



HAL
open science

Outils théoriques pour l'adsorption dans les matériaux nanoporeux cristallins

François-Xavier Coudert

► **To cite this version:**

François-Xavier Coudert. Outils théoriques pour l'adsorption dans les matériaux nanoporeux cristallins. Chimie théorique et/ou physique. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2013. tel-00808487

HAL Id: tel-00808487

<https://theses.hal.science/tel-00808487>

Submitted on 5 Apr 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.



Université Paris VI — Pierre et Marie Curie

Habilitation à diriger les recherches

Spécialité : Chimie

Outils théoriques pour l'adsorption dans les matériaux nanoporeux cristallins

présentée par

François-Xavier Coudert

Soutenue le 4 avril 2013 devant le jury composé de :

Gino Baron (rapporteur)

Jean-Louis Barrat (rapporteur)

Alain Fuchs

Ludovic Jullien

Pierre Levitz (président)

Caroline Mellot-Draznieks

Michele Parrinello (rapporteur)

Table des matières

1	Introduction — mon parcours	2
2	Comportement de fluides polaires dans des cavités hétérogènes	4
2.1	Une vision globale de l'adsorption	5
2.2	Adsorption de l'eau dans des zéolithes hydrophiles et hydrophobes	6
2.3	Diagramme de phase du fluide confiné	8
2.4	Géométrie et topologie : utilisation de modèles sur réseau	13
2.5	Vers la réactivité : mécanisme d'hydratation des IRMOF	14
3	Modèles thermodynamiques pour l'adsorption dans les matériaux flexibles	18
3.1	Flexibilité structurale des matériaux nanoporeux cristallins	18
3.2	Rationalisation du comportement des MOF bistables	20
3.3	Un outil théorique pour l'exploitation d'isothermes expérimentales	23
3.4	Extension à d'autres variables thermodynamiques	25
3.5	L'hypothèse des contraintes mécaniques comme facteur clef	27
4	Méthodes de simulation moléculaire des matériaux flexibles	30
4.1	Les méthodes actuelles de simulation moléculaire des SPC	30
4.2	Nouveaux algorithmes adaptés à la flexibilité du matériau poreux	32
4.3	Études « premiers principes » des MOF flexibles	37
4.3.1	Le besoin de calculs de chimie quantique	37
4.3.2	Minimisation de structures, calculs énergétiques	37
4.3.3	Propriétés mécaniques des <i>Soft Porous Crystals</i>	42
4.4	La transition structurale à l'échelle du cristal	47
5	Projets et perspectives	51
5.1	Description multi-échelle des matériaux poreux flexibles	52
5.2	Stabilité et vieillissement en « conditions réelles » des matériaux hybrides	53
5.3	Bibliothèque pour le prototypage rapide de nouveaux algorithmes de simulation moléculaire	53
A	Publications	i
A.1	Quelques publications représentatives	i
A.2	Liste complète de publications	ii

1 Introduction — mon parcours

Ma première expérience de recherche scientifique date de décembre 2001. Dans le cadre du Magistère de Chimie de l'École normale supérieure, j'ai alors effectué un stage de synthèse organique dans un laboratoire de ce qui s'appelait alors l'ENSCP. Un peu perturbé par le contraste entre la beauté des mécanismes réactionnels tels qu'on les apprend et l'expérience de paillasse, je me suis tourné vers la chimie *in silico* au cours de deux stages : le premier sur la dynamique de l'eau dans la couche de solvatation de l'ion chlorure, dans l'équipe de J. T. Hynes à l'ÉNS, et le second sur localisation des cations Na^+ dans les zéolithes faujasites [1], avec Alain Fuchs à Orsay (Université Paris-Sud). La simulation moléculaire m'a beaucoup plu, et en particulier les possibilités qu'elle offrait de lancer des expériences virtuelles en contrôlant parfaitement les paramètres, et en ayant une vue totale du système à l'échelle microscopique... J'ai donc orienté mes études dans cette voie-là. Début 2003, j'ai fait un séjour de 6 mois dans le groupe de Scott Auerbach à l'Université du Massachussets (Amherst). J'y ai travaillé sur le développement de formes analytiques pour la surface d'énergie potentielle du saut d'un proton entre deux atomes d'oxygène du site acide d'une zéolithe. De retour en France, j'ai effectué un stage de DEA axé sur le développement de pseudo-potentiels décrivant l'interaction entre les cations alcalins et un électron solvaté, sous la direction d'Anne Boutin (Laboratoire de Chimie Physique, Université Paris-Sud). J'ai fait ma thèse (2004–2007) au sein de la même équipe : j'ai utilisé la dynamique moléculaire mixte classique–quantique pour décrire l'électron solvaté, son interaction avec des cations en solution et lorsqu'il est confiné dans des nanopores.

Après la soutenance de ma thèse, j'ai effectué un post-doctorat (2007–2008) à University College London, dans l'équipe du professeur Richard Catlow et sous la direction de Caroline Mellot-Draznieks. Mes recherches à UCL s'inscrivaient dans le cadre d'un projet européen « *SUR-MOF : Anchoring of metal-organic frameworks, MOFs, to surfaces* ». J'y ai été initié aux MOF : pour moi qui venait de la communauté très établie des zéolithes, les MOF et leurs propriétés si particulières représentaient un territoire encore largement à explorer. En octobre 2008, j'ai été recruté au CNRS en tant que chargé de recherche de 2^e classe dans l'équipe de simulation moléculaire d'Alain Fuchs (UMR 7575 — Laboratoire d'Électrochimie, de Chimie aux Interfaces et de Modélisation pour l'Énergie — CNRS & Chimie ParisTech). Mon projet de recherche, intitulé « Eau confinée dans des nanopores hétérogènes », portait sur le comportement physico-chimique de l'eau confinée dans des nanopores principalement hydrophobes présentant des hétérogénéités structurales. J'avais alors identifié trois classes de systèmes intéressants pour développer une méthodologie d'étude de cette problématique : (i) les zéolithes, des matériaux inorganiques rigides, bien caractérisés et sur lesquels la littérature scientifique est abondante ; (ii) les MOF, des systèmes cristallins présentant une large flexibilité intrinsèque et une surface interne naturellement hétérogène, étant donné leur nature hybride organique–inorganique ; (iii) les cœurs hydrophobes des milieux biologiques, pour lesquels relativement peu d'études systématiques de dynamique et de thermodynamique ont été publiées.

Les recherches que j'ai menées depuis 2008 ont montré la pertinence de ce « plan d'attaque ».

En effet, j'ai appliqué un grand nombre d'outils à l'étude des modifications des propriétés des fluides confinés dans des pores hétérogènes, et montré comment l'analyse de plusieurs familles très différentes de matériaux permettait de dégager des lois générales de comportement en fonction de facteurs simples : taille de confinement, nature de la surface et de ses hétérogénéités, etc. Mais mes travaux ont également montré que la prise en compte de la flexibilité structurale des matériaux est un facteur clef dans la compréhension de ceux-ci. Une majorité de mes travaux a donc consisté à proposer de nouveaux outils de chimie théorique pour traiter ce phénomène : à la fois des méthodes et des modèles analytiques simples, permettant de rationaliser les comportements observés et d'interpréter les données expérimentales ; mais aussi des méthodes de simulation moléculaire, classiques ou quantiques, pour calculer de manière directe (et si possible quantitative !) les propriétés physico-chimiques des matériaux déformables. Les MOF figurent au premier rang des matériaux impliqués dans ces phénomènes, que l'on peut regrouper sous le terme de *soft porous crystals* (si l'on se limite aux matériaux nanoporeux cristallins) ou de *compliant solids* (terme plus large, incluant par exemple les matériaux mésoporeux). Elles représentent en effet les variations de volume les plus importantes pour des matériaux cristallins. Pour cette raison, et parce qu'il existait un large champ non exploré de chimie théorique en ce qui concerne les MOF flexibles, j'y ai consacré une grande partie de mes travaux. Au vu du succès de ceux-ci, des efforts encore à mener et de la publication régulière de nouvelles découvertes expérimentales dans ce domaine, j'ai donc décidé de m'attarder sur cette famille de matériaux et de ne pas travailler à l'application des mes méthodes sur les systèmes biologiques. Cette décision est motivée par le contexte stratégique de la chimie théorique à Chimie ParisTech, dans lequel les interfaces et les matériaux apparaissent comme deux axes majeurs de recherche.



Je présente dans ce mémoire un résumé des travaux scientifiques que j'ai menés après ma thèse. Ces recherches sont regroupées selon trois thématiques principales. Plutôt que de proposer une introduction générale, je présente dans chaque partie le contexte de mes recherches et ma vision de l'état de l'art. Je terminerai par un descriptif de mes projets pour l'avenir.

2 Comportement de fluides polaires dans des cavités hétérogènes

Le confinement d'un fluide dans un espace de dimensions moléculaires, que ce soit par les parois d'un solide, par une membrane biologique ou par la formation de micelles, induit une modification de ses propriétés structurales, dynamiques et thermodynamiques par rapport au fluide *bulk*, qui peut s'étendre sur des dimensions macroscopiques. Cet effet de confinement s'ajoute à un effet d'interface dû à l'interaction du fluide avec la surface de la matrice confinante, qui peut engendrer des phénomènes de chimisorption ou de physisorption, comme le mouillage de la surface. Les propriétés des fluides moléculaires au voisinage d'une interface plane, et notamment d'une surface solide, ont été très étudiés et les différents comportements observés ont été relativement bien caractérisés. Ils dépendent presque uniquement de la nature chimique de la surface et de ses interactions avec le fluide moléculaire. À l'inverse, l'effet du confinement d'un fluide dans un matériau poreux a été moins étudié. Il est complexe et dépend non seulement de la nature chimique du matériau mais également de sa structure poreuse, caractérisée par la taille des pores et leur topologie. L'une de mes thématiques de recherche consiste à étudier les effets du confinement sur des fluides polaires, en particulier dans des matériaux réalistes, dont la surface interne est souvent hétérogène. Dans ce cadre, la spécificité des fluides polaires tient à la force des interactions qu'ils présentent, à la fois entre molécules de fluide adsorbé, mais également avec les groupements chimiques présents sur la matrice poreuse.

Les matériaux auxquels je me suis intéressés sont deux familles de solides cristallins nanoporeux d'intérêt industriel : les zéolithes et les *metal-organic frameworks* (MOF). Les zéolithes sont actuellement très utilisées à l'échelle industrielle dans des procédés de séparation en phase gaz et pour la catalyse hétérogène. Elles présentent une large variété structurale, avec plus de 170 topologies connues, et chimique, contrôlée à la fois par le rapport Si/Al de la charpente $Al_xSi_{1-x}O_2$ et la nature des cations extra-charpente assurant l'électroneutralité du matériau. Leur caractère purement inorganique et la grande force de la liaison Si-O en font des matériaux présentant une grande stabilité en température et une grande rigidité. Les MOF forment une famille de matériaux cristallins microporeux plus récente :¹ l'utilisation du terme « *metal-organic framework* » remonte à 1995, et l'étude systématique de ces matériaux comme une classe à part entière au début des années 2000. Les MOF sont constituées² de centres métalliques liés entre eux par des ligands organiques, de manière à former des réseaux cristallins poreux. Le nombre de MOF découvertes a explosé au cours des dix dernières années (figure 1). En effet, leur nature hybride permet de synthétiser un nombre très important de matériaux de structure et de chimie différentes, en jouant à la fois sur la chimie de coordination métal-ligand (modes de coordination, nature du métal, etc.) et sur la fonctionnalisation des ligands. Cette versatilité permet de rêver à la création de matériaux « sur mesure », ajustés aux propriétés physico-chimiques désirées (affinité pour une molécule, activité catalytique, ...), et de proposer l'utilisation de MOF dans de nombreux procédés industriels où sont aujourd'hui utilisées les zéolithes.

1. H.-C. Zhou, J.R. Long, O. M. Yaghi, *Chem. Reviews*, **2012**, *112*, 673-674 [↗](#)

2. Le genre des MOF en français n'a pas été tranché par l'Académie... j'utilise le féminin, à cause de la traduction de *framework* en « charpente » ou « structure ».

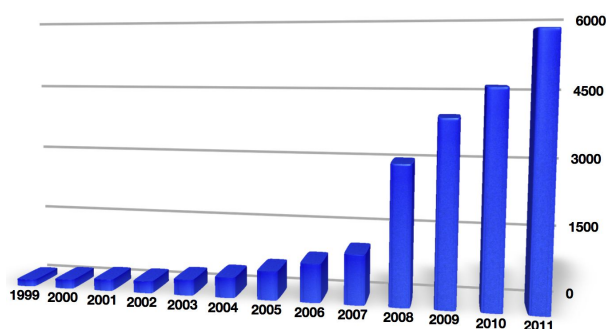


Figure 1 – Nombre d'articles publiés par année sur les metal–organic frameworks (MOF).

