monte-Carlo de rotation : $C_{j_0} = C_*$. L'équation 2.11 devient :

$$P_{\text{acc.}}(C_i \rightarrow C_*) = \min \left(1, \frac{V e^{\beta \mu}}{(N+1)\Lambda^3} \times e^{-\beta[U(C_*) - U(C_i)]} \times \frac{W_{\text{p-ins.}}}{\exp(-\beta \varepsilon_{j_0})} \right) \quad (2.21)$$

L'équation 2.21 montre comme la probabilité d'acceptation de C_* , une des configurations considérées comme les plus favorables sur la base de leur énergie d'interaction ε avec le reste du système, ne dépend pas que de cette énergie d'interaction ε mais aussi de la différence des énergies totales $U(C_*) - U(C_i)$. Cela a une conséquence importante : le modèle permettant d'évaluer ε peut différer de celui utilisé pour calculer l'énergie du système U sans affecter l'échantillonnage. Typiquement, pour de raisons d'ordre pratique (i.e. temps et coût des calculs), dans le premier cas nous faisons le choix d'utiliser un potentiel simpliste (Lennard-Jones) avec le but de faire une première sélection rapide et peu coûteuse des configurations. De cette manière les configurations irréalistes sont éliminées tout de suite et ensuite un potentiel plus fin (prenant en compte les interactions électrostatiques) est utilisé pour déterminer l'énergie du système, dont le calcul nécessite une précision supérieure.

Le biais d'orientation, de manière analogue, consiste à insérer les molécules avec des orientations différentes dans la position choisie j_0 par le biais de pré-insertion. Il consiste également en quatre étapes :

- le choix aléatoire de s orientations d’essai différentes de la même molécule dans la même position j_0 et la création d’une série de s configurations $\{C_l\}_{l \leq s}$ correspondant à l’insertion de la molécule dans toutes les orientations possibles ;
- la détermination de l’énergie ε_l d’interaction entre la molécule insérée avec l’orientation l et le reste du système, et le calcul du facteur de Rosenbluth $W_{\text{or.}}$;
- le choix aléatoire d’une des orientations. Les configurations correspondantes aux s orientations possibles présentent une probabilité P_l proportionnelle à l’inverse du facteur de Rosenbluth $W_{\text{or.}}$ à la probabilité de Boltzmann :

$$P_l = \frac{\exp(-\beta\varepsilon_l)}{W_{\text{or.}}} \quad (2.22)$$

- l’orientation choisie est notée l_0 , la configuration correspondante devient donc la configuration d’essai pour ce pas Monte-Carlo de rotation : $C_{l_0} = C_*$. L’équation 2.11 devient :

$$P_{\text{acc.}}(C_i \rightarrow C_*) = \min \left(1, \frac{V e^{\beta\mu}}{(N+1)\Lambda^3} \times e^{-\beta[U(C_*)-U(C_i)]} \times \frac{W_{\text{or.}}}{\exp(-\beta\varepsilon_{l_0})} \right) \quad (2.23)$$

Pour déplacer une molécule d’une grande distance, un mouvement dit de saut est utilisé, combinant une suppression et une insertion. Il équivaut à une translation sur une grande distance (équation 2.16) et présente l’avantage de faciliter le passage de barrières énergétiques élevées (par exemple quand une molécule de gaz est adsorbée dans la cavité d’une matrice solide poreuse) en accélérant par conséquent la convergence des simulations. Il consiste à supprimer une molécule au hasard de la boîte de simulation occupant une position $\mathbf{q}_1$ et à la ré-insérer dans une nouvelle position $\mathbf{q}_2$ aléatoire et potentiellement éloignée de $\mathbf{q}_1$. Pour faire cela, les biais de pré-insertion et d’orientation sont utilisés.

2.3.4 Les potentiels d’interaction

Lorsque il n’y a pas de création ni de rupture de liaisons chimiques, les interactions entre les constituants du système peuvent être décrites de manière satisfaisante à l’aide de potentiels classiques (sans prendre directement en considération la nature quantique des électrons). Dans les deux paragraphes qui suivent, les termes qui apparaissent dans tous les potentiels classiques sont décrits ; les détails des potentiels spécifiques aux différentes paires adsorbat-adsorbant étudiées seront traités dans les chapitres correspondants.

Les interactions intermoléculaires

Toutes les interactions qui s’exercent entre deux molécules quelconques dans leur état énergétique fondamental et séparées d’une distance D telle que $D \gg d$, où d est leur dimension, sont généralement séparées en deux termes décrivant leur comportement respectivement à longue et à courte distance. Plus en détails, dans le premier terme apparaissent l’énergie électrostatique (du premier ordre et additive à deux corps), l’énergie d’induction et l’énergie de dispersion (les deux du deuxième ordre et toujours négatives) et dans le deuxième l’énergie de répulsion due au principe de Pauli.

Le potentiel électrostatique créé par une molécule est modélisé par un ensemble de charges ponctuelles q_i qui se trouvent soit sur les atomes de la molécule soit en certains points de l’espace proche de celle-ci (e.g. le long de la bissectrice de l’angle $\widehat{\text{HOH}}$ de l’eau). Ces charges

peuvent être déterminées par des calculs *ab initio* ou, plus souvent, choisies de manière à reproduire un jeu de propriétés mesurées expérimentalement. Ce terme peut être décomposé en différents types d'interactions : charge ponctuelle–charge ponctuelle, charge ponctuelle–dipôle, dipôle–dipôle, charge ponctuelle–quadripôle, dipôle–quadripôle, quadripôle–quadripôle, ... Le potentiel électrostatique s'écrit :

$$V_{\text{el}}(r) = \sum_i \sum_{j>i} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (2.24)$$

où ϵ_0 est la permittivité électrique du vide et r_{ij} la distance entre les charges q_i et q_j .

Le potentiel inductif décrit la variation par polarisation de l'énergie d'une molécule causée par le champ électrostatique de l'autre (et vice-versa) et s'écrit :

$$V_{\text{disp.}}(r) = -\frac{C_6}{r^6} + \frac{C_8}{r^8} + \frac{C_{10}}{r^{10}} + \dots \quad (2.25)$$

où C_i sont des coefficients ; souvent ils sont choisis de manière à prendre en compte implicitement l'effet moyen des termes à trois corps qui, eux aussi, contribuent à l'énergie d'interaction totale. Dans la pratique, un potentiel du type $V_{\text{disp.}}(r) \propto r^6$ est communément utilisé.

Le potentiel dispersif décrit les fluctuations simultanées des distributions de charge des deux molécules. Il est généralement combiné avec les termes de répulsion à courte distance et induction dans une forme analytique unique, la raison de cela étant l'impossibilité d'exprimer par développement limité la partie répulsive. En effet l'énergie répulsive présentant une variation soudaine et remarquable à courte distance, il n'est pas nécessaire que sa forme soit exacte mais seulement qu'elle reproduise ce changement net et important. Généralement pour décrire les termes de dispersion et répulsion on utilise le potentiel de Lennard-Jones qui s'écrit :

$$V(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (2.26)$$

ou le potentiel de Buckingham qui a la forme :

$$V(r) = \alpha \exp(-\beta r) - \gamma r^{-6} \quad (2.27)$$

Le choix des paramètres σ et ϵ (ou α , β et γ) qui apparaissent dans ces formes analytiques n'est pas facile. Ils pourraient être déterminés par des calculs *ab initio* [113] comme les charges ponctuelles mais le plus souvent, dans le but d'utiliser des potentiels généraux et transférables (i.e. pas *ad hoc*), ces paramètres sont issus d'une procédure d'ajustement progressif sur des propriétés expérimentales mesurées dans une gamme la plus large possible de systèmes et conditions thermodynamiques.

Pour limiter le nombre de paramètres ajustables des potentiels intermoléculaires, ces paramètres sont généralement calculés pour un atome (ou un groupe d'atomes ou une molécule) i qui interagit avec un autre atome (ou un groupe d'atomes ou une molécule) j du même type. Pour pouvoir décrire les interactions entre deux types d'atomes différents i et j de simples règles de combinaison peuvent être utilisées. Elles dépendent du potentiel choisi et pour le potentiel de Lennard-Jones (équation 2.26) les plus courantes sont celles de Lorentz–Berthelot qui s'écrivent :

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2} \quad \text{et} \quad \epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_{ii}\epsilon_{jj}} \quad (2.28)$$

Les interactions intramoléculaires

Lorsque le système étudié est constitué par des molécules flexibles (ou semi-flexibles), des potentiels dits intramoléculaires décrivent leurs degrés de liberté internes. Selon la complexité du modèle, ils font intervenir les distances de liaison, les angles et les angles dièdres. Dans mon travail de thèse ces potentiels n'ont pas été utilisés car j'ai considéré toutes les molécules comme rigides. En effet je ne me suis pas intéressée à la dynamique vibrationnelle et aucune d'entre elles ne possède des modes de vibration mous, qui obligeraient à prendre en compte leurs degrés de liberté.

2.3.5 Les méthodes de sommation

En simulation numérique étudier un système veut dire calculer son énergie potentielle (et les forces en jeu dans le cas de la dynamique moléculaire). Pour décrire les interactions intermoléculaires (auxquelles je me restreins pour les raisons expliquées ci-dessus) des potentiels classiques, additifs et de paire sont utilisés. Par conséquent l'énergie potentielle du système étudié peut s'écrire simplement comme une double somme sur ses constituants :

$$E = \sum_a \sum_{b>a} V_{ab}(\mathbf{R}_a - \mathbf{R}_b) = \frac{1}{2} \sum_a \sum_{b \neq a} V_{ab}(\mathbf{R}_a - \mathbf{R}_b) \quad (2.29)$$

En introduisant les conditions périodiques aux limites, une troisième somme apparaît car toutes les images périodiques de chaque constituant doivent être prises en compte. L'équation 2.29 devient donc :

$$E = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n}} \sum_a \sum_{\substack{b \\ b \neq a \text{ si } \mathbf{n}=0}} V_{ab}(\mathbf{R}_a - \mathbf{R}_b + \mathbf{n}) \quad (2.30)$$

où $\mathbf{n}$ est un vecteur de translation entre la boîte de simulation et l'une de ses images. Si par exemple la boîte de simulation est cubique de côté L , on a $\mathbf{n} = (n_x L, n_y L, n_z L)$ avec $(n_x, n_y, n_z) \in \mathbb{Z}^3$. La somme sur $\mathbf{n}$ converge avec une vitesse qui dépend de la forme du potentiel choisi V_{ab} . Les potentiels classiques standard isotropes communément utilisés ont une dépendance à longue distance de la forme $V_{ab} \sim r^{-m}$. Si $m > 3$ ils sont classés comme à courte portée, si $m \leq 3$ à longue portée.

Les potentiels à courte portée

L'équation 2.30 convergeant rapidement pour les potentiels à courte portée comme le potentiel de Lennard-Jones (équation 2.26), un rayon de coupure r_c peut être défini de manière à ce que cette somme soit limitée aux termes pour lesquels $\|\mathbf{R}_a - \mathbf{R}_b + \mathbf{n}\| \leq r_c$. Les termes successifs, correspondant à des valeurs de $\mathbf{n}$ grandes, sont donc négligés. La valeur moyenne de l'erreur introduite par cette approximation peut être exprimée à l'aide de la fonction de distribution radiale $g_{ab}(r)$ sous la forme :

$$\langle \Delta E \rangle = 2\pi \frac{N_a N_b}{V} \int_{r_c}^{\infty} dr r^2 g_{ab}(r) V_{ab}(r) \quad (2.31)$$

En supposant qu'à très longue distance $g_{ab}(r)$ tend vers 1, un terme de correction pour l'énergie ainsi tronquée peut être introduit. Il s'écrit :

$$E_{ab}^{\text{corr.}} = 2\pi \frac{N_a N_b}{V} \int_{r_c}^{\infty} dr r^2 V_{ab}(r) \quad (2.32)$$

Par conséquent, l'expression du terme de correction à longue distance du le potentiel Lennard-Jones est :

$$E_{ab}^{\text{corr.}} = 8\pi \frac{N_a N_b}{V} \varepsilon_{ab} \sigma_{ab}^3 \left(\frac{1}{9} \left(\frac{\sigma_{ab}}{r_c} \right)^9 - \frac{1}{3} \left(\frac{\sigma_{ab}}{r_c} \right)^3 \right) \quad (2.33)$$

Les potentiels à longue portée et la sommation d'Ewald

Des potentiels à longue portée avec une forme du type $V(r) \sim r^{-1}$ sont communément utilisés pour décrire les interactions électrostatiques entre charges ponctuelles. L'équation 2.30 devient dans ce cas :

$$E_{\text{él}} = \frac{1}{8\pi\varepsilon_0} \sum_{\mathbf{n}} \sum_{\substack{a \\ b \neq a \text{ si } \mathbf{n}=0}} \sum_b \frac{q_a q_b}{\|\mathbf{R}_a - \mathbf{R}_b + \mathbf{n}\|} \quad (2.34)$$

Si le système simulé est neutre (i.e. $\sum q_a = 0$), cette équation est semi-convergente : l'énergie électrostatique converge lentement par compensation des termes positifs et négatifs vers une valeur finie qui dépend de l'ordre dans lequel les sommations sont effectuées. Parmi les nombreuses méthodes existantes qui permettent de contourner ce problème, celle dite de Ewald [114, 115], utilisée dans les travaux présentés dans ce manuscrit, est décrite par la suite.

Le principe de la technique de Ewald consiste à remplacer l'équation 2.34 avec la somme de deux termes simples à calculer qui convergent rapidement et régulièrement vers une valeur bien définie. Ces deux termes décrivent la densité de charge du système constitué par des charges ponctuelles en découpant le problème en deux. Le premier est une densité dite directe ($\rho_{\text{dir.}}(\mathbf{r})$) prenant en compte les charges ponctuelles du système écrantées par des courbes gaussiennes sphériques et le deuxième ($\rho_{\text{réc.}}(\mathbf{r})$) exprime, avec un signe opposé, les équations des gaussiennes d'écrantage mêmes. La figure 2.6 schématise de manière claire et efficace cette transformation laborieuse.

Une fois exprimées ainsi les deux densités $\rho_{\text{dir.}}(\mathbf{r})$ et $\rho_{\text{réc.}}(\mathbf{r})$, les deux potentiels électrostatiques $\varphi_{\text{dir.}}(\mathbf{r})$ et $\varphi_{\text{réc.}}(\mathbf{r})$ créés par ces distributions sont calculés à l'aide de l'équation de Poisson. Le potentiel électrostatique total du système étant donc $\varphi(\mathbf{r}) = \varphi_{\text{dir.}}(\mathbf{r}) + \varphi_{\text{réc.}}(\mathbf{r})$, l'énergie électrostatique totale vaut :

$$E_{\text{él}} = \frac{1}{2} \sum_a q_a (\varphi_{\text{dir.}}(\mathbf{R}_a) + \varphi_{\text{réc.}}(\mathbf{R}_a)) - E_{\text{self}} \quad (2.35)$$

où E_{self} , appelé self-term, est un terme correctif qui élimine l'interaction de chaque charge q_a avec sa propre gaussienne d'écrantage.

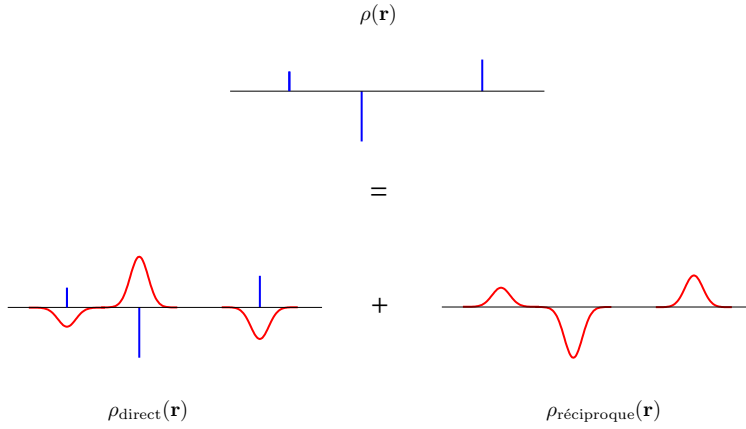


Figure 2.6 : Schéma à une dimension expliquant la transformation apportée par la technique d'Ewald à la distribution spatiale de charge $\rho(\mathbf{r})$ du système *réel*. Elle est exprimée par deux termes : $\rho_{\text{dir.}}(\mathbf{r})$ correspondant aux charges partielles écrantées par des gaussiennes et $\rho_{\text{réc.}}(\mathbf{r})$ aux gaussiennes d'écrantage.

En exprimant les potentiels de manière explicite l'équation 2.35 s'écrit :

$$\begin{aligned}
 E_{\text{él}} = & \sum_{\mathbf{n}} \sum_a \sum_b^* \frac{q_a q_b}{8\pi\epsilon_0} \frac{\text{erfc}(\alpha_e \|\mathbf{R}_a - \mathbf{R}_b + \mathbf{n}\|)}{\|\mathbf{R}_a - \mathbf{R}_b + \mathbf{n}\|} \\
 & + \frac{2\pi}{V} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \sum_a \sum_b \frac{q_a q_b}{4\pi\epsilon_0} \frac{\exp(-\frac{k^2}{4\alpha_e^2})}{k^2} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_a - \mathbf{R}_b)} \\
 & - \sum_a \frac{\alpha_e q_a^2}{4\pi^{3/2}\epsilon_0} - \frac{1}{2} \sum_a \sum_b' \frac{q_a q_b}{8\pi\epsilon_0} \frac{\text{erf}(\alpha_e \|\mathbf{R}_a - \mathbf{R}_b\|)}{\|\mathbf{R}_a - \mathbf{R}_b\|}
 \end{aligned} \tag{2.36}$$

où $\mathbf{k}$ est un vecteur du réseau réciproque, la somme $\sum^*$ se fait sur tous les atomes b qui n'appartiennent pas à la même molécule que l'atome a et la somme $\sum'$, au contraire, sur tous les atomes b qui appartiennent à la même molécule que l'atome a . Le paramètre α_e correspond à la longueur des gaussiennes d'écrantage.

Généralement dans la pratique deux rayons de coupure, $r_c^{\mathbf{n}}$ dans l'espace directe et $r_c^{\mathbf{k}}$ dans le réciproque, sont introduits pour limiter respectivement les sommes $\sum_{\mathbf{n}}$ et $\sum_{\mathbf{k} \neq 0}$ qui convergent rapidement. Si $r_c^{\mathbf{n}}$ est choisi légèrement inférieure à la moitié du côté de la boîte de simulation (supposée pour simplicité cubique), la première somme de l'équation 2.35 se simplifie en une double somme sur les plus proches voisins. La valeur de α_e est imposée de manière à ce que la somme dans l'espace direct soit convergée.

2.4 Simulations Monte–Carlo et adsorption

La capacité d'adsorbant à adsorber un gaz pur (et les constituants d'un mélange gazeux) constituant le facteur le plus important pour les performances de la majorité des procédés d'adsorption, il devient essentiel de connaître les propriétés d'équilibre adsorbat–adsorbant pour pouvoir les concevoir et les dimensionner correctement. Ces propriétés peuvent être déterminées par si-

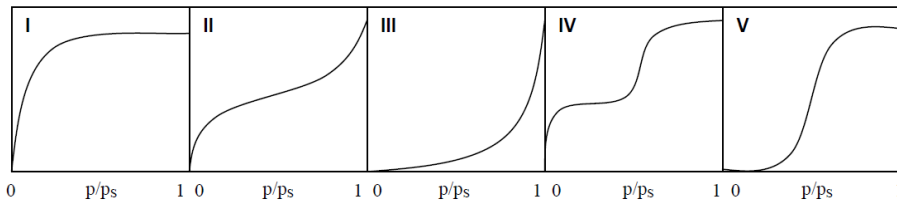


Figure 2.7 : Les cinq types d'isotherme de la classification IUPAC.

mulation (comme montré dans ce paragraphe), expérimentalement ou en combinant ces deux approches.

Les isothermes d'adsorption

Si on se restreint pour simplicité au cas de l'adsorption de gaz purs, les isothermes d'adsorption pour une paire adsorbant solide–adsorbat gazeux donnée montrent, à une température fixée T , l'évolution de la quantité adsorbée N_{ads} en fonction de la pression de gaz P : $N_{\text{ads}} = f(P, T)$. Du point de vue expérimental, elles peuvent être obtenues avec des techniques gravimétriques, volumétriques ou chromatographiques [116, 117].

Il existe cinq types d'isothermes d'adsorption, montrées sur la figure 2.7 en accord avec la classification de l'Union internationale de chimie pure et appliquée IUPAC [118]. Seulement trois types (I, IV et V) concernent toutefois le phénomène d'adsorption dans des systèmes avec une porosité à l'échelle nanométriques comme les MOFs auxquelles nous nous intéresserons par la suite. L'isotherme de type I est donnée comme caractéristique des solides microporeux. Elle est réversible, concave par rapport à l'axe de la pression et caractérisée par une quantité adsorbée N_{ads} qui tend vers une valeur finie limite $N_{\text{ads}}^{\text{max}}$ lorsque la valeur de la pression tend vers celle de la pression de vapeur saturante. L'isotherme de type I est la plus commune, traduisant la prédominance des interactions adsorbant–adsorbat sur celles adsorbat–adsorbat pour un système qui présente un seul type de sites d'adsorption équivalents. Une autre forme d'isotherme (dite de type IV), typique des matériaux mésoporeux, a également la caractéristique d'une quantité adsorbée limitée à saturation : elle présente une ou deux marches et quelquefois un phénomène d'hystérèse au niveau de l'une des marches. Ces marches (observées pour des zéolithes [119, 120] comme des MOFs mésoporeuses [37, 121]) peuvent être la conséquence d'une transition de phase ou d'un changement de structure de l'adsorbat. L'isotherme de type V présente un point d'inflexion. Cette forme commence par une convexité par rapport à l'axe de la pression qui traduit une phase de très faible adsorption où les interactions adsorbat–adsorbant sont presque inexistantes. Ensuite, à plus haute pression, l'adsorption devient forte à cause des interactions qui s'exercent entre les molécules de gaz. Ce type d'isotherme a été rencontré, par exemple, lors de l'adsorption de gaz rares dans des zéolithes cationiques [122] et du CO_2 dans plusieurs MOFs [123]. Enfin, les isothermes de type II et III sont observées avec des adsorbants ayant une des distributions larges de taille de pores avec une transition continue de l'adsorption en monocouche à l'adsorption en multicouche jusqu'à la condensation capillaire.

De nombreuses équations permettent de reproduire les différentes formes existantes d'isothermes d'adsorption. On peut citer par exemples les modèles de Langmuir [124] et de Volmer [125] qui rendent compte du type I et ceux de Fowler [126, 127] et de Hill [128] pour les isothermes de type V. Je présenterai ici l'équation de Langmuir, qui est la plus couramment utilisé. Il décrit

des isothermes de type I. Elle repose sur un modèle d'adsorption considérant un gaz idéal sur une surface composée de sites d'adsorption distincts. L'adsorption du gaz A est traitée comme un équilibre chimique $A_{\text{gaz}} + S = A_{\text{ads}}$, où S est un site d'adsorption. L'isotherme $N_{\text{ads}}(P)$ ainsi obtenue est alors de la forme :

$$N_{\text{ads}} = \frac{KP}{1 + \frac{KP}{N_{\text{max}}}} = \frac{N_{\text{max}}KP}{N_{\text{max}} + KP} \quad (2.37)$$

où K est la constant de l'équilibre chimique décrit ci-dessus, et N_{max} la quantité maximale de molécules adsorbées, qui correspond au nombre de sites du modèle.

Bien que reposant initialement sur un modèle extrêmement simple qui décrit l'adsorption d'une monocouche de gaz, l'équation de Langmuir présente des caractéristiques qui sont plus généralement vraies de toutes les isothermes de type I. À faible pression, l'isotherme présente une pente K , qui est égale à la constante de Henry pour l'adsorption, généralement notée K_H . À plus forte pression, la quantité adsorbée croît jusqu'à atteindre une limite, la saturation du matériau (on parle parfois pour l'isotherme d'un *plateau de saturation*) : $N \simeq N_{\text{max}}$. Dans le régime intermédiaire, l'isotherme d'adsorption est régulière et ne présente pas de point d'inflexion. Ces caractéristiques, qui sont généralement celles des isothermes de type I, font que l'équation de Langmuir est utilisée comme équation modèle pour les isothermes d'adsorption dans un champ beaucoup plus vaste que le domaine d'application des hypothèses du modèle qui lui ont donné naissance (adsorption d'une monocouche et gaz idéal sans interaction entre molécules adsorbées)

La simulation des isothermes d'adsorption

Les simulations Monte-Carlo dans l'ensemble grand canonique (μ, V, T) constituent la méthode de choix pour décrire l'adsorption d'un fluide dans une matrice poreuse telle qu'une MOF. À une température T choisie, elles permettent de calculer, pour une valeur de potentiel chimique μ fixée avant de lancer la simulation, la quantité de molécules adsorbées $\langle N \rangle$. En simulation, tracer une isotherme à température T fixée consiste donc à reporter la quantité de molécules de gaz adsorbées pour différentes valeurs de potentiel chimique. Chaque point de l'isotherme correspond donc à une simulation dans l'ensemble grand canonique. Les isothermes d'adsorption représentant expérimentalement la quantité adsorbée en fonction de la pression externe du fluide, il est nécessaire de connaître la relation qui lie le potentiel chimique du gaz qui s'adsorbe et sa pression pour pouvoir faire des comparaisons.

En phase gazeuse, que ce soit pour un corps pur ou dans un mélange de gaz, le potentiel chimique μ est lié à l'activité du gaz a : $\mu = \mu_0 + RT \ln a$. Pour un gaz parfait, ou pour un gaz réel dans le domaine de validité de l'approximation du gaz parfait, l'activité est liée à la pression P :

$$\mu = \mu_0 + RT \ln \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (2.38)$$

où P_0 est la pression de référence, prise égale à la pression standard ($1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$). Pour un gaz parfait dans un mélange idéal, cette expression reste valable en remplaçant la pression du gaz par sa pression partielle dans le mélange. Cependant, l'approximation du gaz parfait n'est valable que dans la limite des faibles pressions, et il n'existe pas d'expression simple reliant le potentiel chimique à la pression du gaz au-delà de son domaine de validité. On introduit alors la fugacité f du fluide, telle que $a = f/P_0$. À basse pression, $f \simeq P$, tandis qu'elle s'en écarte à plus haute pression. Dans la plupart des cas présentés dans ma thèse, on travaille

dans des gammes de pression et température où l'adsorbat étudié se comporte comme un gaz parfait. Je montrerai à la section 4.5.1 comment le lien fugacité–pression (ou potentiel chimique–pression) peut être établi lorsque ce n'est pas le cas.

Propriétés absolues et d'excès

Si dans les études théoriques on calcule des propriétés absolues, expérimentalement on mesure des propriétés d'excès. En ce qui concerne l'adsorption de gaz dans des solides, pour une pression inférieure à 1 bar la différence entre les variables absolues et celles d'excès est négligeable mais à des pressions plus élevées cette différence doit être prise en compte. Il est donc nécessaire de convertir les variables absolues (quantité adsorbée, énergie, entropie) dans les variables d'excès correspondantes. Cette conversion peut se faire avec le formalisme de la thermodynamique des solutions [129]. Si en effet on considère la thermodynamique de l'adsorption comme un cas particulier de la thermodynamique des solutions, l'adsorbant correspond au solvant et l'adsorbat au soluté.

Dans le cas de l'adsorption de corps purs, on aura

$$N^{\text{exc}} = N^{\text{abs}} - \frac{PV}{zRT} = N^{\text{abs}} - \frac{PV}{\rho} \quad (2.39)$$

où N^{exc} et N^{abs} sont respectivement les quantités adsorbées d'excès et absolues, V le volume poreux du solide (l'adsorption sur la surface externe de l'adsorbant étant nulle en raison des conditions périodiques aux limites) et z le facteur de compressibilité ($z = \frac{p}{RT}$) dans la phase gaz à la pression et température d'équilibre.

Enthalpie et chaleur isostérique d'adsorption

L'enthalpie d'adsorption d'un composé ΔH^0 est la différence entre son enthalpie molaire en phase gaz et son enthalpie molaire partielle adsorbé dans la phase solide : $-\Delta H^0 = H_g - H_s$. L'enthalpie étant, à température T fixée, la somme de l'énergie interne U et du produit PV , qui pour une mole de gaz parfait équivaut à RT si on néglige le volume moléculaire de l'adsorbat, nous obtenons l'équation suivante pour l'enthalpie d'adsorption :

$$-\Delta H^0 = RT + U_g^{\text{tot}} - U_s^{\text{tot}} \quad (2.40)$$

où U_g^{tot} et U_s^{tot} sont respectivement l'énergie interne totale molaire de l'adsorbat dans la phase gaz et solide. Dans les simulations grand canonique, cette enthalpie ΔH^0 est calculée à l'aide des dérivées partielles de l'énergie totale vs le nombre moyen de molécules adsorbées $\langle N \rangle$:

$$-\Delta H^0 = RT + \frac{\partial \langle U_g^{\text{tot}} \rangle}{\partial \langle N \rangle} - \frac{\partial \langle U_s^{\text{tot}} \rangle}{\partial \langle N \rangle} \quad (2.41)$$

La chaleur isostérique Q_{st} peut être déterminée par l'équation de Nicholson et Parsonage [130] :

$$Q_{\text{st}} = RT - \frac{\langle U_s^{\text{ext}} N \rangle - \langle U_s^{\text{ext}} \rangle \langle N \rangle}{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2} \quad (2.42)$$

où U_s^{ext} représente l'énergie intermoléculaire dans la phase adsorbée. Même si cette relation repose sur quelques approximations (par exemple l'énergie intramoléculaire est considérée la même dans les deux phases), elle peut être utilisée pour des taux de recouvrement faibles (i.e. quand les interactions entre molécules d'adsorbat sont négligeables).

2.5 La dynamique moléculaire *ab initio*

2.5.1 Les dynamiques de Born–Oppenheimer et de Ehrenfest

En mécanique quantique non relativiste un système qui comporte K noyaux de masse M_j , de numéro atomique Z_j et en position $\mathbf{R}_j$ où $1 \leq j \leq K$ et N électrons de masse m_e en position $\mathbf{r}_i$ où $1 \leq i \leq N$ est entièrement décrit par sa fonction d'onde $\Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t)$ régie par l'équation de Schrödinger dépendante du temps :

$$i \frac{\partial \Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t)}{\partial t} = \hat{H} \Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) \quad (2.43)$$

où $\hat{H}$ est l'opérateur hamiltonien qui en unités s s'écrit :

$$\hat{H} = - \sum_j \frac{1}{2M_j} \nabla_{\mathbf{R}_j}^2 - \sum_i \frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + \sum_{j < k} \frac{Z_j Z_k}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_k|} - \sum_{j,i} \frac{Z_j}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{r}_i|} + \sum_{i < l} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_l|} \quad (2.44)$$

Ce hamiltonien ne dépendant pas explicitement du temps, l'équation 2.43 peut s'écrire dans la forme suivante qui ne dépend pas du temps :

$$\hat{H} \Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E \Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (2.45)$$

avec

$$\Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) = \exp(-iEt) \Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (2.46)$$

Une des manières possibles de résoudre l'équation 2.45, valable si le système se trouve dans son état fondamental, se base sur l'approximation dite de Born–Oppenheimer [131]. En raison de la différence importante de masse entre les électrons et les noyaux, qui implique que les premiers ont un mouvement beaucoup plus rapide que les deuxièmes, cette approximation consiste à considérer que les électrons s'adaptent instantanément au mouvement des noyaux qui occupent les positions $\mathbf{R}$. Dans cette approche les électrons sont donc décrits par la fonction d'onde $\Phi_{\text{él}}(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ et l'équation 2.45 se décompose en deux équations. La première décrit les mouvements des électrons dans le champ créé par des noyaux figés :

$$\hat{H}_{\text{él}} \Phi_{\text{él}}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E_{\text{él}}(\mathbf{R}) \Phi_{\text{él}}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (2.47)$$

où

$$\hat{H}_{\text{él}} = - \sum_i \frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 - \sum_{j,i} \frac{Z_j}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{r}_i|} + \sum_{i < l} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_l|} \quad (2.48)$$

et la deuxième les mouvements des noyaux dans le champ créé par les électrons :

$$\hat{H}_{\text{nucl}} \Phi_{\text{nucl}}(\mathbf{R}) = E \Phi_{\text{nucl}}(\mathbf{R}) \quad (2.49)$$

où

$$\hat{H}_{\text{nucl}} = - \sum_j \frac{1}{2M_j} \nabla_{\mathbf{R}_j}^2 + \sum_{j < k} \frac{Z_j Z_k}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_k|} + E_{\text{él}}(\mathbf{R}) \quad (2.50)$$

En raison de leur masse, le mouvement des noyaux peut être traité classiquement. Dans ce cas, l'équation 2.49 se simplifie et prend la forme de l'équation classique du mouvement d'un système de K particules avec énergie potentielle

$$V_{\text{BO}}(\mathbf{R}) = \sum_{j < k} \frac{Z_j Z_k}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_k|} + E_{\text{él}}(\mathbf{R}) \quad (2.51)$$

Cette approximation a un très large champ d'application. Elle est le fondement de la dynamique de Born–Oppenheimer. Cependant elle n'est pas valable pour étudier des phénomènes où les mouvements d'atomes légers (typiquement des hydrogènes) sont déterminants.

La dynamique de Born–Oppenheimer revient donc à être une dynamique moléculaire classique des noyaux qui se déplacent sur une surface ayant l'énergie potentielle exprimée en équation 2.51. À chaque instant t , en connaissant la position des noyaux $\mathbf{R}(t)$, l'énergie électronique peut être évaluée. à travers le théorème d'Hellmann–Feynmann aussi la force $\mathbf{F}_{\text{él}}$ agissant sur les noyaux du système est déterminée :

$$\mathbf{F}_{\text{él}}(\mathbf{R}) = -\nabla_{\mathbf{R}} E_{\text{él}} \quad (2.52)$$

Une fois choisi un pas de temps δt de l'ordre de la femtoseconde (i.e. adapté au mouvement des noyaux), en intégrant l'équation du mouvement les positions $\mathbf{R}(\mathbf{t} + \delta \mathbf{t})$ peuvent être également déterminées. Il s'agit toutefois d'une méthode coûteuse car à chaque pas la fonction d'onde Ψ doit être calculée par résolution de l'équation de Schrödinger (équation 2.43).

La dynamique dite de Ehrenfest repose sur une autre approximation qui consiste à écrire la fonction d'onde dépendant du temps $\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t)$ comme produit de deux fonctions dépendant aussi du temps :

$$\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = \Psi(\mathbf{r}, t) \Xi(\mathbf{R}, t) \exp \left(i \int_{t_0}^t dt' \langle \Psi_{\Xi} | \hat{H}_{\text{él}} | \Psi_{\Xi} \rangle \right) \quad (2.53)$$

Le hamiltonien ne dépendant pas explicitement du temps, l'équation 2.43 s'écrit maintenant sous la forme de deux équations couplées. Elles décrivent respectivement les mouvement des noyaux dans le champ moyen des électrons et les mouvement des électrons dans le champ moyen crée par les noyaux :

$$i \frac{\partial \Psi}{\partial t} = - \sum_i \frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 \Psi + \langle \Xi | \hat{V}_{\text{n-e}} | \Xi \rangle \Psi \quad (2.54)$$

$$i \frac{\partial \Xi}{\partial t} = - \sum_j \frac{1}{2M_j} \nabla_{\mathbf{R}_j}^2 \Xi + \langle \Psi | \hat{H}_{\text{él}} | \Psi \rangle \Xi \quad (2.55)$$

Une des manières possibles de résoudre les équations ci-dessus est de le faire de façon itérative comme dans la méthode TDSCF (Time–Dependent Self–Consistent Field) [132]. En considérant comme auparavant les noyaux comme des particules classiques, l'équation 2.55 devient

$$M_j \frac{d^2 \mathbf{R}_j}{dt^2} = -\nabla_{\mathbf{R}_j} \langle \Psi | \hat{H}_{\text{él}} | \Psi \rangle \quad (2.56)$$

avec une condition sur la fonction d'onde électronique qui doit vérifier l'équation différentielle de type Schrödinger suivante :

$$i \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H}_{\text{él}} \Psi \quad (2.57)$$

La dynamique de Ehrenfest se base sur ces équations. En partant des positions initiales des noyaux $\mathbf{R}(t_0)$ et de la fonction d'onde optimisée correspondante $\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{R}(t_0), t_0)$, elle consiste à propager simultanément les positions et la fonction d'onde. Le pas de temps doit alors être de l'ordre du centième de femtoseconde, soit l'échelle de temps du réajustement de la densité électronique autour d'un noyau qui s'est déplacé.

2.5.2 Dynamique Car–Parrinello

La dynamique Car–Parrinello, méthode introduite par Car et Parrinello en 1985 [133], permet de traiter la dynamique d’un seul état électronique d’un système moléculaire. Elle réunit les avantages des deux dynamiques illustrées dans le paragraphe précédent et repose, comme la méthode de Ehrenfest, sur la séparation de la fonction d’onde en une partie électronique et une partie nucléaire et un traitement classique des noyaux. Une fois la fonction d’onde totale optimisée pour les positions initiales, la dynamique Car–Parrinello consiste à propager de manière simultanée les positions des noyaux et la partie électronique de la fonction d’onde. Sa particularité est de rendre les mouvements des électrons suffisamment lents pour que l’intervalle d’intégration sur le temps soit assez grand (de l’ordre de 0.1 fs).

La représentation la plus adaptée pour décrire cette méthode est celle qui fait apparaître des opérateurs lagrangiens $\mathcal{L}$. Un système physique de K particules de masse M_k est intégralement décrit par K coordonnées $\mathbf{R}_k$ et leurs dérivées temporelles $\dot{\mathbf{R}}_k$. Le lagrangien $\mathcal{L}$ d’un tel système est la différence entre l’énergie cinétique T et l’énergie potentielle V : $\mathcal{L} = T - V$.

En coordonnées cartésiennes, on a donc

$$\mathcal{L} = \sum_k \frac{1}{2} M_k \|\dot{\mathbf{R}}_k\|^2 - V(\mathbf{R}) \quad (2.58)$$

et les équations du mouvement classique deviennent alors

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\mathbf{R}}_k} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \mathbf{R}_k} \quad (2.59)$$

Car et Parrinello ont étendu ce lagrangien classique pour traiter les mouvements des électrons qui appartiennent à un système pour lequel la fonction d’onde totale Ψ_0 peut s’écrire à partir d’un jeu d’orbitales occupées par un seul électron $\{\psi_i\}$. L’énergie potentielle du système devient donc

$$V = \langle \Psi_0 | \hat{H}_{e1} | \Psi_0 \rangle \quad (2.60)$$

et la contribution des électrons au terme d’énergie cinétique est

$$\sum_i \frac{1}{2} \mu \langle \dot{\psi}_i | \dot{\psi}_i \rangle \quad (2.61)$$

où μ est la masse fictive de la totalité des électrons du système.

Le lagrangien complet de Car–Parrinello $\mathcal{L}$ inclut également un terme qui assure l’orthonormalisation des fonctions d’onde mono-électroniques ($\langle \psi_j | \psi_i \rangle = \delta_{ij}$) via un jeu de multiplicateurs de Lagrange $\{\Lambda_{ij}\}$.

On a par conséquent

$$\mathcal{L} = \sum_k \frac{1}{2} M_k \|\dot{\mathbf{R}}_k\|^2 + \sum_i \frac{1}{2} \mu \langle \dot{\psi}_i | \dot{\psi}_i \rangle - \langle \Psi_0 | \hat{H}_{e1} | \Psi_0 \rangle + \sum_{i,j} \Lambda_{ij} (\langle \psi_j | \psi_i \rangle - \delta_{ij}) \quad (2.62)$$

et les équations du mouvement s’écrivent dans la forme suivante :

$$M_k \ddot{\mathbf{R}}_k = - \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_k} \langle \Psi_0 | \hat{H}_{e1} | \Psi_0 \rangle \mu \dot{\psi}_i = - \frac{\partial}{\partial \psi_i^*} \langle \Psi_0 | \hat{H}_{e1} | \Psi_0 \rangle + \sum_j \Lambda_{ij} \psi_j \quad (2.63)$$

Nous observons que, du point de vue mathématique, dans ce système la dynamique des noyaux décrite revient à celle classique de Born–Oppenheimer seulement si la fonction d’onde propagée Ψ_0 coïncide avec la fonction d’onde de l’état fondamental du système étudié.

Plus simplement dans la pratique la dynamique Car–Parrinello peut être considérée proche de la dynamique réelle du système si la masse fictive des électrons μ et le pas de temps δt sont choisis suffisamment petits à chaque pas de la dynamique. En effet plus la masse des électrons est grande, plus l’échelle de temps de leurs mouvements est proche de celle du mouvement des noyaux, la conséquence de cela étant que les deux types de mouvement deviennent ainsi couplés. Le système dans ces conditions diverge rapidement de la surface Born–Oppenheimer. Le terme qui exprime l’énergie cinétique des électrons peut être considéré une estimation du couplage noyaux–électrons car il correspond à la quantité d’énergie transférée des noyaux aux électrons. Il faut donc qu’il reste faible tout au long de la dynamique.

2.5.3 La théorie de la fonctionnelle de la densité

Comme montré auparavant à travers des exemples, dans la majorité des méthodes de dynamique moléculaire *ab initio* la description d’un système est réduite à celle de sa structure électronique dans le champ des noyaux considérés comme fixes. Une fonction d’onde $\Psi(\mathbf{r})$ obéissant à l’équation de Schrödinger à plusieurs électrons décrit alors de manière exhaustive le système :

$$\begin{aligned}\hat{H}_{\text{él}}\Psi(\mathbf{r}) &= \left(-\sum_i \frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 - \sum_{k,i} \frac{Z_k}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{r}_i|} + \sum_{i < j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right) \Psi(\mathbf{r}) \\ &= \left(-\sum_i \frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + V_{\text{est}}(\mathbf{r}) + \sum_{i < j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right) \Psi(\mathbf{r})\end{aligned}\tag{2.64}$$

où le terme $V_{\text{est}}(\mathbf{r})$ indique le champ créé par les noyaux agissant sur les électrons (mais peut inclure tout autre champ externe).

La résolution directe de cette équation poly–électronique étant très complexe, il existe plusieurs méthodes la réduisant à un problème mono–électronique. Ainsi la dimension des intégrales et le nombre des équations à résoudre sont réduits de manière significative. Les méthodes Hartree–Fock, par exemple, se basent sur une approximation de champ moyen et résolvent l’équation 2.64 de manière itérative. L’énergie de corrélation des électrons est introduite *a posteriori* de façon variationnelle ou perturbative.

La théorie de la fonctionnelle de la densité (ou DFT), dans le formalisme proposé par Hohenberg et Kohn [134] en 1964, introduit comme grandeur fondamentale la densité électronique $n(\mathbf{r})$ en un point de l’espace $\mathbf{r}$ plutôt que la fonction d’onde poly–électronique $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ représentant notre système.

La densité électronique s’écrit donc

$$n(\mathbf{r}) = N \int d^3\mathbf{r}_1 \dots \int d^3\mathbf{r}_2 \dots \int d^3\mathbf{r}_N |\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)|^2\tag{2.65}$$

où N est le nombre total d’électrons tel que $N = \int d^3\mathbf{r} n(\mathbf{r})$. Il a été démontré que l’équation 2.65 peut être inversée et que à la densité électronique du système dans son état fondamental $n_0(\mathbf{r})$ correspond, à une constante près, un seul et unique potentiel $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$. Une fois ce potentiel

calculé, l'équation 2.64 permet de calculer de manière univoque la fonction d'onde. Dans cet approche le potentiel externe, la fonction d'onde et toutes les grandeurs caractérisant le système étudié sont des fonctions de la densité électronique de son état fondamental. Elles sont donc dénommées fonctionnelles de la densité électronique et ainsi indiquées : $V_{\text{ext}}[n_0]$, $\Psi_0[n_0]$, ...

L'énergie total du système dans son état fondamental $E[n]$ vaut

$$\begin{aligned} E[n] &= \left\langle \Psi[n] \left| - \sum_i \frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + V_{\text{ext}}[n] + \sum_{i < j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right| \Psi[n] \right\rangle \\ &= \langle \Psi[n] | T + V_{\text{ext}}[n] + V_{\text{él}} | \Psi[n] \rangle \end{aligned} \quad (2.66)$$

où T et $V_{\text{él}}$ sont respectivement les opérateurs énergie cinétique et potentiel d'interaction entre les électrons.

Pour toute densité électronique $n(\mathbf{r})$ possible du système, l'énergie totale du système vaut

$$E_0 = E[n_0] \leq E_{V_{\text{ext}}[n_0]}[n] = \langle \Psi[n] | T + V_{\text{ext}}[n_0] + V_{\text{él}} | \Psi[n] \rangle \quad (2.67)$$

La densité électronique de l'état fondamental est calculée en minimisant le terme $E_{V_{\text{ext}}[n_0]}[n]$, qui correspond à l'énergie totale associée à une densité $n(\mathbf{r})$ dans le champ $V_{\text{ext}}[n_0]$ créé par la densité n_0 .

L'équation 2.67 peut aussi être écrite ainsi :

$$\begin{aligned} E_0 = E[n_0] &\leq E_{V_{\text{ext}}[n_0]}[n] = \langle \Psi[n] | V_{\text{ext}}[n_0] | \Psi[n] \rangle + \langle \Psi[n] | T + V_{\text{él}} | \Psi[n] \rangle \\ &= \int d^3\mathbf{r} V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) + F[n] \end{aligned} \quad (2.68)$$

Si le premier terme est facile à calculer, le deuxième est beaucoup plus difficile à évaluer, la forme explicite de la fonctionnelle $F[n]$ étant inconnue.

La fonctionnelle d'échange-corrélation

Pour accéder à la densité électronique de l'état fondamental il est donc nécessaire d'approximer la fonctionnelle $F[n]$. La méthode proposée par Kohn et Sham [135] repose sur le postulat d'existence d'un système fictif de N électrons n'interagissant pas entre eux et immergés dans un champ de potentiel V_s . La densité électronique de ce système virtuel construit *ad hoc* doit être la même que celle du système réel n_0 .

Elle peut s'écrire sous la forme de déterminant de Slater d'un jeu d'orbitales mono-électroniques φ_i :

$$n_0(\mathbf{r}) = \sum_{i=0}^n |\varphi_i|^2 \quad (2.69)$$

Dans ce système la fonctionnelle $F[n]$ prend une forme explicite et les termes $J[n]$ et $T_s[n]$, exprimant respectivement l'énergie classique d'interaction coulombienne et l'énergie cinétique des électrons, peuvent être évalués :

$$J[n] = \frac{1}{2} \iint d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{\|\mathbf{r} - \mathbf{r}'\|} \quad (2.70)$$

et

$$T_s[n] = -\frac{1}{2} \sum_i \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle \quad (2.71)$$

Pour pouvoir calculer l'énergie totale du système il reste encore un terme à déterminer. Il s'agit de l'énergie dite d'échange–corrélation E_{xc} qui réunit tous les effets multi–électroniques et s'écrit :

$$E_{xc}[n] = F[n] - J[n] - T_s[n] = E[n] - \langle \Psi[n] | V_{\text{ext}}[n_0] | \Psi[n] \rangle - J[n] - T_s[n] \quad (2.72)$$

La forme explicite étant inconnue, dans la pratique des formes approchées de l'énergie d'échange–corrélation sont utilisées. Dans ces conditions la densité électronique peut être enfin calculée par minimisation de l'énergie $E_{V_{\text{ext}}[n_0]}[n]$ comme on a vu auparavant (la densité électronique devant être normalisée). Cette minimisation est équivalente au système d'équations différentielles dites de Kohn–Sham de la forme

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \frac{\delta J[n](\mathbf{r})}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}[n](\mathbf{r})}{\delta n(\mathbf{r})} \right) \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (2.73)$$

où φ_i sont les orbitales mono–électroniques du système fictif. Les potentiels $J[n]$ et $E_{xc}[n]$ ne dépendant de ces orbitales que via la densité $n(\mathbf{r})$, les équations de Kohn–Sham ne sont pas linéaires et sont donc généralement résolues de manière itérative.

La forme approchée la plus simple, et la première à avoir été introduite, de la fonctionnelle d'échange–corrélation est donnée par une approximation locale. Nommée LDA (*Local Density Approximation*), elle est calculée à partir de l'énergie d'échange–corrélation par particule $\varepsilon_{xc}^{gaz}(n)$ [136] d'un gaz d'électrons de densité uniforme n :

$$E_{xc}[n] = \int d^3\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{gaz}(n(\mathbf{r})) \quad (2.74)$$

Si la fonctionnelle LDA est relativement fiable dans le cas des molécules gazeuses isolées, elle est moins performante lorsque le système étudié est en phase condensée. Typiquement les énergies de cohésion des solides et des liaisons faibles comme les liaisons hydrogène sont surestimées [137]. D'autres fonctionnelles dites à correction de gradient (CG) ont alors été introduites pour corriger ces défauts. En prenant en compte le gradient de la densité, elles se basent sur des approximations locales d'ordre supérieure et ont la forme suivante

$$E_{xc}[n] = \int d^3\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{\text{GC}}(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})) \quad (2.75)$$

La performance de cette classe de fonctionnelles est strictement reliée à la qualité de l'énergie $\varepsilon_{xc}^{cg}(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r}))$ utilisée (concrètement si elle a été optimisée auparavant sur un système proche de celui étudié).

Dans les travaux qui seront présentés par la suite sur le mécanisme d'hydratation des MOFs, j'ai utilisé une fonctionnelle appelée BLYP qui fait parties des fonctionnelles à correction de gradient et qui est connue pour bien reproduire les propriétés de l'eau et notamment les liaisons hydrogène [138]. Elle est constituée de deux fonctionnelles différentes : une pour l'échange (proposée par Becke [139]) et l'autre pour la corrélation (introduite par Lee, Yang et Parr [140]).

Il existe aussi une troisième classe de fonctionnelles dites hybrides qui combinent une fonctionnelle LDA (ou GC) avec des calculs de type Hartree–Fock utilisés pour déterminer de manière

exacte l'énergie d'échange. Ces fonctionnelles, dont la plus connue est celle appelée B3LYP [141], sont très coûteuses et pour cela surtout employées pour des systèmes de taille relativement petite [142].

Base d'ondes planes

Pour pouvoir résoudre numériquement l'équation 2.73, les fonctions mono-électroniques φ_i doivent être exprimées comme combinaisons linéaires de fonctions de base f_ν choisies opportunément :

$$\varphi_i(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \sum_i c_{i\nu}(\mathbf{R}) f_\nu(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (2.76)$$

Généralement, en chimie quantique, les fonctions f_ν sont centrées sur chaque atome du système (elles constituent donc une base atomique). Elles sont composées d'une partie radiale de type Slater ($f(\mathbf{r}) \propto f'(\theta, \varphi) \exp[-\zeta r]$) ou gaussienne ($f(\mathbf{r}) \propto f'(\theta, \varphi) \exp[-\alpha r^2]$) et d'une partie angulaire sous la forme d'harmonique sphérique, $f(\mathbf{r}) = Y_l^m(\theta, \varphi)$. La résolution des équations de Kohn–Sham est ainsi réduite à un problème d'algèbre linéaire. Ce choix comporte néanmoins un inconvénient : si les fonctions atomiques décrivent bien les électrons de valence, elles sont forcément peu adaptées à prendre en compte les électrons délocalisés. D'ailleurs à cause de leur dépendance de la position des noyaux, elles introduisent des termes supplémentaires dans les calculs des forces que l'on nomme forces de Pulay [143]. De ce fait, le coût de la dynamique augmente sensiblement.

Pour contourner cela, des bases fixes (i.e. indépendantes des noyaux et donc de $\mathbf{R}$) peuvent être choisies. Ces bases ont la forme d'ondes planes, qui sont ainsi définies :

$$f_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \quad (2.77)$$

V étant le volume de la boîte de simulation périodique et $\mathbf{k}$ un vecteur de l'espace réciproque.

Les ondes planes constituent une base uniforme dans tout l'espace, ce qui veut dire qu'elles décrivent de la même manière tout le système. Dans le cas de systèmes de grande taille ou de faible densité, l'utilisation d'ondes planes peut donc être plus coûteuse que les bases atomiques. L'énergie maximale d'un jeu d'ondes planes est fixée par un facteur dit énergie de coupure (*cutoff energy*) E_{cutoff} tel que $\|\mathbf{k}\|^2 \leq 2E_{\text{cutoff}}$. La qualité de la base utilisée pour décrire un certain système dépend de ce facteur qui doit donc être opportunément choisi.

Dans mes travaux j'ai utilisé le code CPMD [144, 145] qui implémente la dynamique Car–Parrinello en utilisant de telles ondes planes.