2.1 Une vision globale de l'adsorption

L'un des points clefs des mes travaux dans ce domaine est l'utilisation d'une large palette d'outils de chimie théorique afin de proposer une vision la plus globale possible des systèmes étudiés. L'équipe d'Alain Fuchs (initialement à Orsay et désormais à Chimie ParisTech), au sein de laquelle j'ai été recruté, est une équipe de premier plan international dans le domaine de la thermodynamique de l'adsorption et des fluides confinés. Un de ses atouts majeurs est le développement et l'utilisation d'un code de simulation Monte-Carlo dans différents ensembles statistiques, dont l'ensemble grand canonique (μ, V, T), ainsi que l'optimisation de champs de forces pour décrire des systèmes réels et complexes, comme les hydrocarbures linéaires et branchés, l'eau et les cations dans des structures zéolithiques. J'ai pu étendre la gamme d'outils théoriques utilisés dans l'étude des effets de confinement en apportant mes compétences dans d'autres méthodes de simulation, auxquelles je me suis formé en thèse, en post-doctorat ou depuis mon recrutement. Je vais ici brièvement lister les techniques de simulation moléculaire que j'ai utilisées pour étudier le confinement des fluides polaires, ainsi que le type de propriétés que l'on peut calculer avec chacune :

- Les **simulations Monte-Carlo**, dans l'ensemble canonique, grand canonique, ou l'ensemble de Gibbs. Elles permettent de calculer des propriétés thermodynamiques d'équilibre entre phases, comme les propriétés d'adsorption ou l'enveloppe de phase liquide–gaz, par l'utilisation d'ensembles ouverts (comme l'ensemble grand canonique) qui ne sont pas facilement accessibles à la dynamique moléculaire. De part leur coût de calcul, elles ne sont utilisées qu'en conjonction avec une description des interactions du système par des champs de force classiques.
- La **dynamique moléculaire classique**, reposant sur l'utilisation de champs de force et l'intégration numérique des équations du mouvement. Elle donne accès à des informations dynamiques, cinétiques ou les corrélations temporelles qui ne sont pas accessibles par simulations Monte-Carlo, et est particulièrement utilisée pour décrire les phénomènes aux temps longs, i.e. au-delà de la nanoseconde, trop coûteuses pour des calculs de dynamique moléculaire quantique. Je les ai utilisées entre autre pour caractériser la diffusion des adsorbats ou leur dynamique orientationnelle.

- La **dynamique moléculaire *ab initio*** (ou « premiers principes »), combinant la théorie de la fonctionnelle de la densité avec une dynamique moléculaire classique des noyaux, celle-ci étant typiquement de type Car–Parrinello ou Born–Oppenheimer. Cette méthode décrivant à la fois les propriétés dynamiques du système et ses propriétés électroniques, elle est particulièrement adaptée pour calculer des grandeurs comme les moments dipolaires, les spectres infrarouge et Raman, la polarisabilité des molécules, les vibrations intramoléculaires et l'équilibre entre différents conformères d'une molécule dans un environnement complexe.
- Les **calculs de chimie quantique** de type calcul d'énergie, minimisation d'énergie ou recherche d'état de transition. Ceux-ci sont adaptés à des calculs très précis, et donc très coûteux, de structure électronique sur un ensemble restreint de configurations bien choisies, que ce soit par des méthodes de type post-Hartree–Fock ou DFT avec fonctionnelle hybride d'échange–corrélation.
- Les **modèles sur réseau**, et en particulier les méthodes de type dynamique en champ moyen (*dynamic mean field theory theories*). Ceux-ci sont placés un peu à part dans cette liste, car ce ne sont pas des méthodes de modélisation *moléculaire*. Ils permettent d'aborder des échelles supérieures de temps et d'espace, au prix d'une description à plus gros grains des interactions du système. Mes travaux très récents dans ce domaine sont décrits à la section 2.4, pour la description de l'ébullition de l'eau dans des matrices poreuses de géométrie complexe.

Je présente dans les prochaines sections des exemples d'études dans lesquelles j'ai utilisé ces techniques de simulation pour obtenir une vision générale de l'adsorption et de l'interaction entre le fluide adsorbé et le matériau.

2.2 Adsorption de l'eau dans des zéolithes hydrophiles et hydrophobes

Dans des travaux publiés au cours de mon post-doctorat, je me suis intéressé à l'adsorption de l'eau dans des zéolithes de type LTA. [11] Je me suis intéressé à trois membres de cette famille, présentant la même structure (des cages de 13 Å de diamètre reliées par des fenêtrons de 6 Å d'ouverture ; voir figure 2) mais des natures chimiques différentes : une zéolithe LTA purement silicée, de structure SiO₂, connue pour être hydrophobe ; et deux zéolithes cationiques, présentant respectivement 1 et 9 atomes d'aluminium par maille, dont la charge est compensée par 1 et 9 cations sodium (la position des cations dans la structure déshydratée est présentée sur la figure 2). Plus le rapport Si/Al d'une zéolithe diminue, i.e. plus son nombre de cations augmente, et plus elle est hydrophile : ces trois structures représentent donc une série de matériaux d'hydrophilie croissante à géométrie constante.

Dans un premier temps, j'ai présenté les isothermes d'adsorption de l'eau (figure 3), qui montrent bien trois comportements différents. Pour la zéolithe hydrophobe, l'adsorption se fait en phase liquide, i.e. à $P > P_{\text{sat}}$, sous forme d'une transition brutale avec hystérèse (on parle dans ce cas d'*intrusion* de l'eau). Pour la zéolithe la plus hydrophile, on observe une isotherme d'adsorption de type I (forme « Langmuir »), indiquant une affinité du fluide pour le matériau supérieure à

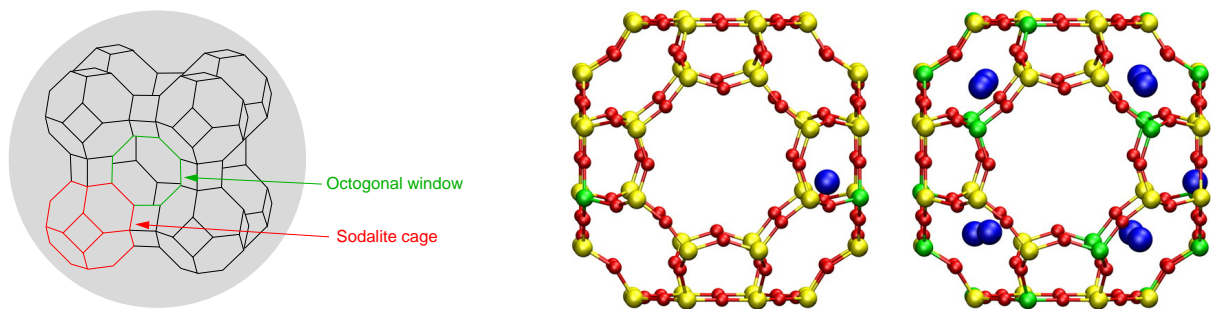


Figure 2 – À gauche : topologie des zéolithes LTA. À droite : position des cations dans des LTA présentant 1 et 9 cations Na^+ par maille.

l'interaction fluide–fluide. Enfin, pour la zéolithe à un cation par maille, on observe une isotherme avec un palier intermédiaire. Celui-ci correspond à de l'eau remplissant la moitié des cages du matériau en attirant plusieurs cations, initialement positionnés dans les fenêtres, à l'intérieur d'une même cage (figure 3, en bas au centre). À plus forte pression, l'eau remplit alors l'intégralité des cages, à une pression proche de la pression de vapeur saturante : ce matériau se comporte donc comme une zéolithe globalement hydrophobe, avec présence d'une espèce hydrophile (le cation Na^+) dans ses pores. En utilisant l'algorithme de Wang–Landau (en collaboration avec Fabien Cailliez, Université Paris-Sud), nous avons calculé des profils d'énergie libre en fonction du taux de remplissage des pores, et confirmer que la transition dans le matériau purement silicé est bien une transition de premier ordre entre la structure vide et la structure remplie d'eau, tandis que la transition est continue dans le cas de la structure hydrophile.

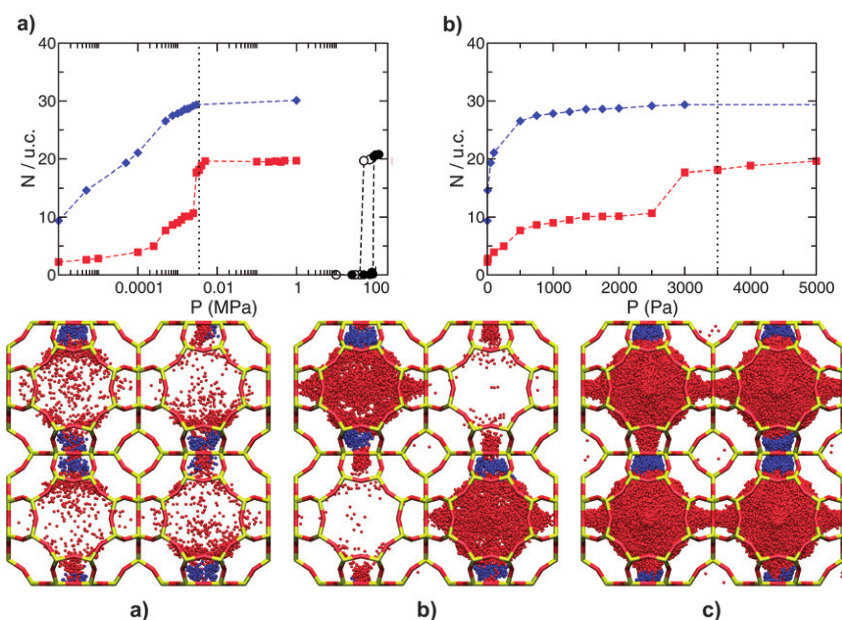


Figure 3 – Haut : isothermes d'adsorption de l'eau dans la LTA purement silicée (en noir), avec 1 Na^+ (rouge) et 9 Na^+ (bleu) par maille (gauche : échelle logarithmique ; droite : zoom à basse pression, échelle linéaire). Bas : densité de présence de l'eau (en rouge) et des cations Na^+ (en bleu) dans le réseau LTA avec 1 Na^+ par maille : a) 250 Pa, b) 1000 Pa, c) 3000 Pa.

2.3 Diagramme de phase du fluide confiné

Afin d'exploiter de manière plus systématique les résultats sur la thermodynamique de l'adsorption dans des matériaux hétérogènes, dont un exemple est donné dans la section précédente, l'un des outils que j'ai été amené à proposer est d'utiliser comme base de raisonnement le diagramme de phase du fluide confiné, ou tout du moins la branche liquide-gaz de ce diagramme de phase. Je montre dans cette section comment cet outil a pu être utilisé pour rationaliser le comportement de l'eau et du CO₂ dans deux familles de matériaux.

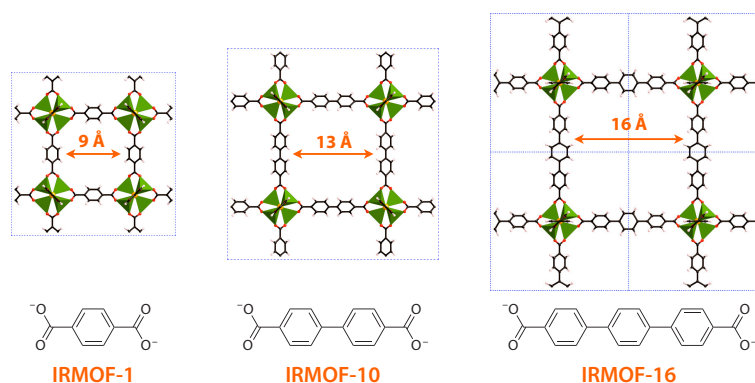


Figure 4 – Représentation des matériaux IRMOF-1, IRMOF-10 et IRMOF-16 et de leurs ligands organiques respectifs.

Une des études que j'ai menées sur ce sujet a concerné le calcul du diagramme de phase du CO₂ confiné dans des MOF de taille variable [19].³ Les systèmes étudiés sont la famille IRMOF (*isorecticular metal-organic frameworks*), une série de matériaux basés sur le même centre métallique Zn₄O mais comportant des ligands organiques de taille variées.⁴ Nous avons choisi d'étudier l'adsorption du CO₂ dans l'IRMOF-1, l'IRMOF-10 et l'IRMOF-16, dont les ligands sont de nature chimique très semblable : seule le nombre de cycles benzéniques change (figure 4). À partir des isothermes d'adsorption calculées par simulations Monte-Carlo dans l'ensemble grand canonique pour un grand nombre de températures et de pression de CO₂, nous avons pu déterminer pour chaque matériau l'évolution de la transition d'adsorption en fonction de la température, ainsi que la nature de la transition dans chaque cas : soit une transition du premier ordre, entre deux états métastables (matériau « vide » et « plein »), soit une évolution continue. En reportant les transitions observées, on peut construire un diagramme de phase du fluide confiné pour la branche liquide-gaz : l'état « vide » ou « quasi-vide » du matériau correspond à la phase « gaz » du fluide, tandis que l'état à fort remplissage correspond à une phase « liquide ». Le point limite des transitions du premier ordre est par conséquent le point critique du fluide confiné.

On peut voir sur le diagramme, présenté en figure 5, que le confinement a deux effets marqués sur l'équilibre liquide-gaz du fluide : il diminue la pression de transition et abaisse la température critique. Le premier effet est lié à la nature du confinement considéré : pour un fluide non

3. Dans le cadre de la thèse de Marta De Toni (Chimie ParisTech & Air Liquide), soutenue le 13 juillet 2012.

4. M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keefe et O. M. Yaghi, *Science*, **2002**, 295, 469–472

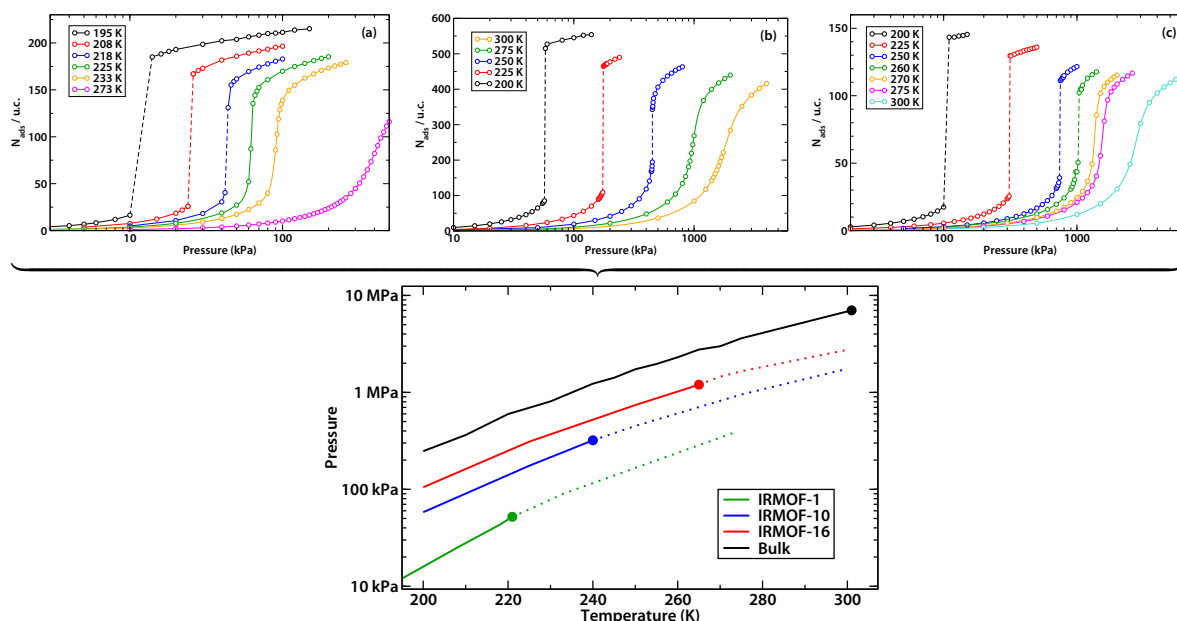


Figure 5 – Diagramme de phase liquide–gaz de l’eau confinée dans trois IRMOF, calculé à partir des isothermes d’adsorption. Les transitions du premier ordre sont indiquées en pointillés sur les isothermes. Le diagramme du CO₂ bulk est établi par des calculs dans l’ensemble de Gibbs (non représentés).

mouillant, i.e. dont l’angle de contact est inférieur à 90°, l’équation de Laplace–Washburn prévoit un abaissement de la pression due à la présence de l’interface, abaissement qui dépend du rayon de courbure r :

$$P = -\frac{2\gamma \cos \theta}{r} \quad (1)$$

où γ est la tension superficielle solide–liquide. Même si l’équation de Laplace–Washburn ne peut pas être appliquée quantitativement pour des tailles de pore si petites, l’évolution qualitative qu’elle décrit est la bonne. Le second effet observé, l’abaissement de la température critique, est lui plus universel. En effet, dans le *bulk*, la point critique correspond à une divergence de la longueur de corrélation du système ($\ell_c \rightarrow \infty$)... Or, pour un fluide confiné, la dimension maximale atteignable par la longueur de corrélation est le diamètre des pores d ($\ell_c \rightarrow d$), ce qui correspond à une température critique inférieure à celle du **bulk**.

On a vu ici comment on pouvait, dans un cas relativement simple, calculer le diagramme de phase d’un fluide confiné par simulations moléculaires et utiliser cet outil pour mieux comprendre la thermodynamique de l’adsorption. Je présente maintenant le cas d’une MOF hydrophobe à laquelle je me suis intéressée : la structure Al(OH)(ndc)⁵ (figure 6), où ndc est le naphthalène-dicarboxylate. Ce matériau présente deux types de canaux unidimensionnels de section carrée, non interconnectés : les plus petits canaux (dont la taille est représentée par une sphère verte sur

5. A. Comotti, S. Bracco, P. Sozzani, S. Horike, R. Matsuda, J. Chen, M. Takata, Y. Kubota et S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 13664–13672 [↗](#)

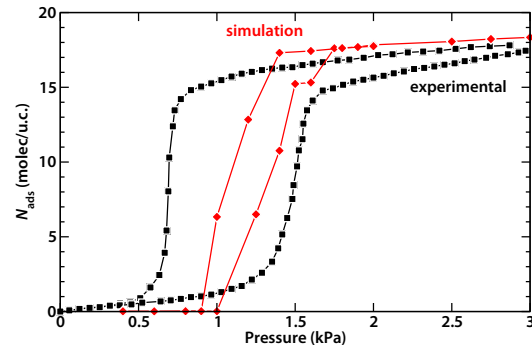
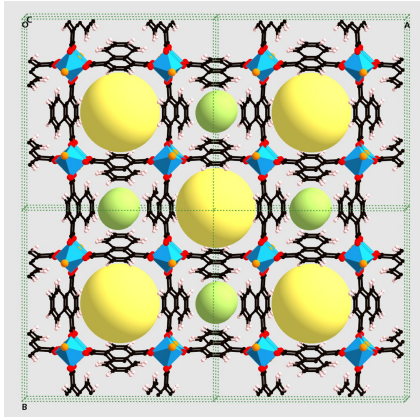


Figure 6 – À gauche : structure du matériau $Al(OH)(ndc)$, vu selon l'axe des canaux unidimensionnels. À droite : isothermes expérimentales et théoriques d'adsorption-désorption de l'eau dans $Al(OH)(ndc)$.

la figure 6) sont trop petit pour que l'eau s'y adsorbe ; les plus grands canaux (sphères jaunes) sont eux accessibles. Une isotherme expérimentale d'adsorption de l'eau dans ce matériau est disponible (figure 6 également) : elle est de type V, avec une transition en phase gaz aux alentours de 1 kPa et une boucle d'hystérèse. Nous avons pu, par simulation moléculaire Monte-Carlo dans l'ensemble grand canonique et avec l'aide d'un champ de force *ad hoc*, décrire l'adsorption de l'eau dans cette structure de manière satisfaisante. Au-delà de la simple reproduction de l'isotherme expérimentale, la simulation moléculaire nous a alors permis d'apporter des informations supplémentaires sur ce système, par l'étude de la nature de la transition. En effet les isothermes expérimentales, que ce soit en adsorption ou en désorption, présentent une pente proche de la verticale mais avec un certain « arrondi » des deux côtés de la transition. Le premier caractère est typiquement la manifestation d'une transition d'adsorption de premier ordre, tandis que le second est habituellement associé à des transitions continues entre l'état vide et l'état plein du volume poreux. Nous avons pu trancher par l'établissement de courbes d'énergie libre en fonction du remplissage du pore, N_{ads} , et du potentiel chimique μ (lié à la pression externe de l'eau P). Ces courbes, présentées sur la figure 7, montrent que le système {matériau, adsorbat} présente un grand nombre d'états métastables entre l'état « complètement vide » ($N_{ads} \approx 0$) et l'état plein ($N_{ads} \approx 18$), et que la transition d'un extrême à l'autre se fait en passant par chacun de ces états intermédiaires (chaque état est le plus stable à une valeur donnée de pression d'eau). Or, ces états métastables correspondent en fait au remplissage d'un nombre entier de canaux du système simulé, qui est une super-maille $2 \times 2 \times 3$ du matériau : de 0/8 à 8/8 canaux remplis. Dans un système de taille macroscopique, la transition se fera donc par une infinité d'états intermédiaires, et elle sera de nature continue. Ceci permet donc d'expliquer les observations faites précédemment sur les isothermes.

Nous avons également pu utiliser la simulation moléculaire pour étudier l'influence sur les propriétés d'adsorption de la fonctionnalisation de la surface interne du matériau. Nous avons considéré des variantes de $Al(OH)(ndc)$, dans lesquelles un certain nombre de groupes $-CH_3$

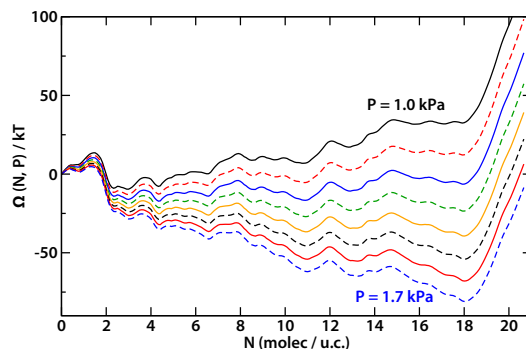


Figure 7 – Profils d'énergie libre de Wang–Landau en fonction du remplissage en eau N_{ads} , pour plusieurs valeurs de la pression externe en eau (entre 1.0 kPa et 1.7 kPa, par pas de 0.1 kPa).

sont greffés sur les cycles aromatiques, à l'intérieur des canaux. Les isothermes obtenues sont présentées sur la figure 8. Leur évolution est claire : l'introduction de groupes $-CH_3$ diminue la quantité maximale adsorbée, décale l'isotherme à plus haute pression, diminue l'hystérèse et rend la marche de l'isotherme plus « arrondie ». Ces effets, qui sont la variation des propriétés d'adsorption au sein d'une même famille de matériaux, peuvent être rationalisé en des termes simples de volume poreux, de nature de la surface interne du matériau, et de la taille des pores. Par exemple, la quantité adsorbée à saturation s'explique par une considération stérique, la fonctionnalisation diminuant le volume poreux du matériau. Nous avons montré que l'évolution en pression est due au fait que les groupes méthyles introduits diminuent l'accessibilité de l'eau à la chaîne inorganique $Al(OH)$, ce qui diminue l'affinité pour l'eau du solide. Enfin, des calculs de Wang–Landau similaires à ceux présentés ci-dessus nous ont permis d'établir que l'évolution de la forme de l'isotherme (et la disparition de l'hystérèse) sont dues à un changement de la nature des transitions, qui sont désormais continues : on peut alors proposer un diagramme de phase liquide–gaz de l'eau confinée, présenté sur la figure 9 (en haute à droite). Les transitions observées, toutes continues, montrent que la température d'étude (298 K) est supérieure à la température critique du fluide confiné dans ces systèmes. La température critique diminuant avec la taille de pore, on peut alors expliquer directement l'évolution observée pour les formes d'isothermes en fonction de la substitution : plus on introduit de groupes méthyles, plus la température d'étude est éloignée du point critique, et donc plus la transition est « molle ». L'isotherme a lors une marche très arrondie et un caractère entièrement réversible.

Enfin, j'ai regroupé sur la figure 9 les diagrammes de phase établis pour le CO_2 ou l'eau confinés dans plusieurs familles de matériaux, issus des travaux menés au sein de l'équipe. Sans rentrer dans les détails, nous avons montré que ces diagrammes de phase permettent effectivement de rationaliser l'adsorption des fluides en termes de taille de pore, de volume poreux, et de la force relative des interactions fluide–fluide et fluide–matériau (qui sont prises en compte, par exemple, par la tension superficielle liquide–solide).