Les pseudopotentiels

Lorsque l'on veut calculer la structure électronique de systèmes complexes (moléculaires, solides ou liquides) en utilisant une base d'ondes planes, des pseudopotentiels doivent être introduits. Dans cette approche seuls les électrons de valence, impliqués dans la chimie du système, sont traités explicitement ; les électrons du cœur sont englobés dans les noyaux correspondants qui sont donc considérés comme des cations rigides et non polarisables. Par conséquent des pseudopotentiels qui dépendent du moment angulaire sont fort utiles pour prendre en compte

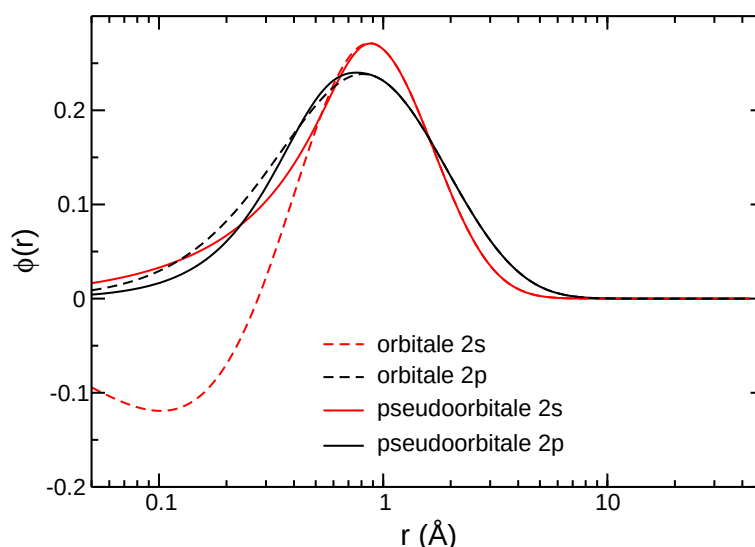


Figure 2.8 : En pointillés les orbitales $2s$ et $2p$ de l'atome d'oxygène et en ligne continue les pseudo-orbitales correspondantes pour un potentiel Martins–Troullier avec un rayon de coupe r_c de 1,05 Å.

toute interaction s'exerçant entre les électrons externes et internes (e.g. l'attraction coulombienne entre noyaux écrantée par les électrons du cœur, la répulsion de Pauli et l'interaction d'échange–corrélacion). Cette classe de potentiels arrive à bien reproduire le potentiel réel et les orbitales de valence au-delà du cœur où la description est par ailleurs moins bonne. En effet dans le cœur le potentiel réel est systématiquement sous-estimé, cela étant acceptable car la chimie du système peut être considérée en bonne approximation indépendante de la structure électronique du cœur.

Si une description explicite des orbitales à proximité des noyaux nécessite des ondes planes variant très rapidement et donc de très haute énergie, l'utilisation de pseudopotentiels permet d'attribuer une valeur plus faible à l'énergie de coupe tout en décrivant correctement le système étudié. En effet les orbitales de valence ayant été remplacées par des pseudo-orbitales qui ne présentent pas de noeuds contrairement aux orbitales réelles, les pseudo-orbitales varient faiblement pour $r < r_c$, r_c étant le rayon de coupe, et de la même manière que les orbitales réelles pour $r > r_c$. La figure 2.8 met en évidence la différence entre les pseudo-orbitales et les orbitales réelles pour l'atome d'oxygène.

L'utilisation de pseudopotentiels effectifs, et donc la diminution du nombre des électrons pris en compte, présente aussi l'avantage de réduire significativement les temps de calcul et permettre par conséquent de s'intéresser à des systèmes de plus grande taille.

Les pseudopotentiels doivent présenter les propriétés d'additivité et de transférabilité. Il faut qu'ils soient additifs car tous les électrons de valence du système doivent ressentir la somme des pseudopotentiels des différents atomes qui le constituent et transférables car à chaque type d'atome doit correspondre un pseudopotentiel indépendamment de la nature et de la phase du composé chimique dont il fait partie.

Au cours de ma thèse j'ai utilisé des pseudopotentiels de type Martins–Troullier [146] qui appartiennent à la classe des pseudopotentiels dits *norm conserving* car la norme des pseudo-orbitales

est égale à celle des orbitales réelles correspondantes. Les pseudofonctions d'onde selon Martins–Troullier φ^{MT} ont la forme suivante :

$$\varphi_l^{MT}(r) = r^{l+1} e^{p(r)} \quad (2.78)$$

où $r < r_c$ et $p(r)$ est un polynôme pair de degré 12 :

$$p(r) = c_0 + c_2 r^2 + c_4 r^4 + c_6 r^6 + c_8 r^8 + c_{10} r^{10} + c_{12} r^{12} \quad (2.79)$$

Les coefficients c_n sont tels que pour $0 \leq n \leq 4$

$$\left. \frac{d^n \varphi^{MT}}{dr^n} \right|_{r=r_c} = \left. \frac{d^n \varphi}{dr^n} \right|_{r=r_c} \quad \text{et} \quad \left. \frac{d^n \varphi^{MT}}{dr^n} \right|_{r=0} = 0 \quad (2.80)$$

Chapitre 3

L'adsorption de CO₂ dans une famille de MOFs

L'étude de l'adsorption de CO₂ dans une famille de MOFs dites IRMOFs décrite dans cette section a pour objectif de comprendre de manière générale les mécanismes qui déterminent la forme d'une isotherme d'adsorption et plus précisément la présence ou l'absence de sous-marches dans les isothermes d'adsorption. Il s'agit donc d'établir de manière complète et systématique les propriétés d'un système {fluide, adsorbant} déterminant la forme de son isotherme d'adsorption. Cette forme est strictement reliée au confinement, qui a un effet sur la transition liquide-vapeur dans le diagramme de phase de l'adsorbat étudié (ici CO₂). Le point de départ de cette étude a été le travail de synthèse et de caractérisation des IRMOFs mené par Omar Yaghi et coll. en 2008 [123]. Sur cette même famille de MOFs il a été mis en évidence par Tina Düren et al. en 2010 [147] un comportement inhabituel : lorsque la température augmente l'isotherme d'adsorption n'est plus de type V mais devient de type I. La taille des pores joue un rôle important car la température de transition en dépend fortement et cette dépendance est d'autant plus marquée que les cavités sont petites (i.e. les ligands courts). Ces travaux ont donné lieu à mon premier article qui a été publié dans *The Journal of Physical Chemistry C* [148].

3.1 La famille des IRMOFs

Les IRMOFs (*Iso-Reticular Metal Organic Frameworks*), synthétisées pour la première fois par Yaghi et coll. [18, 149, 150], sont une famille de MOFs similaires constituées par des tétraèdres de Zn₄O centrés sur un atome d'oxygène ; chaque tétraèdre est lié à six ligands carboxylés de manière à former un réseau tridimensionnel de symétrie cubique (figure 3.1). Les membres de cette famille présentent tous la même topologie et connectivité (d'où l'appellation isoréticulaire) et ils se différencient seulement par la nature de leurs ligands (et leur longueur). Comme le montre la figure 3.2, si les ligands de cette famille se terminent tous par deux groupes carboxylate (un pour chaque extrémité) ils se différencient néanmoins par la nature de leurs fonctions et des cycles aromatiques. Ils peuvent être fonctionnalisés par des groupes halogénés (–Br), aminés (–NH₂) ou organiques (–OC₃H₇, –OC₅H₁₁, –C₂H₄ et –C₄H₄) et constitués par un biphenyle, un terphenyle, un pyrène ou un tetrahydropyrène. Par conséquent, le diamètre des cavités et le volume poreux varient de façon très importante dans la famille (d : de 3.8 Å à 28.8 Å).

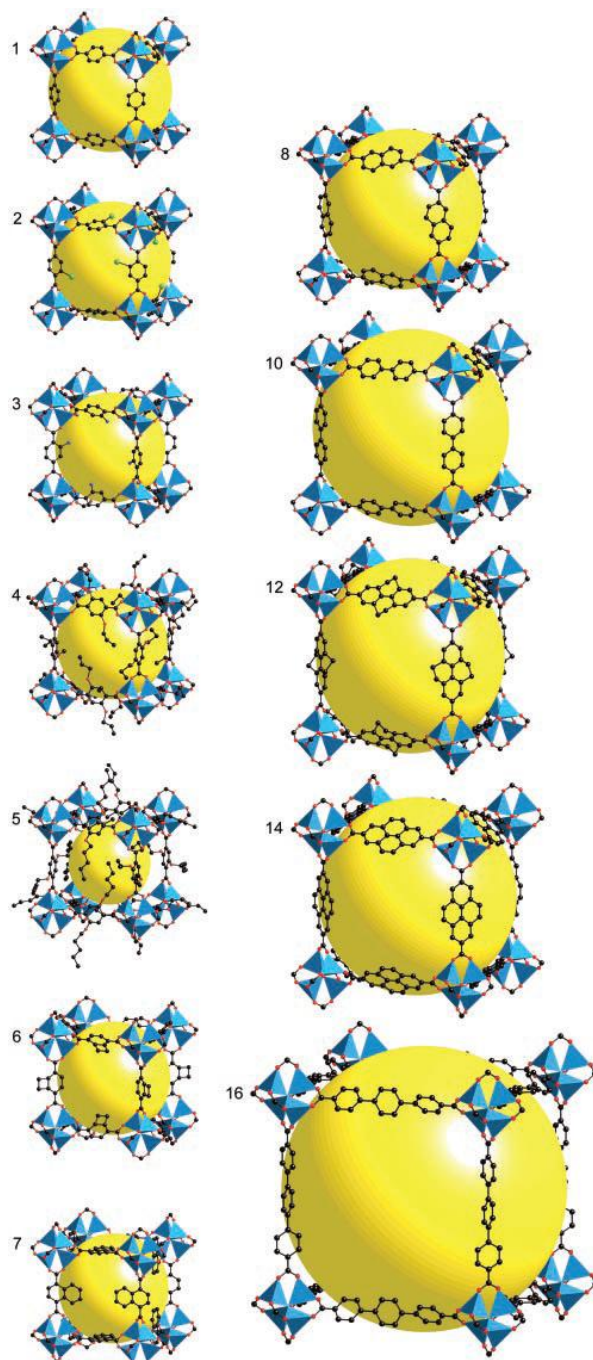


Figure 3.1 : La famille des IRMOFs réunit 16 membres qui présentent tous la même topologie et la même connectivité. Dans cette figure ne sont pas représentés ceux dont le réseau cubique est constitué par deux réseaux doublement interpénétrés (les IRMOF-9, -11, -13 et -15). Les sphères jaunes aident à visualiser le volume poreux. Cette figure est tirée de [18].

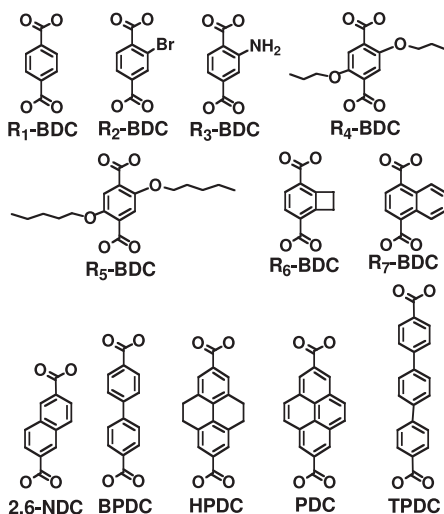


Figure 3.2 : Les ligands des différentes IRMOFs se terminent tous par deux groupes carboxylate (un à chaque extrémité) et présentent au moins un cycle aromatique. Ils se différencient par leur longueur et leur fonctionnalisation. Cette figure est tirée de [18].

Dans cette étude je me suis intéressée à trois IRMOFs (IRMOF-1, -10 et -16) similaires et non interpénétrées. Leurs ligands ne portent pas de fonctionnalisations et la partie organique est constituée respectivement par un, deux et trois cycles benzéniques. Les mailles élémentaires et les caractéristiques principales sont présentées en figure 3.3. L'IRMOF-1 (aussi connue sous le nom de MOF-5) a été largement étudiée et est maintenant commercialisée par BASF sous le nom de BASOLITE Z100HTM. Son ligand, le 1,4-benzènedicarboxylate (1,4-BDC), est constitué d'un cycle aromatique et deux fonctions carboxylate et sa cavité (une par maille élémentaire) a un diamètre de 9 Å. Les ligands de l'IRMOF-10 et l'IRMOF-16, présentant respectivement deux et trois cycles aromatiques, sont le biphényledicarboxylate (BPDC) et le terphényledicarboxylate (TPDC). Leurs cavités poreuses sont par conséquent plus grandes : leurs diamètres sont respectivement de 13 Å et 16 Å. Pour ces trois systèmes, le pourcentage de volume libre calculé est de 79.2%, 87.0% et 91.1% respectivement.

3.2 Adsorption de CO_2 dans trois IRMOFs

3.2.1 Détails techniques

Les isothermes d'adsorption présentées par la suite ont été calculées dans les trois IRMOFs pour une large gamme de température ($195\text{K} \leq T \leq 300\text{K}$) et pression ($10\text{kPa} \leq P \leq 10\text{MPa}$) par la méthode Monte-Carlo. En effet chaque point de ces isothermes d'adsorption correspond à une simulation GCMC effectuée dans l'ensemble grand canonique qui permet de déterminer le nombre de molécules adsorbées par maille de matériau à potentiel chimique μ et température T fixés. Dans cette étude les simulations comptent au moins 30 millions de pas. De manière à accélérer la convergence des mouvements de pré-insertion [151], orientation [110, 152] et biais de déplacement ont été utilisés. Les pressions qui apparaissent dans cette étude sont suffisamment faibles pour que la pression et la fugacité du CO_2 à l'état *bulk* puissent être

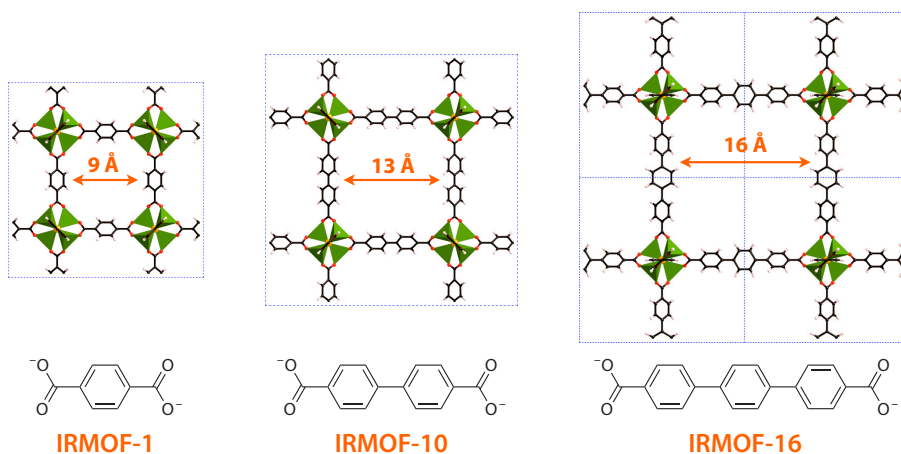


Figure 3.3 : La maille élémentaire, le diamètre du pore et le ligand des trois IRMOFs étudiées dans ce chapitre. Dans le cas de l'IRMOF-16, une maille double ($2 \times 2 \times 2$) a été représentée pour des raisons de clarté.

considérées équivalentes. Le potentiel chimique μ étant relié à la pression, le gaz dans le réservoir fictif est considéré idéal. Pour calculer les propriétés thermodynamiques du CO_2 à l'état *bulk* des simulations Monte-Carlo dans l'ensemble de Gibbs (GEMC) [153] ont été nécessaires. De cette manière j'ai pu simuler l'équilibre liquide-gaz sans devoir considérer de manière explicite l'interface entre ces deux états, ce qui présente l'avantage de ne pas devoir prendre en compte explicitement la tension superficielle. Pour déterminer la position du point critique à partir des simulations GEMC pour des températures inférieures à la température critique T_c , nous avons utilisé les deux lois [154] suivantes :

$$\frac{\rho_L + \rho_G}{2} = \rho_c + C(T_c - T) \quad (3.1)$$

$$\rho_L - \rho_G \propto (T_c - T)^\beta \quad (3.2)$$

où ρ_L et ρ_G correspondent respectivement aux densités de la phase liquide et de la phase gazeuse. La température critique T_c a été déterminée en faisant un ajustement des quantités $\rho_L - \rho_G$ et $\frac{\rho_L + \rho_G}{2}$ en fonction de la température, les résultats sont donnés en figure 3.4.

Le CO_2 et les IRMOFs sont considérés rigides et décrits par un modèle atomistique. Le CO_2 a été décrit par le modèle TraPPE [155] et contient donc trois centres de force Lennard-Jones et trois charges partielles ponctuelles δ ($\delta_C = +0.70$ |e| sur l'atome de carbone C, $\delta_O = -0.35$ |e| sur chaque atome d'oxygène). Les IRMOFs ont été modélisées en considérant seulement l'énergie de répulsion-dispersion décrite à travers le potentiel de Lennard-Jones pour lequel les paramètres utilisés sont ceux du champ de force DREIDING [156], on considère donc qu'elles ne sont pas de nature électrostatique. Nous avons utilisé les règles de Lorentz-Berthelot pour décrire les interactions adsorbat-adsorbants. Cette approche avait déjà été utilisée [123] et avait conduit à un très bon accord entre les isothermes du CO_2 dans l'IRMOF-1 ainsi calculées à plusieurs températures et celles mesurées expérimentalement. Afin de réduire les temps de calcul, les énergies d'interaction CO_2 -IRMOFs ont été pré-calculées et stockées dans des grilles constituées par des cubes de 0.2 Å de côté. Lors des simulations Monte-Carlo, la valeur de

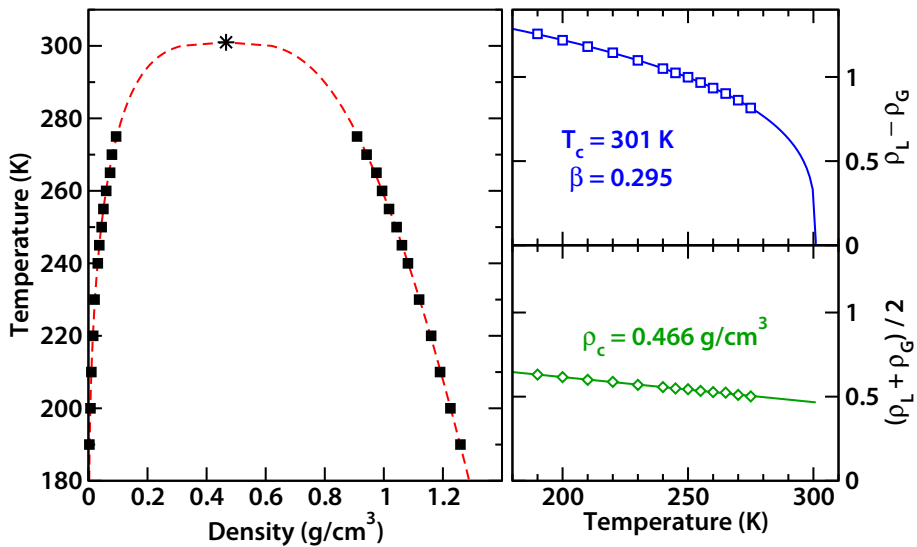


Figure 3.4 : À gauche, les densités des états gaz et liquide dans la région de coexistence de phase du CO_2 en fonction de la température. À droite, les ajustements de $\rho_L - \rho_G$ et $\frac{\rho_L + \rho_G}{2}$ qui ont permis de déterminer la température critique T_c , l'exposant critique β et la densité critique ρ_c . L'enveloppe de phase alors obtenue est reportée en pointillés rouge (à gauche).

cette énergie à un point quelconque du système est calculée par interpolation des points les plus proches de la grille correspondante.

3.2.2 Effet du confinement

Avant d'entrer dans le vif du sujet, il faut prendre en considération l'effet du confinement lorsqu'une espèce est adsorbée dans un matériau possédant des cavités de taille nanométrique ainsi que l'influence de ce confinement sur ses propriétés thermodynamiques. Dans les mêmes conditions thermodynamiques (mêmes température T et potentiel chimique μ), les propriétés thermodynamiques d'un fluide confiné seront différentes de celles du même fluide à l'état *bulk*. Cette variation est due à la présence (ou l'absence) d'une matrice confinante, et donc d'une interface fluide–solide, mais aussi aux caractéristiques spécifiques du système poreux adsorbant. La morphologie (i.e. la taille et la forme) et la topologie (i.e. la connectivité et la périodicité) de ces cavités jouent en effet un rôle clé car elles influencent le champ des forces qui s'exercent entre l'adsorbant et les parois qui l'entourent. Toutefois, l'interaction adsorbant–cavité dépend de manière spécifique de l'hétérogénéité locale des parois du pore due à la présence inévitable de défauts dans les matériaux *réels*. Si toutes ces problématiques ont été déjà étudiées d'un point de vue aussi bien expérimental que théorique [157, 158, 149, 150, 159, 160, 161], il manque néanmoins une explication complète, systématique et rationalisante pour décrire le phénomène de l'adsorption dans des matériaux dont la surface interne est relativement hétérogène comme les MOFs. C'est donc dans cette direction que cette étude a commencé. Comme illustré par la suite, nous sommes arrivés à établir des liens simples entre les caractéristiques du confinement (i.e. la taille des pores des IRMOFs considérées) et le diagramme de phase (plus précisément la branche de la transition liquide–vapeur) du CO_2 .

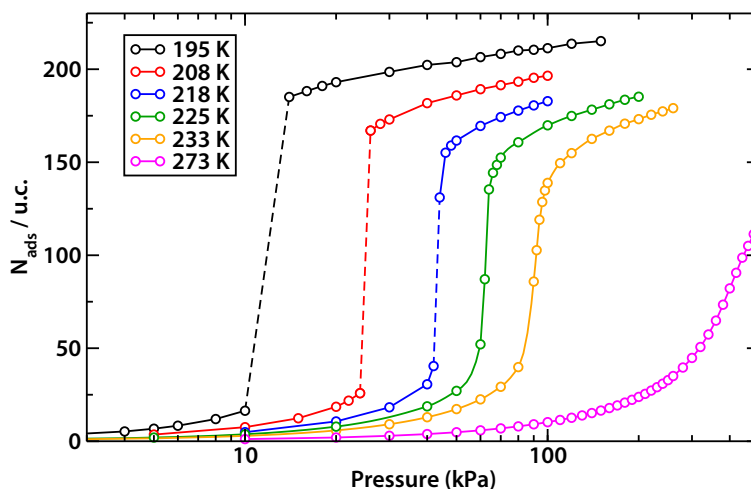


Figure 3.5 : Isothermes d'adsorption du CO_2 dans l'IRMOF-1 à différentes températures (comprises entre 195 K et 273 K). La pression est reportée en échelle logarithmique. Les lignes verticales en pointillés indiquent les transitions de phase.

3.2.3 Les isothermes d'adsorption du CO_2 à différentes températures

Pour évaluer l'effet de la taille de la cavité de la matrice confinante sur l'adsorption du CO_2 gazeux, j'ai calculé ses isothermes d'adsorption respectivement dans les IRMOF-1, -10 et -16 dans une gamme de température comprise entre 195 K et 300 K. Chacune de ces isothermes, qui sont reportées respectivement en figure 3.5, figure 3.6 et figure 3.7, représente l'évolution du nombre de molécules de CO_2 adsorbées par maille élémentaire de l'IRMOF correspondante, en fonction de la pression externe du fluide *bulk* à une température fixée T telle que $195 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$. Par souci de clarté, la pression a été reportée en échelle logarithmique. Dans chaque figure, chaque point représente l'équilibre thermodynamique qui s'établit à la température et à la pression correspondantes et les lignes en pointillés représentent la transition de phase du premier ordre lorsqu'elle existe. Par la suite, il sera expliqué en détail comment nous avons déterminé ces transitions.

Les isothermes d'adsorption du CO_2 dans l'IRMOF-1 pour des températures comprises entre 195 K et 273 K (présentées cette fois avec une échelle linéaire en pression sur la figure 3.8) sont en bon accord avec les mesures expérimentales, reportées en figure 3.9, qui ont été obtenues par Krista Walton et al. dans la même gamme de température [123]. On remarque que les isothermes théoriques ont toutes une forme en S présentant une « marche » et peuvent donc être classées en type V selon la classification proposée par IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) [162, 163]. Une telle forme d'isotherme signifie que l'interaction entre le fluide adsorbé et la matrice solide poreuse est faible. Au contraire, si l'affinité adsorbant-adsorbat était forte, l'isotherme correspondante serait de type I (dite aussi de type Langmuir). La relation entre la forme de l'isotherme et l'intensité de la force qui s'exerce à l'interface fluide-solide a été largement étudiée dans le cas de molécules polaires, et en particulier de l'eau, adsorbées dans des pores de taille micro- et mésoscopiques [164].

On observe sur la figure 3.8 que si, à basse température, l'adsorption est de type V et l'isotherme correspondante discontinue, pour des températures plus élevées ($T > 218 \text{ K}$) la transition est continue. Par analogie avec les transitions gaz-liquide dans le *bulk*, une température T_c dite

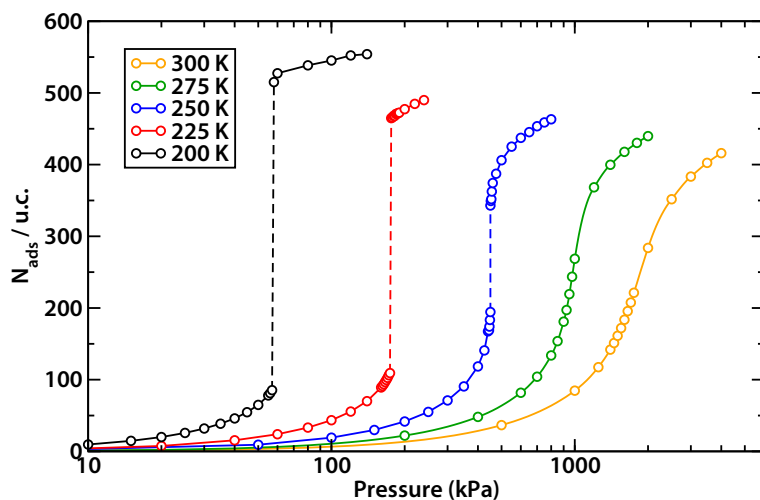


Figure 3.6 : Isothermes d'adsorption du CO_2 dans l'IRMOF-10 à différentes températures (comprises entre 195 K et 273 K). La pression est reportée en échelle logarithmique. Les lignes verticales en pointillés indiquent les transitions de phase.

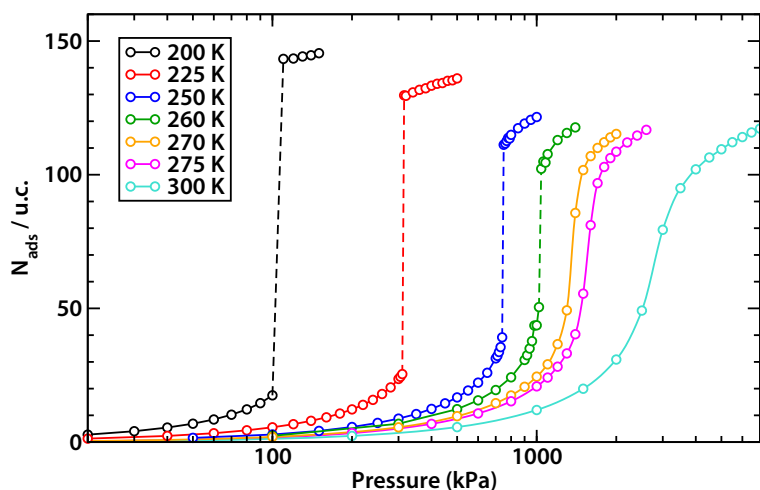


Figure 3.7 : Isothermes d'adsorption du CO_2 dans l'IRMOF-16 à différentes températures (comprises entre 195 K et 273 K). La pression est reportée en échelle logarithmique. Les lignes verticales en pointillés indiquent les transitions de phase.

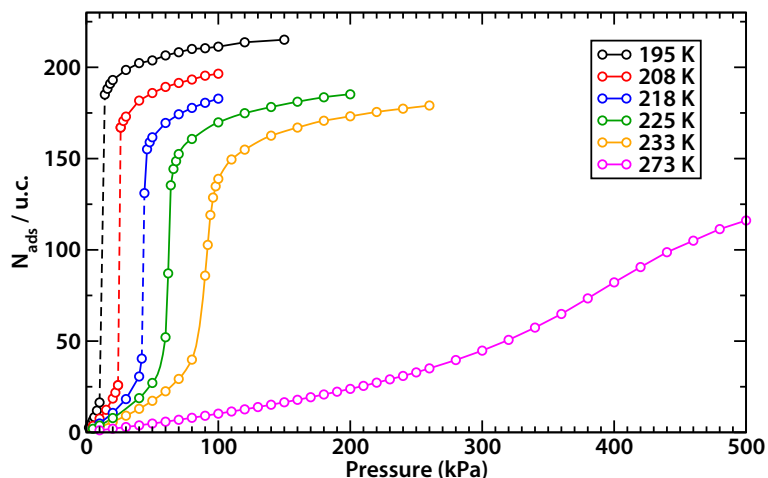


Figure 3.8 : Isothermes d'adsorption en échelle linéaire du CO_2 dans l'IRMOF-1 à différentes températures (comprises entre 195 K et 273 K).

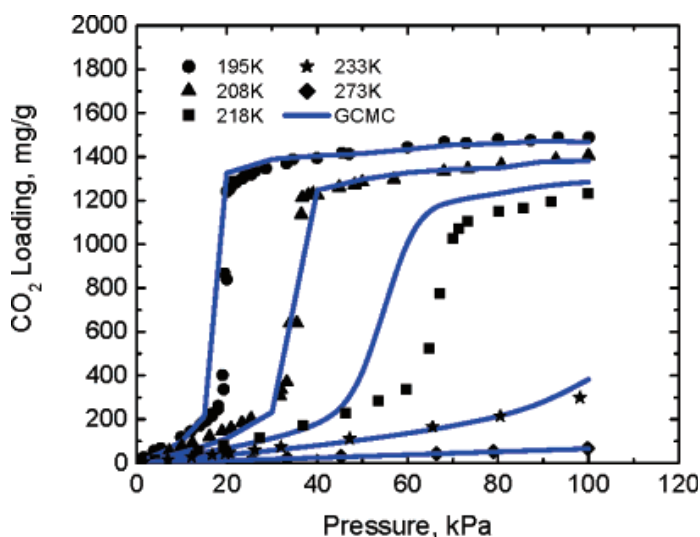


Figure 3.9 : Isothermes d'adsorption du CO_2 dans l'IRMOF-1 obtenues expérimentalement (symboles) et par simulation (trait plein) dans une gamme de températures comprises entre 195 K et 273 K. Cette figure est tirée de [123].

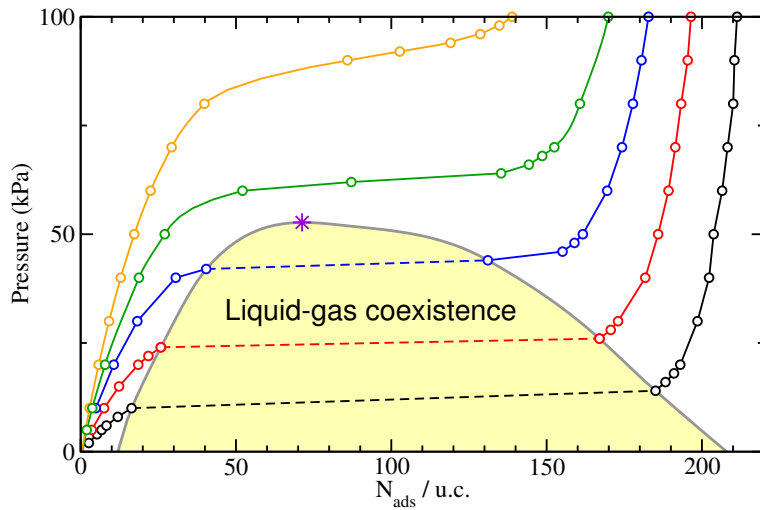


Figure 3.10 : Courbes de compression isotherme du CO_2 confiné dans l'IRMOF-1 obtenues en inversant les axes par rapport aux isothermes de la figure 3.5 dans la même gamme de température. L'aire colorée en jaune représente le domaine où le liquide et le gaz coexistent aux températures étudiées. L'astérisque violet correspond au point critique.

critique peut être déterminée. La transition liquide-gaz se fait seulement à des températures $T < T_c$ et au-delà de la température critique le fluide devient supercritique. En traçant ces mêmes isothermes avec les axes interchangeés nous obtenons la courbe de compression du CO_2 confiné dans l'IRMOF-1 montrée en figure 3.10. Dans cette figure l'aire colorée en jaune indique le domaine de coexistence liquide-gaz où peuvent avoir lieu les transitions de type V. Le point critique, indiqué avec un astérisque, appartient à la ligne délimitant cette zone et correspond au point de cette ligne où la valeur de la pression est maximale. Au-delà de cette zone, pour des valeurs de pression supérieures à celle du point critique, le CO_2 est un fluide supercritique.

3.3 Le diagramme de phase du CO_2 confiné

3.3.1 Construction du diagramme de phase

Une fois les isothermes calculées à différentes températures, le point critique du CO_2 peut être déterminé pour chaque IRMOF étudiée ici. Nous arrivons alors à tracer la branche liquide-vapeur entière dans le diagramme de phase du fluide en milieu confiné. La figure 3.11, montre la branche d'équilibre liquide-gaz du diagramme de phase du CO_2 adsorbé dans les IRMOF-1, 10 et 16 ainsi construite, et également celle du CO_2 *bulk*. Cette partie du diagramme de phase du CO_2 *bulk* a été obtenue suite à des simulations Monte-Carlo dans l'ensemble de Gibbs où le nombre de molécules N , le volume V et la température T restent constants. Dans ce graphique où la pression est reportée en fonction de l'intervalle de température étudié, les lignes continues correspondent à l'équilibre thermodynamique liquide-gaz et celles en pointillés indiquent les pressions de transition continue aux différentes températures pour le CO_2 confiné. Cette dernière partie correspond au domaine supercritique du CO_2 . La pression de transition continue pour chaque température a été déterminée à partir de l'isotherme d'adsorption : elle correspond en effet au point d'inflexion. Le point entre ces deux types de ligne indique le point critique pour

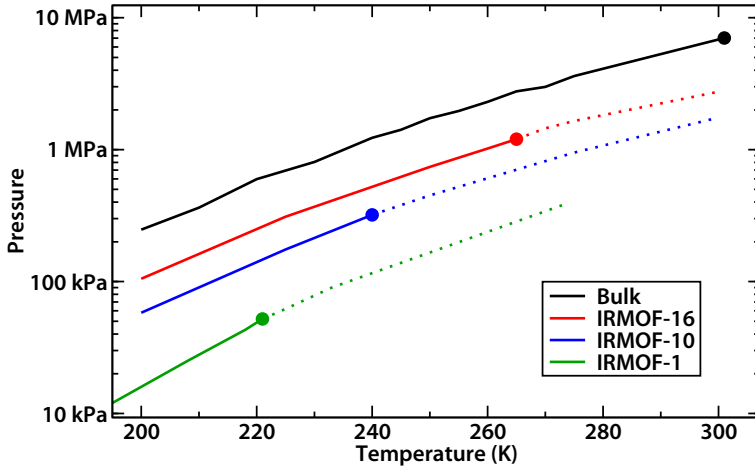


Figure 3.11 : Branche de la transition gaz–liquide du diagramme de phase du CO_2 *bulk* (en noir) et confiné dans l'IRMOF-1, -10 et -16 (en vert, bleu et rouge respectivement). La ligne continue correspond aux transitions de premier ordre, les symboles circulaires au point critique de chaque système, et les lignes en pointillés aux transitions d'adsorption de nature continue, au-delà du point critique.

chaque couple CO_2 –IRMOF et pour le CO_2 *bulk*. Le diagramme de phase présenté en figure 3.11 nous montre que la température critique T_c diminue lorsque le confinement augmente, c'est-à-dire quand on passe du *bulk* aux milieux confinés avec un volume poreux de plus en plus petit. On peut voir également que la pression de transition P_{tr} (i.e. la pression d'équilibre liquide–vapeur P_{GL}) diminue lorsque le confinement augmente.

Il a été montré [165] que la loi de Laplace–Washburn [166], qui s'applique à des systèmes de taille macroscopique (et donc avec des cavités bien plus grandes de celles des IRMOFs) présentant des pores cylindriques, reste valable de manière qualitative pour des systèmes de taille nanométrique. Elle nous permet d'établir un lien intéressant entre les grandeurs thermodynamiques macroscopiques caractérisant l'adsorption en milieu poreux et les caractéristiques microscopiques. L'équation de Laplace–Washburn est la suivante :

$$P = - \frac{2\gamma_{GL} \cos \theta}{r_p} \quad (3.3)$$

où P est la pression d'équilibre liquide–gaz du fluide adsorbé (ici le CO_2), r_p le rayon des pores de la matrice confinante (ici de l'IRMOF-1, -10 ou -16 selon le cas), γ_{GL} la tension superficielle de l'interface qui se crée entre le liquide et la vapeur, et θ l'angle de contact entre ces deux phases. Cet angle est défini, comme on peut voir en figure 3.12, de façon à que si le fluide mouille l'adsorbant $\theta < 90^\circ$ et si, au contraire, le fluide n'est pas mouillant alors $\theta > 90^\circ$. Nous pouvons donc en déduire que, puisque la pression d'équilibre diminue lorsque le confinement augmente (i.e. r_p diminue), dans nos systèmes $\cos \theta$ est positif. Cela veut dire que l'angle θ est compris entre 0° et 90° . En supposant que la variation de $\cos \theta$ dans la famille des IRMOFs est négligeable par rapport à celle de $\frac{1}{r_p}$, nous pouvons affirmer que le CO_2 , lorsqu'il est adsorbé dans nos trois IRMOFs, est un fluide mouillant [167].

Ces IRMOFs peuvent être classées comme *anthraphobes* (des racines grecques $\alpha\nu\theta\rho\alpha\xi$ (charbon) et $\varphi\omicron\beta\omicron\varsigma$ (peur)) par analogie avec l'adjectif hydrophobe communément utilisé dans le cas de l'adsorption de H_2O . Par conséquent ici les interactions qui s'exercent entre le CO_2 et l'IRMOF

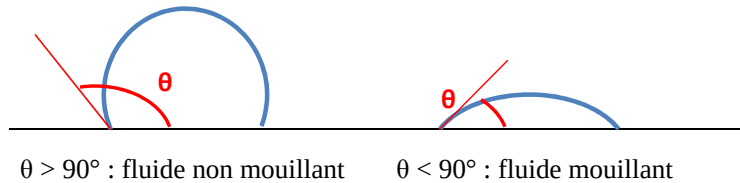


Figure 3.12 : Ce schéma montre le comportement d'une goutte de liquide sur une surface en fonction de l'angle de contact θ : si $\theta > 90^\circ$ le fluide ne mouille pas le solide mais si $\theta < 90^\circ$ il le mouille.

(de l'ordre de 13 kJ/mol, voir par la suite le tableau 3.1) sont nettement inférieures à celles qui s'établissent entre molécules de CO_2 (6 kJ/mol dans le dimère). On notera que si les caractères *anthraphobe* et mouillant du CO_2 dans les IRMOFs semblent contradictoires, il n'en est rien car ces deux propriétés caractérisent deux facettes différentes de l'interaction CO_2 /matériau. Le caractère *anthraphobe* (ou *anthraphile*) du matériau décrit l'affinité du matériau pour le CO_2 , qui est faible par rapport aux interactions CO_2/CO_2 (ou plus forte, dans le cas d'un matériau *anthraphile*). Il est donc lié à la pente de l'isotherme d'adsorption dans la limite des basses pressions : une pente nulle ou quasi-nulle témoignera d'un matériau anthraphobe, de manière similaire à l'adsorption de l'eau dans des matériaux hydrophobes. À l'inverse, le caractère mouillant ou non-mouillant du matériau décrit la pression à laquelle se produit la transition d'adsorption : $P < P_{\text{sat}}$ pour un matériau mouillant, $P > P_{\text{sat}}$ pour un matériau non-mouillant.

En modifiant les axes de la figure 3.11 de manière à tracer le logarithme de la pression ($\log P$) en fonction de l'inverse de la température $\frac{1}{T}$ comme il est montré en figure 3.13 et en appliquant la loi de Clausius–Clapeyron, nous trouvons que la chaleur latente de transition reste à peu près constante dans tout l'intervalle de température étudié. Cela justifie entièrement le fait d'avoir tracé la branche entière de la transition liquide–vapeur du diagramme de phase du CO_2 reportée en figure 3.11 à partir de points discrets issus de nos simulations.

La figure 3.14 est un agrandissement autour de la pression de transition de l'isotherme de CO_2 adsorbé dans l'IRMOF-16 à 250 K reportée en figure 3.7. Cette image constitue un exemple qui nous permet de montrer l'existence d'états métastables autour de la transition du premier ordre décrite ci-dessus. Les points en forme de triangles pleins représentent les valeurs directement issues des simulations GCMC et indiquent donc le nombre de molécules de CO_2 adsorbé en moyenne dans l'IRMOF-16 à 250 K et à la pression correspondante. Leur succession constitue une ligne continue qui relie les états gaz (initial) et liquide (final) au cours de l'adsorption (augmentation de la pression). Les premiers points correspondent au matériau presque vide (moins de 25 molécules sont adsorbées par maille) et les derniers à l'IRMOF remplie avec environ 120 molécules par maille. Pour visualiser cette coexistence d'états, j'ai tracé en figure 3.15 pour le point à $P = 740$ kPa le nombre de molécules de CO_2 adsorbées à cette pression et à 250 K tout au long de la simulation GCMC (i.e. en fonction du nombre de pas Monte–Carlo effectués). La coexistence de deux états, l'un caractérisé par une valeur de molécules adsorbée $N_{\text{ads}} \approx 35$ et l'autre par $N_{\text{ads}} \approx 115$, entre lesquels le système oscille est claire. Une autre manière de montrer explicitement cela en mettant en évidence la récurrence relative des états liquide et gaz consiste à tracer l'histogramme montré en figure 3.16.

En examinant en détail les résultats de chaque simulation, j'ai remarqué que seulement la valeur moyenne N_{ads} est continue dans l'intervalle de pression considéré à température fixée. Il s'agit en effet d'une coexistence entre deux états : la quantité de molécules adsorbées présente une

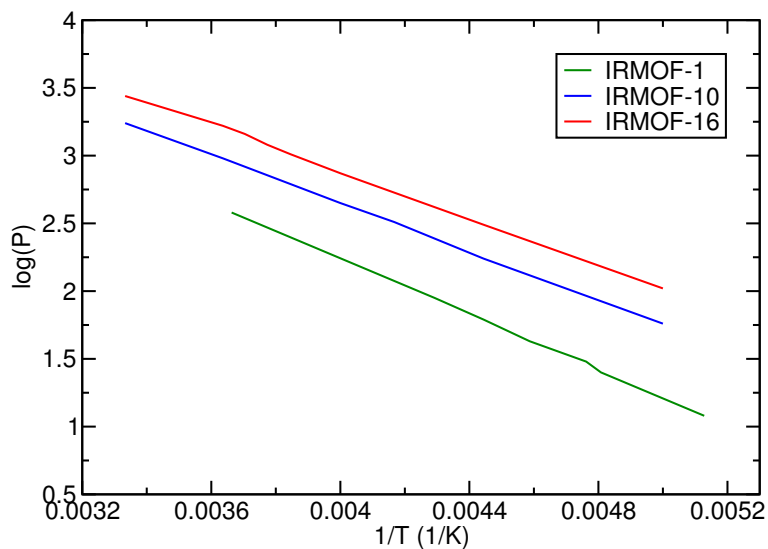


Figure 3.13 : Le logarithme des pressions de transition ($\log P$) en fonction de l'inverse de la température correspondante ($\frac{1}{T}$) pour les trois IRMOFs étudiées.

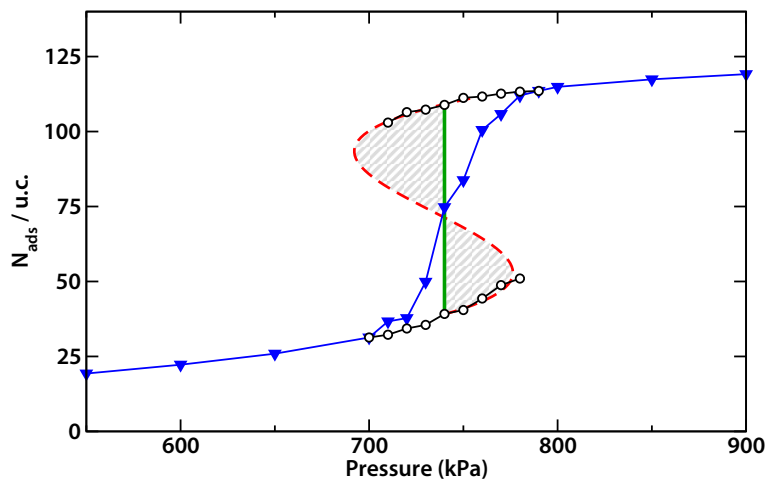


Figure 3.14 : Zoom sur la transition du premier ordre du CO_2 adsorbé dans l'IRMOF-16 à 250 K pour une pression autour de 700 kPa. La ligne verticale verte représente la pression d'équilibre thermodynamique, la ligne en pointillés rouge la courbe spinodale correspondant aux états métastables observés en simulation (en noir). Les symboles bleus représentent la moyenne obtenue à chaque simulation.

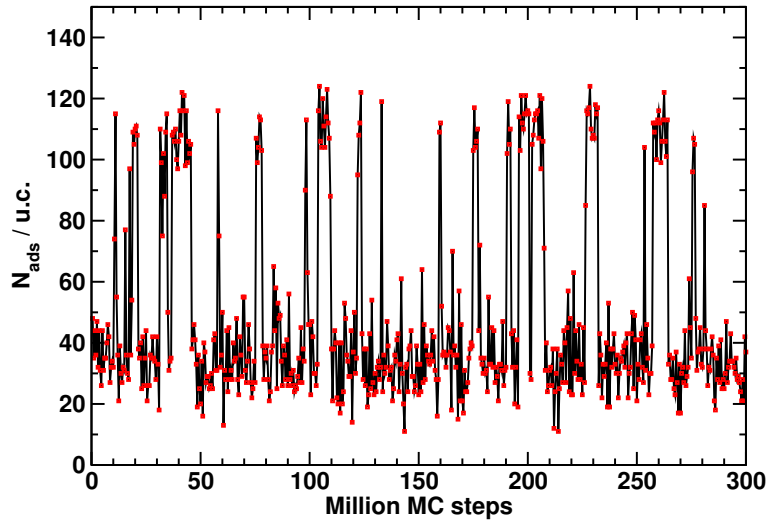


Figure 3.15 : L'évolution du nombre de molécules de CO_2 adsorbées à 250 K et 730 kPa dans l'IRMOF-16 en fonction du nombre de pas Monte-Carlo effectués montre explicitement la coexistence de deux états : l'un caractérisé par $N_{\text{ads}} \approx 35$ et l'autre par $N_{\text{ads}} \approx 115$.

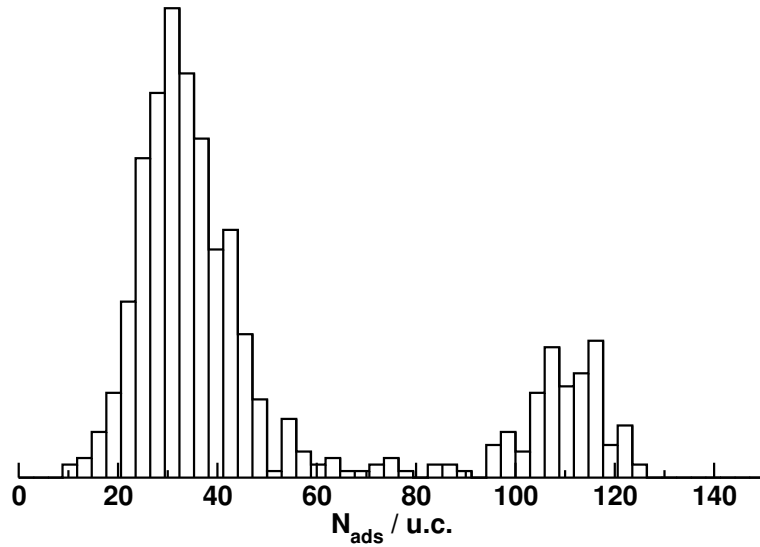


Figure 3.16 : Histogramme des deux états qui coexistent lorsque du CO_2 est adsorbé à 250 K et 730 kPa dans l'IRMOF-16. L'un est caractérisé par $N_{\text{ads}} \approx 35$ et l'autre par $N_{\text{ads}} \approx 115$.

distribution bimodale, les deux pics correspondant aux deux états métastables (indiqués comme de cercles vides dans la figure 3.14). La valeur moyenne à chaque pression dépend donc du temps que le système passe dans un état ou l'autre (ce qui est strictement lié au potentiel chimique μ). La pression d'équilibre thermodynamique, représentée par une ligne verticale, a été déterminée comme la pression à laquelle le système passe la moitié du temps dans un état et l'autre moitié dans l'autre état. À l'équilibre, il est donc équiprobable de trouver le système à l'état liquide que gazeux. Cette condition peut se vérifier seulement si la barrière d'énergie libre ΔF_{ads} associée à l'adsorption est petite, ce qui est le cas ici car les interactions adsorbat–adsorbat sont faibles. Le CO_2 en effet ne possède pas de moment dipolaire pour de raisons de symétrie mais seulement un grand moment quadripolaire. Si, au contraire, les molécules adsorbées sont encore plus polaires (dans le cas de l'eau par exemple), des techniques spécifiques doivent être employées pour calculer la stabilité des différents états thermodynamiques. Parmi ces techniques, les simulations dites EXEDOS (*Expanded Ensemble Density of States*) permettent de calculer la densité des états comme une fonction de la coordonnée de réaction [168, 169].

3.3.2 Modification du système CO_2 –adsorbant : un regard plus large

Ensuite, je me suis intéressée à la relation qui lie les interactions entre adsorbat et adsorbant et la « forme » du diagramme de phase correspondant en milieu confiné. Pour faire cela, il fallait pouvoir jouer sur différentes variables (par exemple la taille et la forme des pores ainsi que leur connectivité) de manière à explorer une vaste gamme de possibilités (dans ce cas de paires CO_2 –adsorbant). Les ligands dicarboxylés des trois IRMOFs étudiées jusqu'ici pourraient donc être fonctionnalisés dans le but de générer (donc d'étudier) de nouveaux matériaux qui diffèrent entre eux seulement par leur surface interne. J'ai suivi ici une approche théorique plus simple qui consiste à apporter des modifications non physiques aux matrices confinantes étudiées en jouant sur les paramètres qui décrivent le champ de force qui s'exerce entre le CO_2 et ses hôtes. Ces paramètres étant les ε_{ij} qui apparaissent dans l'expression du potentiel de Lennard–Jones et correspondent aux énergies de fond des puits. Cette voie a été choisie car moins coûteuse en terme de temps de travail et surtout car elle nous permet de garder le volume poreux des systèmes constant, ce qui est d'importance fondamentale pour pouvoir évaluer seulement l'effet des différentes intensités d'interaction.

Je me suis donc restreinte au cas de l'IRMOF-1 et, via un coefficient multiplicateur arbitraire supérieur à 1 noté λ , j'ai fait varier de façon homogène l'intensité des interactions MOF– CO_2 . Lorsque λ augmente, dans l'approximation d'une seule molécule de CO_2 adsorbée, l'enthalpie d'adsorption ΔH_{ads} augmente linéairement à température fixée comme montré, à titre d'exemple, dans le tableau 3.1 pour les plus petites valeurs de λ . Cette condition a été réalisée en effectuant des simulations (N, V, T) avec $N = 1$ molécule adsorbée par maille.

La figure 3.17 montre les isothermes obtenues pour l'adsorption de CO_2 dans l'IRMOF-1 à 208 K avec des valeurs de λ comprises entre 1 et 3. Il est clair que lorsque λ augmente (i.e. le CO_2 interagit de plus en plus avec le matériau) la pression de transition diminue et les isothermes passent graduellement du type V (avec une marche marquée) au type I (continu). Ceci est particulièrement frappant dans la figure 3.18, qui est un agrandissement à basse pression de la figure précédente. Pour des valeurs de λ supérieures ou égales à 2.7 la transition est de type I pour le couple CO_2 –IRMOF-1 à la température étudiée. Ce comportement est cohérent avec l'observation faite précédemment, car la constante d'Henry K_H (grandeur qui quantifie la pente d'une isotherme à très basse pression) augmente si ΔH_{ads} augmente en valeur absolue (i.e. λ croît).

IRMOF- CO_2 interactions scaling factor λ	Adsorption enthalpy ΔH_{ads} at $T = 208 \text{ K}$
1	13.2 kJ/mol
1.2	15.4 kJ/mol
1.5	18.6 kJ/mol
1.6	19.7 kJ/mol

Tableau 3.1 : Évolution de l'enthalpie d'adsorption ΔH_{ads} d'une molécule de CO_2 dans l'IRMOF-1 à 208 K lorsque les interactions MOF- CO_2 sont multipliées par un facteur λ .

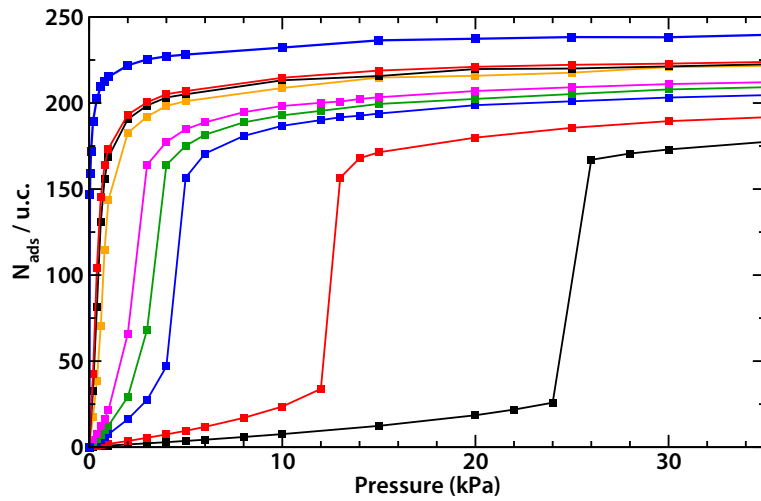


Figure 3.17 : Isothermes d'adsorption du CO_2 dans l'IRMOF-1 à 208 K pour des valeurs croissantes de λ (donc des intensités d'interaction matériau- CO_2 croissantes). $\lambda = 1.0$ est indiqué en noir, $\lambda = 1.2$ en rouge, $\lambda = 1.5$ en bleu, $\lambda = 1.7$ en rose, $\lambda = 2.0$ en orange, $\lambda = 2.5$ en noir et $\lambda = 3.0$ en violet.

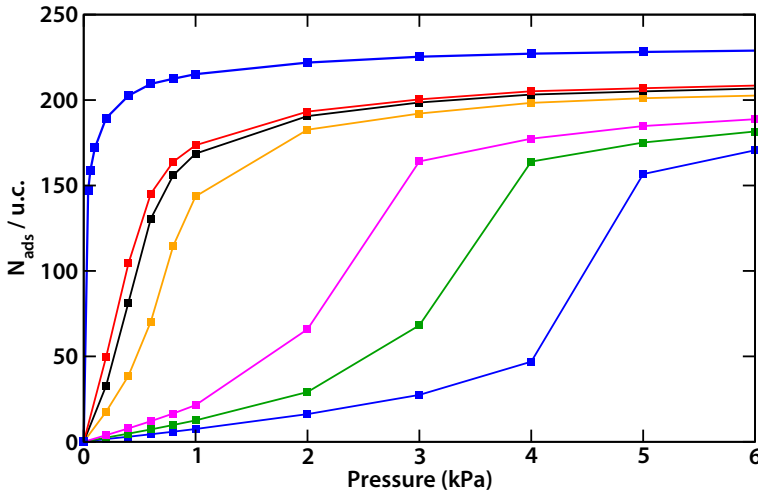


Figure 3.18 : Zoom pour des pressions inférieures à 6 kPa des isothermes d'adsorption du CO_2 dans l'IRMOF-1 à 208 K, pour des valeurs croissantes de λ reportées en figure 3.17.

En outre, quand l'intensité de la force qui s'exerce entre chaque molécule de gaz et le solide augmente, la quantité adsorbée à saturation N_{max} devient de plus en plus importante. Cela implique que le volume poreux accessible d'un même matériau dépend de la molécule adsorbée (sa polarité). En effet plus l'attraction MOF- CO_2 est grande, plus l'adsorbat peut s'approcher des parois de la cavité et donc plus il y aura de place disponible pour les molécules de CO_2 . Dans des conditions de pression et température données, la quantité de CO_2 adsorbée est d'autant plus importante que ses interactions avec l'adsorbant sont fortes.

Par analogie à la figure 3.11, j'ai tracé en figure 3.19 la branche de la transition gaz-liquide du diagramme de phase de CO_2 dans l'IRMOF-1 pour les premières valeurs de λ (comprises entre 1 et 1.6). Ce diagramme, tout comme la figure 3.17, montre que si λ augmente la pression d'équilibre gaz-liquide diminue dans toute la gamme de température explorée (en-dessous et au-dessus des températures critiques). Selon le loi de Laplace-Washburn, $P = -2\gamma_{GL} \cos(\theta)/r_p$, le rayon poreux r_p et la tension de surface γ_{GL} étant constants, cette variation de pression de transition peut être attribuée à une variation de θ . On voit donc que, lorsque les interactions fluide-solide augmentent, c'est-à-dire lorsque λ augmente, l'angle de contact θ diminue : le fluide mouille mieux le solide.

À l'inverse il est surprenant que lorsque λ augmente, la température critique ne diminue pas de manière homogène. En effet, cette grandeur est supérieure quand λ est égale à 1.2 par rapport à quand elle est de 1. Ce comportement est le résultat de deux effets en concurrence l'un avec l'autre : si λ augmente, l'enthalpie d'adsorption ΔH_{ads} de CO_2 augmente d'une part et, de l'autre, le volume poreux accessible devient plus important (voir les quantités adsorbées à saturation correspondantes dans la figure 3.17). De manière générale, à cause du premier effet la constante d'Henry K_H devient plus importante et par conséquent la pression de transition diminue et donc la température critique décroît. Au contraire, à cause du deuxième effet (i.e. le volume poreux accessible qui augmente), la quantité adsorbée à saturation N_{ads}^{max} et la température critique augmentent. Dans notre cas particulier, j'en déduis que si $\lambda = 1.2$ la variation du volume accessible l'emporte, alors que pour les autres valeurs la variation de l'enthalpie d'adsorption prévaut. En particulier, les quantités au plateau étant très similaires pour $\lambda = 1.5$ et 1.6, la différence des températures critiques correspondantes est exclusivement due

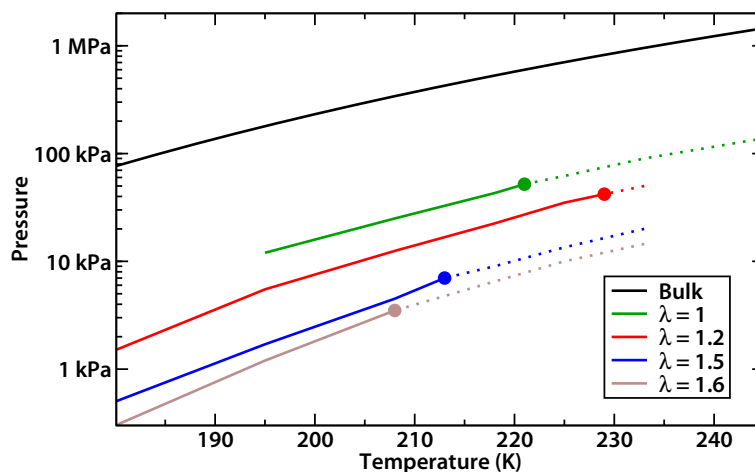


Figure 3.19 : Branche de la transition gaz–liquide du diagramme de phase du CO_2 dans l'IRMOF-1 pour des valeurs de λ comprises entre 1 et 1.6 ; l'équilibre liquide–gaz du CO_2 *bulk* est tracé en noir.

à la différence de l'intensité des interactions CO_2 –IRMOF-1.

Jusqu'ici j'ai donc étudié l'effet du confinement dans une famille de MOFs de même topologie lorsque du CO_2 gazeux est adsorbé à différentes températures et les résultats ont été rationalisés dans le diagramme de phase montré en figure 3.20. Plus précisément, j'ai considéré seulement trois éléments de la famille des IRMOFs, dont la nature chimique est rigoureusement identique, mais avec l'expédient du coefficient λ j'ai pu étendre et compléter mon étude (faire varier λ correspond en effet à analyser de nouveaux systèmes CO_2 –IRMOF).

3.3.3 Comparaison avec d'autres systèmes

Pour conclure il me semble intéressant, toujours dans le but de fournir une vision le plus exhaustive possible des effets du confinement, de comparer nos résultats avec ceux obtenus par des études analogues (expérimentales et théoriques) conduites par le groupe sur des autres matériaux nanoporeux (MOFs et zéolithes). Cette comparaison, en plus de mettre en évidence les différences (et les ressemblances) entre les comportements observés, montre aussi que le diagramme de phase des fluides confinés est un outil essentiel pour la compréhension de l'adsorption dans des familles entières de matériaux nanoporeux.

Si la figure 3.20 résume le travail présenté ici, la figure 3.21 montre l'effet du confinement dans le cadre de l'adsorption de l'eau dans une série de MOFs hydrophobes à base d'aluminium. Cette série a été générée à partir de la MOF $\text{Al}(\text{OH})(1,4\text{-ndc})$ en fonctionnalisant progressivement la surface interne de sa cavité avec des groupements méthyle (2, 4 et 8) comme il est montré en figure 3.22 [169]. Dans ces systèmes lorsque le degré de méthylation augmente, le volume poreux diminue et les interactions H_2O –MOF s'affaiblissent (les naphthalènes du ligand *ndc* étant écrantés par les méthyles ajoutés). Par conséquent dans ce cas-ci la température critique diminue et la pression de transition gaz–liquide augmente quand l'effet du confinement devient plus important.

Plusieurs zéolithes purement silicées, ainsi nommées car constituées exclusivement par des

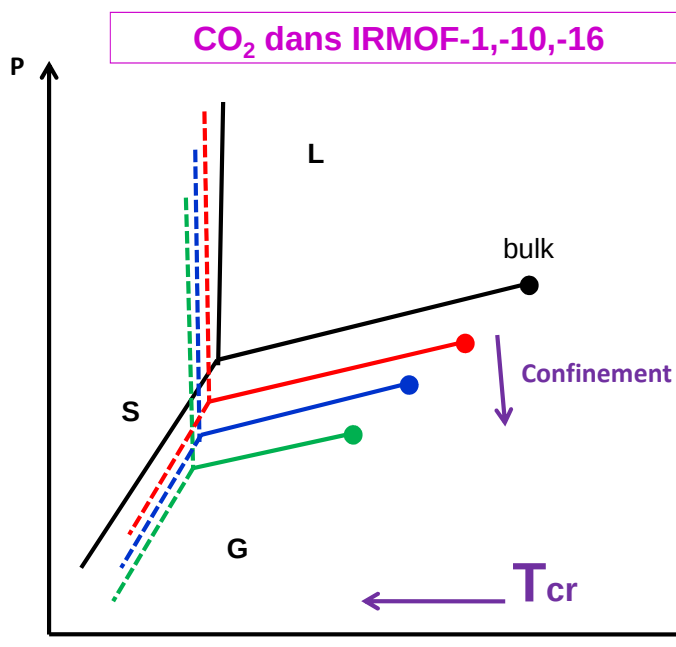


Figure 3.20 : Schématisation du diagramme de phase du CO_2 dans le *bulk* et les trois IRMOFs étudiées montrant l'effet du confinement sur la température critique et la pression de transition gaz-liquide.

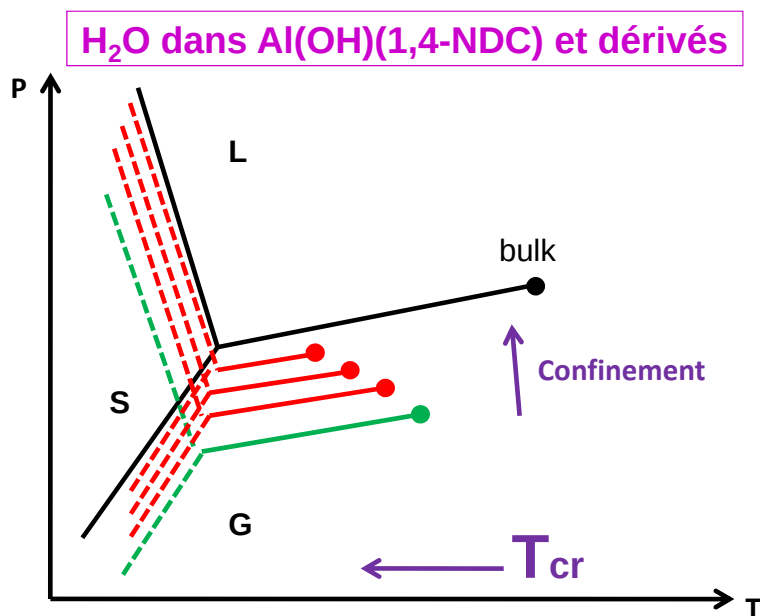


Figure 3.21 : Diagramme de phase schématisé de l'eau confinée dans la MOF hydrophobe Al(OH)(1,4-ndc) et ses trois formes méthylées, comparé au diagramme de phase de l'eau *bulk*. L'effet du confinement sur la température critique est le même que dans les IRMOFs, mais opposé sur la pression de transition.

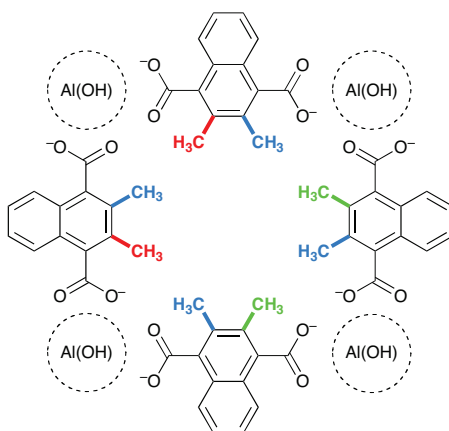


Figure 3.22 : Méthylation progressive de la maille de la MOF $\text{Al}(\text{OH})(1,4\text{-ndc})$: d'abord les deux groupes représentés en rouge sont introduits, ensuite les deux en vert et enfin les quatre en bleu. Cette figure est tirée de [169].

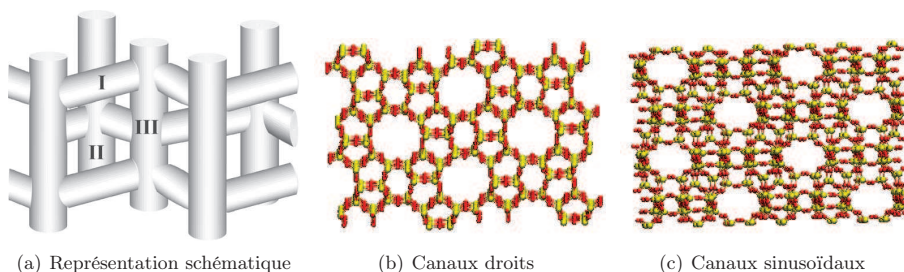


Figure 3.23 : Représentation schématique de la structure de la silicalite-1 (a), de ses canaux droits verticaux de diamètre $5.3 \text{ \AA} \times 5.6 \text{ \AA}$ (b) et sinusoidaux de diamètre $5.2 \text{ \AA} \times 5.5 \text{ \AA}$ (c). Les atomes de silicium sont représentés en jaune et ceux d'oxygène en rouge.

atomes de silicium et oxygène, ont été étudiées [164, 170]. Parmi elles la silicalite-1 et la ferrière dont les structures sont représentées respectivement en figure 3.23 et figure 3.24. Ces systèmes diffèrent par les dimensions et la connectivité des pores mais leur surface interne a la même nature chimique. Dans le cas idéal d'absence de défauts ils ne sont pas mouillants et leur pression d'adsorption augmente avec le confinement en accord avec la loi de Laplace–Washburn (équation 3.3).

Un autre exemple concerne l'adsorption de l'eau dans des zéolithes silicalite-1 qui présentent une concentration croissante de défauts hydrophiles. Dans cette étude [167, 171] le confinement est relié au nombre de défauts hydrophiles (groupes silanols) de la surface interne en proximité desquels les molécules d'eau s'adsorbent comme il est montré en figure 3.25. Si la silicalite-1 sans défauts est un système non mouillant (i.e. sa pression d'adsorption est plus élevée que la pression de saturation de l'eau), les défauts entraînent une augmentation remarquable des interactions eau–MOF. Par conséquent l'adsorption se fait à une pression (et une température) d'autant plus basse que le nombre de défauts est élevé. La pression d'adsorption diminue donc avec le confinement (et la température critique diminue) selon des tendances qui sont illustrées schématiquement en figure 3.26.

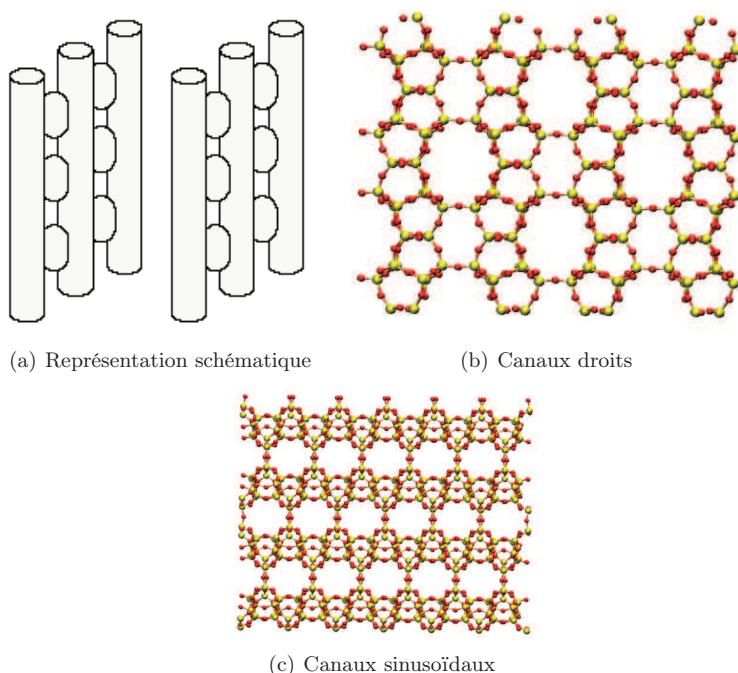


Figure 3.24 : Représentation schématique de la structure de la ferriïte (a), de ses canaux droits verticaux de diamètre $5.4 \text{ \AA} \times 4.2 \text{ \AA}$ (b) et sinusoidaux de diamètre $4.8 \text{ \AA} \times 3.5 \text{ \AA}$ (c). Les atomes de silicium sont représentés en jaune et ceux d'oxygène en rouge.

Ces quatre exemples, dont les résultats sont schématisés en figure 3.27, bien que loin d'être exhaustifs témoignent de l'universalité de la relation qui lie la température critique T_c et le confinement (qui s'exprime à travers le rayon des pores r_p) dans les matériaux nanoporeux. Dans les cas présentés ci-dessus en effet le confinement a le même effet : il entraîne une diminution de la température critique T_c . Ce comportement est en fait universel, car c'est une conséquence des lois de la thermodynamique statistique. En effet, le point critique correspond en physique statistique aux conditions thermodynamiques pour lesquelles les fluctuations spatiales des grandeurs microscopiques dans le système divergent. Or, pour un fluide confiné dans un espace poreux de dimension caractéristique d , la divergence des longueurs de fluctuation ℓ ne correspond plus à $\ell \rightarrow \infty$, mais à $\ell \rightarrow d$. Si on considère un fluide que l'on chauffe progressivement, les fluctuations augmentent avec la température et la condition $\ell \rightarrow d$ sera donc atteinte à une température T'_c inférieure à celle pour laquelle on aurait $\ell \rightarrow \infty$. La température critique du fluide confiné est donc nécessairement inférieure à celle de la phase *bulk*.

La figure 3.27 met aussi en évidence que le diagramme de phase liquide-gaz d'un fluide confiné dans un matériau poreux constitue une façon efficace de présenter ses propriétés d'adsorption. Il permet aussi de prévoir leur évolution dans des matériaux proches de celui étudié dans une large gamme de pression et température.

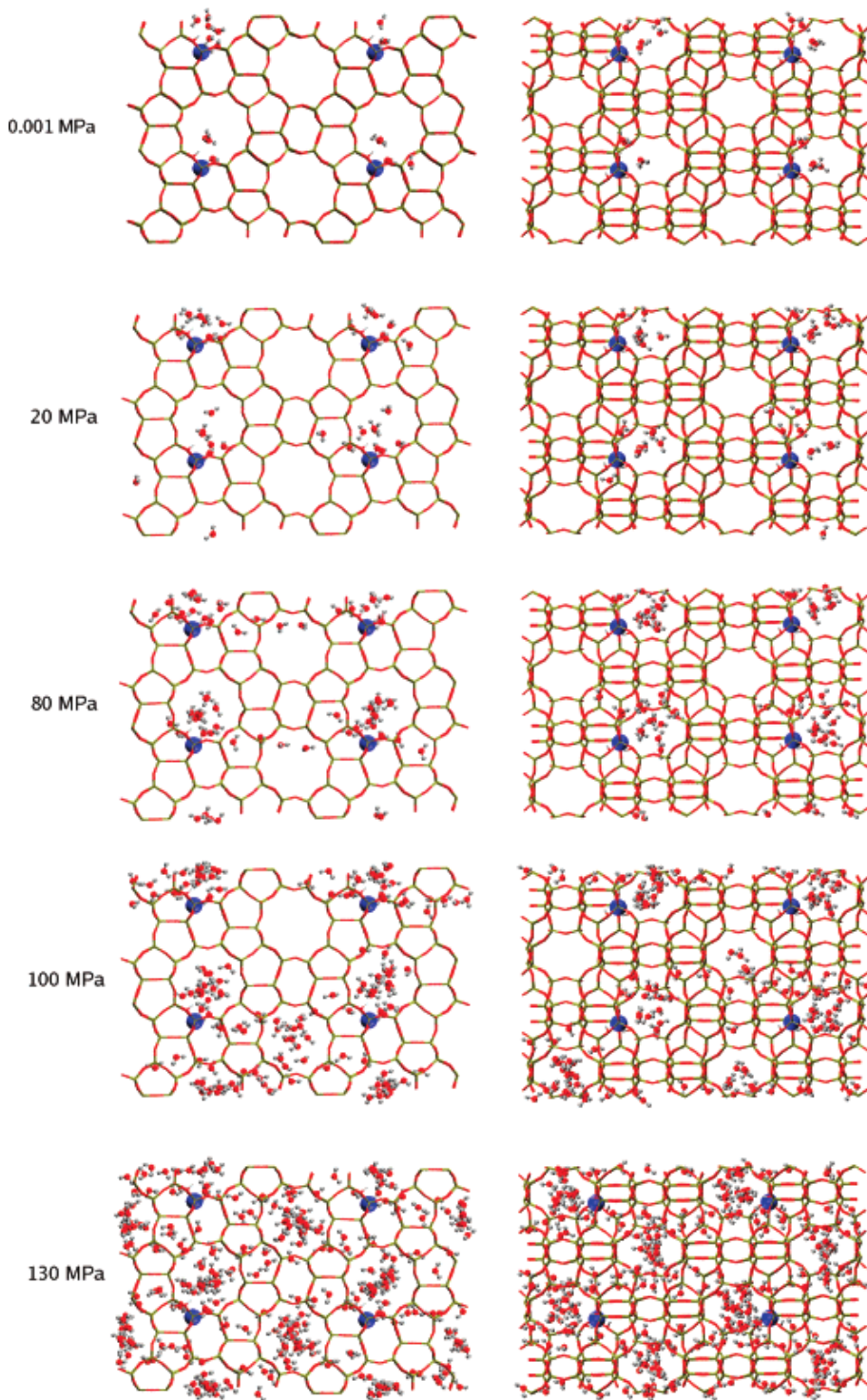


Figure 3.25 : Instantanés à différentes pressions de l'eau adsorbée dans la silicalite-1 en présence de défauts (en bleu). À gauche, vue le long des canaux droits, à droite vue le long des canaux sinusoïdaux. Cette figure est tirée de [170].

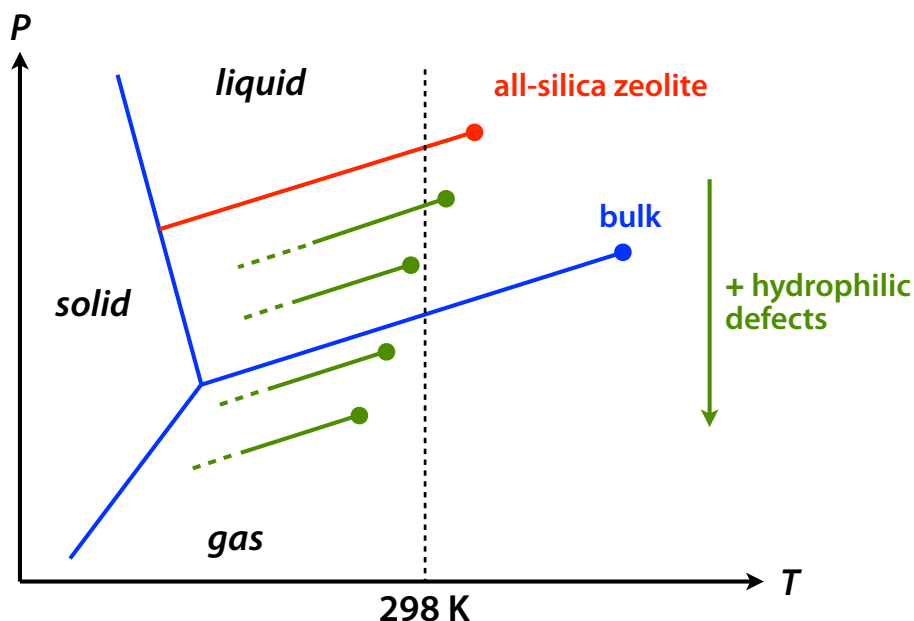


Figure 3.26 : Diagramme de phase schématique de l'eau *bulk* et confinée dans une série de zéolithes hydrophobes avec une concentration de défauts hydrophiles croissante.

3.4 Conclusions

De cette rapide comparaison entre phénomènes d'adsorption de petites molécules polaires dans des matériaux nanoporeux nous pouvons tirer que :

- le confinement modifie sensiblement le diagramme de phase du système adsorbat-adsorbant étudié (et donc ses propriétés thermodynamiques) ;
- l'allure de la pression de transition gaz-liquide dépend du système (de la polarité du gaz adsorbé comme de la nature chimique de la matrice) et du confinement (i.e. de la taille des pores) ;
- la température critique diminue si le confinement augmente, ce comportement étant universel dans le sens qu'il ne dépend pas du couple adsorbat-adsorbant considéré.

Du point de vue méthodologique enfin, le diagramme de phase s'est révélé être un outil puissant et clair pour rationaliser les propriétés d'un système thermodynamique, décrire et prédire son comportement. Dans le but de généraliser cette approche pour le rendre un outil de prévision universel, il serait fort intéressant d'établir des paramètres facilement accessibles (mesurables ou calculables) sur la base desquels l'adéquation d'un matériau poreux déterminé à une certaine application peut rapidement être vérifiée. Un de ces descripteurs pourrait être par exemple le rapport entre les intensités des interactions solide-fluide et fluide-fluide.

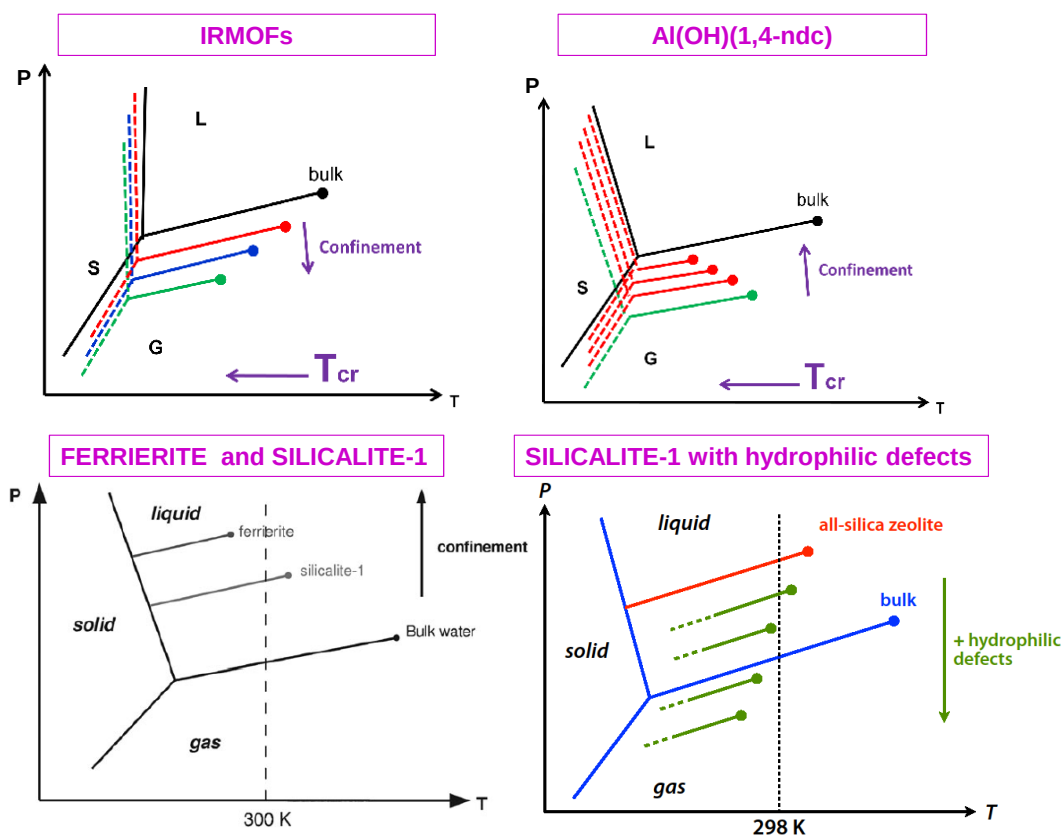


Figure 3.27 : Cette figure représente de manière synthétique les effets du confinement sur le diagramme de phase des fluides (CO_2 et H_2O) respectivement dans les IRMOFs (en haut à droite), la MOF $\text{Al}(\text{OH})(1,4\text{-ndc})$ (en haut à gauche), les zéolithes de type silicalite (en bas à gauche) et la silicalite-1 (en bas à droite). Dans tous ces cas la température critique T_c diminue lorsque le confinement augmente.

Chapitre 4

L'adsorption de CO₂ dans une nouvelle MOF

Dans ce chapitre est présenté le travail de caractérisation théorique et d'étude d'une nouvelle MOF synthétisée en 2010 dans le groupe de Roger Guillard à l'Université de Bourgogne à Dijon [172] et dénommée dans le cadre de cette thèse Zn₂(CBTACN). Cette étude a été faite dans le cadre d'un projet de l'Agence Nationale pour la Recherche intitulé « *Innovative Materials for CO₂ Capture by Adsorption Technology* » (IMCAT). Ce travail constitue un bon exemple de comment la simulation moléculaire peut aider la recherche expérimentale en la complétant et l'enrichissant. Les travaux de caractérisation menés par le groupe qui a fait la synthèse et les études de l'équipe expérimentale du Centre de recherche Claude Delorme d'Air Liquide ont été en effet notre point de départ. À l'aide des simulations Monte-Carlo nous avons réussi à localiser les anions mobiles, cette localisation étant d'importance fondamentale d'autant plus qu'elle n'est pas faisable expérimentalement. Ensuite nous avons étudié l'adsorption du CO₂ et d'autres corps purs dans la Zn₂(CBTACN) et enfin nous avons fait des prévisions sur les performances de coadsorption de ce matériau en vue d'applications futures. Ces travaux ont donné lieu à une publication dans *The Journal of Physical Chemistry C* [173].

4.1 Le matériau Zn₂(CBTACN)

La Zn₂(CBTACN) est constituée par des dimères de cations Zn(II) reliés entre eux par des cycles triaza N-substitués qui se terminent par trois fonctions carboxyliques. Ce ligand organique (1,4,7-tris(4-carboxybenzyl)-1,4,7-triazacyclononane), appelé dans la suite CBTACN pour simplicité, est montré en figure 4.1. La formule chimique de ce matériau est [Zn₂(CBTACN)]₁₆ [172]. Il s'agit d'un matériau cubique avec un haut degré de symétrie (groupe d'espace $I\bar{4}3d$) dont la maille élémentaire ($a = b = c = 25.86 \text{ \AA}$) est montrée en figure 4.2. Cette structure possède un seul type de pores : des canaux unidimensionnels parallèles aux axes cristallographiques et perpendiculaires les uns aux autres. Ils ont un diamètre d'environ 8 Å et s'interconnectent deux à deux via des fenêtres d'un diamètre d'environ 5.5 Å (figure 4.3). Les surfaces de Langmuir et BET sont respectivement de 1350 m²/g et 1199 m²/g.

Comme montré en figure 4.4, le ligand organique CBTACN est lié de manière dissymétrique

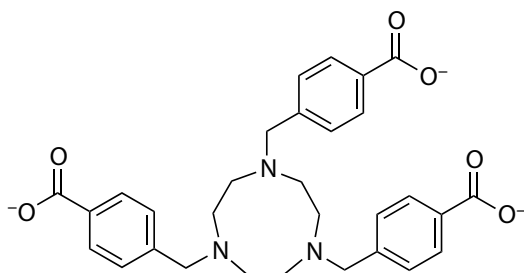


Figure 4.1 : Le CBTACN ou 1,4,7-tris(4-carboxybenzyl)-1,4,7-triazacyclononane, ligand organique de la $Zn_2(CBTACN)$ constitué par un cycle triaza N-substitué qui se termine par trois fonctions carboxyliques.

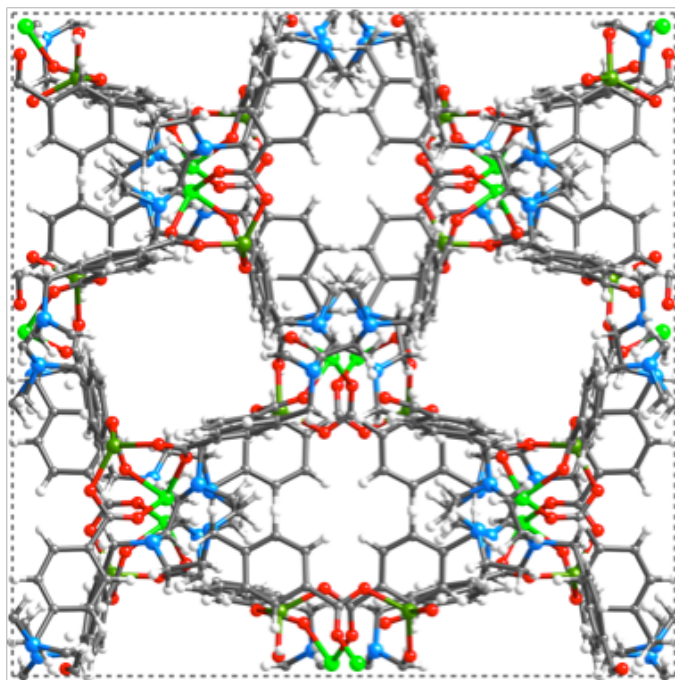


Figure 4.2 : La maille élémentaire cubique de la $Zn_2(CBTACN)$ vue selon un des axes cristallographiques. Les atomes N sont indiqués en bleu, Zn en vert, O en rouge, C en gris et H en blanc.

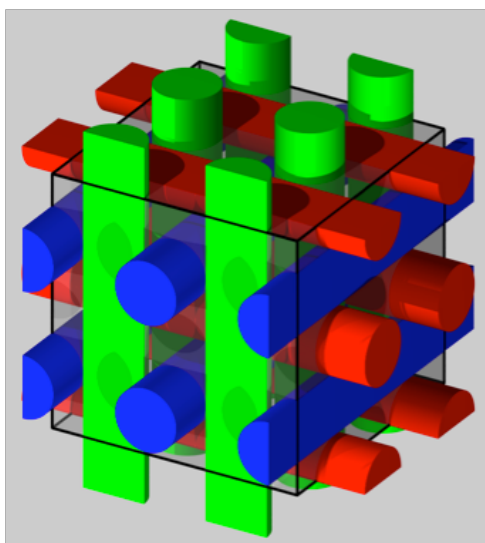


Figure 4.3 : Représentation schématique des canaux interconnectés de la maille élémentaire de la $Zn_2(CBTACN)$.

au dimère de $Zn(II)$. En effet si un cation présente un environnement octaédrique en étant lié aux trois azotes du cycle triaza et à un oxygène de chaque terminaison carboxylique, l'autre a un environnement tétraédrique car lié aux trois oxygènes carboxyliques du ligand qui restent disponibles.

Cette charpente présente une charge nette positive, la $Zn_2(CBTACN)$ appartient donc à la classe des MOFs dites cationiques. Pour en assurer l'électroneutralité, des anions sont nécessaires en nombre adapté pour compenser la charge positive distribuée sur la structure. Ces anions n'appartiennent pas au sens propre à la structure du matériau car ils sont mobiles et se trouvent dans les cavités. On notera que, contrairement aux zéolithes qui sont dites cationiques lorsqu'elles présentent des cations extra-charpente, c'est-à-dire lorsque leur charpente est chargée négativement, la terminologie utilisée dans la littérature scientifique pour les MOFs est inverse : on parle de MOF cationique si sa structure a une charge positive, et de MOF anionique si la charge est négative.

La MOF étudiée dans ce chapitre ayant été synthétisée par l'équipe de Roger Guillard à base d'halogénures, 16 anions se trouvent dans chaque maille élémentaire pour compenser la charge nette $q = +16|e|$ portée par la charpente. Elle peut être donc dénotée $X-Zn_2(CBTACN)$ pour attirer l'attention sur la présence d'anions X compensateurs de charge. En particulier la $Zn_2(CBTACN)$ a été synthétisée en premier lieu à base d'anions chlorure, cette version étant dénommée par la suite $Cl-Zn_2(CBTACN)$, et ensuite à base d'anions bromure, cette version étant notée $Br-Zn_2(CBTACN)$. Des tentatives pour synthétiser la $F-Zn_2(CBTACN)$ avec du fluor ont été également menées mais sans succès.

Les échantillons ayant été activés après synthèse comme l'on verra par la suite, ils ne contiennent pas d'eau *a priori* et c'est pour cela que nous avons étudié le système anhydre. Toutefois, avant activation, une molécule d'eau dite apicale se coordonne sur le sommet libre du tétraèdre centré sur un cation de zinc, les trois autres sommets étant occupés par les oxygènes des terminaisons carboxyliques des ligands (figure 4.1).

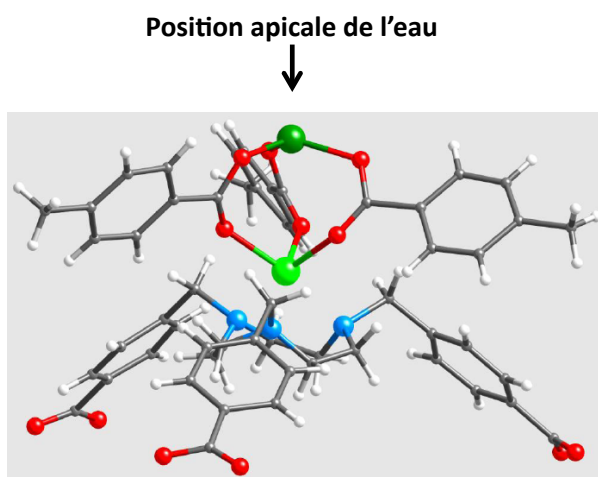


Figure 4.4 : Détail de la maille élémentaire de la $\text{Zn}_2(\text{CBTACN})$ montrant l'environnement asymétrique d'un dimère de $\text{Zn}(\text{II})$ coordonné à un ligand CBTACN. Les atomes de N sont indiqués en bleu, de Zn en vert, de O en rouge, de C en gris et de H en blanc. Une molécule d'eau dite apicale se coordonne sur l'atome de Zn avec un environnement tétraédrique.

4.2 Expérience et simulation : point de départ et contexte

L'étude présentée dans ce chapitre s'inscrit dans le cadre du projet ANR IMCAT en lien avec les études expérimentales menées à l'Université de Bourgogne et au centre de recherche Claude Delorme de Air Liquide. En particulier, les contraintes rencontrées par les expérimentateurs et les limites des techniques utilisées (notamment de la diffraction de rayons X) ont été notre point de départ. L'équipe de Dijon, en effet, a caractérisé la $\text{Cl-Zn}_2(\text{CBTACN})$ du point de vue physique et chimique et a également mesuré les isothermes d'adsorption de CO_2 , CH_4 , CO , N_2 et O_2 à 298 K et à basse pression ($P < 1$ bar). L'adsorption de CO_2 a été étudiée de manière plus complète à des pressions plus élevées (jusqu'à 1650 kPa) et à différentes températures ($T = 274$ K, 303 K et 333 K) par l'équipe de Air Liquide (figure 4.5). En ce qui concerne la $\text{Br-Zn}_2(\text{CBTACN})$, seule une isotherme de CO_2 a été mesurée à 274 K. On observe un très bon accord entre les travaux d'adsorption du CO_2 menés par les deux équipes, notamment sur la constante d'Henry K_H (i.e. la pente de l'isotherme lorsque la pression tend vers zéro) qui est de 0.7 kPa^{-1} . Une telle valeur pour la constante d'Henry, qui est nettement supérieure à celles du CH_4 ($K_H = 0.17 \text{ kPa}^{-1}$) et du CO ($K_H = 0.03 \text{ kPa}^{-1}$) à la même température, fait présager de bonnes sélectivités en faveur du CO_2 , c'est-à-dire une bonne capacité de la $\text{Zn}_2(\text{CBTACN})$ à séparer le CO_2 dans des mélanges CO_2/CO et CO_2/CH_4 .

Cependant seules les isothermes des corps purs ont été mesurées expérimentalement. Nous avons donc voulu étudier par simulation la coadsorption de mélanges de gaz différents en proportions variables dans le but d'estimer les performances de la $\text{Zn}_2(\text{CBTACN})$ et d'évaluer son potentiel pour des applications dans le domaine de la co-adsorption. L'objectif de ce projet ANR était notamment d'étudier et d'explorer les différentes possibilités pour capter le CO_2 par des technologies d'adsorption solide dans des contextes industriels. À l'heure actuelle, la séparation de CO_2 se fait dans des mélanges gazeux où il est présent dans des pourcentages compris entre 5% et 40% environ. Les mélanges de gaz à faible teneur en CO_2 (5% - 15%) sont typiquement ceux issus des conduits des implantations industrielles alors que ceux avec une teneur plus élevée (> 20%) sont principalement produits par l'industrie sidérurgique et cimentière.

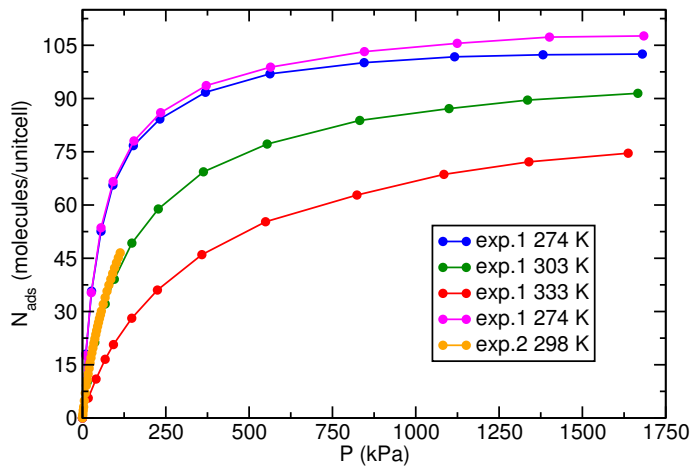


Figure 4.5 : Isothermes expérimentales d'adsorption du CO_2 dans la $\text{Cl-Zn}_2(\text{CBTACN})$. Les mesures effectuées par Air Liquide à 274 K, 303 K et 333 K entre 0 et 1650 kPa sont indiquées comme « exp.1 », celles du groupe de R. Guillard à 298 K et entre 0 et 110 kPa comme « exp.2 » (en orange). Deux isothermes ont été mesurées à 274 K : l'une au début et l'autre à la fin du cycle d'adsorption.

La principale contribution de la simulation dans cette étude est la localisation des anions mobiles (Cl^- , Br^- et F^-) dans les cavités de la charpente. En effet, si leur présence a été prouvée expérimentalement par analyse élémentaire, ces anions ne sont pas détectables par diffraction des rayons X car désordonnés. Or on s'attend à un rôle important de la distribution des ions extra-charpente sur les propriétés du matériau comme cela a été montré dans le cas des zéolithes [174, 175, 176].

L'échantillon de $\text{Cl-Zn}_2(\text{CBTACN})$ a été activé après synthèse pour les mesures d'adsorption à haute pression ($P \leq 30$ bar) par quatre rampes de température (de 298 K à 323 K, de 323 K à 373 K, de 373 K à 423 K et de 423 K à 453 K) d'une durée d'une heure chacune suivies d'un palier de stabilisation d'une heure (à l'exception du dernier qui a duré 5 heures), le tout fait sous vide secondaire (10^{-5} mbar). L'échantillon sur lequel a été faite l'étude d'adsorption à basse pression ($P \leq 1$ bar) a été activé dans des conditions plus douces (à 393 K et à pression réduite). Pour ces expériences des instruments volumétriques HPA-400 (VTI, Hialeh, FL) et ASAP 2010 (Micromeritics) respectivement ont été utilisés.

4.3 Méthodologie

4.3.1 Les simulations Monte-Carlo

La localisation des anions tout comme les isothermes d'adsorption sont issues de simulations Monte-Carlo utilisant des modèles atomistiques et des potentiels d'interaction standard pour décrire l'adsorbant comme les adsorbats (notamment CO_2 , CO , H_2O , CH_4 , O_2 et N_2). La charpente $\text{Zn}_2(\text{CBTACN})$ chargée positivement a été considérée rigide et les anions halogénure qui assurent l'électroneutralité du matériau sont mobiles. Les molécules de gaz ont été modélisées comme des assemblages rigides par des champs de forces classiques standard, largement utilisés

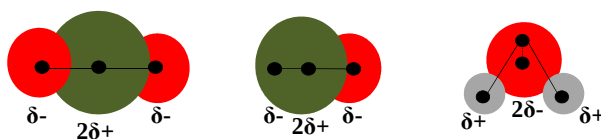


Figure 4.6 : Représentation des modèles rigides utilisés pour les molécules de CO_2 , CO et H_2O . Le CO_2 a trois centres de force et trois charges partielles, le CO deux centres de force et trois charges partielles et H_2O un centre de force et trois charges partielles.

dans la littérature pour étudier des équilibres de phases et calculer les propriétés physiques des fluides (figure 4.6).

Le CO_2 a été initialement décrit par le modèle TraPPE (*Transferable Potentials for Phase Equilibria*), qui présente trois centres de force Lennard–Jones et trois charges partielles ponctuelles δ ($\delta_{\text{C}} = +0.70 |e|$ sur l’atome de carbone C, $\delta_{\text{O}} = -0.35 |e|$ sur chaque atome d’oxygène) [155]. Il s’agit d’un potentiel transférable largement utilisé pour déterminer les propriétés thermodynamiques des fluides. Cependant ce modèle standard ne permet pas de bien rendre compte des interactions $\text{Cl}^- - \text{CO}_2$ comme l’on verra par la suite. Il a donc été substitué par un modèle non-électrostatique que nous avons construit *ad hoc*. Le CO est décrit par deux centres de force Lennard–Jones, situés sur les atomes, et trois charges partielles ponctuelles ($\delta_{\text{M}} = +1.70 |e|$ au milieu de la liaison, $\delta_{\text{C}} = -0.80 |e|$ sur l’atome de carbone C et $\delta_{\text{O}} = -0.90 |e|$ sur l’atome d’oxygène O) [177]. Pour H_2O le modèle TIP4P a été utilisé : chaque molécule présente un seul centre de force placé sur l’atome d’oxygène et trois charges partielles ponctuelles δ ($\delta_{\text{H}} = +0.52 |e|$ sur chaque atome d’hydrogène et $\delta_{\text{M}} = -1.04 |e|$ sur la bissectrice de l’angle $\widehat{\text{HOH}}$) [178]. Le CH_4 , étant apolaire, a été considéré tout simplement comme une sphère : il porte un seul centre de force centré sur l’atome de carbone et aucune charge partielle [179]. En ce qui concerne le O_2 et le N_2 , des modèles à un seul centre de force (au milieu de la liaison) et sans charge ont été utilisés [180, 181]. Dans les deux cas, des modèles plus complexes (notamment avec deux centres et trois charges pour le O_2 [182] et à deux centres avec et sans charge pour le N_2 [183]) ont été testés préalablement. Aucune différence notable n’a été observée dans les résultats entre les différents potentiels testés pour O_2 et N_2 . Les centres de forces et les charges partielles ainsi que les paramètres σ et ε des adsorbats étudiés sont résumés en tableau 4.1.

4.3.2 Travail préliminaire : calculs quantiques

Un travail préliminaire long et laborieux a été fait à l’aide de calculs quantiques par Selvarengan Paranthaman au sein de notre équipe pour déterminer les charges partielles du matériau. En effet, les cycles triaza des ligands organiques étant inhabituels et leur mode de coordination étant entièrement nouveau pour des matériaux nanoporeux, il n’existe pas aujourd’hui dans la littérature de potentiel adapté pour décrire les interactions entre la $\text{Zn}_2(\text{CBTACN})$ et le CO_2 (et les autres adsorbats). En accord avec ce qui se fait communément dans ce domaine [184], notre stratégie a alors été d’utiliser d’un côté un potentiel Lennard–Jones avec des paramètres DREIDING classiques [156] (tableau 4.2) pour décrire les interactions de répulsion et dispersion, et de l’autre un potentiel coulombique classique pour prendre en compte les interactions électrostatiques qui s’établissent entre l’adsorbant et les molécules adsorbées. Toutes ces forces coulombiques s’exercent donc entre charges ponctuelles : celles portées par la charpente rigide, celles des anions mobiles et éventuellement les charges partielles portées par les adsorbats (selon leur nature et le modèle choisi pour les décrire).

Molécule adsorbée	Centres de force	Charges partielles	σ_{ii}	ε_{ii}/k
CO ₂	C	$\delta_C = +0.70e$	$\sigma_C = 2.76$	$\varepsilon_C = 28.13$
	O	$\delta_O = -0.35e$	$\sigma_O = 3.03$	$\varepsilon_O = 80.51$
	O	$\delta_O = -0.35e$	$\sigma_O = 3.03$	$\varepsilon_O = 80.51$
CO	C	$\delta_C = -0.80e$	$\sigma_C = 2.8$	$\varepsilon_C = 27.0$
	O	$\delta_O = -0.90e$	$\sigma_O = 3.05$	$\varepsilon_O = 79.0$
		$\delta_M = +1.60e$		
H ₂ O	O	$\delta_H = +0.52e$	$\sigma_O = 3.15$	$\varepsilon_O = 78.03$
		$\delta_H = +0.52e$		
		$\delta_M = -1.04e$		
CH ₄	C	$\delta = 0$	$\sigma_C = 4.3$	$\varepsilon_C = 137.8$
O ₂	M	$\delta = 0$	$\sigma_M = 3.83$	$\varepsilon_M = 121.2$
N ₂	M	$\delta = 0$	$\sigma_M = 3.75$	$\varepsilon_M = 95.20$

Tableau 4.1 : Les charges partielles et les paramètres σ et ε des centres de force Lennard–Jones des adsorbats considérés dans cette étude.

Atom type	ε_{ii} / k_B (K)	σ_{ii} (Å)
C	47.8	3.43
O	48.2	3.03
N	39.0	3.25
Zn	27.7	4.03
H	7.6	2.79
F	362.6	2.73
Cl	74.5	3.77
Br	45.3	4.62

Tableau 4.2 : Paramètres Lennard–Jones (tirés du potentiel classique DREIDING) utilisés pour modéliser les atomes de la charpente et les anions extra-charpente.

atom type	localization	charge
N	triazanonane	$-0.02 e$
Zn (a)	tetrahedral	$+1.28 e$
Zn (b)	octahedral	$+0.75 e$
O	carboxylate	$-0.65 e$
C (a)	carboxylate	$+0.70 e$
C (b)	triazanonane	$-0.12 e$
H	aromatic ring	$+0.10 e$
all others		0

Tableau 4.3 : Charges partielles portées par les atomes de la charpente $\text{Zn}_2(\text{CBTACN})$, obtenues par des calculs quantiques.