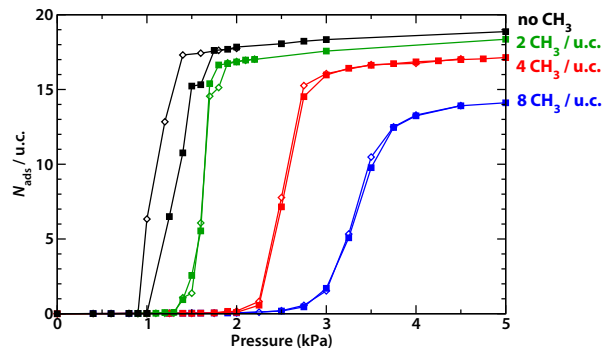
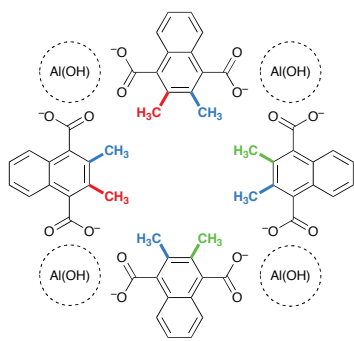
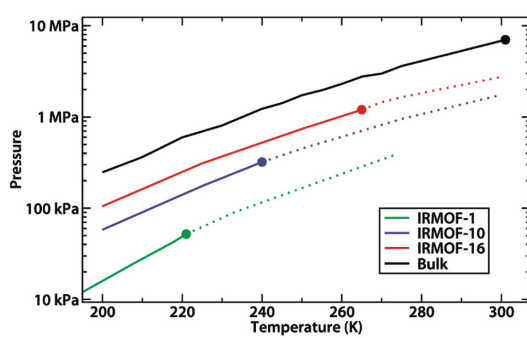
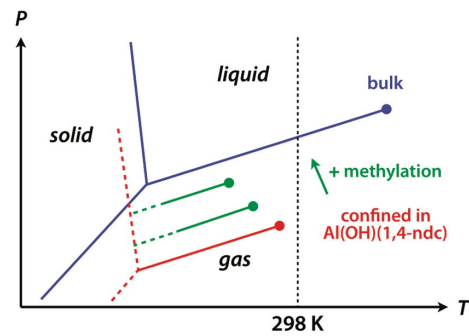


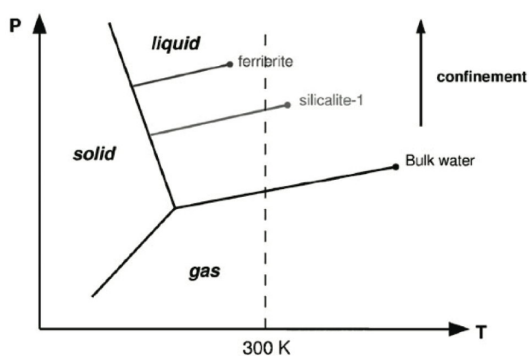
Figure 8 – À gauche : schéma de la fonctionnalisation de Al(OH)(ndc) par des groupes $-\text{CH}_3$. À droite : isothermes d'adsorption-désorption d'eau en fonction du taux de fonctionnalisation du matériau.



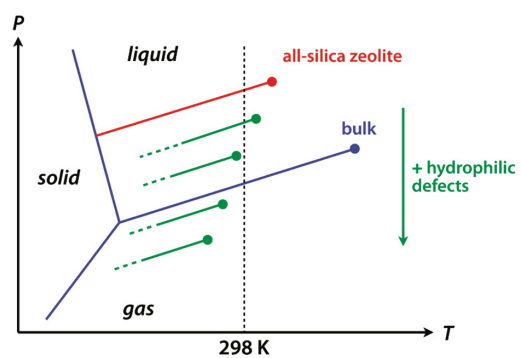
CO_2 in IRMOF-1, -10 and -16



H_2O in Al(OH)(ndc) and methyl-functionalized derivatives



H_2O in all-silica zeolites



H_2O in a hydrophobic, all-silica zeolite, and upon introduction of increasing concentrations of hydrophilic defects in the zeolite framework

Figure 9 – Diagrammes de phase d'un fluide confiné dans plusieurs familles de matériaux.

2.4 Géométrie et topologie : utilisation de modèles sur réseau

Dans le cadre d'une collaboration avec le Département Mécanique des Fluides, Énergies et Environnement d'EDF R&D, je travaille depuis janvier 2010 à la description de l'équilibre de phase dans des matrices mésoporeuses de géométrie complexe. Des dépôts de produits de corrosion sont observés dans les générateurs de vapeur présents dans les circuits caloporteurs des réacteurs à eau pressurisée, qui peuvent conduire à une élévation du point d'ébullition du fluide sous pression. Après une première phase expérimentale de cette étude (2010–2011), menée avec Grégory Lefèvre (chercheur CNRS de mon laboratoire), j'ai recruté un chercheur post-doctorant pour améliorer la compréhension de l'influence du réseau poreux (nature, géométrie, topologie) sur les propriétés thermodynamiques et dynamiques du changement de phase liquide–vapeur. La géométrie des matrices confinantes typiquement étudiées jusqu'ici dans la littérature sont soit très simples (pores plans, pores cylindriques, etc.), soit de nature totalement aléatoire. Dans le cadre de notre étude, nous cherchons plutôt à décrire des réseaux poreux intermédiaires, très généraux, en trouvant des descripteurs géométriques ou topologiques à relier aux propriétés thermodynamiques ou dynamiques (pression de transition liquide–gaz, cinétique de la transition, etc.). De tels modèles pourront alors être intégrés aux simulations d'hydrodynamique dont l'équipe d'EDF est spécialiste.

Naturellement, l'étude de ces questions nécessite un changement d'échelle d'espace par rapport aux techniques de simulation moléculaire. Après avoir évalué plusieurs méthodes possibles, j'ai retenu trois possibilités pour attaquer ce problème :

- Les automates cellulaires de gaz sur réseau (*lattice gas cellular automata*), dans lesquels la dynamique du fluide est représentée de manière discrète par l'état de chaque site du réseau : la direction de la vitesse caractérise le site. La simplicité de ces modèles en fait des candidats évidents pour traiter cette problématique, mais leurs limitations pour les systèmes tridimensionnels les rendent inadaptés à la modélisation de systèmes réels.
- Les simulations de type *Lattice Boltzmann*. Cette méthode actuellement très populaire est une manière élégante de simuler la dynamique d'un fluide sur un réseau, et a été adaptée pour prendre en compte un certain nombre de phénomènes chimiques (solutions multi-composantes, cinétique chimique, etc.). Néanmoins, la prise en compte des interactions microscopiques de phases liquides et vapeur, ainsi que la différence de densité entre ces deux phases, rend difficile le développement de méthodes prenant en compte l'équilibre de phase liquide–vapeur. La prise en compte des effets de confinement dans un système biphasique met donc cette méthodologie a priori hors de portée d'un projet de 12 mois.
- Les simulations de dynamique de champ moyen (*mean field dynamics*). Cette méthode stochastique de description tend à représenter l'évolution de la densité de probabilité du système, comme dans le cas de la méthode lattice-Boltzmann, mais selon une dynamique de champ moyen. Leur utilisation récente pour les problèmes d'équilibre de phase dans des structures poreuses modèles (travaux de Peter Monson⁶) est prometteuse, et elles semblent un bon compromis entre les deux méthodes précédentes. La figure 10 schématise le principe de fonctionnement de cette méthode dans un cas simple, l'adsorption et la

6. P. A. Monson, *J. Chem. Phys.*, **2008**, *128*, 084701 [↗](#)

désorption de fluide dans un pore 2D : la dynamique décrit l'évolution temporelle de la densité de probabilité ρ d'un site du réseau d'être occupé par une particule de liquide. Des données d'équilibre thermodynamique peuvent être obtenue, comme les isothermes d'adsorption–désorption, mais également la relaxation du système vers l'équilibre depuis un état hors d'équilibre (liquide métastable à $T > T_{\text{ébullition}}$, dans le cas qui nous intéresse). Vu les contraintes de temps du projet EDF, j'ai avoisi choisi dans un premier temps d'implémenter un code de dynamique de champ moyen, afin de tester la validité de cette approche sur les systèmes qui nous intéressent (plus grands et plus complexes que les systèmes typiquement employés dans la littérature pour ces modèles). Ces travaux sont en cours, avec le recrutement en juillet 2012 d'un post-doctorant chargé de l'écriture de ce nouveau code de simulation.

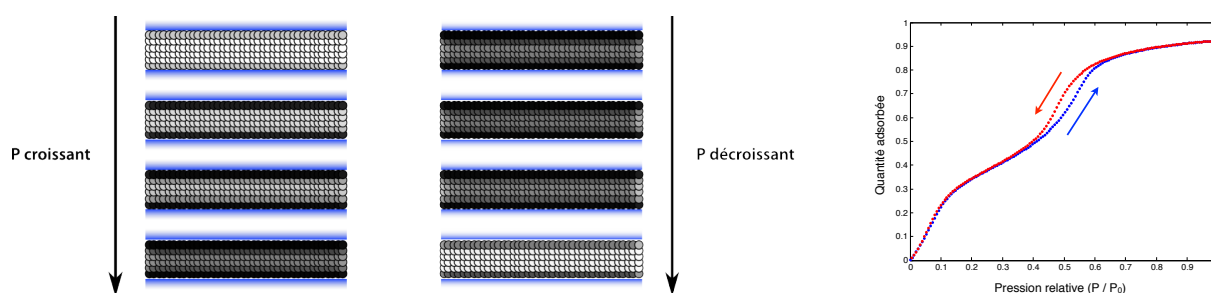


Figure 10 – À gauche : instantanés d'un système 2D simple dans une simulation de dynamique de champ moyen. Le solide est représenté en bleu, la densité de liquide par un gradient entre blanc ($\rho = 0$; phase gaz) et noir ($\rho = 1$; phase liquide). À droite : les isothermes d'adsorption et désorption pour ce système.

2.5 Vers la réactivité : mécanisme d'hydratation des IRMOF

Les MOF sont des matériaux ayant suscité ces dernières années un grand engouement de la communauté scientifique et, de par leur versatilité et les possibilités de modulation de leurs propriétés physico-chimiques, elles ont été proposées pour un grand nombre d'applications de séparation gazeuse, catalyse, vectorisation de médicaments et comme nano-actuateurs. Cependant, les MOF sont des matériaux récents et leur caractérisation physique et chimique n'est pas encore exhaustive... Ainsi, alors que la stabilité thermique est évaluée de façon routinière pour chaque nouveau matériau synthétisé (par analyse thermogravimétrique), des études commencent seulement à s'intéresser de manière systématique à la stabilité mécanique de MOF⁷ ou à leur hydrothermique (i.e. en fonction de la quantité d'eau présente et de la température).⁸ En particulier, peu d'études théoriques existent sur le sujet, les deux principales étant :

- Une étude de Greathouse *et al.*⁹ portant sur l'instabilité de l'IRMOF-1 (l'une des MOF les plus étudiées, aussi appelée MOF-5) en présence d'eau. Cette étude, effectuée par dynamique

7. Jin Chong Tan et Anthony K. Cheetham, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40, 1059–1080 [↗](#)

8. P. Küsgens, M. Rose, I. Senkowska, H. Fröde, A. Henschel, S. Siegle et S. Kaskel, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2009**, 120, 325–330 [↗](#)

9. J. A. Greathouse et M. D. Allendorf, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 10678–10679 [↗](#)

moléculaire classique, a été effectuée avec des champs de force qui décrivent de manière peu appropriée les changements de coordination des clusters métalliques en présence d'eau.

- Une étude de Willis *et al.*¹⁰ ayant comparé sur plusieurs MOF la stabilité expérimentale en présence de vapeur d'eau (et à diverses températures) avec des calculs de chimie quantique de l'énergie d'activation du déplacement d'un ligand organique par une molécule d'eau. Bien que les auteurs trouvent une corrélation qualitative entre cette énergie d'activation et la stabilité hydrothermale déterminée expérimentalement, une telle étude est limitée car elle part d'un mécanisme présumé (le déplacement d'un ligand par l'eau), elle ne s'intéresse qu'à l'attaque d'une unique molécule d'eau et ne permet pas d'étudier les étapes précédentes ou suivantes du mécanisme. De plus, les énergies d'activation obtenues sont très élevées : par exemple, 50 kJ/mol pour l'IRMOF-1, ce qui semble en désaccord avec l'instabilité de ce matériau en présence d'eau.