Les charges portées par les anions mobiles (Cl^- , Br^- et F^-) ont été fixées à $(-1|e|)$. Le faible transfert de charge pouvant exister entre les halogénures et la MOF est donc négligé. Dans le domaine de la modélisation des zéolithes ce type d’approximation est standard [150]. Les charges partielles de la structure ont été déterminées par des calculs quantiques qui, pour réduire les temps et la complexité des calculs, ont été effectués sur un fragment représentatif de la maille élémentaire selon une approche déjà validée dans l’étude d’autres MOFs [185, 186]. Dans ce fragment, qui contient 122 atomes ($\text{Zn}_2\text{C}_{54}\text{H}_{51}\text{O}_{12}\text{N}_3$) et qui est représenté en figure 4.4, des atomes d’hydrogène ont été introduits sur chaque atome de carbone qui aurait dû être lié à un cycle triaza. À l’inverse, les terminaisons carboxylate de ces cycles ont été laissées déprotonnées pour décrire au mieux la distribution électronique autour des dimères de zinc (auxquels se lient les fonctions carboxylate) dans la structure périodique. Pour cela le logiciel de chimie quantique Gaussian 03 [187] a été utilisé. Après une phase d’optimisation de ce fragment avec des calculs de type Hartree Fock (base 6-31+G(d)), la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a été utilisée avec la base 6-31+G(d) et la fonctionnelle d’échange–corrélacion PBE0 [188]. La méthode ChelpG [189], déjà largement utilisée dans la littérature pour déterminer les charges partielles de plusieurs MOFs [190, 191, 169], a servi à calculer les charges portées par chaque atome du fragment. Les charges ainsi obtenues ont ensuite été moyennées sur des groupes d’atomes équivalents reliés entre eux par des opérations de symétrie. Elles sont reportées dans le tableau 4.3.

4.4 Localisation des anions extra-charpente

4.4.1 Les anions chlorure

La première étape de cette étude a consisté en la localisation des anions extra-charpente mobiles. L’échantillon de $\text{Zn}_2(\text{CBTACN})$ synthétisé par Ortiz et al. a comme formule chimique $[\text{Zn}_2(\text{CBTACN})\text{Cl}]_{16} \cdot (\text{H}_2\text{O})_{16}$ ce qui veut dire que la maille conventionnelle présente une charge nette positive de $+16e$ et, par conséquent, pour garantir son électroneutralité, la présence d’anions est nécessaire (en nombre de seize si monovalent). Bien que ces anions n’appartiennent pas au sens propre à la structure cristalline du matériau (d’où la dénomination “extra-charpente”), nous supposons, par analogie avec les zéolithes [175], qu’ils jouent un rôle important dans la détermination des propriétés physico-chimiques de la $\text{Zn}_2(\text{CBTACN})$ et donc

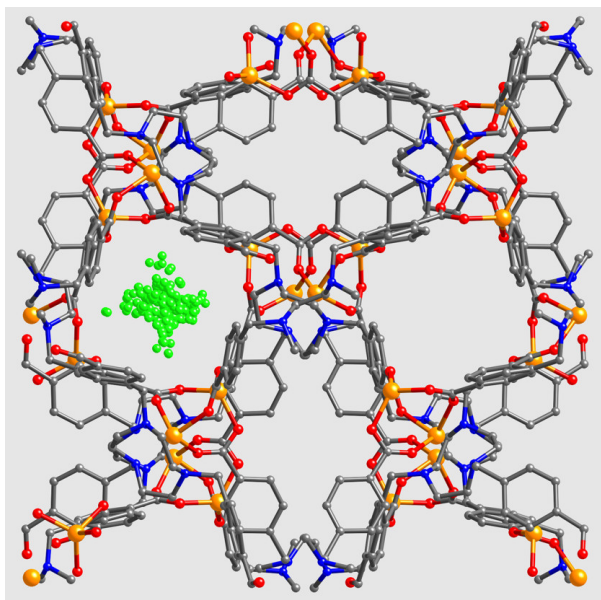


Figure 4.7 : Représentation du site des anions chlorure à 300 K dans la maille de la $\text{Cl-Zn}_2(\text{CBTACN})$ obtenue en visualisant simultanément toutes les configurations issues des simulations (N,V,T) ($N=16$). Le site se trouve dans un des quatre canaux équivalents par symétrie et parallèles aux axes cristallographiques.

de ses propriétés d'adsorption. En particulier, au début de cette étude, je m'attendais à ce que la localisation de ces anions soit directement liée à l'accessibilité des adsorbats. La présence dans l'échantillon activé de 16 chlorures par maille a été vérifiée par analyse élémentaire mais, en raison du fait qu'ils ne sont pas visibles par diffraction des rayons X, on peut conclure qu'ils sont désordonnés et ont une certaine liberté à se déplacer dans les canaux. Cela implique aussi qu'ils ne sont pas liés de manière iono-covalente à la charpente mais seulement à travers des interactions plus faibles de type Van der Waals. Comme expliqué par la suite, nous avons réussi à mettre en évidence des zones de probabilité de présence bien définies où se trouvent ces chlorures.

À partir de simulations dans l'ensemble canonique (N,V,T) avec $N = 16$ d'une durée assez longue (500 millions de pas ont été nécessaires pour obtenir une bonne équilibration) nous avons déterminé la distribution des chlorures dans le système vide (i.e. la maille de $\text{Zn}_2(\text{CBTACN})$ sans adsorbat) dans une large gamme de température (entre 77 K et 3000 K). Le système ayant une taille et une symétrie élevées, un outil de visualisation adapté était nécessaire. En utilisant une station 3D et le logiciel VMD (Visual Molecular Dynamics) [192], j'ai pu remarquer que les chlorures occupent des sites discrets (leur distribution n'est donc pas continue dans le volume poreux de la maille étudiée). Ces sites présentent toutefois une certaine délocalisation (rayon du site d'environ 3 Å à température ambiante). Après analyse, on constate qu'il n'existe qu'un seul type de site qui est représenté en figure 4.7 et qui est reproduit dans toute la maille par les opérations de symétrie propres du groupe cristallin de la $\text{Zn}_2(\text{CBTACN})$. Cette équivalence des sites par symétrie est courante et bien connue dans les cas de zéolithes.

Comme montré en figure 4.8, les sites se trouvent à l'intérieur des canaux et jamais en correspondance des fenêtres, bien que cela soit possible étant donné le rayon dynamique du chlorure de 1.9 Å. Une telle localisation permet de maximiser les forces répulsives comme cela a déjà été

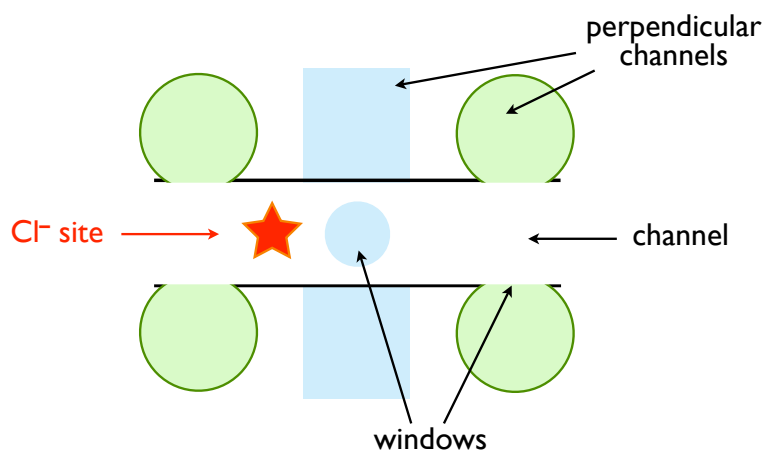


Figure 4.8 : Représentation schématique de la position des anions chlorure de la maille de $\text{Zn}_2(\text{CBTACN})$ qui se trouvent dans les canaux (et non au niveau des fenêtres)

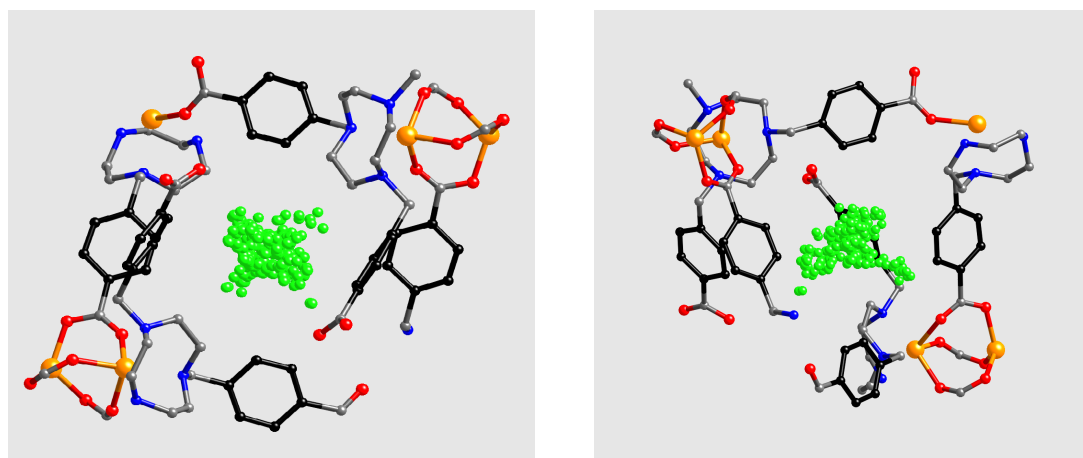


Figure 4.9 : Détail de la figure 4.7 vu respectivement selon l'axe (100), à gauche, et (010), à droite.

observé dans le cas des zéolithes [193] tout en ayant des interactions dispersives stabilisatrices avec les cycles aromatiques voisins (figure 4.9). Pour cela deux sites qui se trouvent dans le même canal sont séparés d'une distance d'au moins 6 Å (et toujours inférieure à 12 Å) mais deux sites appartenant à deux canaux différents peuvent être séparés d'une distance de 4-5 Å). Les sites sont donc statistiquement répartis dans tous les canaux et séparés les uns des autres de manière à minimiser leur répulsion électrostatique. À toute température, la distribution la plus représentée est (6 5 5) correspondant à 6 chlorures dans un canal parallèle à un des axes cristallographiques (par exemple l'axe a) et 5 dans les deux autres canaux parallèles aux deux autres directions (i.e. le long des axes b et c). Les distributions (6 6 4) et (7 5 4) sont nettement moins courantes et présentent une probabilité d'apparaître de 5% à 77 K, de 15% à 300 K et 20% à 1000 K.

Cette dernière température est, bien entendu, au-delà des limites physiquement réalistes car les MOFs ne sont généralement stables que jusqu'à quelques centaines de degrés Celsius en raison de la nature organique de leurs ligands. Elle nous permet d'étudier l'effet de la température sur la

délocalisation des anions dans les sites. On observe un faible effet : le rayon augmente seulement de quelques dixièmes d'ångström dans la gamme de température considérée. Rappelons que pour décrire la localisation des anions chlorure, il serait plus correct de parler de zone caractérisée par une probabilité élevée de présence plutôt que de sites ponctuels au sens propre du terme, auxquels seraient associées des positions.

4.4.2 Extension aux anions bromure et fluorure

Après avoir considéré les anions chlorure, je me suis intéressée à deux autres halogénures : les bromures et les fluorures. Si la $\text{Zn}_2(\text{CBTACN})$ à base d'anions bromures a été synthétisée et caractérisée rapidement (données non publiées), il n'a pas été possible de synthétiser celle avec des anions fluorure extra-charpente. En effet au moment de la précipitation, la « fluoration » du ligand, initialement dissout dans la soude avec un chlorure comme contre-anion, n'a pas réussi. L'explication que l'on a donné est que, l'acide fluorhydrique étant plus faible que l'acide chlorhydrique, quand de l'acide fluorhydrique a été ajouté il s'est reformé en réalité de l'acide chlorhydrique qui a ensuite protoné les atomes d'azote du macrocycle. Une deuxième tentative a été faite pour obtenir la $\text{F-Zn}_2(\text{CBTACN})$ en essayant d'échanger le chlorure (ou le bromure) par le fluorure directement sur le matériau $\text{Cl-Zn}(\text{TACN})$ (ou $\text{Br-Zn}(\text{TACN})$) en laissant diffuser une solution de fluorure d'ammonium (NH_4^+F^-). Le fluor étant plus électronégatif que le chlore, les expérimentateurs espéraient l'échange possible. Pourtant dans ce cas aussi, après analyse EDX (*Energy Dispersive X-ray spectrometry*) et élémentaire, il n'y avait que quelques traces d'anions fluorure.

J'estime intéressant de pouvoir explorer ces deux matériaux en particulier pour évaluer l'effet de la taille de l'anion sur la localisation (géométrie et topologie des sites) et sur les propriétés d'adsorption du matériau correspondant. En effet le rayon anionique augmente sensiblement le long du groupe VII du tableau périodique ($r_{\text{F}^-} = 1.33 \text{ \AA}$, $r_{\text{Cl}^-} = 1.81 \text{ \AA}$ et $r_{\text{Br}^-} = 1.96 \text{ \AA}$). Cette extension de la localisation des anions extra-charpente représente un autre exemple de la manière dont la simulation moléculaire peut être utile dans le rôle de « précurseur » des expériences. À la fin de l'étude reportée dans ce chapitre, nous pourrions en effet évaluer et comparer les propriétés de différentes variétés de $\text{Zn}_2(\text{CBTACN})$ (avec des chlorures mobiles mais aussi avec des fluorures et des bromures) et l'intérêt éventuel d'en synthétiser les deux autres formes.

Dans le cas des bromures, les sites sont très proches de ceux des chlorures mais moins dispersés et par conséquent légèrement plus éloignés des parois de la charpente. Cette différence peut être facilement attribuée à la taille du bromure (plus grande que le chlorure avec un rayon cinétique de $2.3 \text{ \AA}$). Les anions bromure ne pourraient cependant pas se trouver dans les fenêtres qui relient les canaux perpendiculaires les uns aux autres en raison de leur diamètre d'environ $4 \text{ \AA}$.

En ce qui concerne les anions fluorure, il y a des différences remarquables par rapport aux cas considérés ci-dessus dans la géométrie et la topologie des sites. Le rayon de l'anion du fluor est en effet sensiblement inférieur à celui des autres halogénures étudiés. Les fluorures sont beaucoup plus localisés (c'est-à-dire les régions de probabilité de présence nettement plus denses) et donc le terme *site* peut être utilisé sans restrictions. Les anions F^- sont ordonnés et occupent tous une position bien précise montrée dans la figure 4.10. Le fluorure se trouve à une distance de $2.7 (\pm 0.1) \text{ \AA}$ du cation de zinc externe et le plus accessible (i.e. orienté vers l'intérieur du canal) du dimère de zinc. Il forme avec l'axe $\text{Zn}^{2+}\text{-Zn}^{2+}$ un angle d'environ 30° . Le dimère étant perpendiculaire au plan du cycle triaza, avec une telle géométrie chaque fluorure maximise les forces de dispersion avec la structure de matériau hôte et en même temps interagit

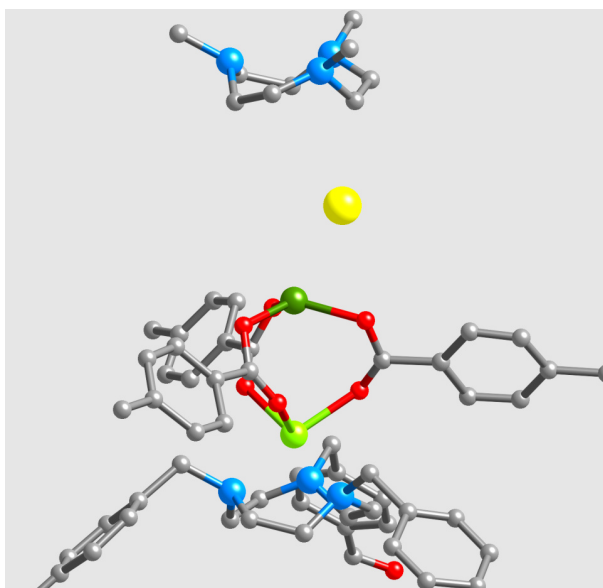


Figure 4.10 : Représentation du site occupé par le fluorure (en jaune) dans la F-Zn₂(CBTACN). Il se trouve à une distance de 2.7 Å (± 0.1 Å) du cation externe du dimère de zinc (en vert) le long d'un axe qui forme un angle d'environ 150° avec celui du dimère et qui est perpendiculaire au cycle triaza (les azotes sont en bleu clair) du ligand organique.

fortement avec le cation sous-coordonné. Ce site est stériquement inaccessible aux chlorures et bromures à cause de leur taille. Nous estimons qu'en raison de sa forte localisation, le site ainsi décrit serait visible par des expériences de diffraction des rayons X.

4.5 Étude de l'adsorption de gaz d'intérêt industriel

4.5.1 Le CO₂

La figure 4.5 montre les données expérimentales dont nous disposons : les isothermes d'adsorption du CO₂ gazeux dans la Zn₂(CBTACN) avec des anions chlorure extra-charpente (Cl-Zn₂(CBTACN)) à différentes températures et jusqu'à 1600 kPa environ. Deux isothermes ont été mesurées à 274 K (l'une au début et l'autre à la fin du cycle d'adsorption) et leur très bon accord (typiquement en terme de constante d'Henry) témoigne d'un côté de la bonne stabilité du matériau et de l'autre de la reproductibilité (donc de la fiabilité) des mesures. Il est important de mettre en évidence que les mesures effectuées par des groupes différents sont très cohérentes entre elles.

Nous avons ainsi calculé les isothermes d'adsorption du CO₂ dans la Cl-Zn₂(CBTACN) dont chaque point est obtenu par une simulation Monte-Carlo de 10 millions de pas dans l'ensemble grand canonique à potentiel chimique μ fixé. Ce potentiel μ est ensuite relié, dans la gamme des pressions P que nous étudions, à la pression de vapeur P^0 de la plupart des gaz adsorbés considérés (e.g. CH₄, CO, O₂ et N₂) à travers l'équation valable pour les gaz parfaits :

$$\mu = \mu^0 + RT \ln \frac{P}{P^0} \quad (4.1)$$

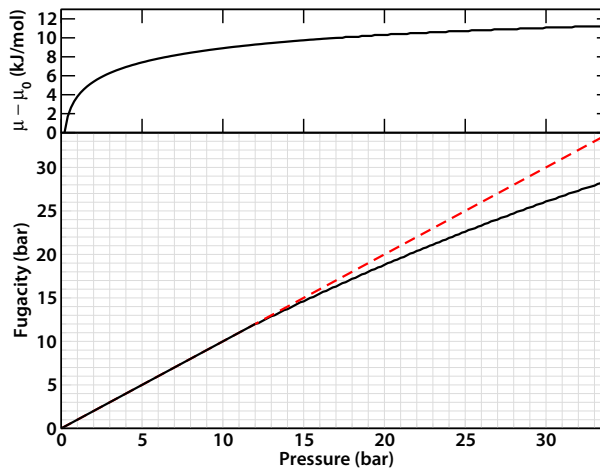


Figure 4.11 : Relations expérimentales liant le potentiel chimique et la pression, pour CO_2 à 300 K. En pointillés le comportement d'un gaz parfait.

Pour ces composés le potentiel chimique est donc linéaire en fonction du logarithme de la pression du gaz du réservoir, la phase vapeur se comporte en effet comme un gaz parfait jusqu'à la pression de vapeur saturante. Or, cette approximation n'est pas valable pour le CO_2 dans les conditions thermodynamiques de pression et température considérées car on impose des valeurs de potentiels chimiques telles que la pression dans le réservoir fictif est supérieure à la pression de vapeur saturante. Dans ces conditions, le potentiel chimique qu'on impose correspond au potentiel chimique d'une phase liquide dont *a priori* on ne connaît pas la pression correspondante. Ces deux grandeurs sont reliées par les lois de la thermodynamique selon l'équation suivante :

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T = V_m(P) \quad (4.2)$$

où V_m est le volume molaire [194]. On peut donc calculer la relation liant μ et P si l'on connaît l'évolution du volume molaire avec la pression. Celle-ci peut être obtenue soit par des simulations moléculaires, soit par des mesures expérimentales. J'ai calculé la relation $\mu(P)$ du CO_2 à partir des valeurs de volume molaires tabulées dans la base de données des fluides NIST (*National Institute of Standards and Technology*) [195], via la relation :

$$\mu(P) = \mu(P_{\text{ref}}) + \int_{P_{\text{ref}}}^P V_m(p) dp \quad (4.3)$$

Le résultat est présenté en figure 4.11, sur laquelle sont tracés le potentiel chimique et la fugacité, $f = \exp(\mu/RT)$, en fonction de la pression. On voit bien que la fugacité dévie à haute pression du comportement attendu pour un gaz idéal ($f = P$), tracé en pointillés.

Une fois les quantités adsorbées absolues calculées, je les ai converties en quantités adsorbées d'excès [196, 197] de manière à pouvoir les comparer directement avec les données expérimentales (voir la section 2.4).

J'ai réalisé les simulations GCMC sur la maille de l'adsorbant qui contient 1136 atomes et les interactions électrostatiques à longue portée ont été prises en compte à l'aide de la technique de sommation d'Ewald. Dans le but de réduire le temps de calcul, les énergies d'interaction électrostatique et de répulsion-dispersion entre la charpente d'une part et les adsorbats et les

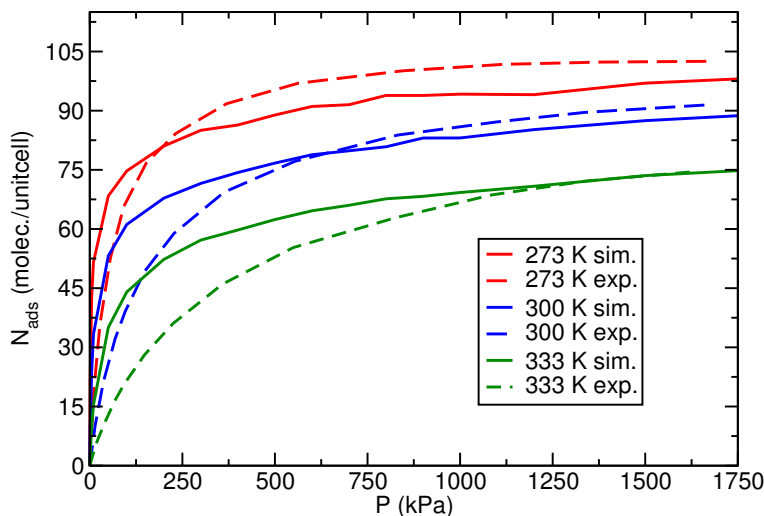


Figure 4.12 : Isothermes d'adsorption de CO_2 dans la $\text{Cl-Zn}_2(\text{CBTACN})$ à 273 K (en rouge), à 300 K (en bleu) et à 333 K (en vert). Les courbes issues des simulations sont indiquées en trait plein, celles expérimentales en pointillés.

anions mobiles de l'autre part ont été préalablement calculées et stockées dans une grille constituée de mailles de côté $0.15 \text{ \AA}$. Pour accélérer la convergence, les mouvements de pré-insertion, orientation et saut ont été utilisés en plus des mouvements standard de l'ensemble grand canonique (translation, rotation, insertion, suppression). J'ai déterminé les chaleurs isostériques d'adsorption des différentes molécules adsorbées avec des simulations GCMC dans la limite des basses pressions (i.e. dans la pratique avec $\langle N_{\text{ads}} \rangle \approx 1$) à partir des fluctuations de l'énergie intermoléculaire et du nombre de molécules dans la phase adsorbée (voir équation 2.42) [198, 199]. Les isothermes d'adsorption ainsi obtenues à 273 K, 300 K et 333 K sont comparées sur la figure 4.12 à celles mesurées aux mêmes températures. Si les isothermes calculées et expérimentales sont en bon accord sur la quantité adsorbée à saturation (82 vs 86 molécules de CO_2 par maille de $\text{Cl-Zn}_2(\text{CBTACN})$), la différence entre leurs formes est frappante à basse pression, et en particulier la constante d'Henry K_H issue des simulations est considérablement supérieure à celle des expériences. Si en général la plupart des différences peuvent être reliée à une difficulté pratique dans l'activation du matériau (dans nos simulations la $\text{Zn}_2(\text{CBTACN})$ étant au contraire sans aucun défaut et/ou impureté), il est inhabituel que les expériences reportent une quantité adsorbée à haute pression plus importante de celle calculée. Il arrive en effet couramment le contraire, dans l'échantillon *réel* des résidus peuvent être présents encombrant les pores et réduisant donc le volume accessible à l'adsorbat. Ainsi nous avons pris le temps de chercher la cause de cette différence entre nos résultats de simulation et les données expérimentales. Dans un premier temps nous avons soupçonné la présence de résidus (notamment d'eau) d'être à l'origine de ce désaccord mais une fois cette hypothèse écartée, nous avons considéré l'éventualité que le potentiel utilisé n'était pas adapté pour décrire les interactions adsorbat-MOF. Nombreux essais ont été faits dans cette direction jusqu'à aboutir à un potentiel ajusté de façon *ad hoc* pour notre système qui permet de calculer des isothermes qui sont en très bon accord avec celles mesurées expérimentalement. Ces deux types d'études sont présentées ci-dessous.

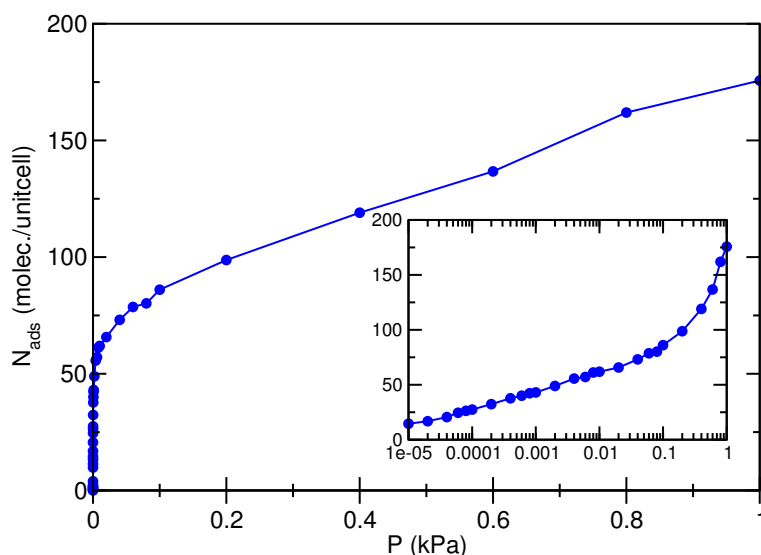


Figure 4.13 : Isotherme d'adsorption de H₂O dans la Cl-Zn₂(CBTACN) à 300 K. L'encart montre la même courbe tracée en échelle logarithmique.

La présence d'eau comme polluant

Dans un premier temps, j'ai formulé l'hypothèse qu'une telle différence dans les affinités de la Cl-Zn₂(CBTACN) pour le CO₂ pouvait s'expliquer par la présence de traces de résidus de synthèse ou d'impuretés qui, restées dans les cavités du matériau même après activation, auraient « pollué » l'échantillon et donc altéré les isothermes d'adsorption correspondantes. En considérant la voie de synthèse suivie, il pourrait y avoir des résidus de DMF, chloroforme, des nitrates ou de l'éthanol. Cependant, il était encore plus probable que de l'eau soit restée dans les canaux. En effet l'eau, à cause de sa forte polarité, peut-être une molécule très difficile à éliminer d'un adsorbant qui porte des charges comme notre MOF. De plus, l'eau se trouvant dans l'air sous forme de vapeur, elle entre forcément en contact avec l'échantillon même s'il est complètement séché. Enfin, la présence de traces d'eau comme polluant est un sujet de grand intérêt pour les industriels lorsque des procédés doivent être mis au point et testés. L'impact de résidus d'eau sur l'adsorption du CO₂ a déjà été étudié dans des MOFs, notamment dans la HKUST-1 [200], la MIL-53 [201] et la MIL-101 [202] et dans des zéolithes, comme par exemple la NaY [203], avec des conséquences variées. L'influence de l'eau sur l'adsorption d'autre composés d'intérêt industriel, comme par exemple les xylènes dans les zéolithes faujasite, BaX et BaY [204, 205] a été également caractérisée. J'ai donc simulé l'adsorption de l'eau dans le matériau à 300 K (via toujours des simulations GCMC) et j'ai obtenu l'isotherme en figure 4.13. Il s'agit d'une isotherme de type I caractérisée par une pente très raide, cela signifie que l'affinité de la Cl-Zn₂(CBTACN) pour l'eau à basse pression est très importante (la constante d'Henry mesure $2.2 \times 10^4 \text{ kPa}^{-1}$, une telle valeur ayant une signification seulement qualitative). L'enthalpie d'adsorption de l'eau a été également calculée ($\Delta H_{\text{ads}} = -76 \text{ kJ/mol}$) et sa valeur élevée confirme que le matériau étudié est fortement hygroscopique.

Dans un deuxième temps j'ai vérifié que l'adsorption d'eau ne modifie que très peu les sites des chlorures (ni leur position ni leur géométrie). J'ai également constaté que les molécules d'eau interagissent avec les anions qui se trouvent dans les canaux à travers des liaisons hydrogène en formant des agrégats comme celui montré en figure 4.14. On observe que les molécules d'eau ne

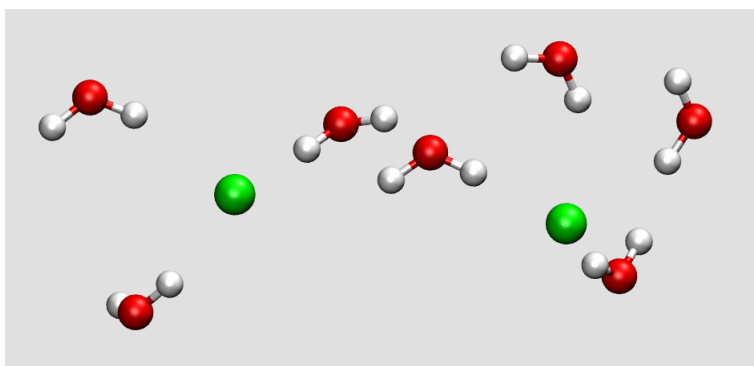


Figure 4.14 : Exemple d'agrégat comprenant deux ions chlorure et des molécules d'eau, formant un réseau de liaisons hydrogène.

se lie pas aux cations Zn^{2+} qui pourtant seraient accessibles, comme dans le cas du matériau brut de synthèse vu expérimentalement par diffraction des rayons X dans le matériau avant activation. Un tel comportement peut être expliqué en considérant que l'énergie d'interaction d'une molécule de H_2O avec deux anions Cl^- comporte la formation de deux liaisons hydrogène, ce qui est nettement plus important que l'interaction avec un cation sous-coordonné Zn^{2+} . Les agrégats $\text{H}_2\text{O}-\text{Cl}^-$ représentent énergétiquement la situation la plus favorable.

À partir de l'isotherme de la figure 4.13, j'ai estimé que la présence de 16 molécules de H_2O dans la $\text{Cl-Zn}_2(\text{CBTACN})$ correspond à un taux d'hydratation de 1% (i.e. $P_{\text{eau}} = 0.01P_{\text{eau}}^{\text{sat}}$). Ce taux d'humidité étant très faible, j'ai calculé à nouveau l'isotherme d'adsorption de CO_2 dans la $\text{Cl-Zn}_2(\text{CBTACN})$ à 300 K mais cette fois en présence de 16 molécules d'eau par maille, avec une simulation dans l'ensemble (N,V,T). Une fois l'eau introduite, la quantité de CO_2 adsorbée issue des simulations diminue de 10% et la constante d'Henry K_H d'environ 5% (de 3.7 kPa^{-1} pour l'isotherme sans eau dans le matériau à 3.0 kPa^{-1}). Nous en déduisons que, même en présence d'une petite quantité d'eau, l'affinité de la $\text{Cl-Zn}_2(\text{CBTACN})$ pour le CO_2 diminue et que à haute pression moins de molécules de CO_2 peuvent être adsorbées. Cela est dû au fait que l'eau occupe une partie du volume poreux de l'adsorbant et par conséquent le volume libre disponible pour le CO_2 diminue. Comme observé précédemment la localisation des anions chlorure n'est pas affectée par la présence d'eau ni par l'adsorption du CO_2 .

En comparant ensuite les isothermes simulées en présence d'eau avec celles expérimentales, nous remarquons que d'un côté les constantes de Henry K_H deviennent plus proches mais de l'autre la différence entre les quantités adsorbées de CO_2 à saturation devient plus importante figure 4.15. Nous en concluons que même si le matériau étudié est extrêmement sensible à la présence d'eau, les conditions d'activation et de manipulation des échantillons étant par conséquent particulièrement importantes, les effets de la présence de traces d'eau dans la $\text{Cl-Zn}_2(\text{CBTACN})$ ne sont pas suffisants pour expliquer la différence entre les résultats théoriques et expérimentaux.

Une modification du potentiel intermoléculaire

Par conséquent, nous avons soupçonné que le potentiel utilisé pour la description des interactions $\text{MOF}-\text{CO}_2$ n'était pas adapté à notre système. Nous avons alors décomposé l'enthalpie d'adsorption ΔH_{ads} du CO_2 et trouvé que la composante décrivant l'interaction électrostatique

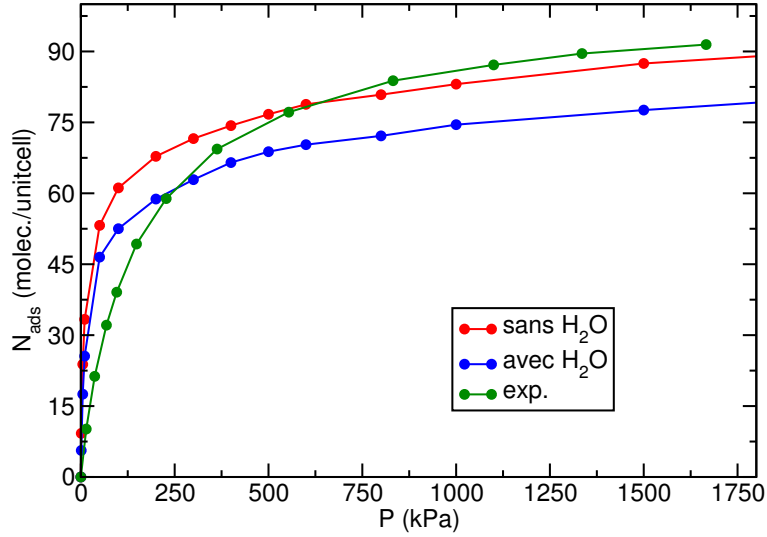


Figure 4.15 : Isothermes d'adsorption du CO_2 dans la $\text{Cl-Zn}_2(\text{CBTACN})$ à 300 K. En rouge et en bleu les isothermes simulées à 300 K respectivement en absence d'eau et en présence d'eau (16 molécules par maille) ; en vert l'isotherme expérimentale.

Cl^- - CO_2 était majoritaire. Cela semble pouvoir expliquer notre surestimation de la constante de Henry (i.e. de l'affinité de la $\text{Cl-Zn}_2(\text{CBTACN})$ pour le CO_2). En effet le potentiel TraPPE pour cette molécule a été conçu pour la décrire à l'état liquide et supercritique, il est donc concevable qu'il ne soit pas adapté à la décrire dans des conditions complètement différentes (isolée, à l'état gaz et en interaction avec un anion). On trouve en effet dans la littérature plusieurs exemples d'études qui ont montré que le dipôle des molécules varie remarquablement dans des conditions de confinement et d'autant plus à basse charge [168, 206, 207, 198]. De nombreuses tentatives ont été faites à 300 K et dans la $\text{Cl-Zn}_2(\text{CBTACN})$ en modifiant les paramètres du potentiel et en réalisant, pour chaque combinaison de paramètres, des simulations GCMC. Nous avons commencé en éliminant complètement l'électrostatique (des Cl^- comme du CO_2) puis en la gardant soit uniquement pour les ions Cl^- soit uniquement pour le CO_2 . La figure 4.16 montre que dans les trois cas, et notamment lorsque les interactions électrostatiques sont totalement supprimées, la constante d'Henry obtenue est en bon accord avec la valeur expérimentale. Le modèle non électrostatique reproduit bien la pente (K_H), ce qui tend à valider notre hypothèse que le quadrupôle du CO_2 doit être diminué, voir annulé complètement. Cependant la quantité adsorbée à saturation est sous-estimée d'environ 50% par rapport aux résultats expérimentaux. Cela est dû au fait que, en éliminant la composante électrostatique des interactions CO_2 - $\text{Zn}_2(\text{CBTACN})$ et Cl^- - $\text{Zn}_2(\text{CBTACN})$, la densité des adsorbats n'est pas bien décrite et cela devient de plus en plus évident lorsque la phase est dense (i.e. à proximité de la saturation).

Maintenant que nous avons obtenu avec un modèle non-électrostatique une bonne valeur pour la pente de l'isotherme (i.e. la constante d'Henry), nous avons fait un test rapide en représentant une isotherme d'adsorption avec une équation de Langmuir réunissant les deux bonnes valeurs obtenues avec deux modèles différents ($K_H = 0.92$ et $N_{\text{ads}} = 94$ molécules par maille). L'équation de Langmuir est la suivante :

$$N_{\text{ads}}(P) = \frac{K_H P}{1 + \frac{K_H P}{N_{\text{ads}}^{\text{max}}}} \quad (4.4)$$

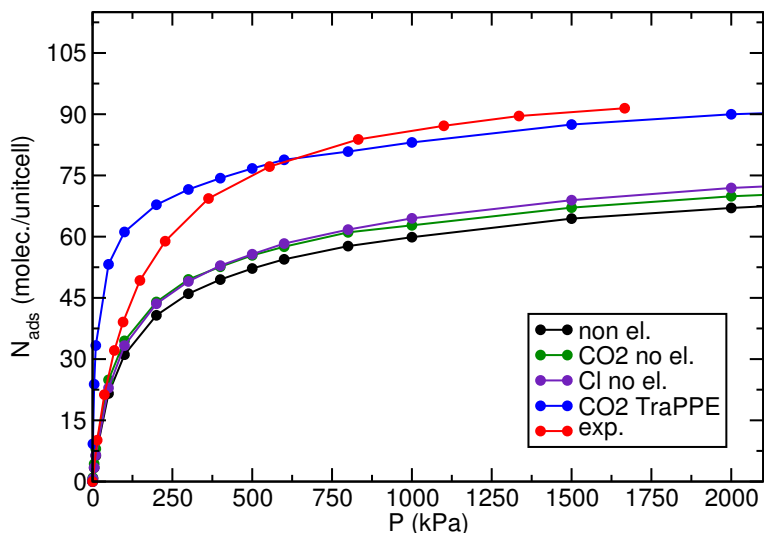


Figure 4.16 : Isothermes d'adsorption du CO_2 à 300 K dans la $\text{Cl-Zn}_2(\text{CBTACN})$ obtenues sans électrostatique du tout (en noir), sans électrostatique pour le CO_2 (en vert) et pour les Cl^- (en violet). L'isotherme simulée avec le potentiel TraPPE non modifié est tracée en bleu et l'isotherme expérimentale en rouge.

où $N_{\text{ads}}(P)$ et $N_{\text{ads}}^{\text{max}}$ sont respectivement les quantités adsorbées du corps pur à la pression P et à saturation. La figure 4.17 montre qu'une telle isotherme serait en bon accord avec celle obtenue expérimentalement.

Ce calcul ayant été fait juste pour vérifier qu'il était possible d'obtenir une isotherme satisfaisante, nous avons continué cette étude avec l'intention de modifier le potentiel TraPPE selon de manière homogène pour bien décrire du point de vue physique les interactions du dioxyde de carbone avec les chlorures et la MOF adsorbante. C'est pour cela que j'ai modifié les paramètres de Lennard-Jones pour le CO_2 , qui reste décrit comme non-électrostatique (les chlorures au contraire portent une charge -1). En particulier, j'ai réduit de 30% le paramètre σ (i.e. le diamètre effectif) de l'adsorbat d'abord et ensuite augmenté son paramètre ε (i.e. l'énergie d'interaction) aussi de 30%. La figure 4.18 montre clairement que le premier essai est infructueux car diminuer le σ revient à réduire les interactions à longue distance, le potentiel utilisé variant comme $-\frac{4\varepsilon_0\sigma^6}{r^6}$. Par conséquent beaucoup moins de CO_2 entre dans la $\text{Cl-Zn}_2(\text{CBTACN})$. En ce qui concerne le deuxième essai, la quantité adsorbée sur le plateau diminue : on retrouve donc la même tendance que précédemment, car réduire le paramètre ε revient à diminuer l'intensité des interactions électrostatiques entre les molécules de CO_2 adsorbées en plus de celles entre les molécules de CO_2 et la MOF et les molécules de CO_2 et les anions (ε étant la profondeur du puits de potentiel).

Ensuite je me suis limitée à diminuer simultanément de 20% les paramètres croisés du CO_2 , c'est-à-dire ceux qui ne décrivent pas le CO_2 seul (comme auparavant) mais uniquement ceux qui décrivent ses interactions avec les chlorures. J'ai aussi diminué le σ des ions chlorure. Les isothermes ainsi calculées sont montrées en figure 4.19. On remarque que les effets de ces modifications sont faibles sur la pente mais importants sur le plateau. Ce sont donc les variations apportées au ε qui ont un effet déterminant.

Pour tester des stratégies moins radicales que la suppression totale des interactions électrosta-

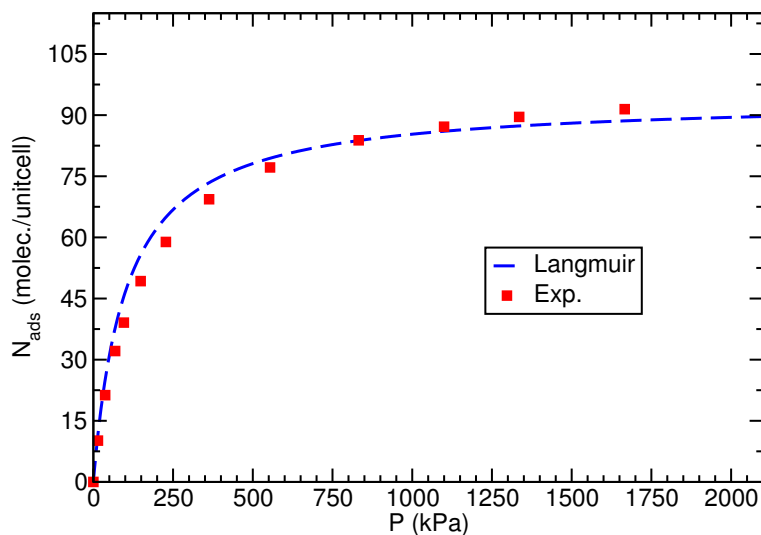


Figure 4.17 : L'isotherme d'adsorption du CO₂ à 300 K dans la CI-Zn₂(CBTACN) obtenue selon une équation de Langmuir avec la bonne constante de Henry et la bonne quantité adsorbée à saturation. Les données expérimentales sont les points rouges.

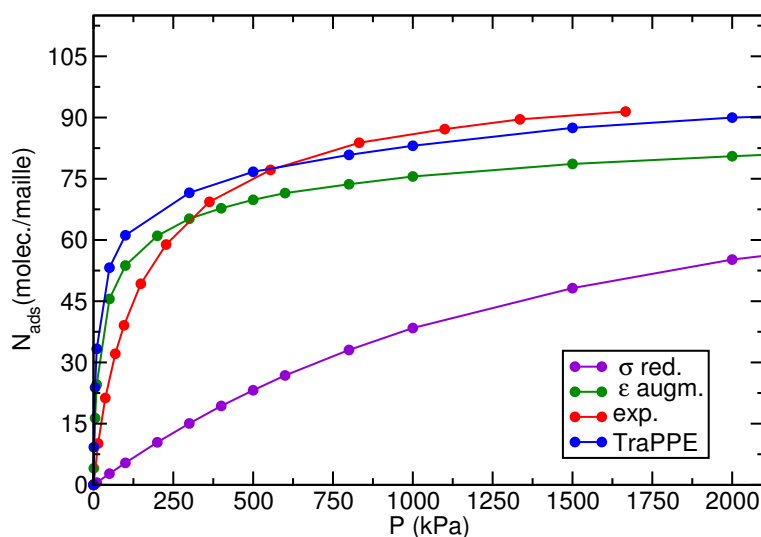


Figure 4.18 : Isothermes d'adsorption du CO₂ à 300 K dans la CI-Zn₂(CBTACN) obtenues sans interactions électrostatiques pour le CO₂ mais avec le paramètre de Lennard–Jones σ réduit du 30% (en violet) et ϵ augmenté du 30% (en vert). L'isotherme simulée avec le potentiel TraPPE non modifié est tracée en bleu et celle expérimentale en rouge.

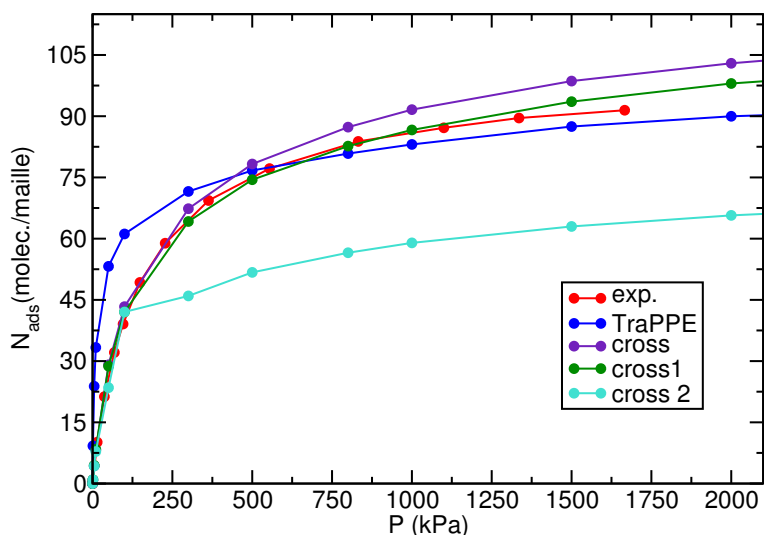


Figure 4.19 : Isothermes d'adsorption du CO_2 à 300 K dans la $\text{Cl-Zn}_2(\text{CBTACN})$ obtenues en réduisant le σ des chlorures et en éliminant l'électrostatique du CO_2 pour lequel seulement les paramètres croisés de Lennard-Jones ont été modifiés en même temps. Le paramètre σ a été réduit et le paramètre ε augmenté progressivement (dans l'ordre en violet, vert et turquoise). L'isotherme simulée avec le potentiel TraPPE non modifié est tracée en bleu et celle expérimentale en rouge.

tiques $\text{CO}_2\text{-Cl-Zn}_2(\text{CBTACN})$, j'ai réduit progressivement le moment quadrupolaire du CO_2 . Les isothermes d'adsorption ont été recalculées avec 20%, 50% et 80% de la charge du modèle TraPPE pour le CO_2 (figure 4.20). Ces isothermes sous estiment encore la quantité adsorbée à saturation d'autant plus que la charge est faible et surestiment la constante d'Henry. Il est intéressant de mettre en évidence que les six isothermes obtenues en modifiant le champ de force jouant sur l'électrostatique des interactions présentent toutes la même forme que l'isotherme initiale calculée avec le potentiel TraPPE standard et diffèrent simplement d'une translation.

Pour essayer de comprendre cette différence dans l'affinité du matériau pour le CO_2 , je me suis demandé si la position des chlorures et leur mobilité avait une influence sur leurs interactions avec l'adsorbat. Pour ce faire j'ai à nouveau calculé l'adsorption du CO_2 dans la $\text{Cl-Zn}_2(\text{CBTACN})$ mais en plaçant cette fois les Cl^- dans une configuration initiale désordonnée choisie au hasard (i.e. les anions ne sont pas dans leur positions d'équilibre qui correspondent aux sites que nous avons décrit précédemment). Dans une première simulation ils sont laissés libres de diffuser à l'intérieur du matériau et dans une deuxième ils sont figés dans ces positions. Ces isothermes sont presque identiques à celle obtenue par simulation avec le potentiel TraPPE standard non modifié (voir la figure 4.21). J'en déduis alors que la position des anions extra-charpente n'a pas d'influence directe sur le phénomène d'adsorption (à la différence de leur nombre qui au contraire a sûrement un effet).

J'ai fait toutes ces tentatives avec l'intention de modifier les paramètres du potentiel standard TraPPE selon une stratégie cohérente avec le constat initial qu'il fallait éliminer complètement l'interaction électrostatique entre le CO_2 et la $\text{Zn}_2(\text{CBTACN})$ comme entre le CO_2 et les Cl^- pour obtenir la bonne enthalpie d'adsorption et donc la bonne constante d'Henry, mais que cela portait à sous-estimer de manière importante la quantité adsorbée à saturation. J'ai également pris en considération deux autres modèles de CO_2 (celui proposé par Pettitt et Rossky [208] et

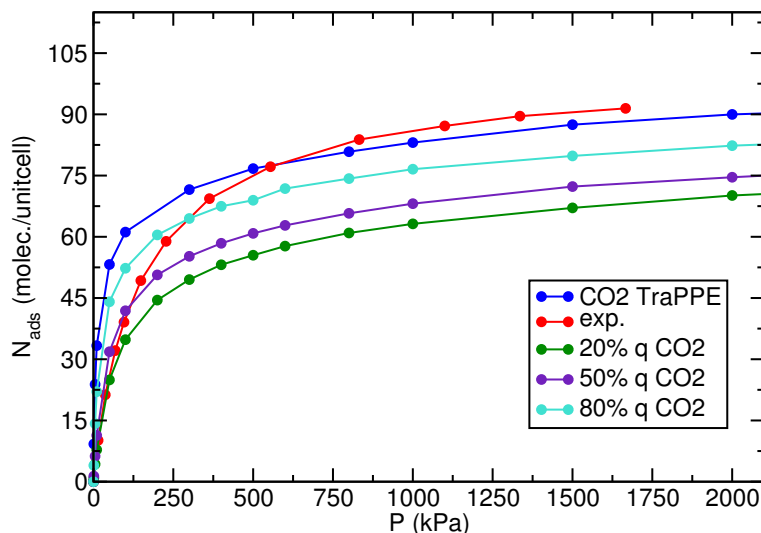


Figure 4.20 : Isothermes d'adsorption du CO₂ à 300 K dans la CI-Zn₂(CBTACN) obtenues avec le 20% (en vert), le 50% (en violet) et le 80% (en turquoise) de la charge attribuée au CO₂ dans le modèle TraPPE. L'isotherme simulée avec le potentiel standard non modifié est tracée en bleu et celle expérimentale en rouge.

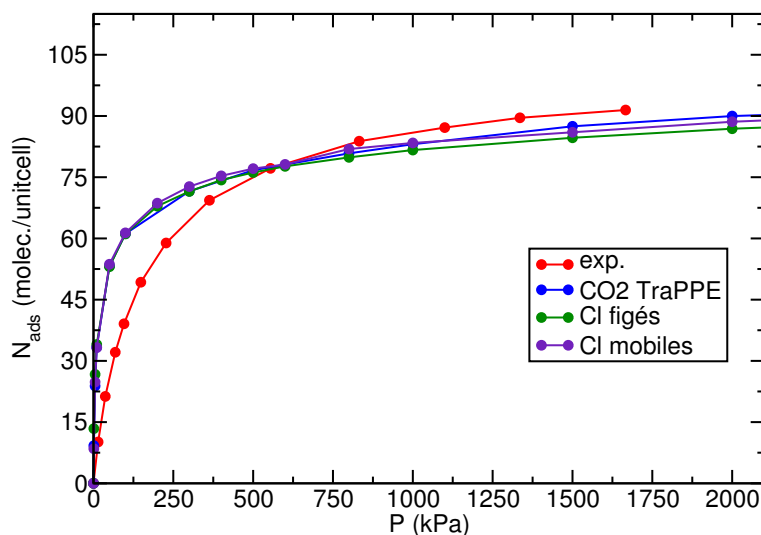


Figure 4.21 : Isothermes d'adsorption du CO₂ à 300 K dans la CI-Zn₂(CBTACN) obtenues à partir d'une configuration initiale désordonnée des Cl⁻ figés dans leur position initiale (en vert) et laissés libre de se déplacer dans les pores au cours de la simulation (en violet). L'isotherme simulée avec le potentiel TraPPE non modifié est tracée en bleu et celle expérimentale en rouge.

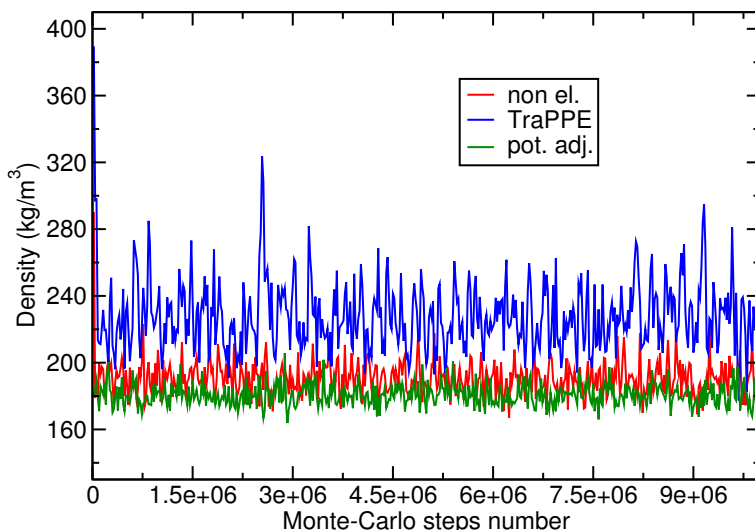


Figure 4.22 : Densité du CO_2 *bulk* à 350 K et 100 bar en fonction du nombre de pas Monte-Carlo effectués, calculée selon trois modèles différents : le champ de force non électrostatique (en rouge), le TraPPE standard (en bleu) et le potentiel ajusté (en vert).

celui dénommé EPM [209]) mais les paramètres étant très proches de ceux du TraPPE, je ne les ai pas utilisés pour calculer de nouvelles isothermes. Comme une stratégie systématique n'a pas réussi à améliorer à la fois la constante d'Henry et la quantité maximale adsorbée, j'ai ajusté progressivement de façon *ad hoc* les deux paramètres Lennard-Jones σ et ε du CO_2 qui décrivent son interaction avec les anions jusqu'à obtenir des valeurs reportées dans le tableau 4.4 et avec lesquelles il est possible de calculer une isotherme proche de celle obtenue expérimentalement. À toutes les températures les isothermes ainsi calculées sont en effet en excellent accord avec celles mesurées expérimentalement dans la région à basse pression comme dans celle à haute pression et en ce qui concerne la forme dans son ensemble (figure 4.23 et figure 4.24). L'enthalpie d'adsorption ΔH_{ads} du CO_2 calculée par simulation Monte-Carlo (N, V, T) avec une molécule de CO_2 est de 24 ± 2 kJ/mol dans la gamme de température considérée. Cette valeur est en bon accord avec celle de la chaleur isostérique déterminée expérimentalement à partir de la variation des constantes d'Henry K_H avec la température dans une gamme de basses pressions (21.5 ± 0.5 kJ/mol) selon la relation suivante :

$$\log K_H = A - \frac{\Delta H_{\text{ads}}}{RT} \quad (4.5)$$

où A est une constante.

Ce potentiel ajusté a été validé seulement après avoir vérifié qu'il décrit l'adsorbat dans sa phase *bulk* condensée de manière satisfaisante. La figure 4.22 montre en effet que la densité à 350 K et 100 bar du CO_2 *bulk* calculée en le décrivant selon le modèle TraPPE standard diffère seulement de 15% de celle obtenue en utilisant le potentiel ajusté.

J'ai suivi la stratégie décrite ci-dessus mais il est clair que j'aurais pu obtenir le même résultat en éliminant les charges partielles de l'adsorbant dans son interaction avec le CO_2 . De manière générale cette étude représente encore un exemple [169] des difficultés souvent rencontrées lorsqu'on simule l'adsorption d'une molécule polaire dans une MOFs : les charges partielles atomiques du matériau déterminées par des calculs quantiques se mélangent mal aux potentiels classiques optimisés pour l'adsorbat dans des phases *bulk* condensées.

	TraPPE potential		adjusted potential	
	σ_i	ε_i	σ_i	ε_i
C	2.80 Å	27.0 K	2.12 Å	39.4 K
O	3.05 Å	79.0 K	2.33 Å	112.7 K

Tableau 4.4 : Les paramètres Lennard–Jones pour le CO₂ du potentiel standard TraPPE (à gauche) et du potentiel non électrostatique ajusté (à droite).

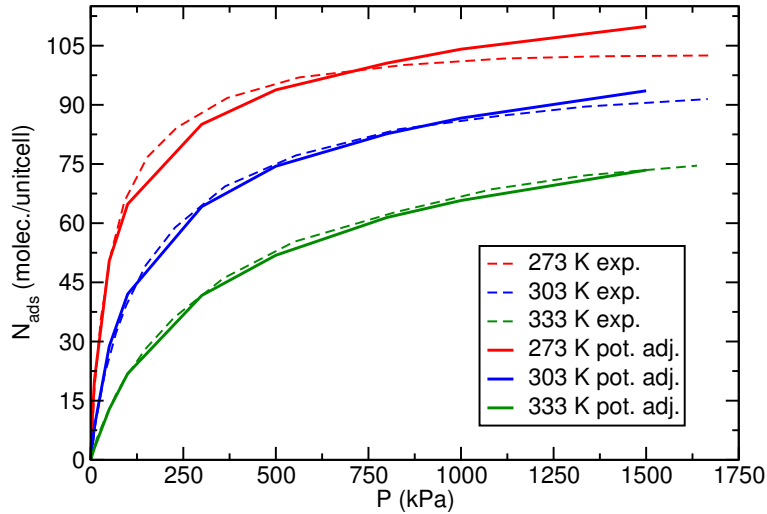


Figure 4.23 : Isothermes d'adsorption du CO₂ dans la Cl-Zn₂(CBTACN) obtenues avec le potentiel ajusté sont tracées en trait plein et celles expérimentales en pointillés. Le rouge a été utilisé pour 273 K, le bleu pour 303 K et le vert pour 333 K.

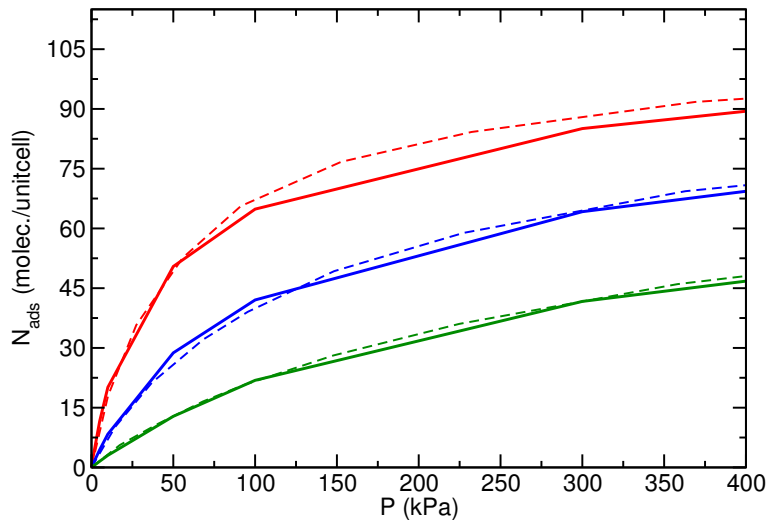


Figure 4.24 : Agrandissement de la figure 4.23 à basse pression. Les isothermes d'adsorption du CO₂ dans la Cl-Zn₂(CBTACN) obtenues avec le potentiel ajusté sont tracées en trait plein et celles expérimentales en pointillés. Le rouge a été utilisé pour 273 K, le bleu pour 303 K et le vert pour 333 K.

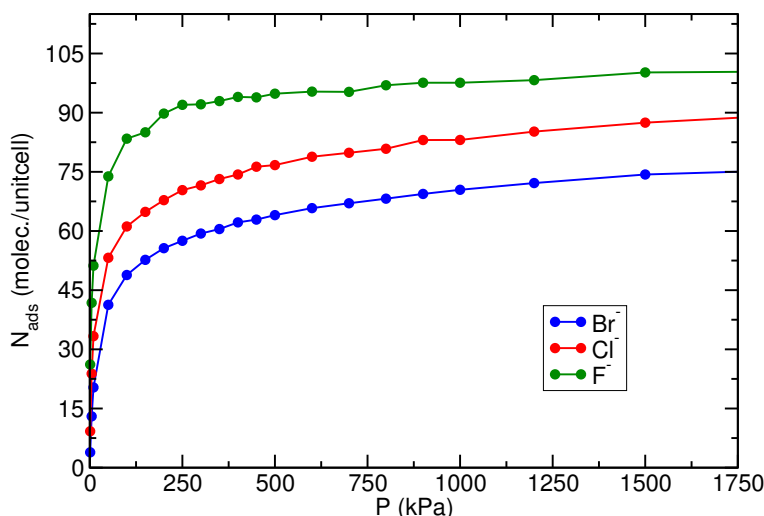


Figure 4.25 : Isothermes d'adsorption du CO₂ à 300 K dans la F-Zn₂(CBTACN) (en vert), la Cl-Zn₂(CBTACN) (en rouge) et la Br-Zn₂(CBTACN) (en bleu).

L'effet de la taille des anions extra-charpente

Le matériau étudié ayant été synthétisé avec des anions chlorure et bromure comme anions extra-charpente, j'ai voulu étudier l'effet de ces anions sur l'adsorption du CO₂ à 300 K. Pour ce faire, j'ai considéré les trois halogénures les plus légers : Br⁻, Cl⁻ et F⁻. Insistons sur le fait que dans cette section seulement les trois versions du matériau sont prises en considération, dans le reste du chapitre je me suis référée à la Cl-Zn₂(CBTACN) (sauf si indiqué de manière explicite). La figure 4.25 montre que la longueur du rayon ionique des halogénures a un effet direct sur l'adsorption d'une petite molécule gazeuse comme le CO₂ : plus l'anion est petit plus la quantité adsorbée à saturation est grande. Indirectement il entre aussi en jeu d'autres facteurs qui distinguent ces trois anions, notamment la localisation, l'accessibilité et la dureté. En effet, comme nous avons vu précédemment, les anions fluorure se placent dans des sites d'accès difficile et interdits aux chlorures et bromures, qui au contraire occupent des régions étendues et localisées au milieu des canaux. Les fluorures, en raison de leur dureté, établissent des interactions plus intenses avec le matériau par rapport aux chlorures et bromures pour lesquels le rapport entre la charge et le rayon est inférieure. Ainsi dans les mêmes conditions, la F-Zn₂(CBTACN) adsorbe plus de la Cl-Zn₂(CBTACN) qui à son tour adsorbe plus de la Br-Zn₂(CBTACN) car $r_{\text{Br}^-} > r_{\text{Cl}^-} > r_{\text{F}^-}$. Pour la même raison, à température fixée, la constante d'Henry K_H diminue de la F-Zn₂(CBTACN) à la Cl-Zn₂(CBTACN) à la Br-Zn₂(CBTACN) comme il est montré en figure 4.26. Les valeurs des quantités adsorbées à saturation et des constantes d'Henry en présence des trois halogénures sont reportées en tableau 4.5.

4.5.2 L'adsorption de mélanges gazeux

Comme mentionné précédemment, la Zn₂(CBTACN) montre une très forte affinité pour le CO₂ qui est nettement supérieure à celles pour le CH₄ et le CO (les constantes d'Henry correspondantes déterminées expérimentalement sont respectivement de 0.7 kPa⁻¹, 0.17 kPa⁻¹ et 0.03 kPa⁻¹). Il semble donc que ce matériau pourrait avoir d'excellentes capacités à séparer le CO₂

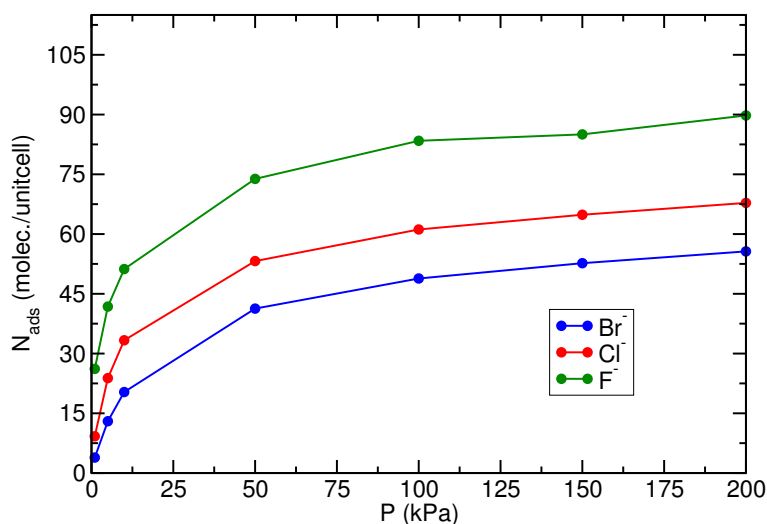


Figure 4.26 : Agrandissement à basse pression de la figure 4.25. Isothermes d'adsorption du CO_2 à 300 K dans la $\text{F-Zn}_2(\text{CBTACN})$ (en vert), la $\text{Cl-Zn}_2(\text{CBTACN})$ (en rouge) et la $\text{Br-Zn}_2(\text{CBTACN})$ (en bleu).

ANION	N _{max} (molec/uc)	K _H
F ⁻	103	3.9
Cl ⁻	93	3.7
Br ⁻	82	2.3

Tableau 4.5 : Les quantités de CO_2 adsorbées à saturation à 300 K et les constantes de Henry en présence des trois anions halogénure.

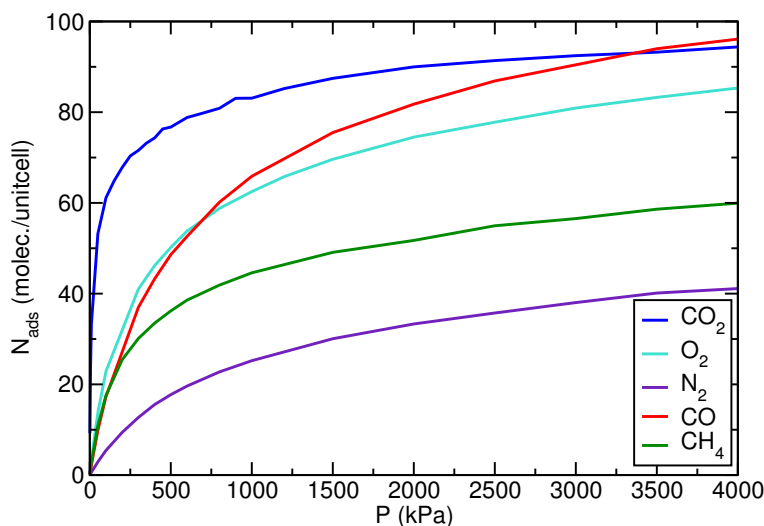


Figure 4.27 : Isothermes d'adsorption des corps purs dans la Cl-Zn₂(CBTACN) à 300 K : CO₂ en bleu, CO en rouge, O₂ en turquoise, CH₄ en vert et N₂ en violet.

d'autres gaz, ce qui est une caractéristique très intéressante pour les applications industrielles. C'est donc dans cette optique que j'ai également calculé les isothermes d'adsorption d'autres corps purs (CO, H₂O, CH₄, O₂ et N₂), qui sont présentées en figure 4.27, et de mélanges dans différentes proportions qui seront détaillées par la suite. Le but étant de déterminer les sélectivités pour chaque version de l'adsorbant (i.e. Cl-Zn₂(CBTACN), Br-Zn₂(CBTACN) et F-Zn₂(CBTACN)).

Du point de vue technique, dans les études de coadsorption, la pression externe partielle de chaque gaz du mélange a été utilisée pour déterminer le potentiel chimique en supposant les mélanges idéaux. La sélectivité d'adsorption α d'un mélange A/B à une pression fixée est souvent exprimée comme le rapport des constantes de Henry K_H des composants du mélange. C'est généralement ce qui est reporté suite à des études d'adsorption de corps purs uniquement. La sélectivité peut être définie de manière plus générale comme le rapport entre le rapport des fractions molaires des deux composants du mélange dans la phase adsorbée y_i et le rapport des fractions molaires des deux composants du mélange comme corps purs x_i :

$$\alpha_{A/B} = \frac{\left(\frac{y_A}{y_B}\right)}{\left(\frac{x_A}{x_B}\right)} \quad (4.6)$$

Ces deux définitions sont équivalentes à basse pression, mais la seconde n'est accessible que par des mesures de coadsorption de mélange, soit expérimentales soit théoriques. C'est cette définition qui est utilisée dans la suite de cette étude. J'ai donc étudié l'adsorption de mélanges de CO₂ avec CH₄, CO, O₂ et N₂ à 300 K dans des proportions différentes (25/75, 50/50 et 75/25) dans la Cl-Zn₂(CBTACN). Les figures figure 4.28, figure 4.30, figure 4.31 et figure 4.32 présentent les isothermes calculées pour des mélanges 50/50. Ce matériau possède une sélectivité exceptionnelle pour le CO₂ qui, dans tous les cas considérés, est adsorbé en quantités supérieures à celles de l'autre composant du mélange (voir figure 4.29).

Dans le cas du mélange CO₂/CH₄ la sélectivité de cette MOF pour le CO₂ est particulièrement élevée et cela s'explique en considérant que les interactions avec la charpente et les anions mobiles sont beaucoup plus intenses pour le CO₂, qui présente un moment quadrupolaire,

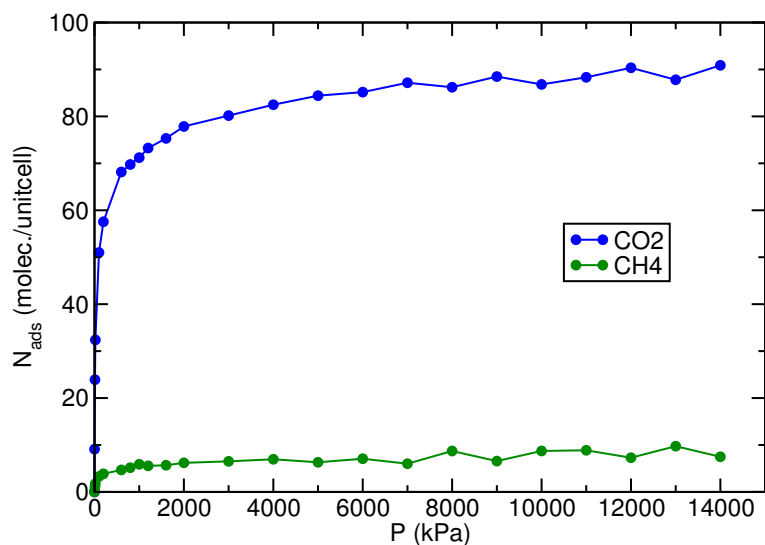


Figure 4.28 : Isothermes partielles d'adsorption à 300 K d'un mélange 50/50 de CO₂ (en bleu) et CH₄ (en vert) dans la Cl-Zn₂(CBTACN).

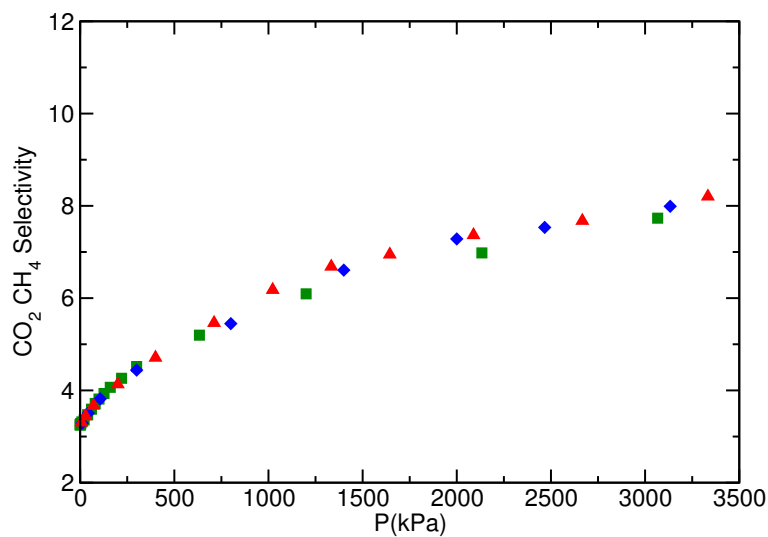


Figure 4.29 : La sélectivité du mélange CO₂/CH₄ à 300 K dans la Cl-Zn₂(CBTACN) en différentes proportions : 75/25 en rouge, 50/50 en bleu et 25/75 en vert.

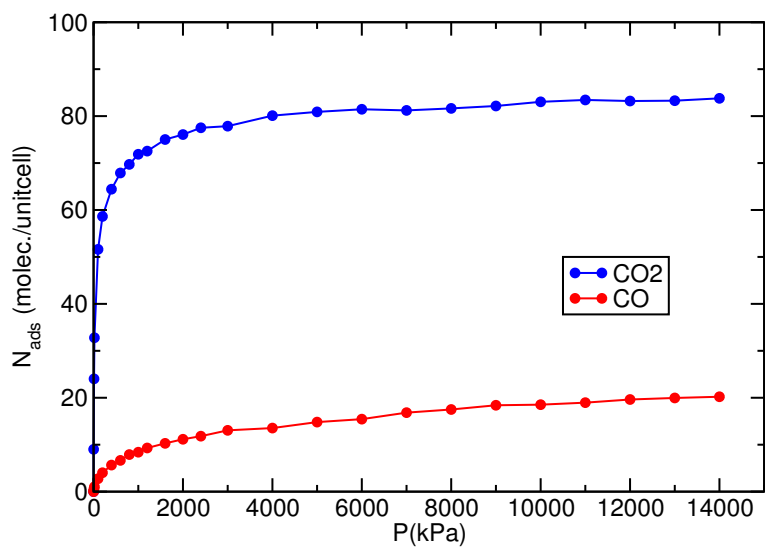


Figure 4.30 : Isothermes partielles d'adsorption à 300 K d'un mélange 50/50 de CO₂ en bleu et CO en rouge dans la Cl-Zn₂(CBTACN).

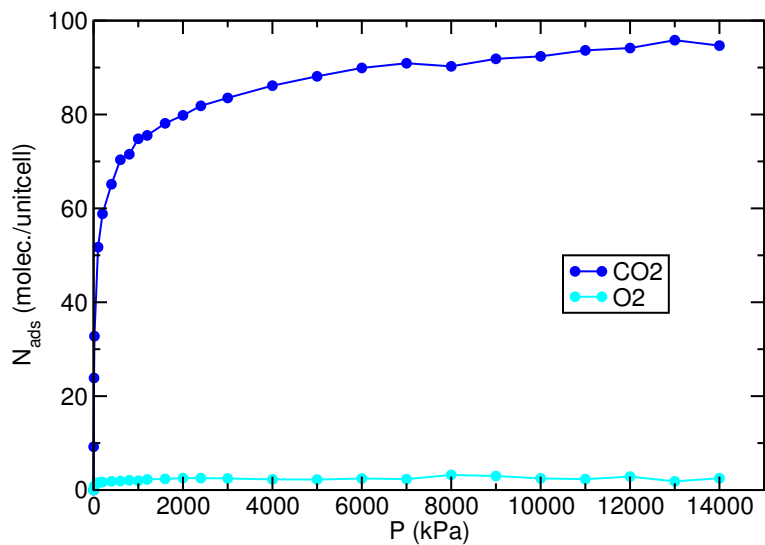


Figure 4.31 : Isothermes partielles d'adsorption à 300 K d'un mélange 50/50 de CO₂ en bleu et O₂ en turquoise dans la Cl-Zn₂(CBTACN).

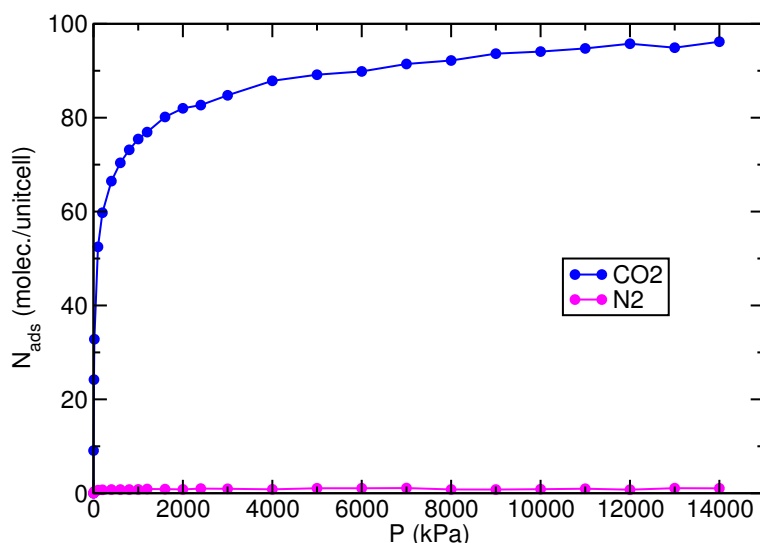


Figure 4.32 : Isotherme partielle d'adsorption à 300 K d'un mélange 50/50 de CO_2 (en bleu) et N_2 (en rose) dans la $\text{Cl-Zn}_2(\text{CBTACN})$.

que pour le CH_4 qui est apolaire. La sélectivité augmente sensiblement lorsque la pression augmente : elle vaut 3.2 à $P_{\text{CO}_2} \approx 0$ et environ 10 à $P_{\text{CO}_2} = P_{\text{sat}} = 71$ bar à 300 K. Dans la limite de la pression qui tend vers zéro, la sélectivité correspond en effet au rapport entre les constantes d'Henry des deux composants du mélange. À plus haute pression, l'augmentation de la sélectivité est liée au rapport des quantités adsorbées pour les corps purs à saturation (N_{max}). Il est intéressant de remarquer que dans toute la gamme de pression, la sélectivité est en bonne approximation indépendante de la composition du mélange (figure 4.29).

Le CO_2 est aussi le gaz le plus affecté par la présence d'eau car sa sélectivité diminue sensiblement même en présence de traces d'eau correspondant seulement à 1% d'humidité (16 molécules par maille élémentaire de matériau). Ce comportement est montré en figure 4.33 et figure 4.34 pour les mélanges 50/50 respectivement avec le méthane et le monoxyde de carbone. Cette sensibilité si marquée du CO_2 à l'eau qui, même sous forme de traces fait diminuer drastiquement sa sélectivité, représente sans aucun doute un frein pour les applications industrielles de la $\text{Zn}_2(\text{CBTACN})$ qui étaient envisagées au début.

Pour finir cet aperçu des capacités de séparation de la $\text{Zn}_2(\text{CBTACN})$, j'ai aussi étudié l'influence de la nature des anions extra-charpente lors de l'adsorption de mélanges. À parité de composition, l'effet de la taille des halogénures est le même que celui observé lors de l'adsorption de corps purs : la $\text{F-Zn}_2(\text{CBTACN})$ adsorbe plus de la $\text{Cl-Zn}_2(\text{CBTACN})$ qui adsorbe plus de la $\text{Br-Zn}_2(\text{CBTACN})$. Cela est valable pour tout mélange mais dans le cas du mélange CO_2/CH_4 la différence entre les performances des trois matériaux est la plus marquée : la sélectivité à 70 bar est de 12.3 en présence de F^- , de 10.2 avec Cl^- et de 9.2 avec Br^- (figure 4.35 et figure 4.36).

Il me semble important d'insister sur le fait que tous ces comportements caractérisant le phénomène de coadsorption dans la $\text{Zn}_2(\text{CBTACN})$ ne dépendent pas du potentiel utilisé pour décrire le dioxyde de carbone. J'arrive aux mêmes conclusions en utilisant le potentiel TraPPE standard et sa version ajustée. En ce qui concerne la coadsorption, nous nous sommes intéressés dans cette étude aux tendances générales et aux capacités de séparation sur le plan qualitatif, le

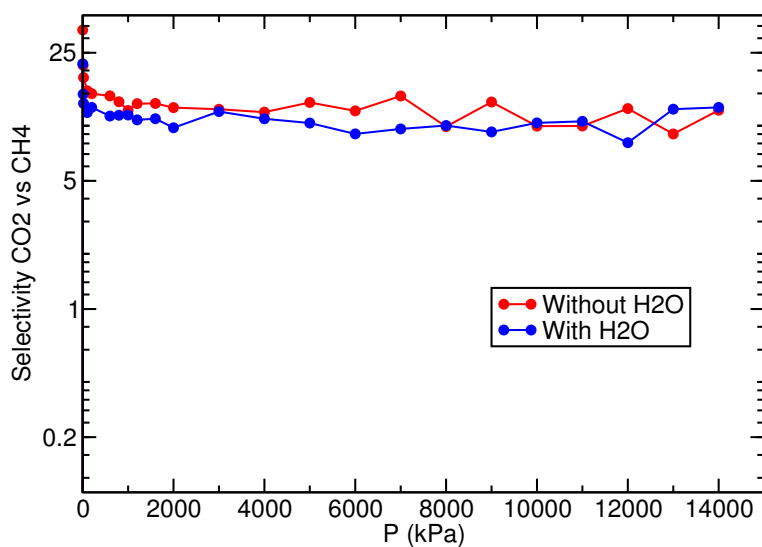


Figure 4.33 : La sélectivité dans le mélange 50/50 de CO_2 et CH_4 à 300 K en présence de traces d'eau (correspondant à 1% d'humidité). La sélectivité est tracée en échelle logarithmique.

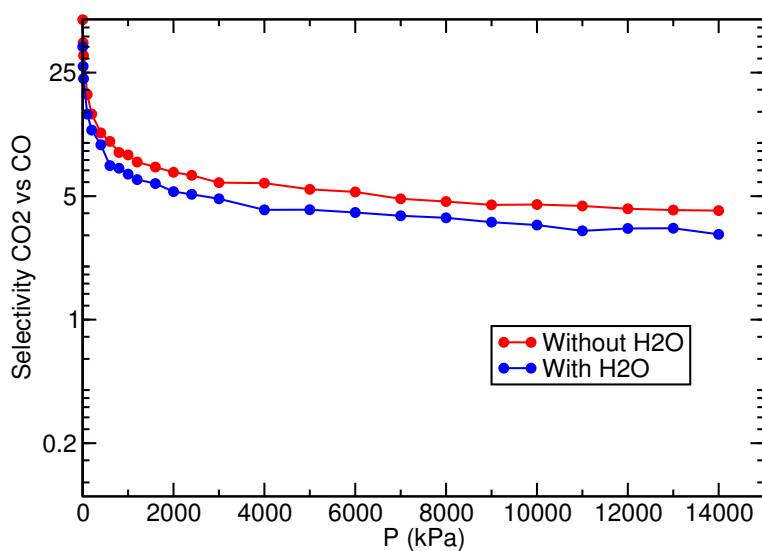


Figure 4.34 : La sélectivité dans le mélange 50/50 de CO_2 et CO à 300 K en présence de traces d'eau (correspondant à 1% d'humidité). La sélectivité est tracée en échelle logarithmique.

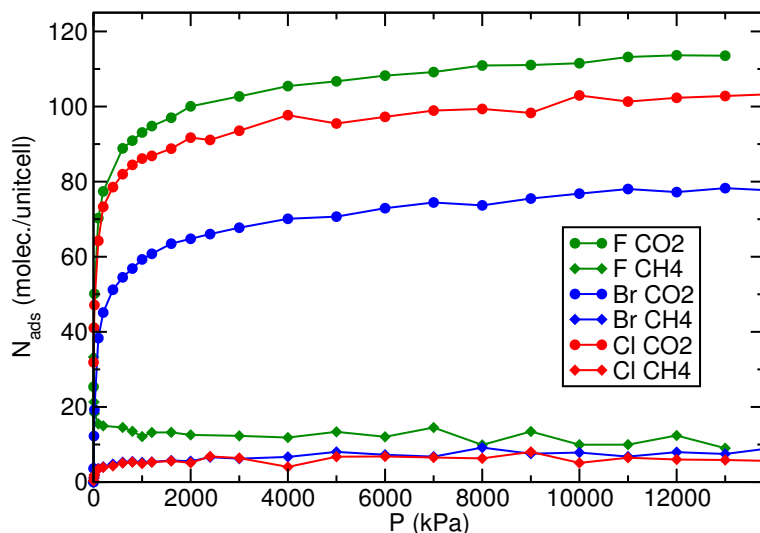


Figure 4.35 : Isothermes d'adsorption à 300 K d'un mélange 50/50 de CO₂ et CH₄ dans les trois versions possibles du matériau : la F-Zn₂(CBTACN) (en vert), la Cl-Zn₂(CBTACN) (en rouge) et la Br-Zn₂(CBTACN) (en bleu). Les points relatifs au CO₂ sont des cercles, ceux du CH₄ des losanges.

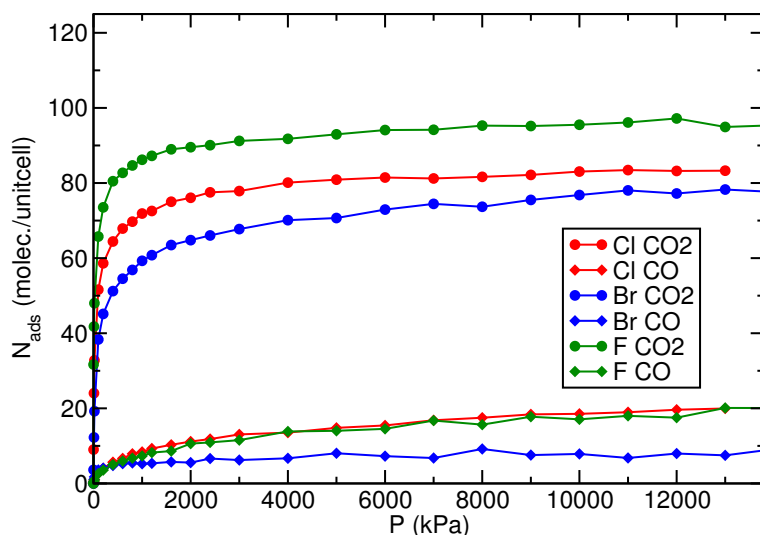


Figure 4.36 : Isothermes d'adsorption à 300 K d'un mélange 50/50 de CO₂ et CO dans les trois versions possibles du matériau : la F-Zn₂(CBTACN) (en vert), la Cl-Zn₂(CBTACN) (en rouge) et la Br-Zn₂(CBTACN) (en bleu). Les points relatifs au CO₂ sont des cercles, ceux du CO des losanges.

but étant de faire des prévisions sur les performances de ces matériaux dans une large gamme de conditions. Sur la base des prévisions que l'on a pu faire les performances d'un matériau dans le cadre d'un procédé déterminé seront ensuite évaluées et les cas échéant des études quantitatives seront alors nécessaires.

Pour conclure, bien que les trois formes de la $\text{Zn}_2(\text{CBTACN})$ aient toutes une bonne affinité pour le CO_2 , leur capacité de séparation est meilleure dans les mélanges CO_2/CH_4 et en présence d'anions fluorure.

4.6 Conclusions

Cette étude montre que la simulation moléculaire et les expériences représentent deux approches complémentaires et que seule la combinaison des deux permet d'avoir une vision complète et systématique du matériau étudié. Les résultats qui me semblent les plus intéressants sont :

- la localisation des anions extra-charpente et en particulier la détermination d'un site avec une géométrie bien définie pour le fluorure ;
- la sélectivité exceptionnelle de toutes les versions de la $\text{Zn}_2(\text{CBTACN})$ pour le CO_2 (et en particulier de la $\text{F-Zn}_2(\text{CBTACN})$).

Sur la base des simulations faites, il serait donc intéressant de synthétiser une $\text{Zn}_2(\text{CBTACN})$ avec des fluorures mobiles pour envisager de l'utiliser dans des procédés de séparation gazeuse du CO_2 d'autres gaz et en particulier du CH_4 .

Chapitre 5

Mécanisme d'hydratation d'une MOF modèle

Les matériaux nanoporeux, et parmi eux les MOFs, possèdent comme nous avons vu précédemment des propriétés d'adsorption remarquables aux applications multiples dans de nombreux domaines industriels. Les propriétés d'adsorption sont directement liées à la structure de matériau, au diamètre et à la connectivité des pores mais dépendent aussi de la présence de molécules pré-adsorbées dans les cavités. Ainsi la résistance et la stabilité des adsorbants en présence de différents polluants dans les conditions d'opération est un facteur d'importance fondamentale dans les cahiers des charges des industriels. Cela est d'autant plus vrai qu'il est impossible d'utiliser dans les procédés des matériaux qui ne contiennent aucune trace de polluants. Les études de caractérisation de ces matériaux et de leurs propriétés d'adsorption dans le cadre des recherches en amont ne suffisent pas : il faut prendre en compte la présence des polluants et leurs effets pour pouvoir établir les gammes de conditions dans lesquelles un certain couple adsorbant/adsorbat peut être employé. Parmi les polluants susceptibles d'être présents dans les matériaux poreux, l'eau joue un rôle fondamental. Dans un adsorbant il y a presque toujours de l'eau provenant de l'air humide et sa quantité, dans le cas des zéolithes par exemple, est généralement inférieure à 5% en masse [210]. De plus, en raison de sa forte polarité, les effets de l'eau sur les propriétés d'adsorption du solide sont généralement marqués. De nombreuses études aussi bien expérimentales [211, 212, 213, 214, 215] que théoriques [216, 217, 218, 219] ont montré que dans les matériaux poreux la présence d'eau peut altérer sensiblement les capacités d'adsorption et de sélectivité d'un couple adsorbant/adsorbat donné. Dans le cas des zéolithes, qui sont des matériaux proches des MOFs sur lesquelles l'équipe a longuement travaillé avant mon arrivée, l'eau pré-adsorbée induit des modifications de la distribution des cations extra-charpente et ces modifications varient avec la nature du cation de compensation [220, 221, 222]. Pour ne citer qu'une seule étude à titre d'exemple, l'influence de la présence d'eau sur les propriétés d'adsorption sélective de la zéolithe de type faujasite NaY vis-à-vis d'un mélange des isomères para et méta du xylène a été mise en évidence [174, 223]. Cette faujasite, sélective en méta-xylène sous sa forme anhydre, devient nettement moins sélective lorsqu'elle est hydratée (jusqu'à quatre fois moins). Une telle diminution semble être liée à la présence d'eau dans les supercages.

Cependant les effets de la présence d'eau sur les capacités d'adsorption des MOFs sont à l'heure actuelle peu étudiés. Il existe néanmoins dans la littérature quelques travaux expérimentaux

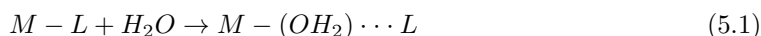
et théoriques sur le sujet. D'ailleurs nous avons présenté dans le chapitre précédent une étude sur l'effet de l'eau pré-adsorbée sur les capacités d'adsorption du CO_2 dans la $\text{Zn}_2(\text{CBTACN})$. Le premier paragraphe de ce chapitre est dédié à la présentation des résultats obtenus sur le sujet par la communauté et qui ont servi de point de départ à mon étude. Dans la deuxième partie du chapitre, le mécanisme d'hydratation d'un analogue de la MOF-5 (ou IRMOF-1) est présenté. Pour cette étude la méthode de Car-Parrinello a été utilisée. Ces travaux ont donné lieu à publication dans *ChemPhysChem* [224].

5.1 Les MOFs et l'eau

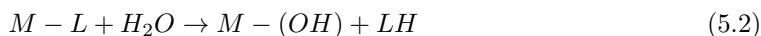
5.1.1 Stabilité en présence d'eau

En ce qui concerne les MOFs et leur stabilité en présence d'eau, un travail réalisé par Low et al. [225] fait référence. Les auteurs couplent une étude expérimentale de *high throughput* avec des calculs quantiques. Ils suggèrent que la force de la liaison entre le cluster d'oxydes métallique et le ligand pontant est une propriété clé pour déterminer l'hydrostabilité des MOFs. En particulier la stabilité hydrothermale, c'est-à-dire une combinaison de la stabilité thermique et de la résistance à la réaction irréversible d'hydrolyse, de plusieurs systèmes (MOF-5 = IRMOF-1, MIL-101, -110 et -53, HKUST-1, ZIF-8, MOF-74 et -508) a été déterminée dans le but de pouvoir orienter les expérimentateurs vers la synthèse de nouvelles MOFs stables à l'eau et donc intéressantes pour des applications industrielles.

Avant de continuer il est utile de faire le point sur les termes utilisés par Low et al. et que nous avons utilisé de la même manière dans notre étude. La réaction d'hydratation de l'eau d'une MOF à base de carboxylates peut induire le **déplacement du ligand**, qui a pour conséquence l'insertion d'une molécule d'eau entre un cation métallique M et un ligand L ,



et/ou l'**hydrolyse** au cours de laquelle la liaison $M - L$ se casse entraînant la dissociation de la molécule d'eau. L'anion hydroxyde se lie alors au cation et le proton au ligand organique :



L'instabilité de l'IRMOF-1 à la vapeur d'eau est désormais documentée par plusieurs travaux expérimentaux [226, 227, 228] et a également été caractérisée par une étude de dynamique moléculaire qui utilise le champ de force empirique standard *consistent-valence forcefield* (CVFF) [229]. Cette étude menée par Jeffery Greathouse [230], a notamment permis de déterminer la valeur de la charge limite d'eau tolérée par ce système qui est de 4% en masse. Ce travail repose sur l'hypothèse que l'interaction entre les cations de zinc de l'IRMOF-1 et les oxygènes de l'eau est de la même nature (i.e. électrostatique et de type van der Waals) que celle s'exerçant entre ces mêmes cations et les oxygènes centraux et inorganiques de la charpente. Des simulations ont été effectuées avec un pourcentage en masse d'eau allant de zéro à dix. La figure 5.1 montre que pour une quantité d'eau pré-adsorbée dans le matériau supérieure à 3.9% la structure s'effondre, le paramètre de maille diminuant brutalement. Cette diminution atteint le 22% pour une charge en eau de 9.5% en masse, mais pour une toute petite quantité d'eau (jusqu'à 2.3%

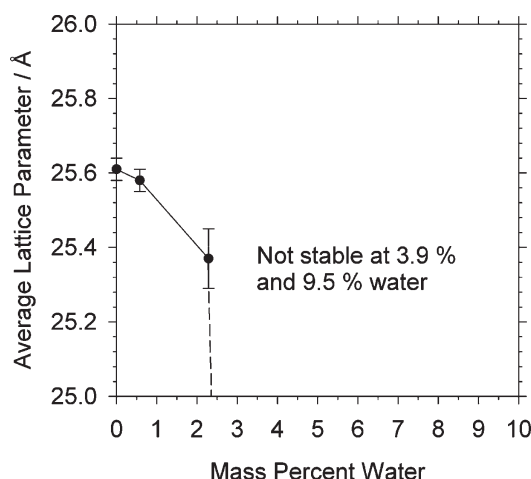


Figure 5.1 : Le paramètre de maille de l'IRMOF-1 en fonction de la charge en eau à 300 K, selon les simulations de dynamique moléculaire de J. Greathouse [230].

en masse) la structure se maintient avec cependant une légère diminution de la maille de 0.23 Å. Il a également été observé que lorsque le pourcentage d'eau pré-adsorbée augmente, la coordination des cations de zinc varie tout en restant tétraédrique. En effet si dans l'IRMOF-1 anhydre chaque cation Zn^{2+} est coordonné à un oxygène central et à trois autres oxygènes des terminaisons carboxylate des ligands, pour une charge d'eau supérieure à 2% en masse certains oxygènes de l'eau entrent dans la première sphère de coordination des cations. Cela entraîne la rupture de certaines liaisons des zinc avec les oxygènes de la structure. La figure 5.2 montre en effet que, lorsque la charge en eau augmente, le nombre de ces liaisons diminue alors que celui des interactions avec les oxygènes des molécules d'eau adsorbées augmente.

Au contraire les travaux de Low et al. ont été effectués par des calculs quantiques. Cette approche permet de s'affranchir du problème du choix des potentiels d'interaction et surtout de simuler la réaction d'hydrolyse et la rupture de la liaison $\text{O} - \text{H}$. Pour que le coût de calcul soit raisonnable, seul un fragment représentatif de la maille élémentaire a été considéré. Les variations d'énergie liées au déplacement du ligand et à la réaction d'hydrolyse ont été calculées, tout comme l'énergie d'activation de la réaction mise en jeu. Les géométries des réactifs et des états de transition ont donc été déterminées et elles sont présentées pour la réaction du déplacement du ligand de l'IRMOF-1, la HKUST-1, la MIL-101 et la ZIF-8 en figure 5.3. En ce qui concerne l'IRMOF-1, suite à l'approche de l'eau on observe un changement de coordination du métal de η^2 à η^1 . La liaison à trois centres et deux électrons entre le métal et deux oxygènes de deux ligands différents devient en effet une liaison à deux centres et deux électrons entre le métal et l'oxygène d'un seul ligand. Ainsi un site de coordination sur le métal se libère alors pour la molécule d'eau qui va se placer entre le métal et le carboxylate de manière à orienter un proton vers l'oxygène du carboxylate déplacé et l'autre proton vers l'oxygène encore lié au centre métallique.

Les résultats obtenus dans cette étude ont permis de dessiner la carte qui reporte la stabilité à l'eau de plusieurs MOFs en fonction de la température et du pourcentage en vapeur d'eau et qui est présentée en la figure 5.4. La ZIF-8 est le système le plus stable dans les conditions les plus extrêmes (350 °C et 50% de vapeur), il est suivi par la MOF-74 et la Cr-MIL-101 qui, à la même température, tolèrent une quantité inférieure de vapeur d'eau. La ZIF-8 appartient à une famille de MOFs à base d'imidazolates (*Zeolitic Imidazolate Frameworks*) [23] qui ressemblent

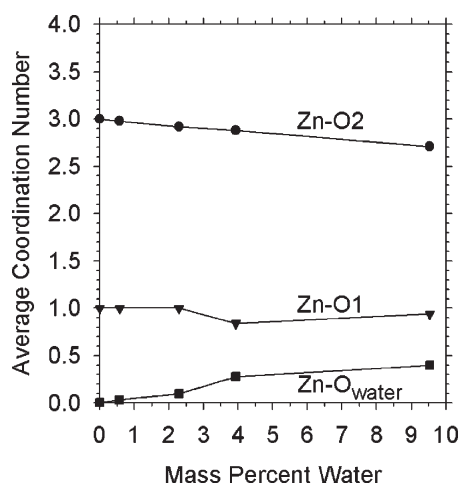


Figure 5.2 : Variation du nombre de coordination des cations Zn^{2+} avec l'augmentation de la charge en eau dans l'IRMOF-1, selon les simulations de dynamique moléculaire de J. Greathouse [230]. Lorsque les oxygènes de l'eau entrent dans leur sphères de coordination, le nombre des liaisons entre les cations et les oxygènes centraux inorganiques (O1) et ceux des ligands organiques (O2) diminue.

fortement aux zéolithes car l'angle de la liaison métal–ligand imidazolate est de 145° comme celui de la liaison Si–O–Si dans les zéolithes. L'énergie d'activation décroît dans l'ordre ZIF-8, MOF-74 et la Cr-MIL-101 car le déplacement d'un des ligands imidazolates de la ZIF-8 nécessite la rupture d'une liaison, ces ligands étant liés directement au métal (coordination de type η^1). Comme expliqué précédemment la liaison métal–carboxylate peut au contraire être maintenue pendant le déplacement du ligand. De façon générale les MOFs où le centre métallique est lié avec une coordination de type η^1 au ligand, semblent avoir une stabilité hydrothermale plus importante que celle où la coordination est de type η^2 . Ce raisonnement expliquerait également l'hydrostabilité relevée pour la MFU-1 [231], une MOF analogue de l'IRMOF-1 où les sous-unités $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CO}_2)_6$ ont été substituées par des octaèdres $\text{Co}_4\text{O}(\text{dmpz})_6$, dmpz étant le 3,5-diméthylpyrazolate. Ce système est stable jusqu'à un volume d'eau adsorbée qui équivaut à 30% de son propre volume.

Au-delà de la fonctionnalité chimique des ligands, d'autres facteurs entrent en jeu pour déterminer la stabilité d'un système : la coordination et l'état d'oxydation du métal, la dimensionalité et l'interpénétration du réseau. Un métal octacoordonné (octaédrique) par exemple sera plus stable qu'un métal tétracoordonné (tétraédrique) pour des raisons stériques. C'est le cas par exemple de la Zn-MOF-74 qui est nettement plus stable que l'IRMOF-1. Dans la même géométrie, plus la charge du métal (ou la charge relative du cluster métallique) est élevée plus le matériau sera stable.

5.1.2 L'adsorption d'eau

Avant de poursuivre revenons sur le concept d'**hydrophobicité** qui dans ce contexte est employé pour caractériser des surfaces qui interagissent de manière attractive avec les molécules d'eau mais avec une intensité plus faible que celle des interactions qui s'établissent entre les molécules d'eau *bulk*. Cela est dû au fait qu'une molécule d'eau près de la surface d'une zéolithe (ou d'une

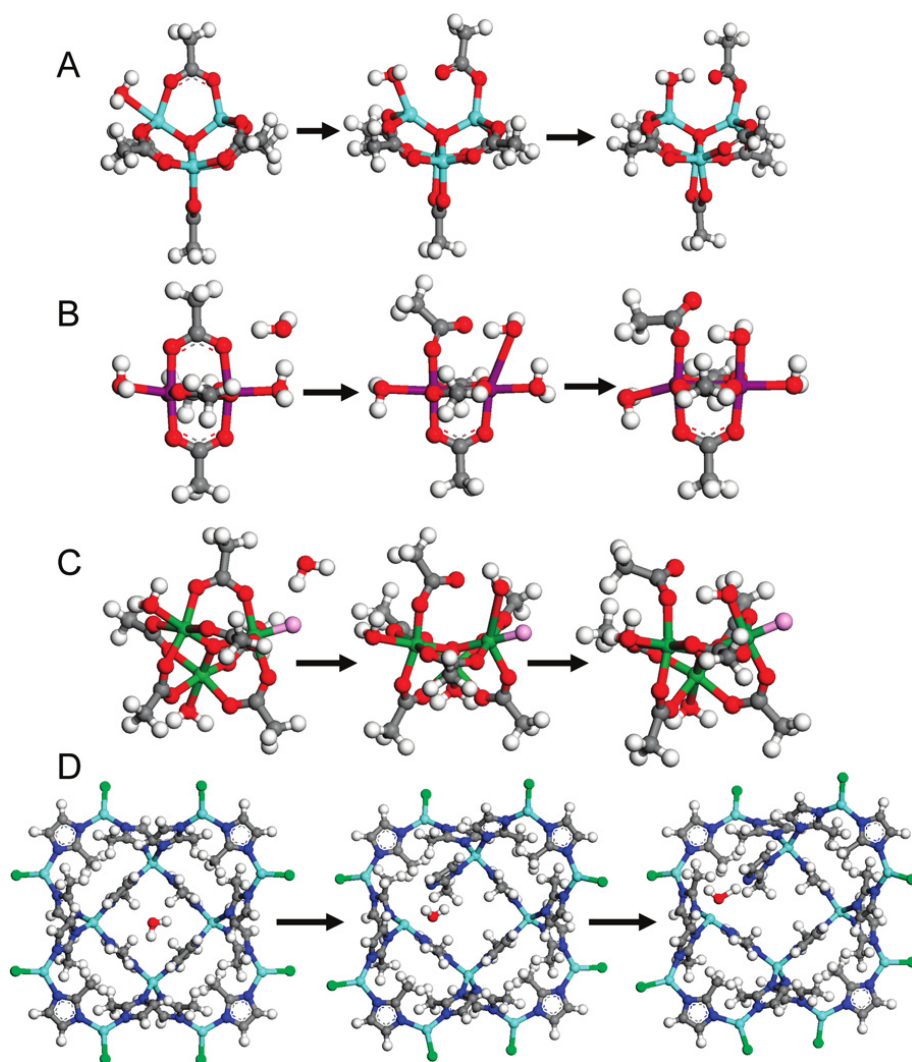


Figure 5.3 : Réaction de déplacement du ligand organique dans l'IRMOF-1, la HKUST-1, la MIL-101 et la ZIF-8. Pour chaque matériau, les trois structures correspondent (de gauche à droite) à l'état initial hydraté, à l'état de transition et au produit. Les carbones sont représentés en gris, les oxygènes en rouge, les hydrogènes en blanc, les zincs en bleu clair, les cuivres en violet, les chromes en vert foncé, les fluors en rose et les azotes en bleu. Cette figure est tirée de [225].