Les propriétés de stabilité mécanique et hydrothermique étant d'une importance cruciale si l'on souhaite pouvoir inclure un jour les MOF dans des procédés industriels, j'ai étudié dans le cadre d'une collaboration avec Air Liquide¹¹ l'hydratation des matériaux de la famille des IRMOF (voir section 2.3) en présence d'eau : je présente ici les résultats obtenus sur l'IRMOF-0h (figure 11, à gauche), le plus petit membre de cette famille de matériaux. [27]

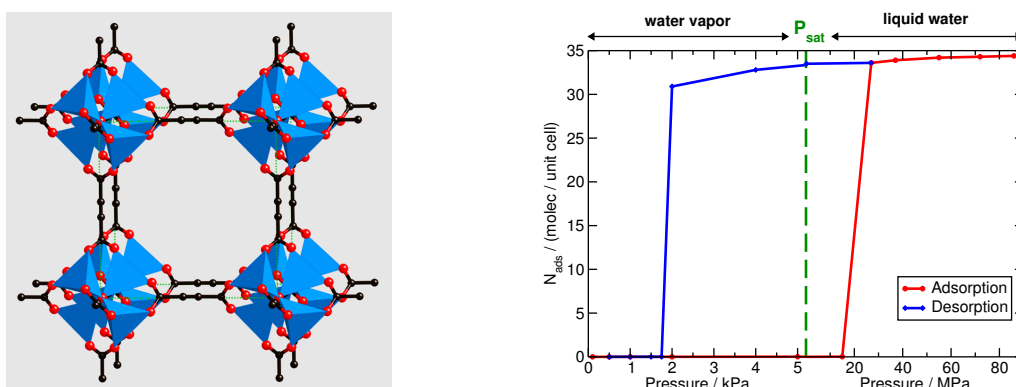


Figure 11 – À gauche : représentation de la maille du matériau IRMOF-0h (rouge : oxygène ; noir : carbone ; bleu : zinc). À droite : isothermes d'adsorption-désorption de l'eau dans l'IRMOF-0h, calculées par simulations Monte-Carlo.

J'ai donc souhaité adopter une méthodologie permettant de sonder les interactions eau-matériau de l'IRMOF-0h, en combinant des simulations Monte-Carlo classiques avec la dynamique moléculaire *ab initio*, éventuellement avec l'utilisation d'une méthode de calcul d'énergie libre comme la métadynamique. Le but de cette étude était principalement d'étudier l'hydratation des matériaux de la famille des IRMOF sans présumé sur la nature de son mécanisme. Les simulations de Monte-Carlo dans l'ensemble grand canonique ont montré que, dans l'hypothèse où le matériau ne se déforme pas suite à l'adsorption de l'eau, il est hydrophobe : son isotherme

10. J. J. Low, A. I. Benin, P. Jakubczak, J. F. Abrahamian, S. A. Faheem et R. R. Willis, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 15834–15842 [↗](#)

11. Thèse de Marta De Toni, soutenue le 13 juillet 2012.

d'adsorption–désorption (figure 11, à droite) est de type V¹², présente une hystérèse autour de la pression de vapeur saturante et une pente nulle à faible pression, signe d'interactions eau–matériau faibles. Ce caractère peut être attribué à la nature principalement carbonée de la surface interne du matériau ; l'angle de contact eau–graphène est proche de 90°. Dans un deuxième temps, nous avons effectué des simulations de dynamique Car–Parrinello à plusieurs taux d'hydratation du matériau (de 1 à 35 molécules d'eau par maille), pour des durées allant de 200 ps à 500 ps.

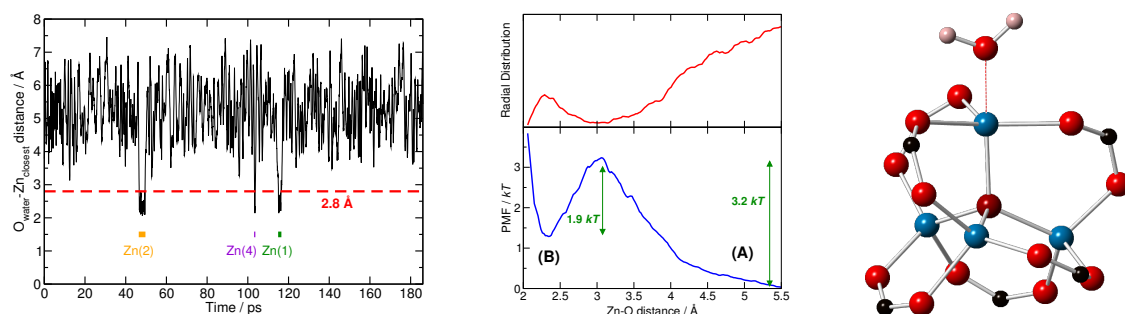


Figure 12 – À gauche : évolution des distances eau–Zn²⁺ au cours de la dynamique d'une molécule d'eau dans l'IRMOF-0h. Au centre : potentiel de force moyenne calculé à partir de la dynamique. À droite : état hydraté du cluster métallique, correspondant à $d(\text{eau-Zn}) \approx 2.3 \text{ \AA}$.

Tout d'abord, une première simulation avec une seule molécule d'eau a confirmé le caractère hydrophobe du matériau : la molécule d'eau diffuse librement et assez rapidement dans les pores. Toutefois, en suivant l'évolution de la distance de l'eau au plus proche cation Zn²⁺ (figure 12), on observe que l'eau peut s'approcher à courte distance du zinc et entrer dans sa sphère de coordination (dont nous mettons la limite arbitrairement à $d = 2.9 \text{ \AA}$). Dans l'état « hydraté » ainsi formé, le zinc est pentacoordiné (figure 12, à droite). La formation de cet état est réversible, et il est de faible durée de vie (inférieure à 3 ps dans les cas que nous avons observés). Une estimation de sa stabilité relative a été obtenue par calcul du potentiel de force moyenne, mettant en évidence un coût énergétique de l'ordre de kT pour l'hydratation, et une barrière de l'ordre de $3kT$. L'état hydraté est donc moins stable que l'état anhydre, en accord avec le caractère hydrophobe du matériau.

Dans un deuxième temps, nous avons étudié l'influence d'une plus grande quantité d'eau. Lors de simulations à 4 et 8 molécules d'eau par maille, nous avons observé le même comportement : l'état hydraté est formé rapidement au début de la dynamique (entre 20 et 35 ps), et persiste durant l'intégralité de la simulation (jusqu'à 500 ps). Une étude de la structure et de la dynamique de l'eau confinée nous a permis de montrer que cette stabilisation de l'état hydraté est due à la formation d'un réseau de liaisons hydrogène impliquant la molécule liée au zinc. Ce réseau reste formé au cours de la dynamique, bien que subissant plusieurs réorganisations. On observe par contre un équilibre entre l'état hydraté pentacoordiné décrit ci-dessus (que l'on notera **B**) et un état hydraté **C**, dans lequel le zinc a retrouvé une coordination tétraédrique où l'eau a pris la place d'un atome d'oxygène d'un ligand carboxylate (figure 13). Dans les conditions de notre simulation,

12. Selon la classification IUPAC exposée dans : K. S. W. Sing, *Pure & Appl. Chem.*, **1985**, 57, 603

avec une maille cristalline figée, cet équilibre $B \rightleftharpoons C$ est réversible, et correspond à une barrière d'énergie libre d'environ $2kT$. Il est probable que, dans un système réel en conditions (N, P, T) et où plusieurs centres métalliques peuvent être attaqués, un certain nombre de ces déplacements de ligands ne sont pas réversibles. Nous avons tenté de simuler le système {eau, IRMOF-0h} dans de telles conditions, mais les coûts de calculs étaient trop élevés pour pouvoir établir une dynamique sur des temps suffisants.

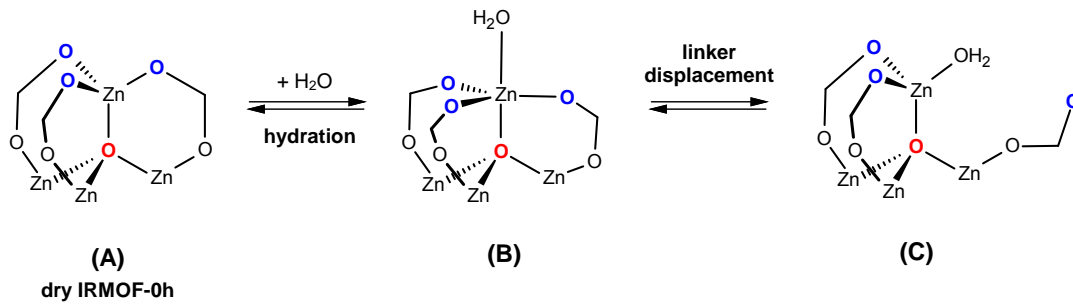


Figure 13 – Vue d'ensemble du mécanisme d'hydratation de l'IRMOF-0h.

En conclusion, nous avons pu montrer que le mécanisme observé par dynamique moléculaire *ab initio* (figure 13) est bien un mécanisme de déplacement de ligand, validant l'hypothèse faite par Willis et al. Cependant, nous avons pu montrer que l'énergie libre d'activation de l'hydratation et du déplacement de ligand sont très sensibles à la quantité d'eau présente dans les pores du matériau, et que les barrières mises en jeu dans le mécanisme sont beaucoup plus faibles que la valeur proposée (certes pour la barrière d'énergie potentielle) par ces auteurs. Il apparaît donc important, pour étudier la stabilité des MOF en présence d'eau, de ne pas se limiter à des calculs portant sur l'attaque d'une seule molécule isolée. Enfin, nous avons pu montrer en combinant GCMC et CPMD comment les IRMOF peuvent être à la fois hydrophobes et instables en présence d'eau, ce qui n'est pas forcément intuitif.

3 Modèles thermodynamiques pour l'adsorption dans les matériaux flexibles

3.1 Flexibilité structurale des matériaux nanoporeux cristallins

Comme toute structure moléculaire complexe, les matériaux nanoporeux cristallins présentent une certaine flexibilité, régie par leur nature chimique, leur structure et leur topologie. Dans le cas des zéolithes, le réseau cristallin est formé sur la base de liaisons Si–O extrêmement rigides, car elles sont parmi les plus fortes des liaisons covalentes simples (avec une énergie de liaison de $460 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Les structures zéolithiques présentent donc une flexibilité limitée, et ne peuvent être significativement déformées qu'à haute température ou aux fortes pressions, induisant dans la plupart des cas de faibles changements structuraux (déplacement des atomes ou variation des paramètres de maille). Cependant, même ces modifications structurales relativement mineures peuvent avoir un effet notable sur les propriétés physico-chimiques de ces matériaux ou des fluides confinés dans leurs pores. Par exemple, une diminution même faible de la taille d'une fenêtre connectant deux canaux de la zéolithe aura des conséquences importantes sur le coefficient de diffusion de molécules dont la taille est proche de celle de la fenêtre. De même, les propriétés vibrationnelles du matériau sont généralement très sensibles aux déformations de la maille. En revanche, l'effet de la flexibilité structurale est plus faible lorsque l'on s'intéresse à l'adsorption de molécules dans les zéolithes d'un point de vue thermodynamique. L'une des exceptions est la possibilité pour la structure d'accommoder par déformation des molécules plus grandes qu'il ne serait possible en se basant sur des critères purement géométriques. Une autre est le cas où l'adsorption peut conduire à des transitions de phase entre différentes structures d'une zéolithe, comme dans le cas de la silicalite-1, qui présente trois structures cristallines différentes, mais de volume similaire (0.6% d'écart entre les trois). Enfin, il existe d'autres facettes de la flexibilité structurale des zéolithes, comme une contraction structurale lors de déshydratation (par exemple, les zéolithes Na-MAP ou ASU-16), une transition structurale en fonction de la température (dans la Sr-RHO), ou une déformation du réseau cristallin lors de l'échange des cations extra-charpente (dans les zéolithes Ca,H-RHO, Sr-RHO, Ba-RHO, Cd-RHO et Na,Cs-RHO, ou encore la faujasite échangée au cobalt).