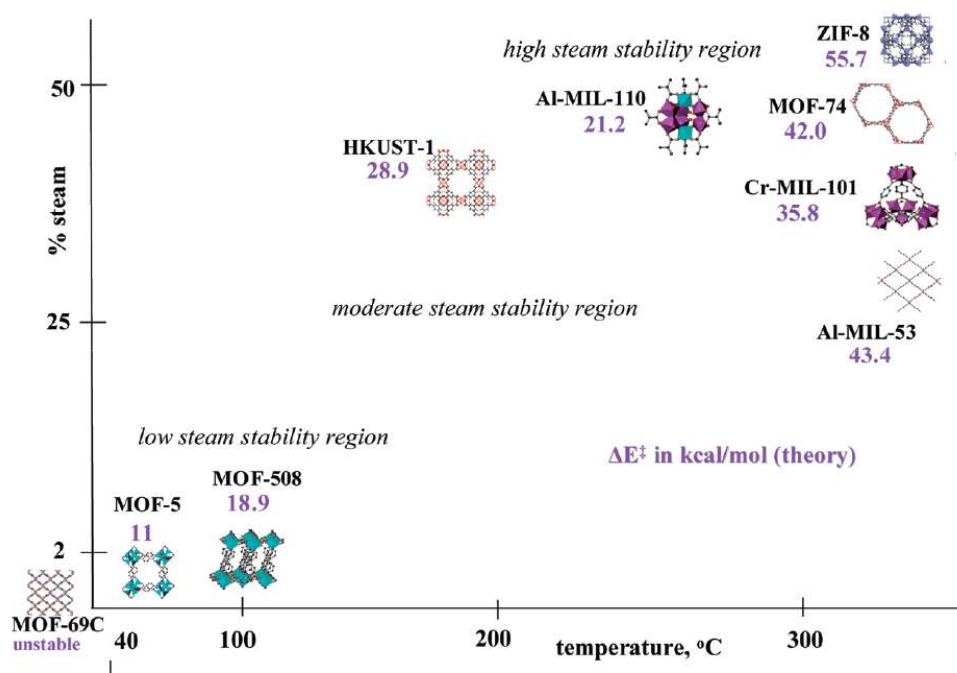


Figure 5.4 : Carte de stabilité en présence de vapeur d'eau de plusieurs MOFs. L'énergie d'activation du déplacement du ligand par une molécule d'eau est reportée en violet pour chaque système étudié. Cette figure est tirée de [225].

protéine ou du graphite) ressent un potentiel moindre que si elle était entourée uniquement par des autres molécules d'eau. La conséquence de cela étant une baisse de la densité de l'eau à proximité de telles surfaces [232, 233]. Bien que plusieurs études, expérimentales et théoriques, aient été faites pour comprendre si une cavité non polaire appartenant à différents types de systèmes (canaux biologiques, cages de fullerènes, nanotubes de carbone...) peut se remplir d'eau ou pas, et éventuellement dans quelles conditions, l'état thermodynamique de l'eau dans des cavités non polaires à température ambiante n'a pas encore été bien caractérisé.

Dans la littérature, à l'heure actuelle, on trouve peu de données thermodynamiques sur l'hydratation des MOFs. La plupart des articles présente souvent des courbes d'analyse thermogravimétrique effectuées afin d'éliminer après la synthèse l'eau et les résidus éventuels de solvant et d'agent directeur de structure (*template*). Le groupe de Stefan Kaskel a conduit une étude [234] sur l'adsorption d'eau dans cinq MOFs différentes (HKUST-1, DUT-4, ZIF-8, MIL-100(Fe) et MIL-101), les effets de la température et les chaleurs isostériques ont été déterminés. La HKUST-1 et la DUT-4 ne sont pas stables à l'eau et la première présente l'affinité la plus élevée pour l'eau, la ZIF-8 est inerte mais fortement hydrophobe, la MIL-100(Fe) et la MIL-101 sont très stables en présence d'eau. En figure 5.5 sont présentées les isothermes d'adsorption d'eau dans ces matériaux. L'isotherme d'adsorption de l'eau dans la HKUST-1 à basse pression ($0.1 \leq P/P_0 \leq 0.3$) présente deux marches qui indiquent que l'adsorption se fait en deux étapes consécutives, qui correspondent au remplissage d'abord des pores les plus grands et ensuite des pores les plus petits. L'eau remplit d'abord les cavités les plus hydrophiles en se coordonnant aux cations de cuivre et ensuite celles au caractère hydrophobe dominant (car il n'y pas de sites métalliques accessibles et les ligands benzéniques contribuent à leur hydrophobicité). La saturation se trouve autour de $P/P_0 = 0.4$. La courbe correspondant à la désorption présente

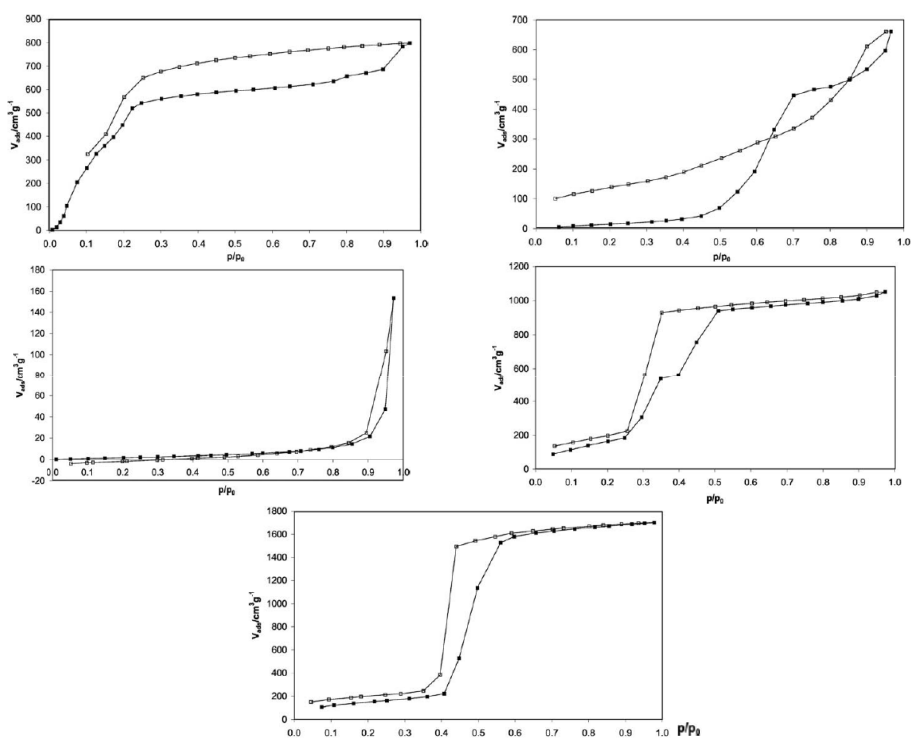


Figure 5.5 : Isothermes d'adsorption (symboles pleins) et désorption (symboles vides) de l'eau à 298 K dans la HKUST-1, la DUT-4, la ZIF-8, la MIL-100(Fe) et la MIL-101. Cette figure est tirée de [234].

une hystérèse étroite due à la formation de liaisons hydrogène. La totalité de l'eau n'est pas désorbée car une quantité reste adsorbée par chimisorption sur les cations Cu^{2+} dans les cavités les plus grandes. Bien que la HKUST-1 présente une forte affinité pour l'eau elle ne peut pas être utilisée comme dessiccateur car elle s'effondre en présence de quantités importantes d'eau. Il semble toutefois qu'elle peut être utilisée comme sensor d'humidité [235].

Les cavités de la DUT-4 ont un caractère très hydrophobe : l'adsorption de l'eau commence seulement autour de $P/P_0 = 0.4$. Cela s'explique par le fait que les cations Al ne sont pas accessibles car déjà liés aux oxygènes de la charpente. De plus les ligands dérivés du naphthalène contribuent à l'hydrophobicité de la surface interne de ce matériau. Comme pour la HKUST-1, à haute pression la quantité d'eau adsorbée augmente suite à la condensation de l'eau dans les pores. Des expériences de diffraction de rayons X ont montré que la DUT-4 n'est pas stable au contact de l'eau (cela explique aussi l'allure différente de la branche de désorption qui chute en dessous de celle d'adsorption).

La ZIF-8 est inerte à l'eau et fortement hydrophobe : même à saturation la quantité d'eau adsorbée est presque négligeable (environ $160 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ vs $800 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ et $650 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ respectivement pour la HKUST-1 et la DUT-4).

La MIL-100(Fe) est le seul système considéré ayant, en plus des micropores, des mésopores. Par conséquent l'adsorption de l'eau se fait pour ce système à des pressions plus élevées. L'isotherme d'adsorption présente deux marches, respectivement à $P/P_0 = 0.3$ et $P/P_0 = 0.4$, et la quantité de saturation est atteinte à $P/P_0 = 0.5$. Cette forme signifie que, comme pour la HKUST-1, il y a une première adsorption dans les cavités les plus petites, où les cations métalliques sont accessibles à l'eau, et une deuxième dans les plus grandes cavités. Ce matériau, synthétisé dans l'eau, y est totalement stable.

La MIL-101 présente aussi des mésopores qui, tout comme les fenêtres qui les interconnectent, sont encore plus grands que ceux de la MIL-100(Fe). Par conséquent, dans ce système l'adsorption se fait à une pression encore plus élevée (i.e. $P/P_0 = 0.4$) mais en une seule étape. Cela peut s'expliquer en considérant que les deux types de cavités, même si de taille différente, présentent une hydrophobicité similaire. La MIL-101 est aussi très stable en présence d'eau. Les chaleurs d'adsorption d'eau pour les systèmes stables en présence d'eau ont été calculées à partir des isothermes obtenues et ont toutes une valeur d'environ 46 kJ/mol . Cette valeur est proche de l'enthalpie molaire d'évaporation de l'eau (40.7 kJ/mol). Cet accord confirmerait que des liaisons hydrogène se forment entre les molécules d'eau adsorbées tout comme dans le *bulk*.

Une autre étude expérimentale [236] d'adsorption d'eau a été réalisée à 303 K sur une famille de systèmes stables en présence d'eau, isostructuraux et avec trois ligands de longueurs différentes (pyrazine, bipyridine et trans-1,2-bis(4-pyridyl)éthylène de longueur relative 0.4, 0.8, 1.0). Le but étant d'évaluer l'influence de la taille des pores. Ils s'agit en effet de MOFs tridimensionnelles constituées par des plans $[\text{Cu}_2(\text{pzdc})_2]$ empilés qui se terminent par des oxygènes carboxyliques et séparés par ses ligands pontants qui forment des canaux unidimensionnels. Les isothermes d'adsorption sont toutes de type I, ce qui témoigne de fortes interactions eau-adsorbant. En particulier les molécules d'eau se fixent sur les fonctions carboxylate qui sont, comme on l'a vu précédemment, des sites hydrophiles. Dans les trois cas les boucles d'hystérèse sont d'ampleur négligeable, ce qui indique que la structure est stable et qu'elle ne subit pas de modification importante au contact de l'eau. La quantité adsorbée augmente logiquement avec le volume des pores mais si dans la région des basses pressions il n'y a pas de différences notables, les isothermes se différencient à plus haute pression. Cela est dû au fait que dans un premier temps l'eau est adsorbée directement sur les sites hydrophiles, qui sont en même nombre dans les trois

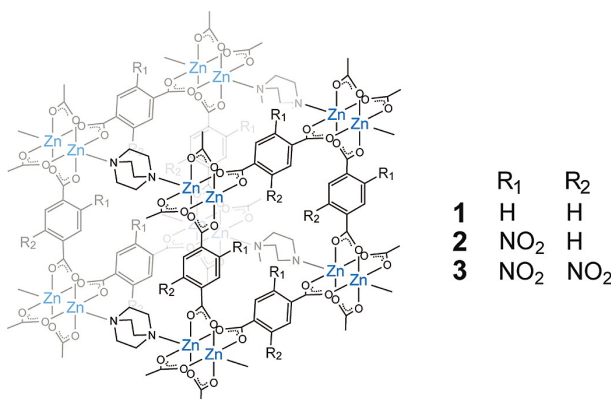


Figure 5.6 : Structure des trois MOFs de type $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})]$. Cette figure est tirée de [237].

systèmes. À plus haute pression, d'autres molécules peuvent s'adsorber mais elles ne peuvent diffuser que dans les systèmes avec des canaux de grande section.

De manière analogue d'autres travaux expérimentaux [237] étudient à 298 K les effets de l'adsorption de l'eau dans trois MOFs aux réseaux interpénétrés : $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})]$ (noté **1**), $[\text{Zn}_2(\text{bdc-NO}_2)_2(\text{dabco})]$ (noté **2**) et $[\text{Zn}_2(\text{bdc}-(\text{NO}_2)_2)_2(\text{dabco})]$ (noté **3**). Ces trois systèmes isostructuraux se différencient seulement par le nombre de groupes NO_2 présents sur la surface interne de leur cavité (respectivement zéro, deux et quatre), leurs structures sont schématisées sur la figure 5.6. L'eau adsorbée se liant aux groupes NO_2 hydrophiles via des liaisons hydrogène, joue le rôle de soutien structural dans les systèmes **2** et **3**. Plus les groupes nitrites sont nombreux plus le système présente un caractère hydrophile, la quantité d'eau adsorbée augmente en effet dans l'ordre **1 2 3** même si le volume poreux diminue (encombrement stérique). Comme montré sur la figure 5.7, dans les trois cas les isothermes ont une forme différente. En effet si l'isotherme d'adsorption du matériau **1** a une forme proche du type V avec un plateau de saturation à 3 molécules d'eau adsorbée par maille, celle du matériau **2** présente deux plateaux de saturation. Un plateau correspond à une valeur de molécules d'eau adsorbées par maille égale à 4 et l'autre égale à 6. Dans le cas du système **3** l'adsorption d'eau se fait différemment : son isotherme augmente graduellement et de manière monotone de $P \approx 0$ à $P = P_{\text{sat}}$.

L'effet de la fonctionnalisation par un groupe amino de certaines MOFs avec des ligands carboxylates, notamment la MIL-53(Al) et la $\text{Zn}(1,4\text{bdc})(\text{dabco})$, a été étudié par le groupe de Claude Mirodatos [238, 239]. L'introduction du groupe NH_2 augmente la polarité de la surface interne de la charpente et par conséquent, à basse pression, une quantité plus importante d'eau est adsorbée.

L'adsorption de l'eau dans des MOFs a également attiré l'attention des théoriciens. Par exemple l'influence de l'adsorption d'eau a été évaluée par dynamique moléculaire et Monte-Carlo dans l'ensemble Grand Canonique dans des MOFs anioniques (c'est-à-dire avec des cations extra-charpente mobiles) dites ZMOFs [240]. Cette famille de MOFs, synthétisée par le groupe de Eddaoudi [241, 242, 243], a des caractéristiques proches de celles des zéolithes. Une grande partie de ces matériaux est constituée de charpentes chargées et d'ions mobiles de charge opposée qui assurent l'électroneutralité. Ces caractéristiques les rendent intéressants pour de nombreuses applications industrielles (stockage d'hydrogène et échange ionique principalement). Par analogie avec les zéolithes ces systèmes sont considérés comme stables à l'eau. Cependant Nalaparaju

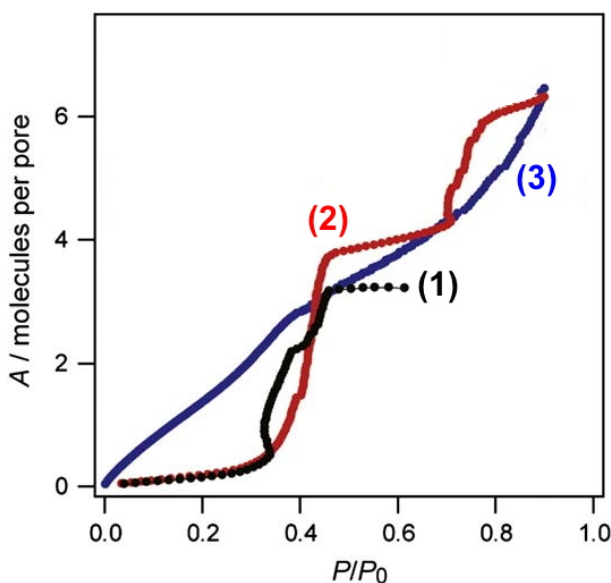


Figure 5.7 : Isothermes d'adsorption d'eau pour les trois matériaux de la figure 5.6. Cette figure est tirée de [237].

et al. ont pour la première fois caractérisé le phénomène d'adsorption d'eau dans les ZMOFs et en particulier ils ont étudié la Na-rho-ZMOF ainsi que le matériau échangé avec divers cations pour évaluer les effets de leur taille. En raison de sa forte affinité pour les cations métalliques, qu'ils appartiennent à la charpente ou pas, l'eau est fortement adsorbée dans ce matériau avec un mécanisme en trois étapes. À basse pression l'eau se lie aux cations Na^+ , puis elle s'adsorbe sur les parois des cages et enfin dans leur volume. Ce même mécanisme avait été observé dans les zéolithes NaX et NaY. Il est intéressant de remarquer que si, dans la forme anhydre, les cations occupent en majorité les sites dits de type I, pendant l'adsorption ils se déplacent progressivement vers les sites de type II où l'eau s'adsorbe préférentiellement pour des raisons stériques. Les positions de type I et de type II, qui se trouvent respectivement dans les canaux principaux et dans les cavités α , sont montrées en la figure 5.8. Si le rayon des cations mobiles augmente (Li^+ , Na^+ , Cs^+) la capacité d'adsorption et la chaleur isostérique diminuent car le volume poreux et l'intensité des interactions électrostatiques diminuent.

L'adsorption de l'eau a été étudiée par simulation GCMC dans une MOF appelée HKUST-1 (ou CuBTC) [244, 200] à laquelle je m'étais intéressée pendant mon stage de fin d'études (Master 2). Elle est constituée de dimères de cuivre (II) liés entre eux par des ligands benzène-1,3,5-tricarboxylate (BDC). Dans ces travaux les modèles utilisés ont été optimisés de façon *ad hoc* pour le système et les conditions considérés. Leur caractère prédictif reste donc très limité. Le groupe de Sofia Calero a montré que 80% de l'énergie d'adsorption de l'eau dans la HKUST-1 est de nature électrostatique, cette composante étant surtout due aux interactions qui s'exercent entre les molécules d'eau et la charpente. Les liaisons hydrogène entre les molécules d'eau adsorbées ne contribuent donc pas de manière déterminante au phénomène d'adsorption. La chaleur d'adsorption Q_{ads} n'augmente pas avec le nombre de molécules adsorbées ($Q_{\text{ads}} = 46 \text{ kJ/mol}$ à recouvrement nul et reste d'environ 51 kJ/mol lorsque le nombre de H_2O adsorbées par maille varie de 4 à 42) et elle est sensiblement supérieure à la chaleur de vaporisation de l'eau. La HKUST-1 présente une très forte affinité pour l'eau, elle est adsorbée de préférence dans les cages principales à proximité des cations Cu^{2+} qui sont des sites insaturés. Cette étude

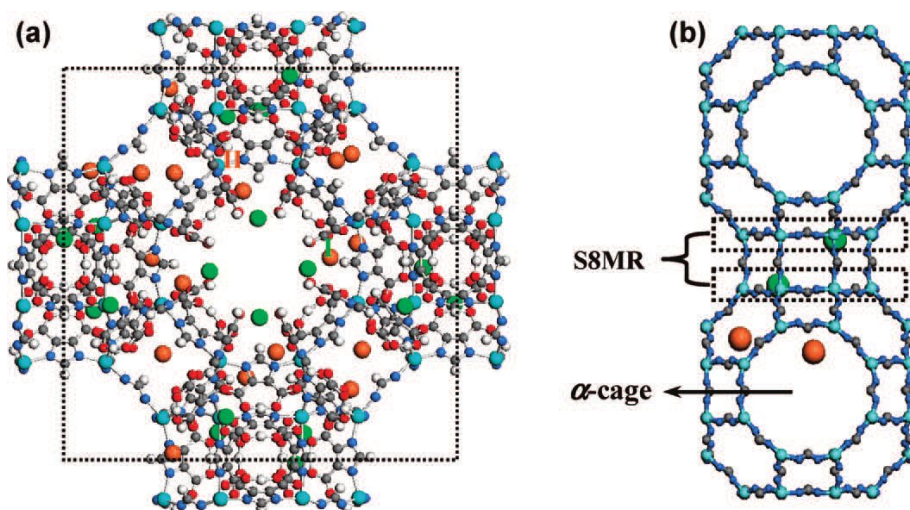


Figure 5.8 : Représentation de la structure du système Na-rho-ZMOF. Les sites de type I sont représentés en vert et ceux de type II en orange. Les atomes In sont en bleu clair, les atomes N en bleu, les atomes O en rouge et les atomes H en blanc. Cette figure est tirée de [240].

montre également que d'autres molécules apolaires ou quadrupolaires (e.g. Ar, N₂, H₂, O₂, CO₂ et CH₄) s'adsorbent dans les poches tétraédriques. Les deux types de sites, qui correspondent aux deux cavités de la HKUST-1, sont présentés sur la figure 5.9.

Contrairement aux zéolithes où la présence d'eau induit une diminution de l'adsorption du CO₂ avec lequel elle entre en compétition, le groupe de Randall Snurr a montré que la capacité d'adsorption du CO₂ dans la HKUST-1 est améliorée de manière significative lorsqu'une petite quantité d'eau (correspondant environ à 4% en masse) est pré-adsorbée sur les sites métalliques. En effet l'eau se fixe sur les cations de la charpente zéolithique au détriment du CO₂ en raison de son fort moment dipolaire. Dans le cas de la HKUST-1, la forme hydratée adsorbe 71% plus que la forme anhydre à une pression de 0.1 bar, 45% à 1 bar et 32% à 2 bar. Ces tendances, prévues par des simulations, ont été confirmées par des expériences même si l'accord n'est pas quantitatif. Les interactions coulombiques entre le moment quadrupolaire du CO₂ et le champ électrique de l'adsorbant, amplifié par la pré-adsorption des molécules d'eau sur les métaux, sont responsables de l'augmentation de l'adsorption du CO₂ dans la HKUST-1. De manière analogue à l'étude précédente, l'adsorption du méthane et de l'azote a aussi été étudiée. Si dans le cas du méthane la pré-adsorption d'une petite quantité d'eau n'a pas d'effet significatif, dans le cas de l'azote la présence d'eau induit une diminution de la quantité adsorbée d'azote. Dans des mélanges équimolaires CO₂/CH₄ et CO₂/N₂ les molécules d'eau fixées aux cations métalliques améliorent la sélectivité du CO₂.

5.1.3 Hétérogénéité de la surface interne : le cas des zéolithes

Plusieurs études [245, 246, 247] conduites sur des systèmes différents, ont mis en évidence que toutes les cavités hydrophobes présentent une caractéristique commune : leur surface est hétérogène (du point de vue chimique, géométrique et électronique). Des travaux menés au sein de l'équipe en 2008 par Fabien Caillez [164] sur la thermodynamique de l'adsorption d'eau

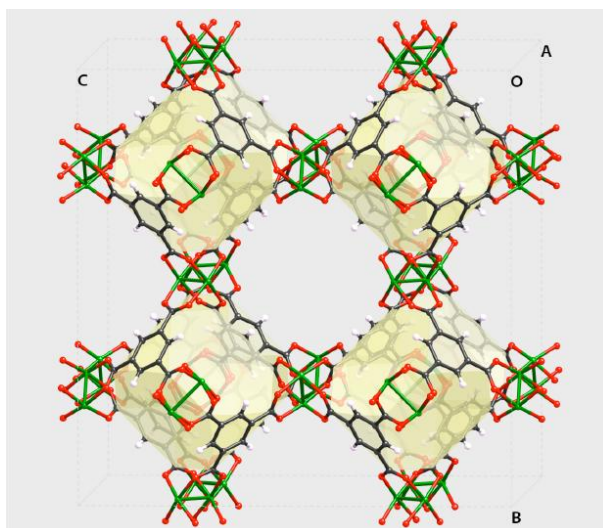


Figure 5.9 : Représentation de la maille de la HKUST-1. Les atomes de Cu sont représentés en vert, les atomes de O en rouge, les atomes de C en noir et les atomes de H en blanc. Le ligand organique est le benzène-1,3,5-tricarboxylate (BDC). La maille élémentaire est constituée par un canal central de 9 Å de diamètre et huit poches tétraédriques de 5 Å de diamètre.

dans la zéolithe silicalite-1 ont mis en évidence l'effet des défauts localisés sur la surface interne du matériau. En particulier l'effet du taux de l'hétérogénéité de la cavité hydrophobe a été étudié, l'hétérogénéité étant introduite par des défauts hydrophiles (groupes silanol). L'énergie d'interaction eau-zéolithe a été choisie pour quantifier l'influence du taux d'hydrophilie de la surface. Dans le système idéal de la silicalite-1 sans défauts l'interaction entre une molécule d'eau et la charpente est d'environ -17 kJ par molécule alors que entre deux molécules d'eau à l'état *bulk* est de -42 kJ par molécule. La silicalite-1 étant une zéolithe hydrophobe, lorsqu'on introduise progressivement des défauts hydrophiles sur la surface interne, l'énergie d'interaction eau-charpente diminue et le matériau devient alors de plus en plus hydrophile. Deux cas peuvent ainsi se présenter selon la nature du défaut. Si l'interaction eau-charpente devient plus favorable de celle établie entre deux molécule d'eau *bulk* on parlera de défauts forts, si au contraire cette interaction reste inférieure à celle dans l'eau *bulk* ces défauts sont dits faibles.

Dans le cas des défauts faibles, les isothermes d'adsorption sont de type V (en forme de S) et le matériau reste hydrophobe quelque soit la quantité de défauts présents. L'enthalpie d'adsorption devient toutefois de plus en plus grande lorsque la concentration de défauts augmente. À faible potentiel chimique l'eau n'est pas adsorbée car ce n'est pas un phénomène énergétiquement favorable mais l'eau pénètre soudainement à partir d'une certaine valeur du potentiel chimique μ qui, selon la concentration en défauts, peut être inférieure ou supérieure à celle du potentiel chimique de saturation μ_0 . La figure 5.10 montre que lorsqu'il y a 1 et 4 défauts par maille de zéolithe la condensation de l'eau se produit au-delà de la pression de saturation *bulk* comme dans le système sans défauts. Quand les défauts sont au nombre de 12 par maille la condensation intervient en-dessous de la pression de saturation *bulk*. L'interaction eau-eau est dominante et la condensation a lieu par nucléation homogène progressive : d'abord des clusters de molécules d'eau se forment et ensuite ils fusionnent de manière à former la phase homogène liquide. Par conséquent, l'entropie diminue très rapidement pendant la nucléation et lentement une fois le liquide formé.

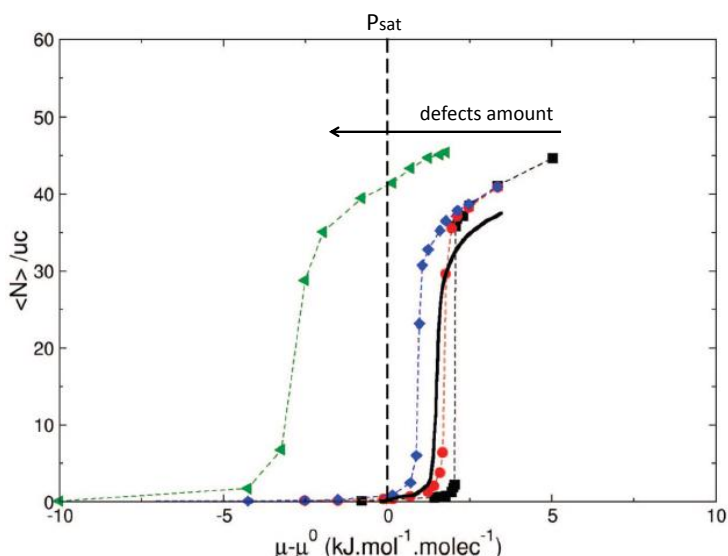


Figure 5.10 : Cette figure montre que les isothermes d'adsorption d'eau dans la silicalite-1 dans le cas de défauts faibles à 300 K obtenues par simulations GCMC sont toutes de type V. En particulier en pointillés noir est tracée celle correspondant au cas idéal (absence de défauts), en rouge à 1 défaut par maille, en bleu à 4 défauts par maille et en vert à 12 défauts par maille. En trait plein, l'isotherme expérimentale. Cette figure est tirée de [164].

Lorsque les défauts sont forts, l'isotherme d'adsorption présente une forme différente selon le nombre de défauts. Dans les conditions idéales d'absence de défauts elle est de type V, avec 1 et 4 défauts par maille de type IV et avec 12 défauts par maille elle a une forme très proche du type I. En présence de défauts (même en petite quantité) des molécules d'eau commencent à entrer dans le matériau à basse pression. Comme nous pouvons le voir sur la figure 5.11, la transition vapeur-liquide est d'autant plus nette et à potentiel élevée que le nombre de défaut par maille est bas. L'interaction eau-zéolithe est dominante sur celle eau-eau. Pour les conditions de 1 et 4 défauts par maille, la nucléation a lieu à très basse pression et est hétérogène : les molécules d'eau sont adsorbées sur la surface interne du pore et en particulier une sur chaque défaut. Ce phénomène a pour conséquence une chute de l'entropie due à la forte directionnalité de cette interaction. À plus haute pression, des agrégats de molécules d'eau se forment autour de celles adsorbées sur les défauts (ce qui correspond à une phase dite de pré-condensation). Ces agrégats agissent comme des germes de condensation et fusionnent entre eux jusqu'à former une phase liquide homogène. La surface d'un matériau hydrophobe lorsque des faibles concentrations de défauts forts y sont introduits devient très hétérogène car des zones hydrophiles et attractives apparaissent (ce sont les zones proches des groupes silanols où les agrégats de 3 ou 4 molécules d'eau se constituent). L'isotherme correspondante est du type IV, et correspond à l'adsorption intense d'une petite quantité d'eau à très basse pression, suivie d'un plateau pour des pressions intermédiaires et enfin d'un remplissage soudain du pore. Quand la concentration de défauts sur la surface du pore est plus importante (i.e. 12 groupes silanols par maille) la forme de l'isotherme d'adsorption s'approche du type I. Le matériau est désormais totalement hydrophile, les défauts étant suffisamment proches. Dans ce cas les interactions zéolithe-eau sont plus importantes que celles entre molécules d'eau, l'hydratation se fait de manière homogène et continue.

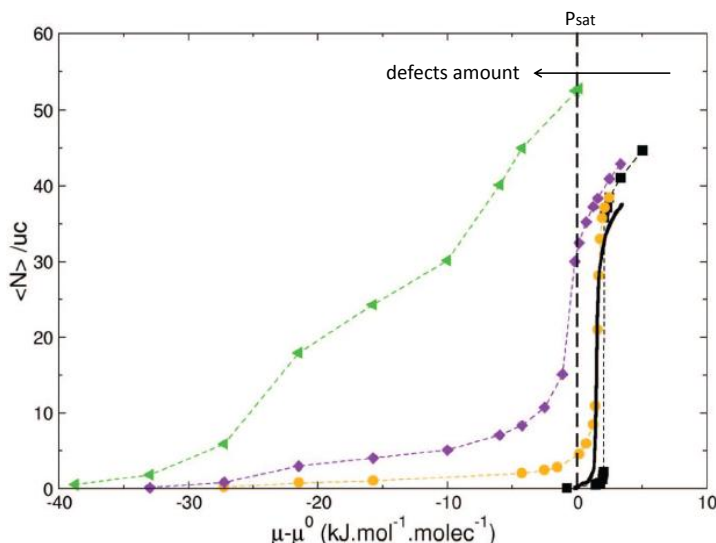


Figure 5.11 : Cette figure montre les isothermes d'adsorption d'eau dans la silicalite-1 dans le cas de défauts forts à 300 K obtenues par simulations GCMC. En pointillés noir est tracée celle correspondante au cas idéal (absence de défauts), en jaune à 1 défaut par maille, en violet à 4 défauts par maille et en vert à 12 défauts par maille. En trait plein, l'isotherme expérimentale. Cette figure est tirée de [164].

5.2 Le mécanisme d'hydratation des IRMOFs

Beaucoup de choses restant encore à comprendre sur cette thématique, nous avons décidé d'étudier l'hydratation d'un membre de la famille des IRMOFs à l'aide de la dynamique moléculaire *ab initio* et en particulier de la méthode Car–Parrinello. Cette méthode est particulièrement adaptée car elle présente quatre grands avantages :

- elle apporte une vision dynamique, cela est fondamental dans la caractérisation du phénomène de l'hydratation où le facteur temporel est primordial,
- elle permet d'atteindre un niveau de précision élevé tout en considérant une température nettement supérieure au zéro absolu (typiquement la température ambiante). Cela rend possible l'exploration de tout l'espace de phase du système étudié sans devoir se limiter aux minima globaux,
- elle ne nécessite pas de champ de force. Cette étude s'affranchit donc de ce type de contraintes et permet de décrire la rupture et la création de liaisons chimiques,
- elle ne repose sur aucune hypothèse sur le mécanisme que nous voulons étudier, par conséquent dans ces travaux j'observe ce qui se passe pendant l'hydratation du système sans introduire de biais.

5.2.1 Un système modèle

La méthode Car–Parrinello ayant des coûts de calcul importants impose le choix d'un système relativement petit. L'IRMOF-1 avec 424 atomes dans la maille élémentaire de côté 25.8 Å est déjà trop grande par rapport à nos exigences. Je me suis donc tournée vers l'IRMOF-0 [248] qui est constituée de tétraèdres Zn_4O comme tous les membres de la famille et de ligands

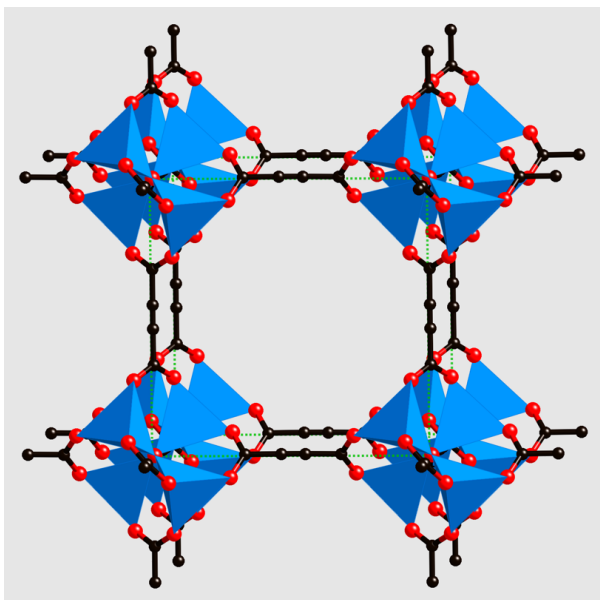


Figure 5.12 : Représentation de la maille élémentaire cubique de l'IRMOF-0h. Les atomes de carbone sont indiqués en noir, ceux d'oxygène en rouge et les tétraèdres centrés sur les cations de zinc en bleu.

acétylènedicarboxylates. Elle est la plus petite de la série car les ligands organiques sont plus courts que ceux de tous les autres membres. De plus, sa maille est beaucoup plus petite que celle de l'IRMOF-1. En effet les ligands 1,4-benzènedicarboxylate de l'IRMOF-1 étant tournés les uns par rapport aux autres, cela diminue la symétrie du réseau et a comme conséquence que la maille élémentaire est constituée de 8 tétraèdres Zn_4O , elle est donc quatre fois plus grande que celle de l'IRMOF-0. Dans la réalité, la structure de l'IRMOF-0 est constituée de deux réseaux interpénétrés et n'est donc pas poreuse. En considérant un seul de ces réseaux interpénétrés nous avons créé une structure idéale non interpénétrée et l'avons appelé IRMOF-0h. La maille élémentaire de ce système, représentée sur la figure 5.12, est cubique (groupe d'espace $P - \bar{4}3m$) de côté a égal à 11.12 Å très proche de celui expérimental ($a/2 = 10.92$ Å). Elle présente un seul type de porosité : des canaux parallèles aux axes cristallographiques.

5.2.2 Détails techniques

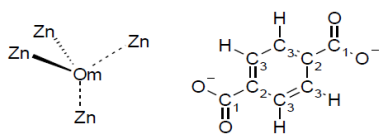
Les principes de la méthode Car–Parrinello ayant été présentés dans la section 2.5, dans cette section je ne discuterai que du choix des paramètres qui nous ont permis d'étudier le mécanisme d'hydratation de l'IRMOF-0h. Les différentes dynamiques ont été réalisées par le *package* CPMD [144], qui se base sur la formulation de Kohn–Sham de la fonctionnelle de la densité. La fonctionnelle à correction de gradient BLYP a été utilisée. Le rayon de coupure R_c a été fixé à 90 Ry et seuls les électrons de valence ont été considérés de manière explicite. Les interactions entre les électrons de valence et du cœur sont prises en compte implicitement par les pseudopotentiels de Troullier–Martins. Les simulations de dynamique ont été réalisées sur une maille élémentaire avec des conditions périodiques aux bords. La structure a été deutérée pour de simples raisons pratiques, i.e. pouvoir distinguer facilement les hydrogènes de l'eau et ceux de l'IRMOF-0h. Le pas de temps a été fixé à 4 u.a. (ce qui correspond à environ 0.1 fs) et

la masse fictive des électrons à 400 u.a. Plusieurs états du système IRMOF-0h + H₂O ont été étudiés, chaque état correspondant à une charge en eau différente. J'ai réalisé des dynamiques avec 1, 4, 8, 12 et 35 molécules d'eau adsorbées d'une durée respective de 190 ps, 410 ps, 98 ps, 48 ps et 56 ps. Pour chaque état étudié, la configuration initiale a été extraite d'une simulation Monte Carlo dans l'ensemble grand-canonique et ensuite équilibrée dans l'ensemble canonique pour une durée d'au moins 5 ps pendant laquelle la température est maintenue à 300 K par le thermostat de Berendsen (rapport fréquence/temps constant de 11 u.a.). Les dynamiques ont ensuite été réalisées dans l'ensemble microcanonique *NVE*. L'évolution de l'énergie cinétique a été régulièrement contrôlée pour s'assurer que la température du système restait de 300 K. Initialement nous avons essayé de se placer dans l'ensemble *NPT*, théoriquement plus adapté pour étudier l'hydrostabilité, mais cela n'a pas été possible en raison des coûts de calcul extrêmement élevés. En effet le rayon de coupure requis pour avoir une bonne convergence du stress s'exerçant sur la maille élémentaire a été estimé à environ 350 Ry. De plus il aurait été nécessaire de considérer au moins une double maille élémentaire (2x2x2) pour amortir les fluctuations de volume qui rendaient le système fortement instable. Les moments dipolaires de l'eau ont été calculés le long des trajectoires en remplaçant les fonctions d'onde électroniques de Kohn–Sham [249] par les orbitales de Wannier (orbitales de localisation maximale) dont les centres sont attribués aux molécules d'eau [250, 251, 252].

5.2.3 Travail préliminaire

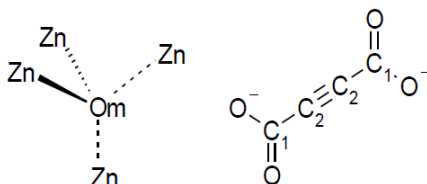
Les travaux menés par Romain Jonchière pendant son stage de fin d'études dans notre équipe ont constitué la base de cette étude. Il a calculé par simulation GCMC les isothermes d'adsorption de l'eau dans l'IRMOF-1 et l'IRMOF-0h à 300 K dans des doubles mailles élémentaires pour minimiser l'influence des conditions périodiques. Les molécules d'eau sont décrites par le modèle TIP4P rigide et non polarisable. Pour l'IRMOF-1 trois jeux de paramètres [230, 253, 123] résumés dans le tableau 5.1 ont été testés, sans relever des différences importantes. En effet les isothermes obtenues par simulation GCMC présentent toutes la même forme (type V avec une large hystérèse) et les trois pressions de transition diffèrent peu entre elles : 4.5 kPa selon le potentiel proposé par Greathouse, 5 kPa selon celui de Sagara et 13 kPa selon celui de Snurr (dans la branche de désorption les pressions étant beaucoup plus proches : 0.5 kPa, 0.5 kPa et 1.8 kPa respectivement). Ces jeux de paramètres étant en bonne approximation équivalents, le champ de force proposé par Greathouse a été choisi et les charges atomiques partielles ont été adaptées pour décrire le ligand acétylènedicarboxylate de l'IRMOF-0h tableau 5.2. L'isotherme d'adsorption d'eau dans la plus petite des IRMOFs a été ainsi obtenue. Sur la figure 5.13 on peut voir qu'elle est de type V et présente une hystérèse, elle est caractéristique d'un système hydrophobe où l'eau n'entre pas spontanément à basse pression. La quantité adsorbée à saturation est de 35 molécules par maille.

Une fois l'isotherme d'adsorption calculée, plusieurs questions se posent. Pour comprendre si l'adsorption d'une espèce dans un matériau correspond à une vraie transition de phase de l'adsorbat de l'état gaz à l'état liquide et si l'hystérèse est due à la présence d'états métastables, le potentiel thermodynamique du système doit être calculé. Or il n'est pas possible de le déterminer directement, il faut utiliser des méthodes spécifiques comme par exemple celle introduite par Wang Landau [254, 255] qui consiste à calculer la densité des états *on the fly* par simulation Monte-Carlo avec un échantillonnage différent de celui de Boltzmann en fonction de l'énergie du système. Cette méthode a été utilisée avec succès pour étudier une large gamme de systèmes (des modèles Ising [256] aux fluides de type Lennard–Jones [257] en passant par les protéines [257]) et a été revisitée par Juan J. de Pablo et coll. [258, 259, 260] pour pouvoir



	GREATHOUSE			SAGARA			SNURR		
Atome	q_i	$\sigma_{ii}(\text{\AA})$	$\epsilon_{ii}(\text{K})$	q_i	$\sigma_{ii}(\text{\AA})$	$\epsilon_{ii}(\text{K})$	q_i	$\sigma_{ii}(\text{\AA})$	$\epsilon_{ii}(\text{K})$
Zn	1,2	2,311	0,720	1,33	2,311	0,720	1,275	4,070	27,79
O _m	-1,2	3,088	426,8	-1,78	3,088	426,8	-1,5	3,050	48,36
C ₁	0,6	3,617	74,45	0,62	3,617	74,45	0,475	3,490	48,06
C ₂	0	3,617	74,45	0,05	3,617	74,45	0,125	3,490	48,06
C ₃	-0,1	3,617	74,45	-0,12	3,617	74,45	-0,15	3,490	48,06
O	-0,6	3,088	426,8	-0,63	3,088	426,8	-0,6	3,050	48,36
H	0,1	3,166	11,12	0,12	3,166	11,12	0,15	2,870	7,67

Tableau 5.1 : Les paramètres attribués à chaque type d'atome de l'IRMOF-1 pour les trois champs de force qui ont été testés en calculant l'isotherme d'adsorption-désorption de l'eau.



Atom	q_i	$\sigma_{ii}(\text{\AA})$	$\epsilon_{ii}(\text{K})$
Zn	1.275	4.07	27.8
O _m	-1.5	3.05	48.4
C ₁	0.6	3.49	48.1
C ₂	0	3.49	48.1
O	-0.6	3.05	48.4

Tableau 5.2 : Les paramètres du champ de force utilisés pour tracer l'isotherme d'adsorption-désorption de l'eau dans l'IRMOF-0h.

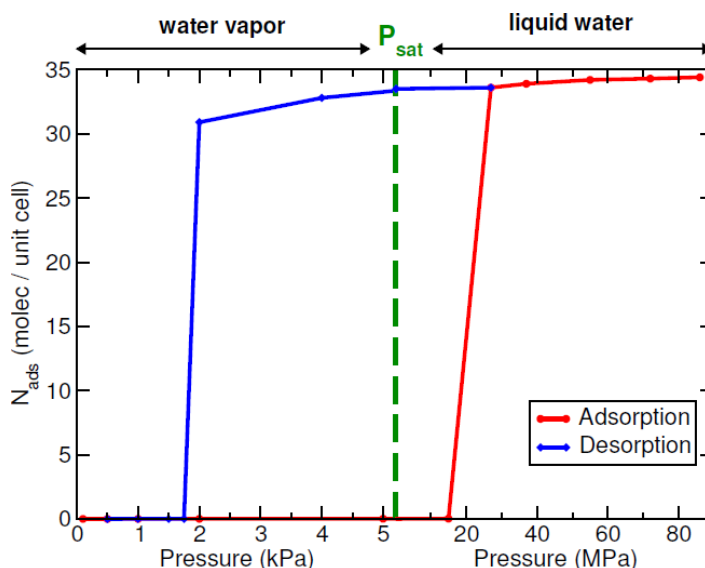


Figure 5.13 : Isotherme d'adsorption–désorption de l'eau dans l'IRMOF-0h à 300K est de type V et présente une hystérèse.

traiter les ensembles étendus (*expanded ensembles*). Cette version de la méthode Wang Landau dite EXEDOS (*Expanded Ensemble Density of States*) a été utilisée dans cette étude. Les états métastables sont définis par une nouvelle variable ξ appelée coordonnée de réaction, en fonction de laquelle l'évolution de la densité des états est calculée. En particulier lorsque l'on s'intéresse à l'adsorption, le potentiel thermodynamique est le grand potentiel Ω . Cette grandeur a été déterminée en fonction du nombre de molécules d'eau adsorbées dans le matériau.

Le profil du grand potentiel Ω tracé en fonction du nombre N de molécules d'eau adsorbées par maille dans la IRMOF-0 est reporté sur la figure 5.14 pour quelques valeurs de pression significatives et à 298 K. Le profil de Ω présente deux puits, les minima locaux étant autour de $N = 0$ et $N = 35$. Pour des pressions inférieures à 3 kPa l'état le plus stable est celui qui correspond au système vide. Pour celles supérieures à cette valeur, l'état correspondant à la saturation devient le plus stable. La présence de deux états métastables est caractéristique des transitions du premier ordre d'une phase gazeuse à une liquide et le passage de l'un à l'autre nécessite le franchissement d'une barrière d'énergie macroscopique. Au cours d'une simulation Monte Carlo qui se déroule dans un temps limité à travers des mouvements microscopiques, il est donc possible que l'état plus stable ne soit pas échantillonné. Cela explique la présence d'hystérèse dans l'isotherme d'adsorption correspondante.

5.2.4 Dynamiques *ab initio* de l'eau dans l'IRMOF-0h

L'adsorption d'une molécule d'eau

J'ai fait une dynamique de 190 ps (ce qui correspond à 30 000 heures CPU) à 300 K pendant laquelle une seule molécule d'eau est adsorbée dans l'IRMOF-0h. Pour visualiser ce qui se passe pendant ce temps et localiser la molécule d'eau, nous avons calculé la fonction de distribution radiale de la distance entre son oxygène et le zinc de la structure le plus proche $d_{\text{Zn-O}_{\text{eau}}}$

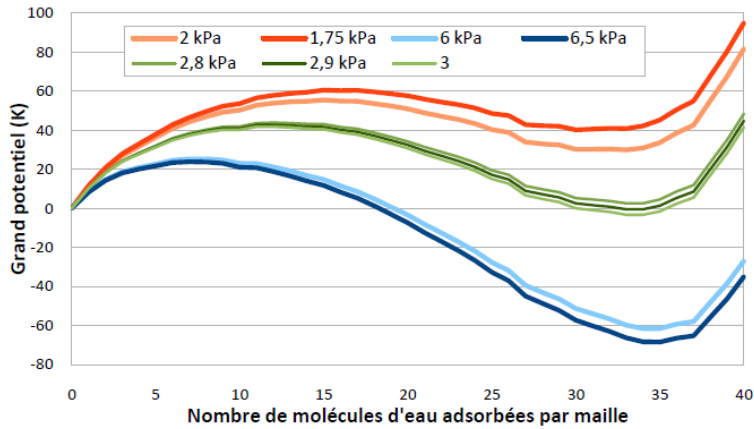


Figure 5.14 : Profil du grand potentiel Ω en fonction du nombre N de molécules d'eau adsorbées par maille de l'IRMOF-0h pour plusieurs pressions à 298 K.

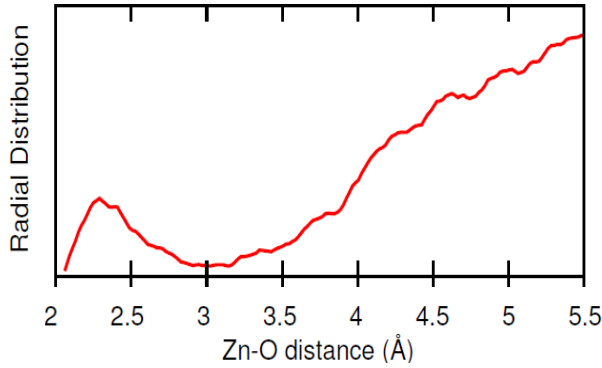


Figure 5.15 : Profil de la fonction de distribution radiale d'une molécule d'eau dans l'IRMOF-0h : distance entre son oxygène et le zinc de la structure le plus proche ($d_{\text{Zn-O}_{\text{eau}}}$). Cette distance est de 2.2 Å quand l'eau a attaqué un zinc et est entrée dans sa sphère de coordination, et supérieure à 5.5 Å quand elle diffuse librement dans le matériau.

(figure 5.15). On remarque qu'elle se trouve soit à une distance $d_{\text{Zn-O}_{\text{eau}}}$ égale à 5.5 Å (donc en dehors de la sphère de coordination du zinc) soit près d'un zinc ($d_{\text{Zn-O}_{\text{eau}}} = 2.2$ Å). En suivant cette même distance $d_{\text{Zn-O}_{\text{eau}}}$ au fil du temps et en ayant fixé le seuil de 2.8 Å comme limite de la sphère de coordination des cations de zinc, nous observons la molécule d'eau diffuser librement dans le matériau et s'approcher ponctuellement et de manière réversible d'un des zincs du cluster (figure 5.16). Il est intéressant de remarquer que ces trois attaques sont très courtes (elles ont une durée comprise entre 0.3 ps et 3.0 ps) et se font à chaque fois sur un zinc différent. Rappelons que les quatre zincs sont équivalents du point de vue chimique. Les attaques sont réversibles et aucune mémoire de la géométrie précédente n'est gardée. Cette idée de réversibilité sera confirmée par l'énergie libre du système qui présente une barrière suffisamment basse pour qu'elle puisse être dépassée aisément à température ambiante avec une probabilité cohérente avec celle que nous avons observée (un attaque tous les 65 ps environ).

Ces attaques correspondent en réalité à l'établissement d'un équilibre réversible entre deux états métastables : l'un anhydre de géométrie tétraédrique (A) et l'autre hydraté de géométrie bipyramidale (B) (figure 5.17). L'état A correspond donc au cluster de la structure qui reste

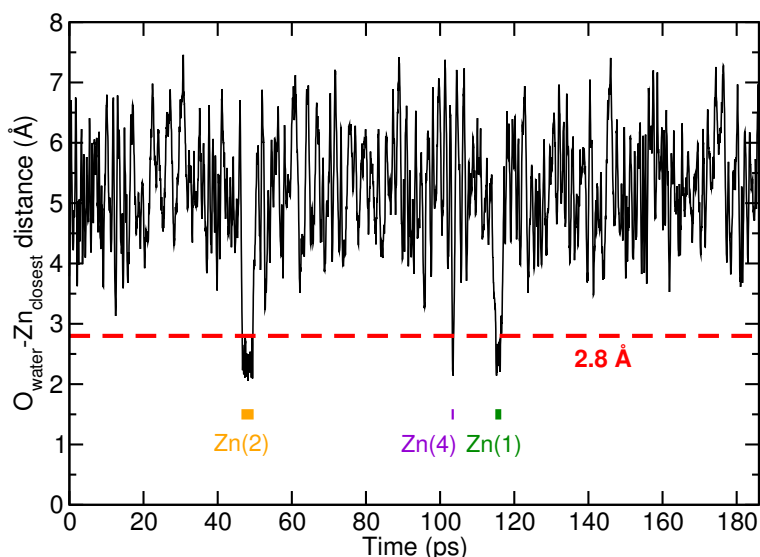


Figure 5.16 : Évolution de la distance $d_{\text{Zn-O}_{\text{eau}}}$ au cours du temps : l'eau diffuse dans le canal et attaque réversiblement trois fois un des atomes de zinc de la structure. Les cations de zinc, équivalents par symétrie, ont été numérotés et il est intéressant de mettre en évidence que chaque attaque se fait sur un zinc différent (dans l'ordre le 2ème, le 4ème et le 1er).

inchangé lorsque la molécule d'eau diffuse librement à l'intérieur du pore ($d_{\text{Zn-O}_{\text{eau}}} \simeq 5.5 \text{ \AA}$) et l'état B se forme suite à l'attaque d'une molécule d'eau sur un des atomes de zinc du cluster. Ce zinc devient donc pentacoordonné et, par conséquent, la géométrie du cluster change et prend la forme d'une bipyramide trigonale (figure 5.18). Dans cette configuration le cation attaqué est pentacoordonné car lié à l'oxygène centrale, aux trois ligands carboxylates de l'IRMOF-0h et à la molécule d'eau. Une telle géométrie pour le Zn(II) n'est pas rare en chimie de coordination [261, 262].