Les MOF, à l'inverse, présente des structures tridimensionnelles basées à la fois sur des liaisons chimiques fortes (les liaisons covalentes des ligands organiques) et des liaisons plus faibles (liaisons de coordination, liaisons hydrogène, interactions π - π , etc.). Ces interactions plus faibles sont responsables d'une large flexibilité structurale intrinsèque aux MOF. Grâce à leur nature hybride organique-inorganique, des variations des modes de coordination autour des centres métalliques sont possibles, permettant des déformations de la structure cristalline, soit localement, soit dans son ensemble. Tout d'abord, la plupart des MOF présentent une **dynamique locale de leur réseau**, notamment lorsque les chaînes carbonées des ligands présentent une certaine liberté de mouvement, par des mouvements de torsion ou de flexion. C'est le cas de la plupart des ligands dicarboxylates, comme ceux de la famille des IRMOF, pour lesquels il existe libre rotation de la partie centrale du ligand au-dessus d'une certaine température. C'est également le cas des ZIF (*Zeolitic Imidazole Frameworks*) pour lesquelles, bien que l'angle ligand-métal-ligand soit

contraint à une valeur d'environ 145° , le ligand imidazolate peut présenter des mouvements de large amplitude tout en satisfaisant cette contrainte. Un autre type de flexibilité des MOF est la présence d'une forte dilatation thermique (modification du volume lorsque la température varie), et l'occurrence pour un certain nombre de ces MOF d'un **coefficient de dilatation thermique négatif** : le volume de la MOF diminue lorsque la température augmente, contrairement au comportement usuel. C'est par exemple le cas de l'IRMOF-1 (aussi appelée MOF-5), l'une des premières MOF décrite dans la littérature et aussi l'une des plus étudiées.

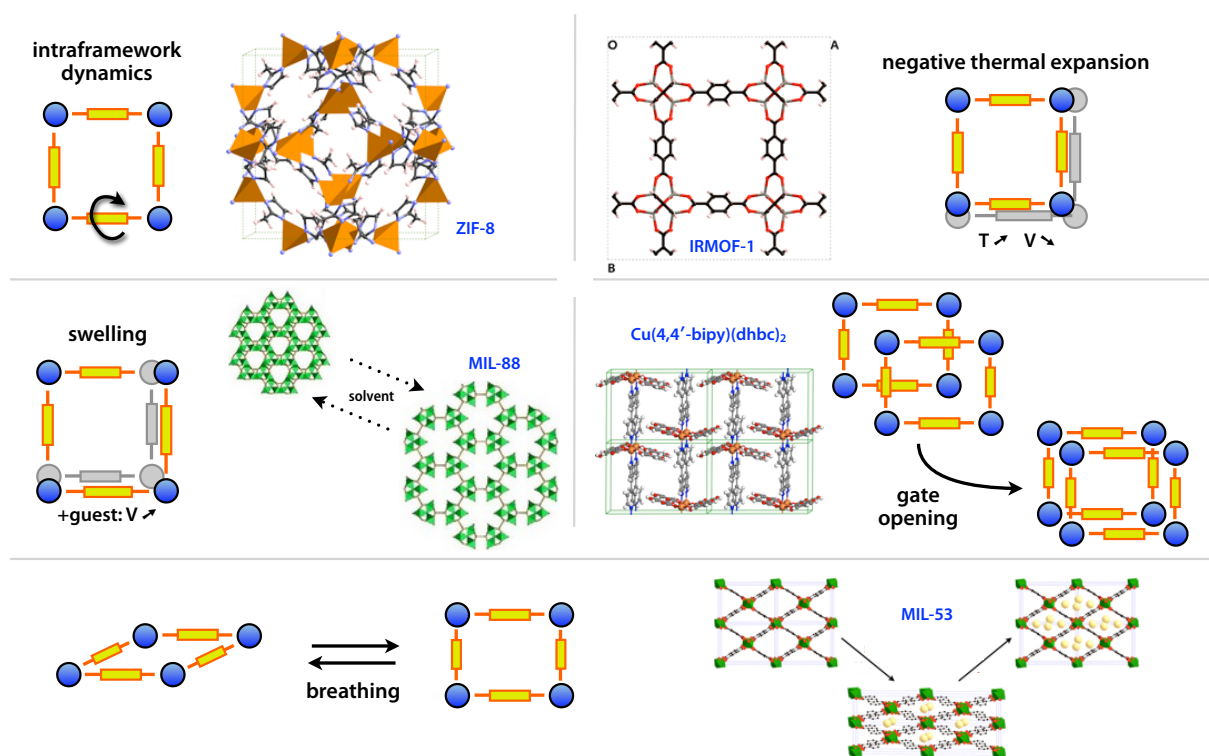


Figure 14 – Schéma des différentes manifestations de la flexibilité des MOF.

Enfin, au-delà de ces aspects de dynamique locale ou d'évolutions en température, l'un des aspects les plus fascinants des MOF est la capacité d'une partie des matériaux de cette famille à changer de structure en réponse à des stimuli physico-chimiques tels que l'adsorption de molécules, les contraintes mécaniques, la température, l'application d'un champ électrique ou magnétique externe. Ces matériaux, pour lesquels Kitagawa a proposé à mon avis très évocatrice de *Soft Porous Crystals* (SPC),¹³ présentent des modifications structurales de grande amplitude en présence de contraintes externes relativement faibles, et ce de manière réversible. Pour certains matériaux, cette déformation est continue, et consiste par exemple en un **gonflement** de la structure poreuse lors de l'adsorption d'une molécule hôte. Par exemple, les matériaux de la famille MIL-88 gonflent en présence de certains solvants, jusqu'à atteindre un volume maximum de 270% leur volume initial. Ce phénomène est permis par un degré de liberté interne du ligand organique, et la variation du volume se fait continûment au cours de l'adsorption de solvant. Pour

13. S. Horike, S. Shimomura et S. Kitagawa, *Nature Chem.*, **2009**, 1, 695–704

d'autres matériaux, au contraire, la flexibilité de leur structure se présente sous la forme d'une bi- ou multi-stabilité, c'est-à-dire que le réseau cristallin peut exister sous plusieurs structures métastables, basculant de l'une à l'autre en fonction des contraintes externes. Deux types de comportements sont majoritairement observés pour les matériaux bistables. Le premier est le phénomène de **gate opening**, dans lequel l'adsorption induit une transition structurale entre un état non poreux ou peu poreux, et une structure plus ouverte, qui elle est poreuse. Le second comportement typique est la **respiration** (*breathing*), pour laquelle le matériau subit une double transition structurale lors de l'adsorption : ouvert → fermé → ouvert (les deux structures étant cette fois-ci poreuses).

La figure 14 présente un récapitulatif des différentes manifestations de la flexibilité des MOF, avec pour chacune un schéma et un exemple de matériau typique présentant ce type de flexibilité. Le tableau 1 donne, pour chaque catégorie, les exemples les plus frappants disponibles dans la littérature de zéolithes et de MOF et l'étendue de la variation de leur volume de maille. Ces deux éléments sont tirés d'une *minireview* [22] que j'ai écrite à l'invitation des éditeurs de *ChemPhys-Chem*. Dans la suite de ce chapitre, je vais décrire les modèles théoriques que j'ai développés pour traiter de l'adsorption dans ces SPC. Ces travaux ont été menés en collaboration étroite avec Anne Boutin (ENS Paris), Caroline Mellot-Draznieks (University College London ¹⁴) et Alexander Neimark (Rutgers University, New Jersey).

Family	Material	Composition	Structure	Phenomenon displayed	Cell volume variation ^[a]
Zeolites	SSZ-73	SiO ₂	SAS framework type, 1D channels	Framework dynamics, which impacts guest diffusion	~0
	AlPO ₄ -17	AlPO ₄	ERI framework type	Negative thermal expansion	0.2%
	Silicalite-1	SiO ₂	MFI framework type	Multistability (3 phases)	0.6%
	Na-MAP	NaSiAlO ₄	GIS framework type	Contraction upon dehydration	20%
MOFs	ZIF-8	Zn(methylimidazolate) ₂	3D-connected cavities, LTA framework type	Intra-framework dynamics (imidazolate rotation)	~0
	IRMOF-1	(Zn ₄ O)(1,3-bdc) ₃	3D-connected cavities	Negative thermal expansion	0.8%
	MIL-88C	Cr ₃ O(H ₂ O) ₂ F(2,6-ndc)	3D-connected channels	Swelling with pyridine	270%
	MIL-53 (Al)	Al(OH)(1,3-bdc)	Parallel 1D channels	Breathing	40%
	Cu(4,4'-bipyridine)(2,5-dihydroxybenzoate) ₂		Stacked layers	Gate opening	Unknown
	Cd ₂ (pzdc) ₂ L(H ₂ O) ₂ , L = 2,5-bis(2-hydroxyethoxy)-1,4-bis(4-pyridyl)benzene		Pillared layered, with rotatable pillar	Multistability (many structures)	Up to 38%
	[a] For materials displaying negative thermal expansion, the unit cell volume variation indicated corresponds to a 200 K temperature difference in linear approximation. "bdc" is benzenedicarboxylate, "ndc" is naphthalenedicarboxylate.				

Tableau 1 – Quelques matériaux nanoporeux de flexibilité remarquable, dans la famille des zéolithes et dans celle des MOF.

3.2 Rationalisation du comportement des MOF bistables

Depuis les premières observations de transitions structurales induites par l'adsorption gazeuse, qui datent de 2004, le nombre de MOF dont la flexibilité a été démontrée grandit constamment. Cependant, lorsque j'ai commencé à m'intéresser au sujet en 2008 dans le cadre d'un projet européen « *SURMOF : Anchoring of metal-organic frameworks, MOFs, to surfaces* », il n'existait

14. Désormais au Laboratoire de Chimie des Processus Biologiques (Collège de France).

que très peu de descriptions théoriques de ce phénomène. En particulier, la littérature ne présentait pas d'outils théoriques capables d'analyser les données expérimentales disponibles, qui sont dans la plupart des cas des isothermes d'adsorption–désorption. La première étude que j'ai menée [10] a donc consisté à appliquer un point de vue thermodynamique au comportement des transitions structurales induites par l'adsorption de fluide, à dégager une classification des comportements connus et à caractériser les paramètres physico-chimiques clefs qui déterminent le comportement d'un couple {fluide, matériau}.

L'adsorption d'un fluide dans un matériau nanoporeux déformable est décrit de manière générale dans un ensemble statistique appelé *ensemble osmotique*, dans lequel sont fixés : N_{host} , le nombre de maille du matériau considérée ; μ_{ads} , le potentiel chimique du fluide ; σ , la contrainte mécanique exercée sur le système (en toute généralité, σ est une grandeur tensorielle) ; T , la température. Cet ensemble osmotique est un ensemble semi-ouvert, une extension de l'ensemble grand canonique où le volume V du matériau peut varier. Son potentiel thermodynamique Ω_{os} et sa fonction de partition Z_{os} s'écrivent comme suit :

$$\Omega_{\text{os}} = U - TS - \mu_{\text{ads}}N_{\text{ads}} + \sigma V \quad (2)$$

$$Z_{\text{os}} = \sum_V \sum_{N_{\text{ads}}} \sum_{\mathbf{q}} \exp[-\beta U(\mathbf{q}) + \beta \mu_{\text{ads}}N_{\text{ads}} - \beta PV] \quad (3)$$


où \mathbf{q} est une configuration du système. L'énergie totale peut se développer comme $U(\mathbf{q}) = U_{\text{host}}(\mathbf{q}_{\text{host}}) + U_{\text{ads}}(\mathbf{q}_{\text{ads}}) + U_{\text{host-ads}}(\mathbf{q}_{\text{host}}, \mathbf{q}_{\text{ads}})$. Dans le cas particulier qui nous intéresse, on considère un matériau en équilibre entre un nombre fini de structures métastables, ou *phases* du matériau. Si l'on suppose enfin que pour chaque phase, les propriétés thermodynamiques de l'adsorption ne dépendent pas des variations locales de structure, on peut alors écrire pour chaque phase i : $U_{\text{host-ads}}^{(i)}(\mathbf{q}_{\text{ads}}, \mathbf{q}_{\text{host}}) = U_{\text{host-ads}}(\mathbf{q}_{\text{ads}} | \langle \mathbf{q}_{\text{host}} \rangle_i)$, qui contient la structure « moyenne » de la phase i , $\langle \mathbf{q}_{\text{host}} \rangle_i$. En réintroduisant cette expression dans la fonction de partition, puis dans le potentiel thermodynamique, on montre alors que chaque phase est décrite par un potentiel thermodynamique que nous appellerons *sub-osmotique*,¹⁵ $\Omega_{\text{os}}^{(i)}$, qui peut s'écrire comme :

$$\Omega_{\text{os}}^{(i)}(T, P) = F_{\text{host}}^{(i)}(T) + PV_i - \int_0^P N_{\text{ads}}^{(i)}(T, p) V_m(T, p) dp \quad (4)$$

Dans cette relation, qui est à la base des modèles thermodynamiques que j'ai développés, on voit apparaître :

- des propriétés de la phase i du matériau : son énergie libre $F_{\text{host}}^{(i)}$ en l'absence d'adsorbat, et son volume de maille V_i ;
- une propriété du fluide : son volume molaire V_m ;
- une grandeur thermodynamique caractéristique de l'interaction fluide–matériau : l'isotherme d'adsorption $N_{\text{ads}}^{(i)}$.