Pour mieux caractériser ces deux états nous avons calculé le *potential mean field (PMF)* qui en bonne approximation peut être considérée comme l'énergie libre du système tracée en fonction de la même distance $d_{\text{Zn-O}_{\text{eau}}}$ que nous avons choisie comme coordonnée de réaction la plus adaptée pour définir cet équilibre $A \longleftrightarrow B$ (figure 5.19). À l'état hydraté correspond donc un minimum

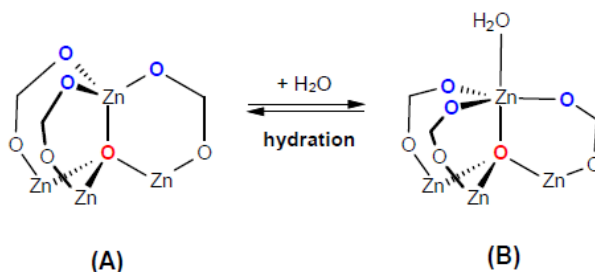


Figure 5.17 : Lorsqu'une molécule d'eau est adsorbée dans l'IRMOF-0h, un équilibre réversible a lieu entre deux états métastables. L'un (A) anhydre et de géométrie tétraédrique et l'autre (B) hydraté de géométrie bipyramide trigonale.

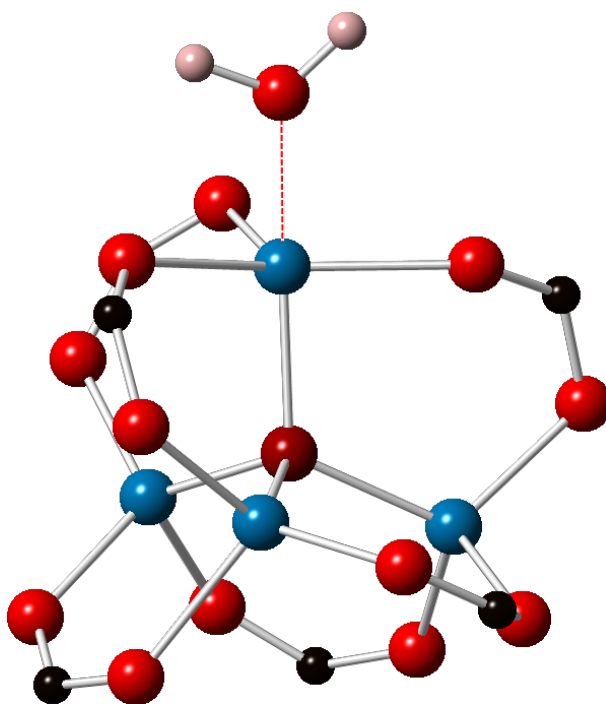


Figure 5.18 : Représentation de l'état B hydraté de géométrie bipyramide trigonale dans laquelle seuls les atomes de la maille les plus proches de l'eau sont représentés. Les atomes de zinc sont dessinés en bleu, l'oxygène central inorganique en bordeaux, les oxygènes en rouge, les carbones en noir et les hydrogènes en rose.

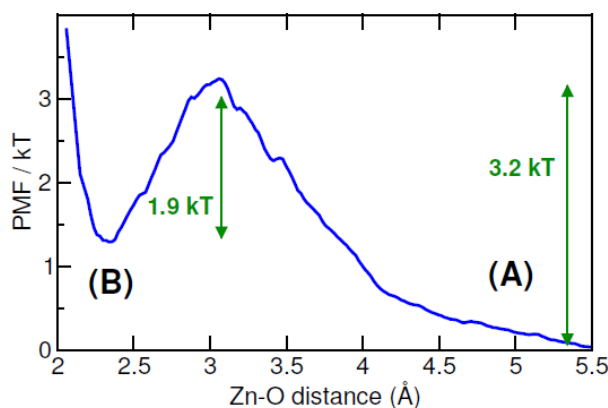


Figure 5.19 : Profil de l'énergie libre calculé à 300 K en fonction de la distance $d_{\text{Zn-O}_{\text{eau}}}$. À l'état hydraté (B) correspond un minimum local, et la barrière d'énergie libre entre cet état et l'état anhydre (A) à cette température est d'environ 8 kJ/mol.

1 water molecule (total: 160 ps)

H ₂ O index	Zn index	Attack time	Departure time	Lifetime of bound state
H ₂ O(1)	Zn(2)	47.5 ps	50.5 ps	3.0 ps
H ₂ O(1)	Zn(4)	105.0 ps	105.3 ps	0.3 ps
H ₂ O(1)	Zn(1)	117.0 ps	118.4 ps	1.4 ps

Tableau 5.3 : Ce tableau résume ce que nous observons lorsqu'une molécule d'eau est adsorbée dans le matériau : elle attaque trois fois l'un des cations de zinc du cluster étudié. Ces attaques sont très courtes et réversibles.

local d'énergie libre, il est donc légèrement moins stable que la forme sèche ($1.3 kT$). La barrière de l'attaque est estimée à $3.2 kT$, c'est-à-dire d'environ 8 kJ/mol pour une température de 300 K.

Le tableau 5.3 résume de manière schématique ce que nous observons pendant les 190 ps de simulation de l'adsorption d'une seule molécule d'eau dans l'IRMOF-0h.

L'adsorption de quatre molécules d'eau

Lorsqu'une dynamique avec quatre molécules d'eau insérées dans la structure est simulée, l'équilibre $A \longleftrightarrow B$ se déplace complètement vers la droite. Cela signifie que la forme hydratée est fortement stabilisée par l'introduction d'un nombre supérieure à un (quatre dans notre étude) de molécules d'eau adsorbées. Nous expliquons cet effet par la formation d'un réseau de liaisons hydrogène. La figure 5.20 présente des instantanés de ce réseau : la même molécule d'eau qui reste liée au même zinc au moins 375 ps, se lie aussi par liaisons hydrogène à au moins une autre molécule d'eau, voir aux trois autres à certains instants. Un effet collaboratif des molécules d'eau adsorbées entre donc en jeux et c'est grâce aux molécules voisines, qui ne sont pas directement impliquées dans l'attaque mais qui forment des liaisons hydrogène, que l'état lié est fortement stabilisé. La durée des attaques a en effet remarquablement augmenté lorsque

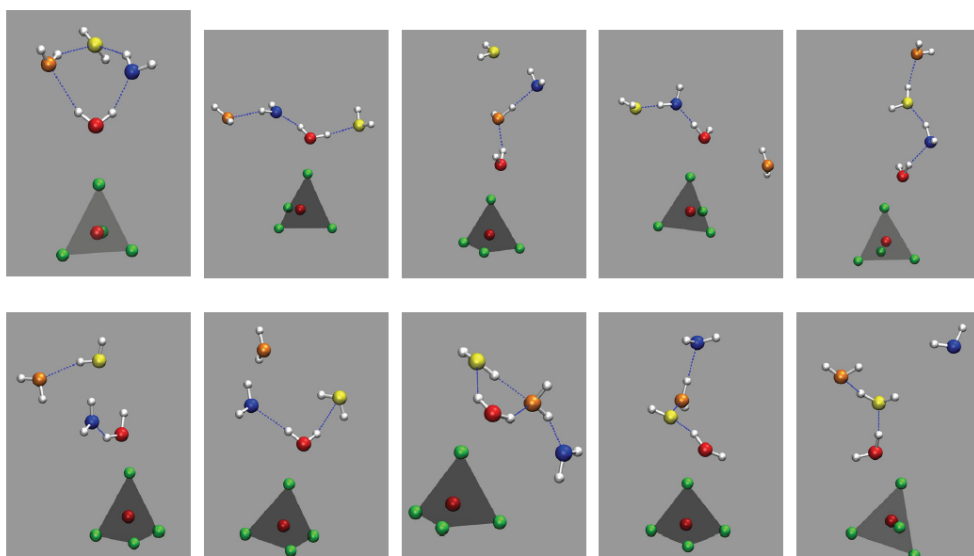


Figure 5.20 : Instantanés du système IRMOF-0h avec quatre molécules d'eau. Le même H_2O (son oxygène est en rouge) reste lié au même Zn^{2+} pendant au moins 375 ps. Cet H_2O se lie aussi via des liaisons hydrogène (tracées en pointillés bleu) à plusieurs autres molécules d'eau. Ainsi un réseau se forme et stabilise efficacement la géométrie correspondant à l'attaque.

quatre molécules d'eau sont adsorbées par rapport au cas considéré précédemment où une seule molécule d'eau est introduite dans l'IRMOF-0h. Pour identifier les liaisons hydrogène qui se forment dans ces conditions nous avons utilisé des critères géométriques sur les distances et les angles [263] : $d \leq 3.5 \text{ \AA}$ et $\theta \leq 40^\circ$.

Cet état hydraté stabilisé par l'effet collaboratif de toutes les molécules d'eau adsorbées, correspond en réalité à deux états labiles en équilibre réversible qui sont montrés en figure 5.22. L'état que l'on avait appelé B auparavant se transforme réversiblement en un état C également hydraté mais avec une géométrie à nouveau tétraédrique (figure 5.21). Cette réaction correspond à l'ouverture d'un des ligands carboxylates qui devient alors pendent. Le cation de zinc attaqué passe donc d'une pentacoordination à une tétracoordination. Par conséquent la coordonnée la plus adaptée pour décrire ce deuxième équilibre $B \longleftrightarrow C$ est l'angle qui se forme entre l'oxygène de l'eau qui fait l'attaque, le zinc attaqué et l'oxygène central du cluster de l'IRMOF-0h $\widehat{\text{O}_{\text{eau}}\text{ZnO}_{\text{centr}}}$. Les états B et C correspondent donc aux valeurs 180° et 109.4° de l'angle $\widehat{\text{O}_{\text{eau}}\text{ZnO}_{\text{centr}}}$ respectivement. En traçant le profil de l'énergie libre du système en fonction de cette grandeur, nous trouvons que l'état de géométrie tétraédrique (C) est plus stable, l'état B étant un minimum local. La différence d'énergie est de seulement de $0.7 \text{ } kT$ (ce qui correspond à 1.8 kJ/mol à 300 K) et la barrière est de seulement $1.9 \text{ } kT$ (4.8 kJ/mol à 300 K) figure 5.23.

Pour étudier l'alternance des états B et C, deux autres grandeurs en plus de l'évolution de l'angle $\widehat{\text{O}_{\text{eau}}\text{ZnO}_{\text{centr}}}$ ont été suivies tout au long de la dynamique d'un temps total de 410 ps (figure 5.24). La distance entre le zinc attaqué et l'oxygène de la molécule d'eau qui est entrée dans sa sphère de coordination $d_{\text{ZnO}_{\text{eau}}}$ a été suivie mais cette coordonnée de réaction ne permet pas de différencier les états B et C. Au contraire l'évolution de la distance $d_{\text{ZnO}_{\text{carb}}}$ entre le zinc attaqué et les oxygènes des ligands carboxylates (chacun indiqué avec une couleur différente)

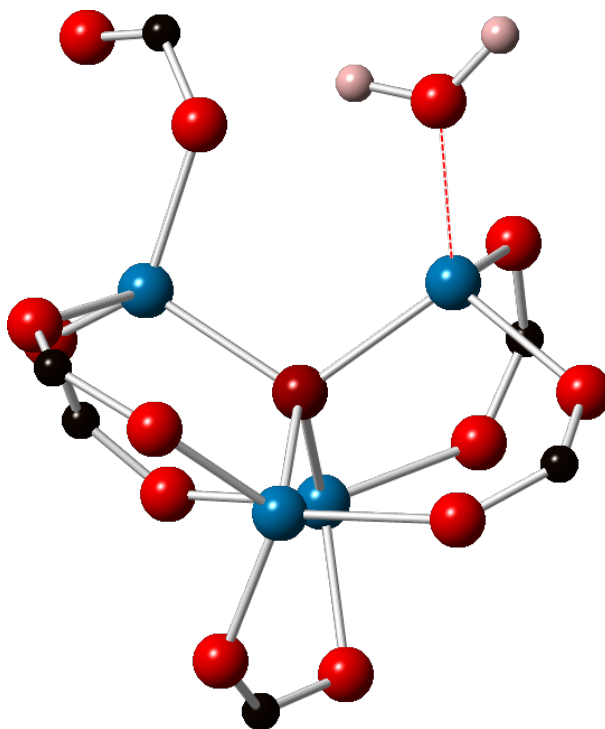


Figure 5.21 : Représentation schématisée de l'état labile C de géométrie tétraédrique qui se forme suite au déplacement d'un des ligands carboxylate qui reste pendant. Dans cette figure seuls les atomes de la maille les plus proches de l'eau sont représentés. Les atomes de zinc sont dessinés en bleu, l'oxygène central inorganique en bordeaux, les oxygènes en rouge, les carbones en noir et les hydrogènes en rose.

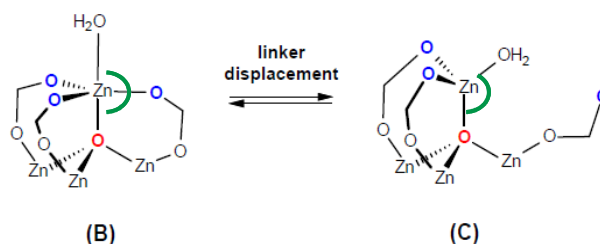


Figure 5.22 : Lorsque quatre molécules d'eau sont adsorbées dans l'IRMOF-0h, suite au déplacement d'un des ligands carboxylates un équilibre réversible a lieu entre deux états métastables. L'un (B) de géométrie bipyramide trigonale et l'autre tétraédrique (C). L'angle qui se forme entre l'oxygène de l'eau qui fait l'attaque, le zinc attaqué et l'oxygène central du cluster de l'IRMOF-0h $\text{O}_{\text{eau}}\text{ZnO}_{\text{centr}}$ est indiqué en vert.

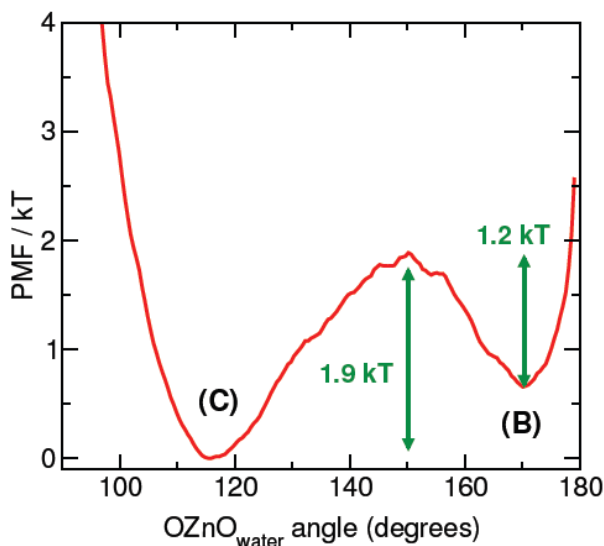


Figure 5.23 : Profil de l'énergie libre calculé à 300 K en fonction de l'angle $\widehat{\text{O}_{\text{eau}}\text{ZnO}_{\text{centr.}}}$. À l'état B correspond un minimum local, et la barrière d'énergie libre entre cet état et l'état C à cette température est d'environ 5 kJ/mol.

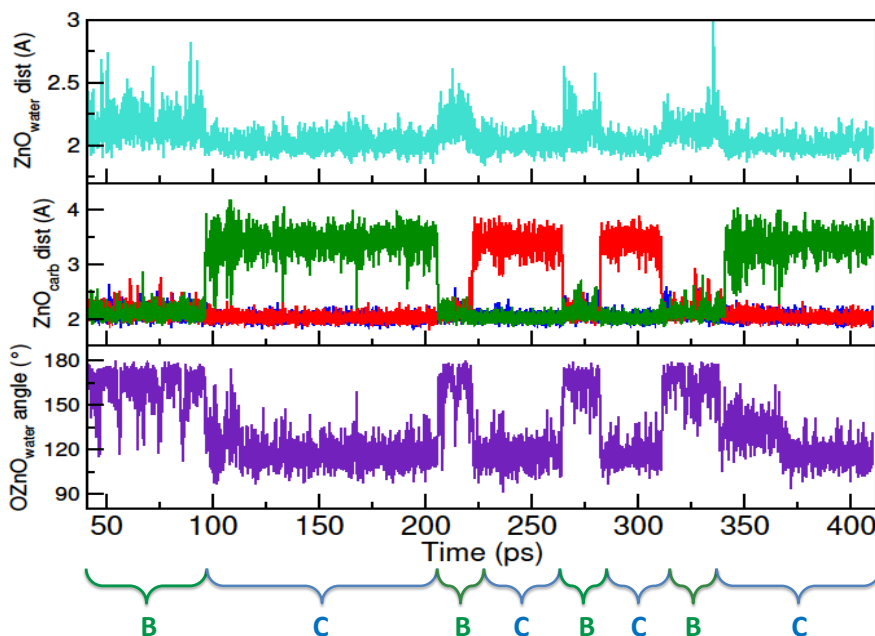


Figure 5.24 : Ce graphique montre l'évolution de trois grandeurs caractérisant le système IRMOF-0h avec quatre molécules d'eau tout au long de la simulation : en haut la distance entre le zinc attaqué et l'oxygène de la molécule d'eau qui est entrée dans sa sphère de coordination $d_{\text{ZnO}_{\text{eau}}}$, au milieu la distance entre le zinc attaqué et les oxygènes des ligands carboxylates (chacun indiqué avec une couleur différente) $d_{\text{ZnO}_{\text{carb}}}$ et en bas l'angle $\widehat{\text{O}_{\text{eau}}\text{ZnO}_{\text{centr.}}}$.

4 water molecules (total: 410 ps)

H ₂ O index	Zn index	Attack time	Departure time	Lifetime of bound state
		34.5 ps	—	≥ 375 ps
		<i>State B</i> (trigonal bipyramid)		
		34.5 ps	97 ps	62.5 ps
		206 ps	222 ps	16.0 ps
		264 ps	282 ps	18.0 ps
		311 ps	338 ps	27.0 ps
		<i>State C</i> (tetrahedral)		
		97 ps	206 ps	109 ps
		222 ps	264 ps	42 ps
		282 ps	311 ps	29 ps
		338 ps	—	≥ 72 ps

Tableau 5.4 : Ce tableau résume ce que nous observons lorsque quatre molécules d'eau sont adsorbées dans le matériau : une seule molécule d'eau entre dans la sphère de coordination d'un des cations de zinc du cluster. Cette attaque correspond à l'équilibre entre deux états B et C labiles, respectivement de géométrie bipyramidale et tétraédrique, qui se succèdent tout au long de la simulation.

montre de manière claire et univoque l'enchaînement des états B et C où cette distance $d_{\text{ZnO}_{\text{carb}}}$ mesure respectivement 2 Å et 3.5 Å environ. La dernière valeur indiquant le détachement du ligand car son oxygène sort de la sphère de coordination du zinc (dont la limite avait été fixée dans le paragraphe précédent à 2.8 Å).

Pour résumer, pendant les 410 ps de simulation par dynamique *ab initio* de l'adsorption de quatre molécules d'eau dans l'IRMOF-0h une seule attaque de la part d'une molécule d'eau sur un cation de zinc est observée. Elle se produit rapidement, après 35 ps de simulation environ. Pendant tout le temps d'observation nous ne voyons pas partir la molécule d'eau de la sphère de coordination du zinc attaqué, deux états de géométries différentes (appelés B et C) se succèdent avec des durées de vie très hétérogènes (comprises entre 16 ps et 109 ps)(tableau 5.4). Jusqu'à ici nous avons donc observé trois états labiles dont les caractéristiques géométriques sont résumées dans le tableau 5.5.

L'adsorption de plus de quatre molécules d'eau

Nous avons aussi réalisé les dynamiques avec un nombre de molécules d'eau adsorbées plus important (8, 16 et 35) afin d'étudier le système jusqu'à saturation (où la quantité de molécules adsorbées est de 35). Dans le cas de huit molécules d'eau, nous observons trois attaques sur trois zinc différents (tableau 5.6) et à saturation nous relevons la présence d'un autre état à géométrie octaédrique (D) généré par la double attaque de deux molécules d'eau différentes sur

	A	B	C
geometry	tetrahedral	trigonal bipyramid	tetrahedral
$d(\text{Zn-O}_{\text{central}})$	2.00 Å	1.98 Å	2.04 Å
$d(\text{Zn-O}_{\text{linker}})$	2.00 Å	2.04 Å	1.97 Å
$d(\text{Zn-O}_{\text{water},1})$	—	2.06 Å	2.17 Å
$d(\text{Zn-O}_{\text{water},2})$	—	—	—

Tableau 5.5 : Ce tableau décrit la géométrie des trois états A, B et C.

8 water molecules (total: 98 ps)

H ₂ O index	Zn index	Attack time	Departure time	Lifetime of bound state
H ₂ O(1)	Zn(4)	3 ps	68 ps	65 ps
H ₂ O(2)	Zn(1)	7.1 ps	7.4 ps	0.3 ps
H ₂ O(3)	Zn(3)	93.6 ps	—	≥ 4.4 ps

Tableau 5.6 : Ce tableau résume ce que nous observons lorsque huit molécules d'eau sont adsorbées dans le matériau : trois molécules d'eau attaquent trois zinc différents. Ces attaques ayant des durées variées.

le même cation (tableau 5.7). Cet état doublement hydraté est en équilibre réversible avec l'état B hydraté et se forme par ajout d'une deuxième molécule d'eau sur le zinc déjà coordonné à une molécule d'eau qui devient par conséquent octacoordonné (figure 5.25).

Nous nous sommes aperçu que l'étude à saturation pointe les limites de notre méthodologie car la structure doit s'effondrer avec une quantité adsorbée d'eau nettement inférieure à 35 molécules. Nous ne voyons pas la dégradation du matériau car nos dynamiques sont effectuées dans l'ensemble *NVT*, le matériau est donc contraint de garder son volume constant. Nous introduisons de cette manière un artifice qui biaise notre simulation mais, malgré plusieurs tentatives, les dynamiques dans l'ensemble *NPT* restent trop coûteuses en temps de calcul. Cet ensemble aurait été beaucoup plus adapté car il nous aurait permis d'observer une diminution

35 water molecules (total: 56 ps)

H ₂ O index	Zn index	Attack time	Departure time	Lifetime of bound state
H ₂ O(1)	Zn(1)	0.6 ps	2.1 ps	1.5 ps
H ₂ O(1)	Zn(3)	2.7 ps	—	≥ 53.3 ps
H ₂ O(2)	Zn(2)	3.1 ps	—	≥ 52.9 ps
H ₂ O(3)	Zn(2)	4.3 ps	—	≥ 51.7 ps
H ₂ O(4)	Zn(3)	31.5 ps	—	≥ 24.5 ps

Tableau 5.7 : Ce tableau résume ce que nous observons dans le système à saturation, c'est-à-dire lorsque trente-cinq molécules d'eau sont adsorbées dans le matériau. Cinq attaques se font et en particulier deux molécules d'eau différentes, H₂O(2) et H₂O(3), se lient au même cation Zn²⁺(2).

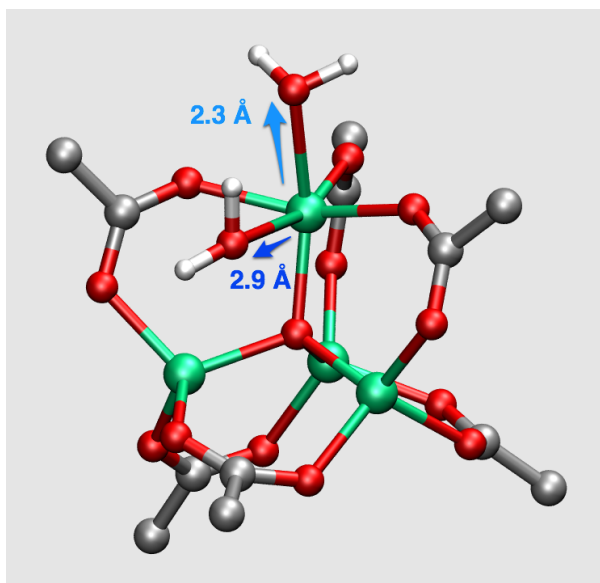


Figure 5.25 : Représentation schématique de l'état labile D de géométrie octaédrique qui se forme suite à la double attaque de deux molécules d'eau sur le même zinc de la structure. Dans cette figure seuls les atomes de la maille les plus proches de l'eau sont représentés. Les atomes de zinc sont dessinés en vert, les oxygènes en rouge, les carbones en gris et les hydrogènes en blanc.

soudaine du volume du matériau et donc d'assister directement à la destruction de l'IRMOF-0h en présence d'eau. Néanmoins, la formation de l'état C suite à l'ouverture d'un des ligands carboxylates témoigne déjà de l'instabilité du système à l'eau et c'est ce déplacement de ligand qui se fait à l'échelle moléculaire qui cause l'effondrement macroscopique de la structure. L'état D est par conséquent un état que nous avons observé dans nos simulations et caractérisé, mais qui n'est pas compatible avec les conditions expérimentales.

Hydratation et hydrophobicité

Nous avons donc réussi à mettre en évidence le mécanisme responsable de l'instabilité de l'IRMOF-0h dans le cas de l'adsorption de quatre molécules d'eau. Cette instabilité des matériaux de la famille de IRMOFs, et notamment de l'IRMOF-1, en présence d'eau est attestée expérimentalement. Cependant, elle semble en apparente contradiction avec la nature hydrophobe de la plupart des MOFs, et de la famille des IRMOFs en particulier. En effet une large partie des MOFs, dont le comportement en présence d'eau est caractérisé dans la littérature, est hydrophobe. Cela est dû au fait que la surface interne de ces MOFs hydrophobes est formée de squelettes carbonés et, souvent, de cycles aromatiques [169] dont les interactions avec l'eau sont de nature dispersive et relativement faibles. Or, cet argument s'applique également aux membres non-fonctionnalisés de la famille des IRMOFs, et notamment à l'IRMOF-1 et l'IRMOF-0h. Nous avons en particulier montré, sur la base de simulations Monte Carlo que, indépendamment des potentiels d'interaction classiques utilisés, le caractère hydrophobe des IRMOFs est établi (voir section 5.2.3). Il est donc naturel de se poser la question : comment un matériau hydrophobe peut-il être instable en présence d'eau, surtout quand cette instabilité se manifeste même pour traces de vapeur d'eau dans l'air ? Dit autrement, sur le plan

mécanistique : comment l'eau peut-elle attaquer un matériau qui la repousse ?

La réponse à ce paradoxe vient de la définition même de l'hydrophobicité. Dire d'une surface, et *a fortiori* d'un matériau, qu'elle est hydrophobe ne signifie pas que l'interaction eau-surface soit répulsive, ou que l'eau ne s'approche jamais de la surface, mais simplement que l'interaction eau-surface est faiblement attractive (plus faible que l'interaction eau-eau) et que les états dans lesquels l'eau s'adsorbe à la surface ne sont pas les plus stables sur le plan énergétiques. Ces états demeurent néanmoins accessibles, on l'a vu dans notre simulation d'une molécule d'eau dans l'IRMOF-0h : bien que la molécule passe la majeure partie de la simulation à diffuser rapidement dans les canaux, sans interaction spécifique avec le matériau, elle peut tout de même s'adsorber sur le cluster métallique. L'hydrophobicité du matériau se traduit par le fait que cet état (l'état B) n'est pas l'état thermodynamiquement favorisé. On voit donc que hydrophobicité et instabilité en présence d'eau ne sont pas incompatibles : bien que l'eau ne s'adsorbe pas fortement sur la surface interne de l'IRMOF-0h, des fluctuations locales de densité de l'eau dans les pores sont possibles, et peuvent entraîner l'hydratation locale du matériau, puis une dégradation locale de structure favorisant à son tour l'adsorption d'autres molécules d'eau, qui ont alors une probabilité plus grande d'aller réagir avec les sites métalliques voisins. Ce processus conduit *in fine* à la perte de cristallinité du matériau.

Enfin, il est nécessaire à ce stade de faire un commentaire sur la forme des isothermes d'adsorption et de désorption d'eau calculée au début de ce chapitre par simulations GCMC (figure 5.13). De type V, elle indique une adsorption rigoureusement nulle jusqu'à des pressions de 1.75 kPa (au-delà, elle présente une hystérèse). La différence entre cette pente nulle et la description faite ci-dessus d'états d'hydratation instables mais accessibles aux fluctuations est liée au modèle de description du matériau utilisé dans les simulations GCMC. En effet, l'état issu de l'hydratation du cluster métallique de l'IRMOF-0h (l'état B) correspond à une distorsion de la structure du matériau par rapport à l'état anhydre. Or, les simulations GCMC que nous avons effectuées sont faites en considérant le matériau comme rigide et en interdisant le déplacement de ses atomes. Ainsi, cette méthodologie reproduit mal l'état hydraté du matériau et, bien qu'elle décrive correctement son caractère hydrophobe général, elle sous-estime la quantité d'eau adsorbée à basse pression.

5.3 Conclusions

Le mécanisme d'hydratation de l'IRMOF-0h que nous avons observé se fait donc en deux étapes : une première attaque de la part d'une molécule d'eau sur un des cations de zinc de la forme sèche du cluster, qui devient donc hydraté (état B) et ensuite, en présence d'au moins quatre molécules d'eau, l'ouverture d'un des ligands coordonnés à ce même zinc qui engendre la formation d'un autre état labile (état C) (figure 5.26).

Nous aboutissons donc à la validation de l'hypothèse sur laquelle se fonde l'étude amenée par Low et al. [225] sans avoir fait aucune hypothèse initiale. En effet la méthode de la dynamique moléculaire *ab initio* nous a permis de s'affranchir de toute dépendance des paramètres de champ de force et de regarder ce qui se passe réellement dans le système. À travers cet étude nous avons mis en évidence un effet collaboratif des molécules adsorbées et par conséquent la nécessité de prendre en compte plus qu'une seule molécule d'eau pour étudier le phénomène d'hydratation. Bien que cela ait été validé seulement dans le cas de l'IRMOF-0h, il est très probablement valable au moins pour toute la famille des IRMOFs.

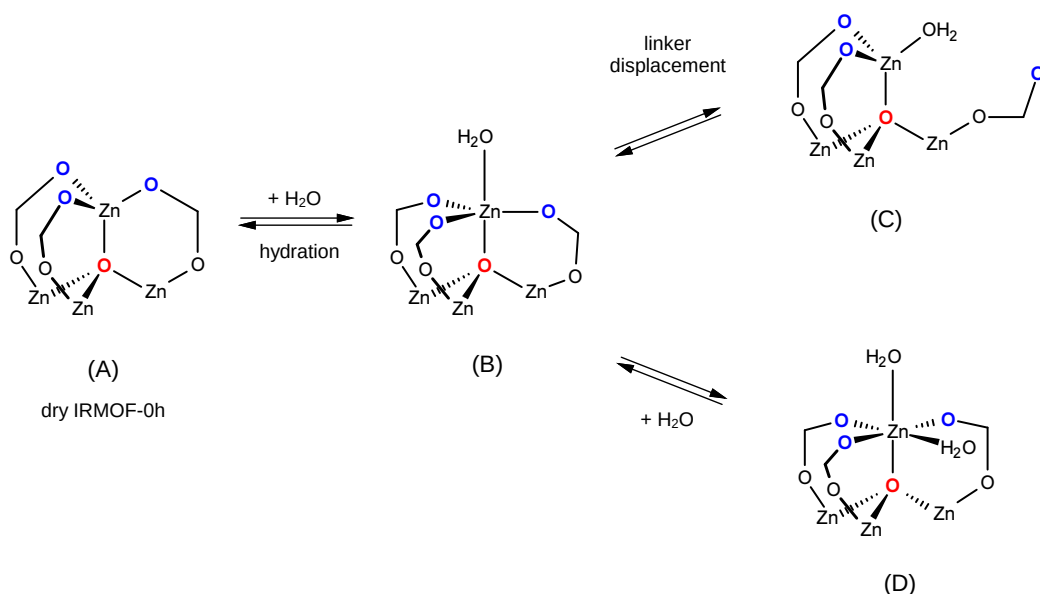


Figure 5.26 : Représentation schématique du mécanisme d'hydrolyse de l'IRMOF-0h qui se fait en deux étapes (l'hydratation et le déplacement du ligand) qui portent respectivement à la formation de deux états labiles (B et C). L'état D a aussi été observé mais est probablement incompatible avec les conditions expérimentales.

Cette étude complexe reste coûteuse en termes de ressources informatiques et de temps (ces travaux ont nécessité environ 120,000 heures de calcul). En perspective à ce travail il serait intéressant d'identifier un jeu de paramètres qui pourront être utilisés pour prévoir l'hydrostabilité d'un matériau. Dans le cas des IRMOFs par exemple, après avoir observé un mécanisme en deux étapes, des grandeurs à évaluer pourraient être l'énergie de liaison entre le cation et le ligand, le type de cation et son état d'oxydation (i.e. les électrons dans l'orbitale externe).

Conclusion

Les travaux présentés dans cette thèse sur les propriétés d'adsorption dans les MOFs des molécules polaires d'intérêt industriel, en particulier du CO_2 et de l'eau, s'inscrivent dans le cadre général de l'étude de la physisorption, de la chimisorption et des transitions de phase des fluides moléculaires confinés dans des matériaux poreux. Le confinement d'un fluide a des effets importants sur ses propriétés thermodynamiques car la compétition entre les effets de la taille des pores et les effets d'interface engendre des comportements nouveaux très spécifiques, comme de nouvelles phases et de nouvelles transitions de phase. Les matériaux nanoporeux, et parmi eux les MOFs, présentent des propriétés d'adsorption remarquables qui sont déterminées par le fait que la taille de leurs pores est du même ordre de grandeur que la portée des interactions intermoléculaires des espèces que l'on y introduit. À l'heure actuelle les phénomènes de physisorption et de chimisorption de fluides moléculaires sont des sujets de recherche fondamentaux pour ce qui concerne les MOFs. Ces phénomènes interviennent communément dans de nombreux processus et procédés industriels (échange ionique, séparations sélectives, catalyse hétérogène) avec d'autres matériaux nanoporeux, et notamment les zéolithes.

Le premier chapitre des résultats de ce manuscrit est dédié à l'étude de l'adsorption du CO_2 dans la famille des IRMOFs. Nous avons choisi ces systèmes car, ayant tous la même topologie mais des volumes poreux différents, ils permettent d'étudier l'effet du confinement sur leur capacité d'adsorption (c'est-à-dire de la réduction du volume des cavités disponible pour le fluide adsorbé). Cet effet a des conséquences considérables que nous avons étudiées et rationalisées en construisant le diagramme de phase du CO_2 dans trois matériaux de la famille des IRMOFs. Après comparaison avec d'autres systèmes similaires (une série de MOFs progressivement fonctionnalisées, des zéolithes de taille de pore et d'hydrophobicité variées), nous mettons en évidence un comportement universel : la température critique diminue lorsque le confinement augmente. D'autres évolutions ont également pu être expliquées, comme la manière dont l'allure de la pression de transition dépend du couple adsorbat-adsorbant considéré (polarité du fluide confiné et nature chimique de la matrice confinante). Le chapitre suivant est consacré à une étude effectuée pour répondre à un besoin expérimental né dans le cadre d'un projet ANR. Le groupe du Prof. R. Guillard à l'Université de Dijon avait en effet synthétisé une nouvelle MOF cationique dénommée $\text{Zn}_2(\text{CBTACN})$ mais ne pouvait déterminer, par diffraction des rayons X, la localisation des anions halogénure extra-charpente en raison de leur mobilité. Par simulation nous avons réussi à identifier des sites qui sont relativement étendus dans les cas des anions bromure et chlorure et au contraire très compacts dans le cas des anions fluorure. Ensuite nous nous sommes intéressés à l'adsorption du CO_2 dans ce matériau, d'abord comme corps pur et ensuite dans des mélanges. Pour ce faire, un ajustement du potentiel a été nécessaire de manière à bien prendre en compte les interactions entre l'adsorbat et le matériau. Des prévisions sur les sélectivités des mélanges du CO_2 et de CH_4 , CO , O_2 et N_2 ont été faites et la MOF $\text{Zn}_2(\text{CBTACN})$ a montré une sélectivité exceptionnelle pour le CO_2 . Cette sélectivité est sensi-

blement réduite par la présence de traces d'eau dans les cavités (ce qui est inévitable à l'échelle des pilotes comme des implantations industriels). Une fois reconnue l'influence de la présence d'eau sur les capacités d'adsorption dans le cas de la MOF $\text{Zn}_2(\text{CBTACN})$, nous avons voulu explorer cette thématique aux enjeux applicatifs importants. La question de la stabilité hydrothermique des matériaux, notamment, est cruciale pour les applications. En particulier, je me suis intéressée au mécanisme d'hydratation d'un analogue de la MOF-5, dénommé IRMOF-0h. J'ai établi ce mécanisme par dynamique moléculaire *ab initio*, sans formuler aucune hypothèse au départ. J'ai ainsi observé un mécanisme en deux étapes : d'abord une attaque d'une molécule d'eau sur un des cations de zinc de la forme anhydre du matériau, qui donne un état labile et hydraté, et ensuite, en présence d'au moins quatre molécules d'eau, l'ouverture d'un des ligands coordonnés à ce même zinc qui engendre la formation d'un deuxième état labile, également hydraté mais de géométrie différente. J'ai notamment mis en évidence des effets collaboratifs dans ce mécanisme qui n'avaient pas été soulignés jusqu'à présent dans la littérature.

Cette thèse s'inscrit dans le cadre des activités de recherche de l'équipe qui se développent, depuis plusieurs années, principalement selon deux axes : l'étude de la physisorption dans les matériaux poreux (historiquement surtout dans les zéolithes) par simulation moléculaire classique et du comportement de l'eau en milieu confiné par des méthodes quantiques. Dans le domaine de l'adsorption, nombreux travaux d'ajustement de potentiel, d'études systématiques des propriétés d'adsorption de différentes molécules (hydrocarbures, petites molécules de gaz, etc.) et de caractérisation des cations extra-charpente de certaines zéolithes ont été faits. Le deuxième axe de recherche s'intéresse d'une part à l'adsorption de l'eau et son influence sur les propriétés d'adsorption d'autres molécules, et de l'autre à l'effet du confinement sur les propriétés structurales, thermodynamiques et électroniques de l'eau et des espèces solvatées dans l'eau.

Mon travail de thèse s'est développé au fil du temps en fonction des nécessités méthodologiques, expérimentales et industrielles auxquelles j'ai été confrontée. Au début je me suis intéressée à l'adsorption du CO_2 dans les IRMOFs, en choisissant le CO_2 car il s'agit d'un gaz d'intérêt industriel et les IRMOFs car elles constituent une famille de MOFs isoréticulaires. L'idée de fond était donc de caractériser l'adsorption du CO_2 dans cette série de systèmes pour pouvoir ensuite généraliser les résultats obtenus et à dégager des tendances. Ces tendances décrivant l'effet du confinement de manière qualitative dans le diagramme de phase que nous avons construit, sont générales et transférables à d'autres matériaux proches (e.g. d'autres familles de MOFs et de zéolithes). Les simulations nous ont ainsi permis de passer du cas particulier au cas général, du comportement propre à quelques systèmes à une propriété commune à l'ensemble des matériaux poreux. Cela peut se faire grâce aux lois de la thermodynamique statistique et représente un des atouts de l'approche théorique. La deuxième étude, centrée sur la localisation des anions de la MOF $\text{Zn}_2(\text{CBTACN})$, a été sollicitée par l'équipe expérimentale partenaire du projet ANR. Grâce à nos simulations nous avons non seulement pu résoudre un problème inaccessible expérimentalement (la localisation des anions) mais nous sommes également allés au-delà en faisant des prévisions sur les sélectivités des mélanges et les propriétés d'un matériau fluoré, qui n'a jusqu'ici pas été synthétisé.

Cette étude constitue donc une démonstration de la complémentarité des approches théorique et expérimentale qui s'enrichissent mutuellement. En effet si la simulation est venue en aide des expériences pour la localisation des anions extra-charpente, pour dresser des prévisions lors de l'adsorption de mélanges il a fallu un travail d'ajustement de potentiel. Ces ajustements progressifs ont été faits sur la base des isothermes d'adsorption expérimentales des corps purs qui ont servi de référence pour calibrer notre potentiel. Enfin je me suis intéressée à l'hydratation car dans l'étude précédente j'avais pu constater l'effet remarquable de la présence de traces d'eau

sur les capacités d'adsorption de la MOF considérée. L'hydratation est de plus une thématique complexe qui répond à un questionnement fondamental de plus en plus fort dans la communauté. Il est intéressant de voir comment des contraintes industrielles influencent la recherche, même fondamentale. La présence de traces de polluants est en effet inévitable à l'échelle industrielle car leur élimination ne répond pas aux cahiers des charges des industriels, aucun procédé ne serait ainsi profitable. Sur cette thématique les simulations fournissent une explication mécanistique, suggèrent quelques voies d'amélioration (e.g. pour rendre plus hydrophobe l'adsorbant) mais ne sont pas entièrement conclusives. Tout au long de mes travaux il y a donc un lien indissociable entre la théorie et l'expérience qui se décline de manière différente selon les sujets abordés. Ce manuscrit peut ainsi être lu comme une démonstration de la complémentarité de ces deux approches.

En ce qui concerne les matériaux étudiés, plusieurs difficultés d'ordre différent dérivent du fait de travailler sur les MOFs. En premier lieu, bien que dans la littérature de nombreux articles existent sur ces matériaux et augmentent de manière exponentielle depuis le début des années 2000, il s'agit surtout d'articles reportant la synthèse de nouvelles MOFs et des caractérisations de routine. Les études complètes, approfondies et fiables sont plus rares. Des exemples de cela sont les valeurs reportées dans la littérature pour le volume poreux de la MOF HKUST-1 qui diffèrent sensiblement entre elles selon la voie de synthèse utilisée ($0.33 \text{ cm}^3/\text{g}$, $0.62 \text{ cm}^3/\text{g}$, $0.71 \text{ cm}^3/\text{g}$ et $0.83 \text{ cm}^3/\text{g}$) et celles du volume poreux mesuré et calculé de l'IRMOF-14 ($0.69 \text{ cm}^3/\text{g}$ et $2.26 \text{ cm}^3/\text{g}$ respectivement). En outre, du point de vue méthodologique, il est difficile de modéliser les MOFs en raison de la grande variété topologique et chimique qui les caractérise et de leur flexibilité. Cette difficulté réside notamment dans le choix des potentiels adaptés à décrire les interactions adsorbant-adsorbat. En raison de la taille de ces systèmes il n'est pas possible d'utiliser uniquement des méthodes quantiques. Souvent, une stratégie couplant les deux approches est utilisée et c'est ce que nous avons fait dans le cas de la MOF $\text{Zn}_2(\text{CBTACN})$: les charges partielles portées par la charpente ont été calculées par des méthodes quantiques et les interactions CO_2 -MOF ont été décrites par un potentiel standard de type Lennard-Jones. Cette approche n'aboutissant pas à une bonne reproduction des isothermes d'adsorption expérimentales, nous avons dû ajuster le potentiel *ad hoc* pour le couple adsorbant-adsorbat considéré. Des autres approches restent donc à tester, une possibilité pourrait être d'étudier séparément par des méthodes quantiques plusieurs fragments du matériau. Si on considère de plus les contraintes industrielles dont j'ai parlé précédemment, l'optimisme et l'enthousiasme qui accompagnent les MOFs depuis leur apparition sont à tempérer. Le risque est le même que celui que les nanotubes de carbone ont couru. En effet dans les années 90 ils étaient dépositaires d'un grand intérêt et un fort espoir dans la communauté scientifique pour leurs nombreuses qualités (particulièrement leur dureté et légèreté) mais finalement ils n'ont pas fait leurs preuves à l'échelle industrielle et leurs applications restent encore marginales à ce jour. Le cas échéant les MOFs auront été une forme d'exercice intellectuel de conception qui met en évidence l'exceptionnel niveau de maîtrise de la chimie de coordination et d'autoassemblage désormais atteint.

Références

- [1] J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. H. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing et K. K. Unger, « Recommendations for the characterization of porous solids », *Pured and Applied Chemistry* 66, 1739–1758 (1994).
- [2] S. Inagaki, S. Guan, T. Ohsuna et O. Terasaki, « An ordered mesoporous organosilica hybrid material with a crystal-like wall structure », *Nature* 416, 304–307 (2002).
- [3] H. Li, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe et O. M. Yaghi, « Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework », *Nature* 402, 276–279 (1999).
- [4] S. G. Telfer, « What Are These Things called MOFs? », *Chemistry in new Zealand* 74, 9–14 (2010).
- [5] S. Kitagawa, R. Kitaura et S. Noro, « Functional Porous Coordination Polymers », *Angew. Chem.* 43, 2334–2375 (2004).
- [6] O. K. Farha, A. O. Yazaydin, I. Eryazici, C. D. Malliakas, B. G. Hauser, M. G. Kanatzidis, S. T. Nguyen, R. Q. Snurr et J. T. Hupp, « De novo synthesis of a metal-organic framework material featuring ultrahigh surface area and gas storage capacities », *Nature Chem.* 2, 944–948 (2010).
- [7] J. R. Long et O. M. Yaghi, « The pervasive chemistry of metal-organic frameworks », *Chem. Soc. Rev.* 38, 1213–1214 (2009).
- [8] L. J. Murray, M. Dinca et J. R. Long, « Hydrogen storage in metal-organic frameworks », *Chem. Soc. Rev.* 38, 1400–1417 (2009).
- [9] S. S. Han, J. L. Mendoza-Cortés et W. Goddard III, « Recent advances on simulation and theory of hydrogen storage in metal-organic frameworks and covalent organic frameworks », *Chem. Soc. Rev.* 38, 1460–1476 (2009).
- [10] D. Zacher, O. Shekhah, C. Wöll et R. A. Fisher, « Thin films of metal-organic frameworks », *Chem. Soc. Rev.* 38, 1418–1429 (2009).
- [11] A. M. Spokoyny, D. Kim, A. Sumrein et C. A. Mirkin, « Infinite coordination polymer nano- and microparticle structures », *Chem. Soc. Rev.* 38, 1218–1227 (2009).
- [12] S. S. Y. Chui, S. M. F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen et I. D. Williams, « A Chemically Functionalizable Nanoporous Material $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ », *Science* 283, 1148–1150 (1999).
- [13] S. Bordiga, L. Regli, F. Bonino, E. Groppo, C. Lamberti, B. Xiao, P. S. Wheatley, R. E. Morris et A. Zecchina, « Adsorption properties of HKUST-1 toward hydrogen and other small molecules monitored by IR », *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9, 2676–2685 (2007).
- [14] A. R. Millward et O. M. Yaghi, « Metal-Organic Frameworks with Exceptionally High Capacity for Storage of Carbon Dioxide at Room Temperature », *J. Am. Chem. Soc.* 127, 17998–17999 (2005).
- [15] M. Eddaoudi, H. Li et O. M. Yaghi, « Highly Porous and Stable Metal-Organic Frameworks: Structure Design and Sorption Properties », *J. Am. Chem. Soc.* 122, 1391–1397 (2000).
- [16] O. M. Yaghi, C. E. Davis, G. Li et H. Li, « Selective Guest Binding by Tailored Channels in a 3-D Porous Zinc(II)-Benzenetricarboxylate Network », *J. Am. Chem. Soc.* 119, 2861–2868 (1997).
- [17] O. M. Yaghi, M. O’Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi et J. Kim, « Reticular synthesis and the design of new materials », *Nature* 423, 705–714 (2003).

- [18] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O’Keeffe et O. M. Yaghi, « Systematic Design of Pore Size and Functionality in Isorecticular MOFs and Their Application in Methane Storage », *Science* 295, 469–472 (2002).
- [19] J. L. C. Rowsell et O. M. Yaghi, « Metal–organic frameworks: a new class of porous materials Review », *Microporous Mesoporous Mater.* 73, 3–14 (2004).
- [20] D. J. Tranchemontagne, J. L. Mendoza-Cortés, M. O’Keeffe et O. M. Yaghi, « Secondary building units, nets and bonding in the chemistry of metal-organic frameworks », *Chem. Soc. Rev.* 38, 1257–1283 (2009).
- [21] N. L. Rosi, J. Kim, M. Eddaoudi, B. Chen, M. O’Keeffe et O. M. Yaghi, « Rod Packings and Metal-Organic Frameworks Constructed from Rod-Shaped Secondary Building Units », *J. Am. Chem. Soc.* 127, 1504–1518 (2005).
- [22] A. C. Sudik, A. P. Côté et O. M. Yaghi, « Metal-Organic Frameworks Based on Trigonal Prismatic Building Blocks and the New "acs" Topology », *Inorg. Chem.* 44, 2998–3000 (2005).
- [23] B. Wang, A. P. Côté, H. Furukawa, M. O’Keeffe et O. M. Yaghi, « Colossal cages in zeolitic imidazolate frameworks as selective carbon dioxide reservoirs », *Nature* 453, 207–211 (2008).
- [24] K. S. Park, Z. Ni, A. P. Côté, J. Y. Choi, R. Huang, F. J. Uribe-Romo, H. K. Chae, M. O’Keeffe et O. M. Yaghi, « Exceptional Chemical and Thermal Stability of Zeolitic Imidazolate Frameworks », *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 103, 10186–10191 (2006).
- [25] R. Banerjee, H. Furukawa, D. Britt, C. Knobler, M. O’Keeffe et O. M. Yaghi, « Control of Pore Size and Functionality in Isorecticular Zeolitic Imidazolate Frameworks and their Carbon Dioxide Selective Capture Properties », *J. Am. Chem. Soc.* 131, 3875–3877 (2009).
- [26] R. Banerjee, A. Phan, B. Wang, C. Knobler, H. Furukawa, M. O’Keeffe et O. M. Yaghi, « High-Throughput Synthesis of Zeolitic Imidazolate Frameworks and Application to CO₂ Capture », *Science* 319, 939–943 (2008).
- [27] Z. Wang et S. M. Cohen, « Postsynthetic modification of metal-organic frameworks », *Chem. Soc. Rev.* 38, 1315–1329 (2009).
- [28] T. Wu, L. Shen, M. Luebbers, C. Hu, Q. Chen, Z. Ni et R. I. Masel, « Enhancing the stability of metal-organic frameworks in humid air by incorporating water repellent group », *Chem. Comm.* 46, 6120–6122 (2010).
- [29] J. Yang, A. Grzech, F. M. Mulder et T. J. Dingemans, « Methyl modified MOF-5: a water stable hydrogen storage material », *Chem. Comm.* 47, 5244–5246 (2011).
- [30] J. G. Nguyen et S. M. Cohen, « Moisture-Resistant and Superhydrophobic Metal-Organic Frameworks obtained via Postsynthetic Modification », *J. Am. Chem. Soc.* 132, 4560–4561 (2010).
- [31] A. Demessence, D. M. D’Alessandro, M. L. Foo et J. R. Long, « Strong CO₂ Binding in a Water-Stable, Triazolate-Bridged Metal-Organic Framework Functionalized with Ethylenediamine », *J. Am. Chem. Soc.* 131, 8784–8786 (2009).
- [32] D. Farrusseng, S. Aguado et C. Pinel, « Metal-Organic Frameworks: Opportunities for Catalysis », *Angew. Chem. Int. Ed.* 48, 7502 (2009).
- [33] S. Q. Ma, D. F. Sun, M. Ambrogio, J. A. Fillinger, S. Parkin et H. C. Zhou, « Framework-Catenation Isomerism in Metal-Organic Frameworks and Its Impact on Hydrogen Uptake », *J. Am. Chem. Soc.* 129, 1858–1859 (2007).
- [34] Y.-Q. Lan, H.-L. Jiang, S.-L. Li et Q. Zu, « Mesoporous Metal-Organic Frameworks with Size-tunable Cages: Selective CO₂ Uptake, Encapsulation of Ln³⁺ Cations for Luminescence and Column-Chromatographic Dye Separation », *Adv. Mater.* 23, 5015–5020 (2011).
- [35] Q.-R. Fang, D.-Q. Yuan, J. Sculley, J.-R. Li, Z.-B. Han et H.-C. Zhou, « Functional Mesoporous Metal-Organic Frameworks for the Capture of Heavy Metals Ions and Size-Selective Catalysis », *Inorg. Chem.* 49, 11637–11642 (2010).
- [36] X. Lin, J. Jia, X. Zhao, K. M. Thomas, A. J. Blake, G. S. Walker, N. R. Champness, P. Hubberstey et M. Schröder, « High H₂ Adsorption by Coordination-Framework Materials », *Angew. Chem. Int. Ed.* 45, 7358–7364 (2006).
- [37] X. S. Wang, S. Q. Ma, D. F. Sun, S. Parkin et H. C. Zhou, « A Mesoporous Metal-Organic Framework with Permanent Porosity », *J. Am. Chem. Soc.* 128, 16474–16475 (2006).