Cette équation permet donc, de manière générale, de décrire comment l'adsorption influence l'équilibre entre les phases du matériau. De nature complètement thermodynamique, elle est plus

15. M. Jeffroy, A. H. Fuchs, A. Boutin, *Chem. Commun.* **2008**, 3275–3277 

complexe qu'une simple « addition énergétique » de type $E_i = E_{\text{mat}}^{(i)} + E_{\text{ads}}^{(i)}$, qui était l'argument théorique le plus utilisé jusque-là pour traiter de ces systèmes.


Cette relation fondamentale peut être exploitée de plusieurs manières. La première est purement théorique : nous avons cherché à étudier les critères en fonction desquels des transitions structurales peuvent être observées dans un matériau bistable, i.e. un solide poreux présentant deux structures métastables. Le cas le plus simple d'adsorption dans une MOF est celui de l'adsorption de petits molécules en phase gaz. À l'exception des fluides les plus polaires (H_2O , H_2S , ...), l'adsorption de ces composés suit une isotherme de type I¹⁶ et peut être modélisée par une équation de Langmuir :

$$N_{\text{ads}}(P) = \frac{K P}{1 + \frac{K P}{N_{\text{max}}}} \quad (5)$$

Ainsi, si l'on considère donc l'équilibre à une température donnée entre deux phases d'un matériau bistable, chacune caractérisée par une adsorption de type I, on peut écrire analytiquement l'équation de la différence de potentiel sub-osmotique $\Delta\Omega_{\text{os}}$ entre les deux phases. Les transitions structurales du matériau correspondant à l'égalité $\Delta\Omega_{\text{os}} = 0$, on peut alors calculer leur nombre et la pression auxquelles elles interviennent, en fonction des 6 paramètres du système : $\Delta F_{\text{host}} = F_{\text{host}}^{(2)} - F_{\text{host}}^{(1)}$, K_1 , $N_{\text{max}}^{(1)}$, K_2 et $N_{\text{max}}^{(2)}$.¹⁷ Nous avons alors montré que trois situations peuvent se produire :

- Si la phase 1 est la plus dense du système ($N_{\text{max}}^{(1)} < N_{\text{max}}^{(2)}$), et également la plus stable intrinsèquement ($\Delta F_{\text{host}} < 0$), une seule transition structurale sera observée (cas **a** de la figure 15). En effet, le matériau passera de la phase 1 à la phase 2 lors de l'adsorption, cette dernière étant stabilisée à haute pression car accueillant un plus grand nombre de molécules. Ce cas correspond à une transition de type *gate opening*.
- Si la phase 1, la plus dense, n'est pas la plus stable intrinsèquement, la situation est plus compliquée. La phase 2 est favorisée par son énergie libre, mais également car elle accommode plus de molécules adsorbées à saturation. Si elle est également d'affinité plus faible pour le gaz ($K_2 < K_1$), on n'aura pas de transition structurale possible.
- Si, en revanche, on a $K_2 \gg K_1$, l'adsorption des premières molécules favorisera la phase 2, et on pourra observer deux transitions structurales : $1 \rightarrow 2 \rightarrow 1$, i.e. un phénomène de respiration (cas **c** de la figure 15). Nous avons montré que la condition exacte (donné en [12]) pour observer la respiration portait sur le rapport K_2/K_1 , i.e. sur la différence d'enthalpie d'adsorption $\Delta H_{\text{ads}}^{(2)} - \Delta H_{\text{ads}}^{(1)}$. Il faut que la différence d'enthalpie d'adsorption soit suffisamment grande pour surmonter la différence d'énergie libre ΔF_{host} , qui est de signe opposé. Dans le cas contraire, on n'observe aucune transition (cas **c'** de la figure 15).

On peut donc, avec des hypothèses raisonnables, obtenir à partir de l'équation 4 une taxonomie simple des transitions structurales dans un matériau bistable, rationalisant les situations observés expérimentalement. Je vais maintenant montrer comment cette équation peut également être utilisée pour post-traiter les isothermes obtenues expérimentalement pour ces systèmes.

16. K. S. W. Sing, *Pure & Appl. Chem.*, **1985**, 57, 603 

17. Il faut en toute rigueur inclure également la différence de volume de maille des deux phases, ΔV , mais le terme $P \Delta V$ est très faible devant les autres.

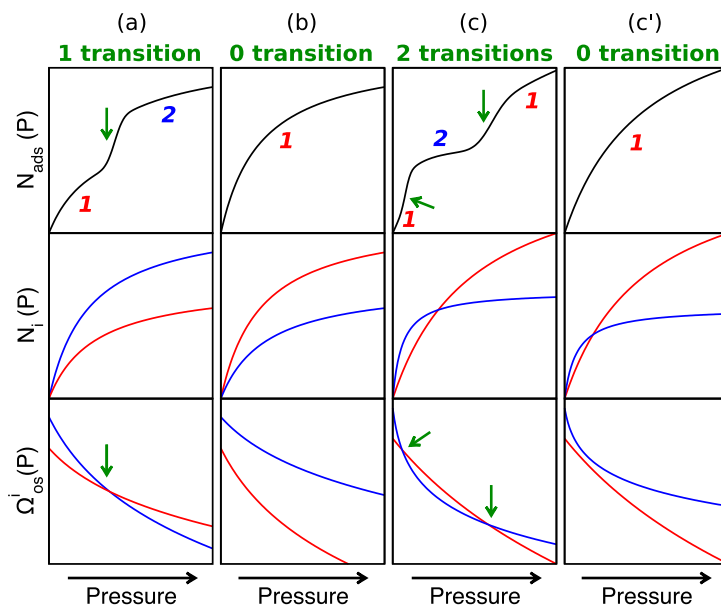


Figure 15 – Classification des transitions structurales que l'on peut observer pour un matériau bistable, lorsque chaque phase suit une adsorption de type Langmuir.

3.3 Un outil théorique pour l'exploitation d'isothermes expérimentales

Lorsqu'un matériau déformable présente une transition structurale au cours de l'adsorption, son isotherme présente le plus souvent une marche qui correspond à cette transition, due à la différence de quantité adsorbée entre les deux phases du solide. Ces isothermes à marche ne sont pas systématiques, car il se peut que les deux phases aient une quantité adsorbée proche à la pression de transition, mais sont observée dans une majorité des cas connus. Dans le cas le plus favorable, où les isothermes d'adsorption et de désorption présentent une marche définissant clairement deux régions correspondant à chaque structure du matériau, on peut essayer d'utiliser l'équation 4 pour obtenir une estimation du seul terme alors inconnu : ΔF_{host} , la différence d'énergie libre entre les deux structures du solide. Pour cela, il faut disposer d'une approximation des isothermes théoriques de chaque phase du matériau, $N_{\text{ads}}^{(i)}(P)$, qui sont les isothermes d'adsorption correspondant au matériau en l'absence de transitions structurales. Dans de nombreux cas, on peut obtenir ces isothermes par un ajustement d'une partie de l'isotherme sur une équation simple, comme l'équation de Langmuir. En ajustant, pour chaque phase, une isotherme « rigide » sur la partie correspondante de l'isotherme expérimentale (figure 16), on peut donc calculer ΔF_{host} à partir de la pression de transition. Nous avons appliqué cette méthode à plusieurs jeux de données expérimentales, présentant des comportements de type *gate opening* comme de respiration. [10][11] En particulier, nous avons pu valider cette méthode de post-traitement sur un jeu d'isothermes d'adsorption-désorption de plusieurs gaz (N_2 , O_2 , CH_4 et CO_2) dans le matériau $\text{Cu}(4,4'\text{-bipy})(\text{dhbc})_2$:¹⁸ les valeurs de ΔF_{host} calculées pour chaque jeu d'isothermes de type *gate opening* de ce matériau sont en bon accord ($4 \text{ kJ/mol} \pm 0.5 \text{ kJ/mol}$), ce qui est attendu car l'écart

18. R. Kitaura, K. Seki, G. Akiyama, S. Kitagawa, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, 42, 428–431

d'énergie libre est une propriété intrinsèque du matériau.

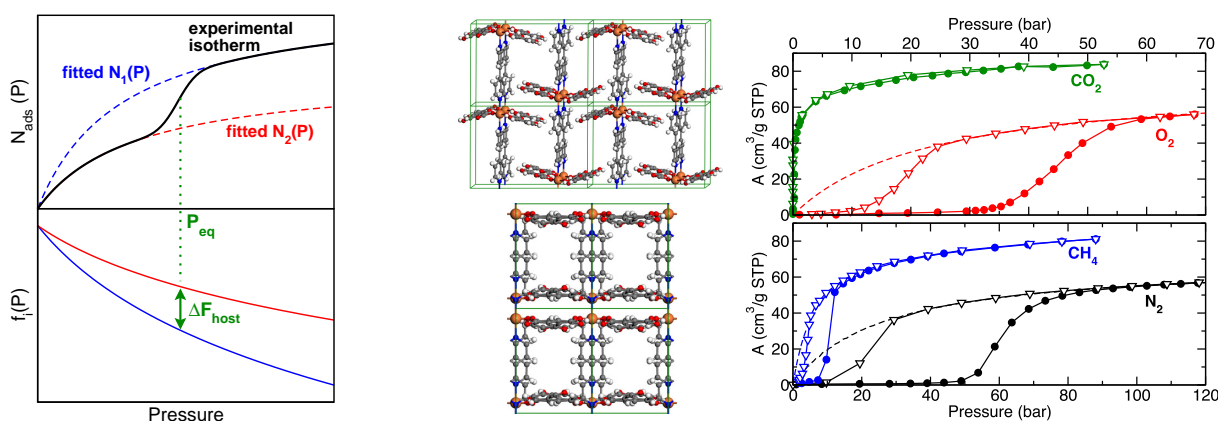


Figure 16 – À gauche : méthode pour estimer l'énergie libre relative ΔF_{host} des deux phases du matériau par ajustement d'une isotherme expérimentale présentant une marche. À droite : application à une série d'isothermes d'adsorption-désorption dans le matériau $\text{Cu}(4,4'\text{-bipy})(\text{dhbc})_2$.

Au premier abord, cette méthode peut apparaître simpliste, car elle repose sur deux hypothèses très fortes : (i) que l'on connaisse la forme des isothermes de chaque phase en l'absence de transition,¹⁹ (ii) que l'on puisse faire un ajustement raisonnablement précis de ces isothermes à partir d'une partie seulement de chaque courbe. S'il est vrai que cela limite le champ d'application de cette technique, elle présente trois avantages majeurs. Tout d'abord, elle permet d'accéder à une grandeur (la stabilité relative des phases du matériau) qui n'est que très difficilement accessible autrement, que ce soit par des mesures expérimentales ou par des calculs théoriques, tout en étant une grandeur clef pour le comportement du système. La plupart des techniques ne permettent en effet de calculer que des différences d'enthalpie (*differential scanning calorimetry*, mesures d'enthalpies de dissolutions, calculs DFT), alors que notre méthode donne directement une différence d'énergie libre. Ensuite, cette méthode s'appuie sur des données expérimentales (les isothermes d'adsorption) relativement faciles à acquérir à l'aide d'appareils du commerce, et qui sont régulièrement utilisées par les groupes expérimentaux pour caractériser les matériaux synthétisés. Enfin, la mise en œuvre de la méthode est très simple, reposant sur un ajustement de courbe et un calcul analytique.

En conclusion, cette méthode simple de post-traitement des isothermes expérimentales des solides poreux multi-stables a été largement reprise par la communauté : l'article [10], dans lequel nous avons proposé ce traitement thermodynamique, a été cité 70 fois en 4 ans. Elle fait désormais partie des analyses de routine effectuées lors de la publication de nouvelles synthèses de MOF flexibles. Les équipes de David Farrusseng²⁰ et Seth M. Cohen²¹ ont par exemple utilisé ce modèle pour étudier comment la fonctionnalisation des MOF bistables affecte la stabilité de chacune des

19. Cette forme peut être donnée par une simple équation de Langmuir, comme dans le cas décrit ci-dessus, mais n'importe quelle équation analytique peut être utilisée. J'ai déjà utilisé l'équation de Langmuir-Freundlich, tandis que d'autres groupes ont utilisé notre méthode avec des isothermes basées sur l'équation de Toth.