- [38] D. Yuang, D. Zhao, D. J. Timmons et H.-C. Zhou, « A stepwise transition from microporosity to mesoporosity in metal-organic frameworks by thermal treatment », *Chem. Sci.* 2, 103–106 (2011).
- [39] P. L. Llewellyn, S. Bourrelly, C. Serre, A. Vimont, M. Daturi, L. Hamon, G. De Weireld, J.-S. Chang, D.-Y. Hong, Y. Kyu Hwang, S. Hwa Jhung et G. Férey, « High Uptakes of CO₂ and CH₄ in Mesoporous Metal-Organic Frameworks MIL-100 and MIL-101 », *Langmuir* 24, 7245–7250 (2008).
- [40] G. Férey et C. Serre, « Large breathing effects in three-dimensional porous hybrid matter : facts, analyses, rules and consequences », *Chem. Soc. Rev.* 38, 1380–1399 (2009).
- [41] F.-X. Coudert, A. Boutin, M. Jeffroy, C. Mellot-Draznieks et A. H. Fuchs, « Thermodynamic Methods and Models to Study Flexible Metal-Organic Frameworks », *Chem. Phys. Chem.* 12, 247–258 (2011).
- [42] D. W. Lewis, A. R. Ruiz-Salvador, A. Gomez, L. M. Rodriguez-Albelo, F.-X. Coudert, B. Slater, A. K. Cheetham et C. Mellot-Draznieks, « Zeolitic imidazole frameworks: structural and energetics trends compared with their zeolite analogues », *CrystEngComm* 11, 2272–2276 (2009).
- [43] D. Dubbeldam, K. S. Walton, D. E. Ellis et R. Q. Snurr, « Exceptional Negative Thermal Expansion in Isorecticular Metal-Organic Frameworks », *Angew. Chem.* 119, 4580–4583 (2007).
- [44] D. Bradshaw, J. B. Claridge, E. J. Cussen, T. J. Prior et M. J. Rosseinsky, « Design, Chirality, and Flexibility in Nanoporous Molecule-Based Materials », *Acc. Chem. Res.* 38, 273–282 (2005).
- [45] S. Kitagawa et K. Uemura, « Dynamic porous properties of coordination polymers inspired by hydrogen bonds », *Chem. Soc. Rev.* 34, 109–119 (2005).
- [46] K. Uemura, R. Matsuda et S. Kitagawa, « Flexible microporous coordination polymers », *J. Solid State Chem.* 178, 2420–2429 (2005).
- [47] S. Horike, S. Shimomura et S. Kitagawa, « Soft porous crystals », *Nature Chem.* 1, 695–704 (2009).
- [48] C. Mellot-Draznieks, C. Serre, S. Surblé, N. Audebrand et G. Férey, « Very Large Swelling in Hybrid Frameworks: A Combined Computational and Powder Diffraction Study », *J. Am. Chem. Soc.* 127, 16273–16278 (2005).
- [49] C. Serre, C. Mellot-Draznieks, S. Surblé, N. Audebrand, Y. Filinchuk et G. Férey, « Role of Solvent-Host Interactions That Lead to Very Large Swelling of Hybrid Frameworks », *Science* 315, 1828–1831 (2007).
- [50] C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, M. Nogues, G. Marsolier, D. Louë et G. Férey, « Very Large Breathing Effect in the First Nanoporous Chromium(III)-Based Solids: MIL-53 or Cr^{III}(OH) · O₂C-C₆H₄-CO₂ · HO₂C-C₆H₄-CO₂H_x · H₂O_y », *J. Am. Chem. Soc.* 124, 13519–13526 (2002).
- [51] F. Millange, C. Serre et G. Férey, « Two chain gallium fluorodiphosphates: synthesis, structure solution, and their transient presence during the hydrothermal crystallisation of a microporous gallium fluorophosphate », *Chem. Comm.* 8, 826–827 (2002).
- [52] T. Loiseau, C. Serre, C. Huguenard, G. Fink, F. Taulelle, M. Henry, T. Bataille et G. Férey, « A Rationale for the Large Breathing of the Porous Aluminum Terephthalate (MIL-53) Upon Hydration », *Chem. Eur. J.* 10, 1373–1382 (2004).
- [53] A. J. Fletcher, J. M. Thomas et M. J. Rosseinsky, « Flexibility in metal-organic framework materials: Impact on sorption properties », *J. Solid State Chem.* 178, 2491–2510 (2005).
- [54] R. Kitaura, K. Seki, G. Akiyama et S. Kitagawa, « Porous Coordination-Polymer Crystals with Gated Channels Specific for Supercritical Gases », *Angew. Chem.* 115, 444–447 (2003).
- [55] J. Seo, R. Matsuda, H. Sakamoto, C. Bonneau et S. Kitagawa, « A Pillared-Layer Coordination Polymer with a Rotatable Pillar Acting as a Molecular Gate for Guest Molecules », *J. Am. Chem. Soc.* 131, 12792–12800 (2009).
- [56] K. Gedrich, M. Heitbaum, A. Notzon, I. Senkowska, R. Fröhlich, J. Getzschmann, U. Mueller, F. Glorius et S. Kaskel, « A Family of Chiral Metal-Organic Frameworks », *Chem. Eur. J.* 17, 2099–2106 (2011).
- [57] M. Heitbaum, F. Glorius et I. Escher, « Asymmetrische heterogene Katalyse », *Angew. Chem.* 118, 4850–4881 (2006).
- [58] Z. Wang, G. Chen et K. Ding, « Self-Supported Catalysts », *Chem. Rev.* 109, 322–359 (2009).

- [59] L. Ma et W. Lin, « Chirality-Controlled and Solvent-Templated Catenation Isomerism in Metal-Organic Frameworks », *J. Am. Chem. Soc.* 130, 13834–13835 (2008).
- [60] L. Ma, J. M. Falkowski, C. Abney et W. Li, « A series of isorecticular chiral metal-organic frameworks as a tunable platform for asymmetric catalysis », *Nature Chem.* 2, 838–846 (2010).
- [61] D. Sun, D. J. Collins, Y. Ke, J.-L. Zuo et H.-C. Zhou, « Construction of Open Metal-Organic Frameworks Based on Predesigned Carboxylate Isomers : From Achiral to Chiral Nets », *Chem. Eur. J.* 12, 3768–3776 (2006).
- [62] R. E. Morris et X. Bu, « Induction of chiral porous solids containing only achiral building blocks », *Nature Chem.* 2, 353–361 (2010).
- [63] A. Mallick, S. Saha, P. Pachfule, S. Roy et R. Banerjee, « Selective CO₂ and H₂ adsorption in a chiral magnesium-based metal organic framework (Mg-MOF) with open metal sites », *J. Mater. Chem.* 20, 9073–9080 (2010).
- [64] J. J. Perry IV, J. A. Perman et M. J. Zaworotko, « Design and synthesis of metal-organic frameworks using metal-organic polyhedra as supermolecular building blocks », *Chem. Soc. Rev.* 38, 1400–1417 (2009).
- [65] M. Schubert, U. Muller, U. Mueller and O. M. Yaghi, Brevet US 2003222023 A1 (2007).
- [66] A. U. Czaja, N. Trukhan et U. Müller, « Industrial applications of metal-organic frameworks », *Chem. Soc. Rev.* 38, 1284–1293 (2009).
- [67] S. Brunauer, *The adsorption of gases and vapours*, Princeton Univ. Press, Princeton (1943).
- [68] S. Brunauer, P. H. Emmett et E. Teller, « Adsorption of gases in multimolecular layers », *J. Am. Chem. Soc.* 60, 309–319 (1938).
- [69] N. L. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoudi, D. T. Vodak, J. Kim, M. O’Keeffe et O. M. Yaghi, « Hydrogen Storage in Microporous Metal-Organic Frameworks », *Science* 300, 1127–1129 (2003).
- [70] H. K. Chae, D. Y. Siberio-Pérez, J. Kim, Y. B. Go, M. Eddaoudi, A. J. Matzger, M. O’Keeffe et O. M. Yaghi, « A route to high surface area, porosity and inclusion of large molecules in crystals », *Nature* 427, 523–527 (2004).
- [71] G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surblé et I. Margiolaki, « A Chromium Terephthalate-Based Solid with Unusually Large Pore Volumes and Surface Area », *Science* 309, 2040–2042 (2005).
- [72] T. J. Barton, L. M. Bull, W. G. Klemperer, D. A. Loy, B. Mc Enaney, M. Misono, P. A. Monson, G. Pez, G. W. Scherer, J. C. Vartuli et O. M. Yaghi, « Tailored Porous Materials », *Chem. Mater.* 11, 2633–2656 (1999).
- [73] F. Stallmach, S. Groeger, V. Kuenzel, J. Kaerger, O. M. Yaghi, M. Hesse et U. Mueller, « NMR-Untersuchungen zur Diffusion von Kohlenwasserstoffen im metall-organischen Netzwerk MOF-5 », *Angew. Chem.* 118, 2177–2181 (2006).
- [74] J.-R. Li, R. J. Kuppler et H.-C. Zhou, « Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks », *Chem. Soc. Rev.* 38, 1477–1504 (2009).
- [75] U. Mueller, M. Schubert, F. Teich, H. Puetter, K. Schierle-Arndt et J. Pastré, « Metal-organic frameworks-prospective industrial applications », *J. Mater. Chem.* 16, 626–636 (2006).
- [76] U. Mueller, M. Hesse, H. Puetter, M. Kamieth, K. Schierle-Arndt and Kerstin, Brevet WO 072573 A2 (2006).
- [77] U. Mueller, M. Hesse, H. Puetter, M. Schubert and D. Mirsch, Brevet EP 1674555 (2005).
- [78] G. Férey, « Hybrid porous solids: past, present, future », *Chem. Soc. Rev.* 37, 191–214 (2008).
- [79] B. Arstad, H. Fjellvångström, K. O. Kongshaug, O. Swang et R. Blom, « Amine functionalised metal organic frameworks (MOFs) as adsorbents for carbon dioxide », *Adsorption - Journal of the international adsorption society* 14, 755–762 (2008).
- [80] P. L. Llewellyn, S. Bourrelly, C. Serre, Y. Filinchuk et G. Férey, « How Hydration Drastically Improves Adsorption Selectivity for CO₂ over CH₄ in the Flexible Chromium Terephthalate MIL-53 », *Angew. Chem.* 118, 7915–7918 (2006).
- [81] M. Dinca et J. R. Long, « Strong H₂ Binding and Selective Gas Adsorption within the Microporous Coordination Solid Mg₃(O₂C-C₁₀H₆-CO₂)₃ », *J. Am. Chem. Soc.* 127, 9376–9377 (2005).

- [82] T. K. Maji, G. Mostafa, H. Ch. Chang et S. Kitagawa, « Porous Lanthanide-Organic Framework with Zeolite-Like Topology », *Chem. Comm.* pages 2436–2438 (2005).
- [83] E. Leung, U. Müller and G. Cox, Brevet WO 106121 A1 (2010).
- [84] A. G. Wong-Foy, A. J. Matzger et O. M. Yaghi, « Exceptional H₂ Saturation Uptake in Microporous Metal-Organic Frameworks », *J. Am. Chem. Soc.* 128, 3494–3495 (2006).
- [85] R. Matsuda, R. Kitaura, S. Kitagawa, Y. Kubota, R. V. Belosludov, T. C. Kobayashi, H. Sakamoto, T. Chiba, M. Takata, Y. Kawazoe et Y. Mita, « Highly controlled acetylene accommodation in a metal-organic microporous material », *Nature* 436, 238–241 (2005).
- [86] G. Férey, M. Latroche, C. Serre, F. Millange, T. Loiseau et A. Percheron-Guégan, « Hydrogen adsorption in the nanoporous metal-benzenedicarboxylate M(OH)(O₂C-C₆H₄-CO₂) (M = Al³⁺, Cr³⁺), MIL-53 », *Chem. Comm.* 24, 2976–2977 (2003).
- [87] B. Chen, N. W. Ockwig, A. R. Millward, D. S. Contreras et O. M. Yaghi, « High H₂ Adsorption in a Microporous Metal-Organic Framework with Open Metal Sites », *Angew. Chem.* 117, 4823–4827 (2005).
- [88] National Research Council, *Catalysis Looks to the Future*, National Academy Press, Washington DC (1992).
- [89] T. Mueller et G. Ceder, « A Density Functional Theory Study of Hydrogen Adsorption in MOF-5 », *J. Phys. Chem. B* 109, 17974–17983 (2005).
- [90] U. Mueller, L. Lobree, M. Hesse, O. M. Yaghi and M. Eddaoudi, Brevet WO 101975 (2003).
- [91] U. Mueller, O. Metelkina, H. Junicke, T. Butz and O. M. Yaghi, Brevet US 081611 (2004).
- [92] S. Hermes, M.-K. Schröter, R. Schmid, L. Khodeir, M. Muhler, A. Tissler, R. W. Fischer et R. A. Fischer, « Metall@MOF: Beladung hoch poröser Koordinationspolymernetze durch Metallorganische Chemische Dampfabcheidung », *Angew. Chem.* 117, 6394–6397 (2005).
- [93] W. Mori, T. Sato, T. Ohmura, C. N. Kato et T. Takei, « Functional microporous materials of metal carboxylate: Gas-occlusion properties and catalytic activities Original Research Article », *J. Solid State Chem.* 178, 2555–2573 (2005).
- [94] T. Sato, W. Mori, C. N. Kato, E. Yanaoka, T. Kuribayashi, R. Ohera et Y. Shiraishi, « Novel microporous rhodium(II) carboxylate polymer complexes containing metalloporphyrin: syntheses and catalytic performances in hydrogenation of olefins », *J. Catal.* 232, 186–198 (2005).
- [95] L. Alaerts, E. Séguin, H. Poelman, F. Thibault-Starzyk, P. A. Jacobs et D. E. De Vos, « Probing the Lewis Acidity and Catalytic Activity of the Metal-Organic Framework [Cu₃(btc)₂] (BTC=Benzen-1,3,5-tricarboxylate) », *Chem. Eur. J.* 12, 7353–7363 (2006).
- [96] B. L. Hammond, Jr. W. A. Lester et P. J. Reynolds, *Monte Carlo methods in ab initio quantum chemistry*, World Scientific Press, Singapore (1994).
- [97] W. M. C. Foulkes, L. Mitas, R. J. Needs et G. Rajagopal, « Quantum Monte Carlo simulations of solids », *Rev. Mod. Phys.* 73, 33–83 (2001).
- [98] D. Ceperley et M. H. Kalos, *Quantum Many-Body Problems*, Springer-Verlag, New York (1979).
- [99] J.-L. Rivail, *Éléments de chimie quantique*, EDP Sciences, Paris (1998).
- [100] A. Szabo et N. S. Ostlund, *Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory*, Mc Graw-Hill, New York (1989).
- [101] C. Moller et M. S. Plesset, « Note on an approximation treatment for many-electrons systems », *Phys. Rev.* pages 618–622 (1934).
- [102] A. F. Voter, *Introduction to the kinetic Monte Carlo method*, Springer, Dordrecht (2005).
- [103] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller et E. Teller, « Equation of state calculations by fast computing machines », *J. Phys. Chem.* 21, 1087–1092 (1953).
- [104] W. Feller, *An introduction to probability theory and its applications*, Wiley, New York (1950).
- [105] M. Creutz, « Microcanonical Monte Carlo simulations », *Phys. Rev. Lett.* 50, 1411–1414 (1983).
- [106] J. K. Brennan et W. G. Madden, « Phase coexistence curves for Off-Lattice Polymers/Solvent mixtures: Gibbs-Ensemble simulations », *Phys. Rev. Lett.* 35, 2827–2834 (2002).
- [107] A. Z. Panagiotopoulos, N. Quirke, M. Stapleton et D. J. Tildesley, « Phase equilibria by simulation in the Gibbs ensemble », *Molec. Physics* 63, 527–545 (1988).

- [108] J. Errington et A. Panagiotopoulos, « New intermolecular potential models for benzene and cyclohexane », *J. Chem. Phys.* 111, 9731–9738 (1999).
- [109] E. Bourasseau, P. Ungerer et A. Boutin, « A prediction of equilibrium properties of cyclic alkanes by Monte Carlo simulation - new anisotropic united atoms intermolecular potential - new transfer bias method », *J. Phys. Chem.* 106, 5483–5491 (2002).
- [110] R. F. Cracknell, D. Nicholson, N. G. Parsonage et H. Evans, « Rotational insertion bias : a novel method for simulating dense phases of structured particles, with particular application of water », *Mol. Phys.* 71, 931–943 (1990).
- [111] B. Smit, « Grand canonical Monte Carlo simulations of chain molecules : adsorption isotherms of alkanes in zeolites », *Mol. Phys.* 85, 153–172 (1995).
- [112] A. W. Rosenbluth et M. N. Rosenbluth, « Monte Carlo calculation of the average extension of molecular chains », *J. Phys. Chem.* 23, 356–359 (1954).
- [113] B. Rotenberg, M. Salanne, C. Simon et R. Vuilleumier, « From Localized Orbitals to Material Properties: Building Classical Force Fields for Nonmetallic Condensed Matter Systems », *Phys. Rev. Lett.* 104, 138301–138304 (2010).
- [114] P. P. Ewald, « Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale », *Ann. Phys.* 369, 253–287 (1921).
- [115] D. M. Heyes, « Electrostatic potentials and fields in infinite point charge lattices », *J. Chem. Phys.* 74, 1924–1929 (1981).
- [116] D. M. Ruthven, *Principles of adsorption and adsorption processes*, Wiley, New York (1984).
- [117] R. T. Yang, *Gas separation by adsorption processes*, Butterworths, Londres (1987).
- [118] K. S. W. Sing, « IUPAC Reporting physisorption data for gas/solid systems », *Pure & Appl. Chem.* 57, 603 (1985).
- [119] H. G. Karge et J. Weitkam, *Zeolites as Catalysts, Sorbents and Detergent Builders*, Elsevier, Amsterdam (1973).
- [120] M. H. Simonot-Grange, A. Cointot et A. Thierri-Sorel, « Etude des systèmes divariants zéolite-eau. Cas de la stilbite. Comparaison avec la heulandite », *Bull. Soc. Chim. Fr.* 11, 4286–4297 (1970).
- [121] Qian-Rong Fang, T. A. Makal, M. D. Young et Hong-Cai Zhou, « Recent advances in the study of mesoporous metal-organic frameworks », *Comments on Inorganic Chemistry* 31, 165–195 (2010).
- [122] B. G. Aristov, V. Bosacek et A. V. Kiselev, « Dependence of adsorption of krypton and xenon by crystals of zeolite LiX and NaX on pressure and temperature », *Trans. Farad. Soc.* 63, 2057–2067 (1967).
- [123] K. S. Walton, A. R. Millward, D. Dubbeldam, H. Frost, J. J. Low, O. M. Yaghi et R. Q. Snurr, « Understanding Inflections and Steps in Carbon Dioxide Adsorption Isotherms in Metal-Organic Frameworks », *J. Am. Chem. Soc.* 130, 406–407 (2008).
- [124] I. Langmuir, « The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum », *J. Am. Chem. Soc.* 40, 1361–1403 (1918).
- [125] M. Volmer, *Z. Phys. Chem.* 115, 253–261 (1925).
- [126] R. H. Fowler, « Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society », *Proc. Camb. Phil. Soc. J.* 31, 260–264 (1935).
- [127] R. H. Fowler et E. A. Guggenheim, *Statistical Thermodynamics*, Cambridge Univ. Press, Cambridge (1939).
- [128] T. L. Hill, « Statistical Mechanics of Multimolecular Adsorption II. Localized and Mobile Adsorption and Absorption », *J. Chem. Phys.* 14, 441–453 (1946).
- [129] A. L. Myers et P. A. Monson, « Adsorption in porous materials at high pressure: theory and experiment », *Langmuir* 18, 10261–10273 (2002).
- [130] D. Nicholson et N. G. Parsonage, *Computer Simulation and Statistical Mechanics of Adsorption*, Academic Press, New York (1982).
- [131] M. Born et K. Huang, *Dynamical Theory of crystal lattices*, Oxford Press, London (1954).
- [132] E. Deumens, A. Diz, R. Longo et Y. Ohrn, « Time-dependent theoretical treatments of the dynamics of electrons and nuclei in molecular systems », *Rev. Mod. Phys.* 66, 917–983 (1994).

- [133] R. Car et M. Parrinello, « Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory », *Phys. Rev. Lett.* 55, 2471–2474 (1985).
- [134] P. Hohenberg et W. Kohn, « Inhomogeneous electron gas », *Phys. Rev.* 136, B864–B871 (1964).
- [135] W. Kohn et L. J. Sham, « Self-consistent equations including exchange and correlation effects », *Phys. Rev.* 140, A1133–A1138 (1965).
- [136] J. P. Perdew et A. Zunger, « Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems », *Phys. Rev. B* 23, 5048–5079 (1981).
- [137] C. Lee, D. Vanderbilt, K. Laasonen, R. Car et M. Parrinello, « Ab initio studies on the structural and dynamical properties of ice », *Phys. Rev. B* 47, 4863–4872 (1993).
- [138] M. Sprik, J. Hutter et M. Parrinello, « Ab initio molecular dynamics simulation of liquid water: comparison of three gradient-corrected density functionals », *J. Phys. Chem.* 105, 1142–1152 (1996).
- [139] A. Becke, « Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior », *Phys. Rev. A* 38, 3098–3100 (1988).
- [140] C. Lee, W. Yang et R. G. Parr, « Development of the Colle-Salvetti correlation energy formula into a functional of the electron density », *Phys. Rev. B* 37, 785–789 (1988).
- [141] A. D. Becke, « Density-functional thermochemistry. III. The role of exact change », *J. Chem. Phys.* 98, 5648–5652 (1993).
- [142] T. Todorova, A. P. Seitsonen, J. Hutter, I.-F. W. Kuo et C. J. Mundy, « Molecular dynamics simulation of liquid water: hybrid density functionals », *J. Phys. Chem. B* 110, 3685–3691 (2006).
- [143] P. Pulay, « Ab initio calculation of force constants and equilibrium geometries in polyatomic molecules », *Molec. Phys.* 17, 197–204 (1969).
- [144] CPMD, Copyright IBM Corp. 1990–2006, Copyright MPI für Festkörperforschung Stuttgart 1997–2001.
- [145] *The Car-Parrinello Molecular Dynamics Userguide*, The CPMD consortium, 2008 .
- [146] N. Troullier et J. L. Martins, « Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations », *Phys. Rev. B* 43, 1993–2006 (1991).
- [147] D. Fairen-Jimenez, N. A. Seaton et T. Düren, « Unusual Adsorption Behavior on Metal-Organic Frameworks », *Langmuir* 26, 14694–14699 (2010).
- [148] M. De Toni, P. Pullumbi, F.-X. Coudert et A. H. Fuchs, « Understanding the Effects of Confinement on the Liquid-Gas Transition : a Study of Adsorption Isotherms in a Family of Metal-Organic Frameworks », *J. Phys. Chem. C* 114, 21631–21637 (2010).
- [149] E. A. Ustinov, D. D. Do et M. Jaroniec, « Modeling Nitrogen Adsorption in Spherical Pores of Siliceous Materials by Density Functional Theory », *J. Chem. Theory Comput.* 1, 653–661 (2005).
- [150] A. H. Fuchs et A. K. Cheetham, « Adsorption of guest molecules in zeolitic materials: Computational aspects », *J. Phys. Chem. B* 105, 7375–7383 (2001).
- [151] A. Mackie, B. Tavitian, A. Boutin et A. H. Fuchs, « Vapour-Liquid Phase Equilibria Predictions of Methane–Alkane Mixtures by Monte Carlo Simulation », *Mol. Sim.* 19, 1–15 (1997).
- [152] V. Lachet, A. Boutin, B. Tavitian et A. H. Fuchs, « Computational Study of p-Xylene/m-Xylene Mixtures Adsorbed in NaY Zeolite », *J. Phys. Chem. B* 102, 9224–9233 (1998).
- [153] Ph. Ungerer, B. Tavitian et A. Boutin, *Applications of Molecular Simulation in the Oil and Gas Industry: Monte Carlo Methods*, Editions TECHNIP, Paris (2005).
- [154] M. Baus, L. R. Rull et J.-P. Ryckaert, *Observation, Prediction and Simulation of Phase Transitions in Complex Fluids*, Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, The Netherlands (1994).
- [155] J. J. Potoff et J. I. Siepmann, « Vapor-Liquid Equilibria of Mixtures Containing Alkanes, Carbon Dioxide and Nitrogen », *AIChE J.* 47, 1676–1682 (2001).
- [156] S. L. Mayo, B. D. Olafson et W. A. Gossard, « DREIDING: a generic force field for molecular simulations », *J. Phys. Chem.* 94, 8897–8909 (1990).
- [157] L. Sarkisov et P. Monson, « Modeling of Adsorption and Desorption in Pores of Simple Geometry Using Molecular Dynamics », *Langmuir* 17, 7600–7604 (2001).
- [158] J. C. Rasaiah, S. Garde et G. Hummer, « Water in nonpolar confinement: from nanotubes to proteins and beyond », *Annu. Rev. Phys. Chem.* 59, 713–740 (2008).

- [159] K. Kaneko, R. F. Cracknell et D. Nicholson, « Nitrogen Adsorption in Slit Pores at Ambient Temperatures: Comparison of Simulation and Experiment », *Langmuir* 10, 4606–4609 (1994).
- [160] K. Morishige et Y. Nakamura, « Nature of Adsorption and Desorption Branches in Cylindrical Pores », *Langmuir* 20, 4503–4506 (2004).
- [161] H.-J. Woo, A. R. Dinner et B. Roux, « Grand canonical Monte Carlo simulations of water in protein environments », *J. Chem. Phys.* 121, 6392–6400 (2004).
- [162] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol et T. Siemieniewska, « Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity », *Pure Appl. Chem.* 57, 603–619 (1985).
- [163] M. D. Donohue et G. L. Aranovich, « A New Classification of Isotherms for Gibbs Adsorption of Gases on Solids », *Fluid Phase Equilibria* 160, 557–563 (1999).
- [164] F. Caillez, G. Stirnemann, A. Boutin, I. Demachy et A. H. Fuchs, « Does Water Condense in Hydrophobic Cavities? A Molecular Simulation Study of Hydration in Heterogenous Nanopores », *J. Phys. Chem. C* 112, 10435–10445 (2008).
- [165] A. Galarneau, B. Lefèvre, H. Cambon, B. Coasne, S. Valange, Z. Gabelica, J.-P. Bellat et F. Di Renzo, « Pore-shape effects in the determination of the pore size of ordered mesoporous silicas by mercury intrusion », *J. Phys. Chem. C* 112, 12921–12927 (2008).
- [166] E. W. Washburn, « The Dynamics of Capillary Flow », *Phys. Rev.* 17, 273–283 (1921).
- [167] F. Caillez, M. Trzpit, M. Soulard, I. Demachy, A. Boutin, J. Patarin et A. H. Fuchs, « Thermodynamics of Water Intrusion in Nanoporous Hydrophobic Solids », *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10, 4817–4826 (2008).
- [168] F.-X. Coudert, F. Caillez, R. Vuillemer, A. H. Fuchs et A. Boutin, « Water Nanodroplets Confined in Zeolite Pores », *Faraday Discuss.* 141, 377–398 (2009).
- [169] S. Paranthaman, F.-X. Coudert et A. H. Fuchs, « Water Adsorption in Hydrophobic MOF Channels », *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12, 8123–8129 (2010).
- [170] M. Trzpit, M. Soulard, J. Patarin, N. Desbiens, F. Caillez, A. Boutin, I. Demachy et A. H. Fuchs, « The effect of local defects on water adsorption in silicalite-1 zeolite: A joint experimental and molecular simulation study », *Langmuir* 23, 10131–10139 (2007).
- [171] F. Caillez, A. Boutin, I. Demachy et A. H. Fuchs, « Thermodynamic Study of Water Confinement in Hydrophobic Zeolites by Monte Carlo Simulations », *Mol. Sim.* 35, 24–30 (2009).
- [172] G. Ortiz, S. Brandès, Y. Rousselin et R. Guillard, « Selective CO₂ Adsorption by a Triazacyclononane-Bridged Microporous Metal-Organic Framework », *Chem. Eur. J.* 17, 6689–6695 (2011).
- [173] M. De Toni, F.-X. Coudert, S. Paranthaman, P. Pullumbi, A. Boutin et A. H. Fuchs, « Molecular Simulation of a Zn-Triazamacrocyclic Metal-Organic Frameworks Family with Extraframework Anions », *J. Phys. Chem. C* 116, 2952–2959 (2012).
- [174] C. Beauvais, *Effet de l'eau sur les propriétés d'adsorption d'un solide nanoporeux*, thèse de doctorat de l'Université de Paris-Sud, Orsay (2004).
- [175] C. Beauvais, X. Guerrault, F.-X. Coudert, A. Boutin et A. H. Fuchs, « Distribution of Sodium Cations in Faujasite-Type Zeolite: A Canonical Parallel Tempering Simulation Study », *J. Phys. Chem. B* 108, 399–404 (2004).
- [176] C. Beauvais, A. Boutin et A. H. Fuchs, « Adsorption of Water in Zeolite Sodium-Faujasite - A Molecular Simulation Study », *C. R. Chim.* 8, 485–490 (2005).
- [177] J. E. Straub et M. Karplus, « Molecular dynamics study of the photodissociation of carbon monoxide from myoglobin: Ligand dynamics in the first 10ps », *Chem. Phys.* 158, 221–248 (1991).
- [178] W. L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J. D. Madura, R. W. Impey et M. L. Klein, « Comparison of simple potential functions for simulating liquid water », *J. Chem. Phys.* 79, 926–936 (1983).
- [179] D. Möller, J. Oprzynski, A. Müller et J. Fisher, « Prediction of thermodynamic properties of fluid mixtures by molecular dynamics simulations methane + ethane », *Mol. Phys.* 75, 363–378 (1992).
- [180] B. Kuchta et B. D. Etters, « Calculated properties of monolayer and multilayer N₂ on graphite », *Phys. Rev. B* 36, 3400–3406 (1987).
- [181] G. Galassi et T. Tildesley, « Phase Diagrams of Diatomic Molecules Using the Gibbs Ensemble Monte Carlo Method », *Mol. Sim.* 13, 11–24 (1994).

- [182] L. Zhang et J. I. Siepmann, « Direct calculation of Henry's law constants from Gibbs ensemble Monte Carlo simulations: nitrogen, oxygen, carbon dioxide and methane in ethanol », *Theor. Chem. Acc.* 115, 391–397 (2006).
- [183] V. P. Sokhan, D. Nicholson et N. Quirke, « Transport properties of nitrogen in single walled carbon nanotubes », *J. Chem. Phys.* 120, 3855–3863 (2004).
- [184] L. Sarkisov, T. Duren et R. Q. Snurr, « Molecular modelling of adsorption in novel nanoporous metal–organic materials », *Mol. Phys.* 102, 211–221 (2004).
- [185] M. K. Rana, F. G. Pazzona, G. B. Suffritti et P. Demontis, « Estimation of Partial Charges in Small Zeolite Imidazolate Frameworks from Density Functional Theory Calculations », *J. Chem. Theory Comput.* 7, 1575–1582 (2011).
- [186] V. Finsy ans S. Calero, E. Garcia-Peirez, P. J. Merklings, G. Vedts, D. E. De Vos, G. V. Baron et J. F. M. Denayer, « Low-coverage adsorption properties of the metal-organic framework MIL-47 studied by pulse chromatography and Monte Carlo simulations », *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11, 3515–3521 (2009).
- [187] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, Jr. J. A. Montgomery, T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez et J. Pople, « Gaussian 03, revision D.02 », *Gaussian, Inc.: Wallingford, CT* (2004).
- [188] C. Adamo et V. Barone, « Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model », *J. Chem. Phys.* 110, 6158–6169 (1999).
- [189] C. M. Breneman et K. B. Wiberg, « Determining atom-centered monopoles from molecular electrostatic potentials. The need for high sampling density in formamide conformational analysis », *J. Comput. Chem.* 11, 361–373 (1990).
- [190] V. Finsy, S. Calero, E. Garcia-Pérez, P. J. Merklings, G. Vedts, D. E. De Vos, G. V. Baron et J. F. M. Denayer, « Low-coverage adsorption properties of the metal-organic framework MIL-47 studied by pulse chromatography and Monte Carlo simulations », *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11, 3515–3521 (2009).
- [191] Q. Xu et C. Zhong, « A General Approach for Estimating Framework Charges in Metal-Organic Frameworks », *J. Phys. Chem. C* 114, 5035–5042 (2010).
- [192] W. Humphrey, A. Dalke et K. Schulten, « VMD - Visual Molecular Dynamics », *J. Molec. Graphics* 14, 33–38 (1996).
- [193] T. Frising et P. Leflaive, « Extraframework cation distributions in X and Y faujasite zeolites: A review », *Microporous Mesoporous Mater.* 114, 27–63 (2008).
- [194] N. Desbiens, *Simulation Moléculaire de l'Adsorption d'eau dans des zéolithes hydrophobes*, thèse de doctorat de l'Université de Paris-Sud, Orsay (2006).
- [195] *Standard Reference Database 23*, “NIST Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties Database (REFPROP), version 7.0; Standard Reference Data”, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, 2003.
- [196] T. Duren et R. Q. Snurr, « Assessment of Isorecticular Metal-Organic Frameworks for Adsorption Separations: A Molecular Simulation Study of Methane/n-Butane Mixtures », *J. Phys. Chem. B* 108, 15703–15708 (2004).
- [197] T. Duren, L. Sarkisov, O. M. Yaghi et R. Q. Snurr, « Design of New Materials for Methane Storage », *Langmuir* 20, 2683–2689 (2004).
- [198] J. Puibasset et R. J.-M. Pellenq, « Grand Canonical Monte Carlo Simulation Study of Water Adsorption in Silicalite at 300 K », *J. Phys. Chem. B* 112, 6390–6397 (2008).

- [199] P. Pascual, P. Pernot, P. Ungerer, B. Tavitian et A. Boutin, « Development of a transferable guest-host force field for adsorption of hydrocarbons in zeolitesI. Reinvestigation of alkane adsorption in silicalite by grand canonical Monte Carlo simulation », *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5, 3684–3693 (2003).
- [200] A. O. Yazaydin, A. I. Benin, S. A. Faheem, P. Jakubczak, J. J. Low, R. R. Willis et R. Q. Snurr, « Enhanced CO₂ Adsorption in Metal-Organic Frameworks via Occupation of Open-Metal Sites by Coordinated Water Molecules », *Chem. Mater.* 21, 1425–1430 (2009).
- [201] P. L. Llewellyn, S. Bourrelly, C. Serre, Y. Filinchuk et G. Férey, « How Hydration Drastically Improves Adsorption Selectivity for CO₂ over CH₄ in the Flexible Chromium Terephthalate MIL-53 », *Angew. Chem. Int. Ed.* 45, 7751–7754 (2006).
- [202] Y. F. Chen, R. Babarao, S. I. Sandler et J. W. Jiang, « Metal-Organic Framework MIL-101 for Adsorption and Effect of Terminal Water Molecules: From Quantum Mechanics to Molecular Simulation », *Langmuir* 26, 8743–8750 (2010).
- [203] P. Galhotra, J. G. Navea, S. C. Lansen et V. H. Grassian, « Carbon Dioxide adsorption in zeolite Y materials: effects of cation, adsorbed water and particle size », *Energy Environ. Sci.* 2, 401–409 (2009).
- [204] C. Beauvais, A. Boutin et A. H. Fuchs, « Adsorption of Water and Aromatics in Faujasite Zeolites: A Molecular Simulation Study », *Adsorption - Journal of the international adsorption society* 11, 279–282 .
- [205] J. C. Moïse et J.-P. Bellat, « Effect of preadsorbed water on the adsorption of p-xylene and m-xylene mixtures on BaX and BaY zeolites », *J. Phys. Chem. B* 109, 1739–1744 (2005).
- [206] F.-X. Coudert, R. Vuilleumier et A. Boutin, « Dipole Moment, Hydrogen Bonding and IR Spectrum of Confined Water », *Chem. Phys. Chem.* 7, 2464–2467 (2006).
- [207] R. J.-M. Pellenq, T. Roussel et J. Puibasset, « Molecular simulations of water in hydrophobic microporous solids », *Adsorption - Journal of the international adsorption society* 14, 733–742 (2008).
- [208] B. M. Pettitt et P. J. Rossky, « Alkali halides in water: Ion-solvent correlations and ion-ion potentials of mean force at infinite dilution », *J. Chem. Phys.* 84, 5836–5844 (1986).
- [209] J. G. Harris et K. H. Yung, « Carbon Dioxide’s Liquide-Vapor Coexistence Curve and Critical Properties As Predicted by a Simple Molecular Model », *J. Phys. Chem.* 99, 12021–12024 (1995).
- [210] J. M. Adams et D. A. Haselden, « The structure of dehydrated zeolite 5A (S/iAl = 1.02) by neutron profile refinement Original Research Article », *J. Solid State Chem.* 51, 83–90 (1984).
- [211] L. T. Furlan, B. Z. Chavez et C. Santana, « Separation of liquid mixtures of p-xylene and o-xylene in X-zeolites: the role of water content on the adsorbent selectivity », *Ind. Eng. Chem. Res.* 31, 1780–1784 (1992).
- [212] J.-P. Bellat, J.C. Moïse, V. Cottier, C. Paulin et A. Métivier, « Effects of water content on the selective coadsorption of gaseous p-xylene and m-xylene on the bay zeolite », *Sep. Sci. Technol.* 33, 2335–2348 (1998).
- [213] A. Malka-Edery, K. Abdallah, P. Grenier et F. Meunier, « Influence of traces of water on adsorption and diffusion of hydrocarbons in NaX zeolite », *Adsorption - Journal of the international adsorption society* 7, 17–25 (2001).
- [214] C. Pichon, *Étude structurale et énergétique de l’adsorption des isomères para- et méta- du xylène dans la zéolithe BaX préhydratée. Caractérisation par diffraction des neutrons et thermodésorption programmée*, thèse de doctorat de l’Université de Bourgogne, Dijon (1999).
- [215] J. C. Moïse, *Équilibres de coadsorption du p-xylène et du l-xylène par les zéolithes X et Y. Effet du cation compensateur, de la température et du taux d’hydratation de la zéolithe sur la sélectivité d’adsorption*, thèse de doctorat de l’Université de Bourgogne, Dijon (1999).
- [216] F. M. Higgins, N. H. de Leeuw et S. C. Parker, « Modelling the effect of water on cation exchange in zeolite A », *J. Mater. Chem.* 12, 124–131 (2002).
- [217] J. A. Greathouse et E. W. Storm, « Calcium hydration on montmorillonite clay surfaces studied by Monte Carlo simulation », *Mol. Sim.* 28, 633–647 (2002).
- [218] C. L. Mc Callum, T. J. Bandoz, S. C. McGrother, E. E. Müller et K. E. Gubbins, « A molecular model for adsorption of water on activated carbon : Comparison of simulation and experiment », *Langmuir* 15, 533–544 (1999).

- [219] D. A. Faux, « Molecular Dynamics Studies of Hydrated Zeolite 4A », *J. Phys. Chem. B* 103, 7803–7808 (1999).
- [220] W. J. Mortier et H. J. Bosmans, « Location of univalent cations in synthetic zeolites of the Y and X type with varying silicon to aluminum ratio. I. Hydrated potassium exchanged forms », *J. Phys. Chem* 75, 3327–3334 (1971).
- [221] D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves. Structure, Chemistry and Use*, Wiley-Interscience, New York (1974).
- [222] W. Oehme, D. Michel, H. Pfeifer et S. P. Zhdanov, « The state of water molecules in cubooctahedra of Na–A, Na–X and hydrosodalite », *Zeolites* 4, 120–126 (1984).
- [223] A. Di Lella, *Méthodes de simulation moléculaire pour l'étude de la distribution des cations et de l'adsorption de molécules polaires dans les zéolithes*, thèse de doctorat de l'Université de Paris-Sud, Orsay (2007).
- [224] M. De Toni, R. Jonchiere, P. Pullumbi, F.-X. Coudert et A. H. Fuchs, « How Can a Hydrophobic MOF be Water-Unstable? Insight into the Hydration Mechanism of IRMOFs », *ChemPhysChem* 13, 1–8 (2012).
- [225] J. J. Low, A. I. Benin, P. Jakubczak, J. F. Abrahamian, S. A. Faheem et R. R. Willis, « Virtual High Throughput Screening Confirmed Experimentally: Porous Coordination Polymer Hydration », *J. Am. Chem. Soc.* 131, 15834–15842 (2009).
- [226] M. Sabo, A. Henschel, H. Frode, E. Klemm et S. Kaskel, « Solution infiltration of palladium into MOF-5 : synthesis, physisorption and catalytic properties », *J. Mater. Chem.* 17, 3827–3832 (2007).
- [227] A. D. Burrows, K. Cassar, R. M. W. Friend, M. F. Mahon, S. P. Rigby et J. E. Warren, « Synthesis and characterisation of metal-organic frameworks containing bis(β -diketonate) linkers », *CrystEngComm*. 10, 1474–1479 (2008).
- [228] L. M. Huang, H. T. Wang, J. X. Chen, Z. B. Wang, J. Y. Sun, D. Y. Zhao et Y. S. Yan, « Synthesis, morphology control, and properties of porous metal-organic coordination polymers », *Microporous Mesoporous Mater.* 58, 105–114 (2003).
- [229] P. Dauber-Osguthorpe, V. A. Roberts, D. J. Osguthorpe, J. Wolff, M. Genest et A. T. Hagler, « Structure and Energetics of Ligand Binding to Proteins: Escherichia coli Dihydrofolate Reductase-Trimethoprim, A Drug-Receptor System », *Proteins: Struct., Funct., Genet.* 4, 31–47 (1988).
- [230] J. A. Greathouse et M. D. Allendorf, « The Interaction of Water with MOF-5 Simulated by Molecular Dynamics », *J. Am. Chem. Soc.* 128, 10678–10679 (2006).
- [231] M. Tonigold, Y. Lu, B. Bredenkötter, B. Rieger, S. Bahmüller, J. Hitzbleck, G. Langstein et D. Volkmer, « Heterogeneous Catalytic Oxidation by MFU-1: A Cobalt(II)-Containing Metal-Organic Framework », *Angew. Chem. Int. Ed.* 48, 7546–7550 (2009).
- [232] J. W. G. Tyrrell et P. Attard, « Images of Nanobubbles on Hydrophobic Surfaces and Their Interactions », *Phys. Rev. Lett.* 87, 176104–176107 (2001).
- [233] R. Steitz, T. Gutberlet, T. Hauss, B. Klösgeön, R. Krastegv, S. Schemmel, A. C. Simonsen et G. H. Findenegg, « Nanobubbles and Their Precursor Layer at the Interface of Water Against a Hydrophobic Substrate », *Langmuir* 19, 2409–2418 (2003).
- [234] P. Küsgens, M. Rose, I. Senkovska, H. Fröde, A. Henschel, S. Siegle et S. Kaskel, « Characterization of metal-organic frameworks by water adsorption », *Microporous Mesoporous Mater.* 120, 325–330 (2009).
- [235] E. Biemmi, A. Darga, N. Stock et T. Bein, « Direct growth of $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ thin films on modified QCM-gold electrodes – Water sorption isotherms », *Microporous Mesoporous Mater.* 114, 380–386 (2008).
- [236] A. Kondo, T. Daimaru, H. Noguchi, T. Ohba, K. Kaneko et H. Kanoh, « Adsorption of water on three-dimensional pillared-layer metal organic frameworks », *Journal of Colloid and Interface Science* 314, 422–426 (2007).
- [237] K. Uemura, F. Onishi, Y. Yamasaki et H. Kita, « Syntheses, crystal structures and water adsorption behaviors of jungle-gym-type porous coordination polymers containing nitro moieties », *J. Solid State Chem.* 182, 2852–2857 (2009).

- [238] M. Tagliabue, D. Farrusseng, S. Valencia, S. Aguado, U. Ravon, C. Rizzo, A. Corma et C. Mirodatos, « Natural gas treating by selective adsorption : Material science and chemical engineering interplay », *Chem. Eng. J.* 155, 553–566 (2009).
- [239] D. Farrusseng, C. Daniel, C. Gaudillière, U. Ravon, Y. Schuurman, C. Mirodatos, D. Dubbel-dam, H. Frost et R. Q. Snurr, « Heats of Adsorption for Seven Gases in Three Metal-Organic Frameworks: Systematic Comparison of Experiment and Simulation », *Langmuir* 25, 7383–7388 (2009).
- [240] A. Nalaparaju, R. Barbarao, X. S. Zhao et J. W. Jiang, « Atomistic Insight into Adsorption Mobility and Vibration of Water in Ion-Exchanged Zeolite-like Metal-Organic Frameworks », *ACS Nano* 3, 2563–2572 (2009).
- [241] Y. L. Liu, V. C. Kravtsov, R. Larsen et M. Eddaoudi, « Molecular Building Blocks Approach to the Assembly of Zeolite-like Metal-Organic Frameworks (ZMOFs) with Extra-Large Cavities », *Chem. Comm.* 14, 1488–1490 (2006).
- [242] D. F. Sava, V. C. Kravtsov, F. Nouar, L. Wojtas, J. F. Eubank et M. Eddaoudi, « Quest for Zeolite-like Metal-Organic Frameworks (ZMOFs): on Pyridinecarboxylate Bis-Chelating Bridging Ligands », *J. Am. Chem. Soc.* 130, 3768–3770 (2008).
- [243] F. Nouar, J. Eckert, J. F. Eubank, T. R. Forester et M. Eddaoudi, « Zeolite-like Metal-Organic Frameworks (ZMOFs) as Hydrogen Storage Platform: Lithium and Magnesium Ion-Exchange and H₂-(rho-ZMOF) Interaction Studies », *J. Am. Chem. Soc.* 131, 2864–2870 (2009).
- [244] J. M. Castillo, T. J. H. Vlugt et S. Calero, « Understanding Water Adsorption in Cu-BTC Metal-Organic Frameworks », *J. Phys. Chem. C* 112, 15934–15939 (2008).
- [245] N. Giovambattista, P. G. Debenedetti et P. J. Rossky, « Effect of Surface Polarity on Water Contact Angle and Interfacial Hydration Structure », *J. Phys. Chem. B* 111, 9581–9587 (2007).
- [246] N. Giovambattista, P. G. Debenedetti P. G. et P. J. Rossky, « Effect of pressure on the phase behavior and structure of water confined between nanoscale hydrophobic and hydrophilic plates », *Phys. Rev. E* 73, 041604–041617 (2006).
- [247] P. Liu, X. Huang, R. Zhou et B. J. Berne, « Observation of a dewetting transition in the collapse of the melittin tetramer », *Nature* 437, 159–162 (2005).
- [248] D. J. Tranchemontagne, J. R. Hunt et O. M. Yaghi, « Room Temperature Synthesis of Metal-organic Frameworks: MOF-5, MOF-74, MOF-177, MOF-199, and IRMOF-0 », *Tetrahedron* 64, 8553–8557 (2008).
- [249] N. Marzari et D. Vanderbilt, « Maximally localized generalized Wannier functions for composite energy bands », *Phys. Rev. B* 56, 12847–12865 (1997).
- [250] M. Sharma, R. Resta et R. Car, « Intermolecular Dynamical Charge Fluctuations in Water: A Signature of the H-Bond Network », *Phys. Rev. Lett.* 95, 187401–107404 (2005).
- [251] R. Iftimie et M. E. Tuckerman, « Decomposing total IR spectra of aqueous systems into solute and solvent contributions: A computational approach using maximally localized Wannier orbitals », *J. Chem. Phys.* 122, 214508–214518 (2005).
- [252] M.-P. Gaigeot et M. Sprik, « Ab Initio Molecular Dynamics Computation of the Infrared Spectrum of Aqueous Uracil », *J. Phys. Chem. B* 107, 10344–10358 (2003).
- [253] T. Sagara, J. Klassen et E. Glanz, « Computational study of hydrogen binding by metal-organic framework-5 », *J. Chem. Phys.* 121, 12543–12547 (2004).
- [254] F. Wang et D. P. Landau, « Efficient, Multiple-Range Random Walk Algorithm to Calculate the Density of States », *Phys. Rev. Lett.* 85, 2050–2053 (2001).
- [255] F. Wang et D. P. Landau, « Determining the density of states for classical statistical models: A random walk algorithm to produce a flat histogram », *Phys. Rev. E* 64, 1–16 (2001).
- [256] M. Shell, P. Debenedetti et A. Panagiotopoulos, « Generalization of the Wang-Landau method for off-lattice simulations », *Phys. Rev. E* 66, 056703–056711 (2002).
- [257] P. Poulain, F. Calvo, R. Antoine, M. Broyer et P. Dugourd, « Performances of Wang-Landau algorithms for continuous systems », *Phys. Rev. E* 73, 056704–056713 (2006).
- [258] N. Rathore, Q. Yan et J. J. de Pablo, « Molecular simulation of the reversible mechanical unfolding of proteins », *J. Chem. Phys.* 120, 5781–5788 (2004).

-
- [259] E. B. Kim, R. Faller, Q. Yan, N. L. Abbott et J. J. de Pablo, « Potential of mean force between a spherical particle suspended in a nematic liquid crystal and a substrate », *J. Chem. Phys.* 117, 7781–7787 (2002).
- [260] M. Chopra, M. Müller et J. J. de Pablo, « Order-parameter-based Monte Carlo simulation of crystallization », *J. Chem. Phys.* 124, 1–8 (2006).
- [261] S. Bhattacharyya, S. Baran Kumar, S. Kanti Dutta, E. R. T. Tiekink et M. Chaudhury, « Zinc(II) and Copper(II) Complexes of Pentacoordinating Ligands with Flexible Pyrazolyl Arms: Syntheses, Structure and Redox and Spectroscopic Properties », *Inorg. Chem.* 35, 1967–1973 (1996).
- [262] H. Nekola et D. Rehder, « A penta-coordinated zinc complexe containing a bio-mimetic $\text{NS}_2\text{S}'_2$ (thiolate-thioether) ligand », *Inorg. Chimica Acta* 337, 467–469 (2002).
- [263] A. Luzar et D. Chandler, « Hydrogen-bond kinetics in liquid water », *Nature* 379, 55–57 (1996).

Liste des abréviations

ANR	Agence Nationale de la Recherche
BDC	benzènedicarboxylate
BTC	benzènetricarboxylate
BLYP	Becke–Lee–Yang–Parr (fonctionnelle d’échange–corrélation)
BET	Brunauer–Emmet–Teller
BPDC	biphényledicarboxylate
CBTACN	1,4,7-tris(4-carboxybenzyl)-1,4,7-triazacyclononane
CG	correction de gradient (fonctionnelle à)
ChelpG	<i>Charges from electrostatic potentials using a grid based method</i>
COF	<i>Covalent–Organic Frameworks</i>
CPMD	<i>Car–Parrinello Molecular Dynamics</i>
CVFF	<i>Consistent–Valence Force Field</i>
dabco	diazabicyclooctane
DFT	<i>Density functional theory</i> (théorie de la fonctionnelle de la densité)
DUT	<i>Dresden University of Technology</i>
EDX	<i>Energy Dispersive X-ray spectrometry</i>
EXAFS	<i>Extended X-ray Absorption Fine Structure</i>
EXEDOS	<i>Expanded Ensemble Density of States</i>
GCMC	<i>Grand Canonical Monte Carlo</i> (Monte-Carlo dans l’ensemble grand-canonique)
GEMC	<i>Gibbs Ensemble Monte Carlo</i> (Monte-Carlo dans l’ensemble de Gibbs)
HKUST	<i>Hong Kong University of Science and Technology</i>
IMCAT	<i>Innovative Materials for CO₂ Capture by Adsorption Technology</i>
IRMOF	<i>Isoreticular Metal–Organic Frameworks</i>
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
LDA	<i>Local Density Approximation</i> (fonctionnelle)
MC	Monte-Carlo
MIL	Matériaux de l’Institut Lavoisier
MFU	<i>Metal–organic Frameworks Ulm University</i>
MOF	<i>Metal–Organic Frameworks</i>
NIST	<i>National Institute of Standards and Technology</i>
PBE0	Perdew–Burke–Ernzerhof (fonctionnelle de)
PSA	<i>Pressure Swing Adsorption</i>
pzdc	pyrazinedicarboxylate
QMC	<i>Quantum Monte Carlo</i>
SBU	<i>Secondary Building Unit</i>
SPC	<i>Soft Porous Crystals</i>
TCP	tétracarboxyphénylporphyrine
TDSCF	<i>Time-Dependent Self-Consistent Field</i>
THT	tétrahydrothiophène

TPDC	terphényledicarboxylate
TraPPE	<i>Transferable Potentials for Phase Equilibria</i>
VMD	<i>Visual Molecular Dynamics</i>
XANES	<i>X-ray Absorption Near Edge Structure</i>
XPS	<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i>
ZIF	<i>Zeolitic Imidazolate Frameworks</i>