20. T. Lescouet, E. Kockrick, G. Bergeret, M. Pera-Titus et D. Farrusseng, *Dalton Trans.*, **2011**, 40, 11359

21. Z. Wang et S. M. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 16675

phases.

3.4 Extension à d'autres variables thermodynamiques : température, coadsorption, etc.

La publication initiale, fin 2008, de ce cadre thermodynamique pour traiter l'adsorption dans les MOF déformables [10] a ouvert la voie à son utilisation pour de nombreux cas plus complexes. Les équations générales que je viens de présenter pour l'adsorption peuvent être étendues pour traiter différents jeux de données expérimentales plus complexes. Plusieurs études ont été menées, comme par exemple les évolutions des propriétés d'adsorption et de flexibilité en fonction de la température, la possibilité de coexistence des différentes phases du matériau au sein d'un échantillon, ou la prise en compte de la coadsorption de mélanges de gaz. Le premier cas fut le fruit d'une collaboration avec Marie-Anne Springuel-Huet (UPMC), qui a mesuré plusieurs isothermes d'adsorption du xénon dans la MOF respirante MIL-53(Al) à différentes températures, synthétisée par l'équipe de Gérard Férey (Institut Lavoisier, UVSQ). Les matériaux de la famille MIL-53(M), où M est un métal de transition, présentent une structure formée de chaînes unidimensionnelles infinies M(OH), reliées entre elles par des ligands benzènedicarboxylate pour former des pores de forme losange. Ces pores peuvent se déformer et osciller entre plusieurs structures correspondant à des ouvertures différentes du pore. Cette flexibilité peut s'observer en présence d'adsorbats (comme sur la figure 17), de contraintes mécaniques ou de variations de température.

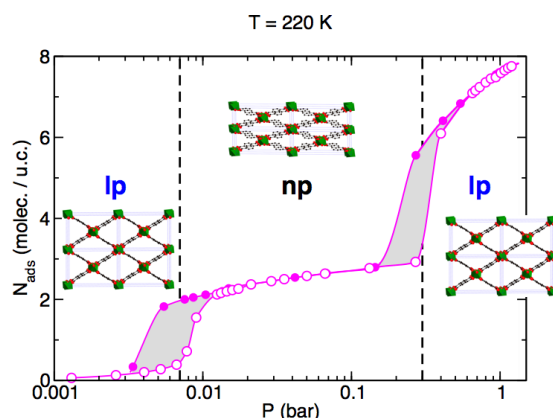


Figure 17 – Isothermes expérimentales d'adsorption–désorption du xénon dans la MIL-53(Al) à 220 K, dont les marches mettent en évidence la double transition structurale dite de « respiration ». [15]

Dans le cas de l'adsorption du xénon, certaines isothermes présentaient une marche, d'autres non (figure 18, à gauche), marquant ainsi une évolution non triviale des transitions structurales en fonction de la température. En collaboration avec Anne Boutin (ENS Paris), j'ai donc étendu le modèle présenté précédemment en introduisant pour chacun de ses différents paramètres une dépendance en température. Cette extension nous a alors permis de rationaliser les isothermes par la construction d'un diagramme de phase dans l'espace pression-température pour ce matériau bistable (figure 18, droite). Ce diagramme, en accord avec les observations expérimentales figurées par les points rouges, présente plusieurs caractéristiques inattendues : (i) le domaine de stabilité de

la phase la plus dense (noté **np**) est limitée à la fois en température et en pression ; (ii) il existe une température au-delà de laquelle la respiration n'est plus observée ; et (iii) le même matériau se comporte comme respirant au-dessus d'une certaine température (≈ 220 K), avec une double transition structurale, mais est de type *gate opening* à basse température, quand la phase **np** est intrinsèquement plus stable en l'absence d'adsorbat.

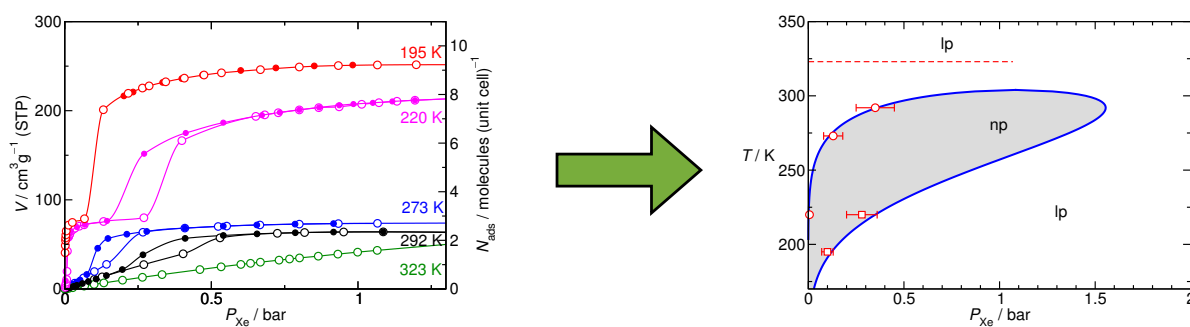



Figure 18 – Schéma de l'obtention d'un diagramme de stabilité (P_{Xe} , T) des phases **np** et **lp** du matériau MIL-53(Al) en présence de xénon, à partir d'isothermes d'adsorption à plusieurs températures. [15]

Par la suite, nous avons montré par d'autres études couplant théorie et expériences que ce comportement était très général pour les matériaux respirants, au-delà du cas spécifique de ce couple {matériau, adsorbat}. Nous l'avons mis en évidence pour d'autres gaz, tels que CO_2 et CH_4 [20], ainsi que dans le cas d'une variante fonctionnalisée, l'amino-MIL53(Al), en collaboration avec l'équipe de J. Denayer (Vrije Universiteit Brussel). [21] Enfin, des travaux sont en cours pour étendre ces diagrammes à des matériaux présentant plus de deux phases métastables, comme l'IM-19,²² qui présente trois structures possibles.

Parallèlement à l'influence de la température sur ces matériaux, une autre situation intéressante à considérer est l'adsorption de mélanges gazeux dans les MOF flexibles. En effet, les MOF ont été proposés pour des applications de séparation gazeuse et de purification, et leurs sélectivités vis-à-vis de mélanges de gaz stratégiques tels que CO_2 , CO , CH_4 , O_2 et N_2 sont très étudiées par la communauté. Or, début 2009, quasiment aucune donnée expérimentale n'était disponible sur de tels systèmes déformables, mettant en évidence la transition structurale pour un mélange gazeux et ses conséquences sur les propriétés de séparation. J'ai donc proposé un modèle, le plus simple possible, permettant de prédire le comportement des matériaux flexibles lors de la coadsorption de mélanges gazeux, utilisant pour base uniquement les isothermes des corps purs. Après examen critique de plusieurs hypothèses possibles, celle qui m'a semblé la plus raisonnable consistait à coupler les équations de l'ensemble osmotique avec un modèle analytique d'adsorption de mélange : l'*Ideal Adsorbed Solution Theory* (IAST). J'ai appelé ce modèle mélangeant les deux théories OFAST, pour *Osmotic Framework Adsorbed Solution Theory*. Les résultats obtenus, tant sur le plan du modèle et de sa résolution numérique (qui n'est pas simple car si les équations

22. G. Chaplais, A. Simon-Masseron, F. Porcher, C. Lecomte, D. Bazer-Bachi, N. Bats et J. Patarin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 5241–5245 

obtenues sont analytiques, elles n'ont pas de solution analytique) [18] que sur les conséquences prédictibles pour des matériaux réels [14] (type gate opening ou MOF respirantes), furent publiés en 2009–2010.

Cependant, le manque de données expérimentales a rendu impossible de valider pleinement les prédictions faites dans les deux publications originales du modèle OFAST. Dans le cadre de la collaboration avec M.-A. Springuel-Huet, j'ai donc co-encadré un stage de M2 mixte expériences/théorie dont le but fut d'étudier sa validité pour des mélanges CO_2/CH_4 dans la MIL-53(Al), pour laquelle nous avons déjà mesuré les isothermes de corps purs. La conclusion de ce stage fut que les prédictions du modèle OFAST sont en très bon accord avec l'expérience (figure 19), [25] sans aucun réajustement des paramètres obtenus pour les corps purs et que nous avons déjà publiés. De plus, cette validation a été faite dans une large gamme de pression et à plusieurs températures, validant ainsi de façon très rigoureuse les hypothèses de la méthode OFAST (idéali té de la solution adsorbée, équilibre thermodynamique, etc.).

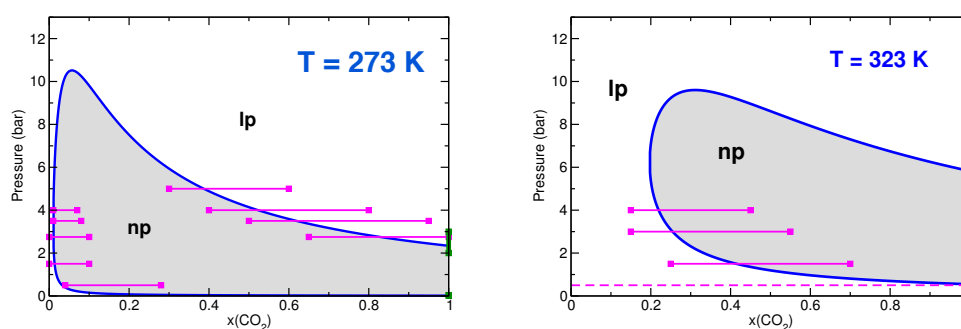


Figure 19 – Diagramme de stabilité des deux phases de la MIL-53(Al) en présence d'un mélange CO_2/CH_4 , en fonction de la pression totale et de la composition du mélange. Les prédictions du modèle OFAST sont en bleu, les données expérimentales en rose (seul un intervalle de composition peut être déterminée expérimentalement).. [25]

3.5 L'hypothèse des contraintes mécaniques comme facteur clef

Dans les caractérisations expérimentales disponibles dans la littérature, les transitions structurales des MOF présentent systématiquement de larges hystérèses. Des expériences de diffractions des rayons X *in situ* ont mis en évidence qu'au cours des transitions, les deux phases coexistent et que leur proportion évolue continûment. Cet aspect est bien entendu absent des modèles thermodynamiques présentés précédemment, qui considèrent le système à l'équilibre thermodynamique et dans lesquels la phase la plus stable est la phase observée. Afin de dépasser cette hypothèse, j'ai travaillé en collaboration avec Alexander Neimark (Rutgers University, New Jersey), qui possède une large expertise dans le domaine de la déformation des solides poreux, et notamment mésoporeux. Dans le cadre d'une Chaire Blaise Pascal, nous avons travaillé ensemble à une vision plus « mécanique » des transitions structurales des SPC, qui avaient jusqu'ici été traitées principalement par des considérations structurales, énergétiques ou thermodynamiques. Nous

avons basé cette approche sur l'hypothèse que les contraintes mécaniques créées par l'adsorption au sein du matériau sont la grandeur clef qui détermine l'occurrence des transitions structurales.

Pour ce faire, nous avons considéré que chaque structure du matériau présente une contrainte critique, qu'elle ne peut excéder et au-delà de laquelle une transition structurale se produit. Selon le signe de la contrainte, la transition structurale se produit alors vers une phase plus ouverte ou une phase plus dense. Nous avons alors montré que l'on peut intégrer cette hypothèse à une forme simplifiée des isothermes d'adsorption (de type Langmuir, comme dans le modèle thermodynamique présenté à la section 3.2). Le modèle obtenu est alors ajusté sur les données expérimentales disponibles (isothermes d'adsorption-désorption et pressions de transition), comme présenté sur la figure 20 pour le xénon à 220 K dans la MIL-53(Al). On peut observer, sur la moitié inférieure de cette figure, les profils de contrainte mécanique prédits pour chaque phase par le modèle. Ces profils, qui sont par essence non-monotones,²³ sont à comparer à la contrainte critique σ^* de chaque phase : lorsque, au cours d'une branche d'adsorption ou de désorption, la contrainte mécanique atteint σ^* , le système change de phase. On voit tout d'abord que notre modèle est cohérent, car il comporte bien deux transitions structurales au cours de l'adsorption et de la désorption, en accord avec les données expérimentales. De plus, il introduit naturellement une dissymétrie conduisant à l'existence de boucles d'hystérèse autour de chaque transition, car les conditions de transition lors de l'adsorption et de la désorption ne sont pas les mêmes : le système est dans deux phases différentes.

Les données d'adsorption ont donc montré que l'hypothèse de base du modèle est compatible avec les résultats expérimentaux disponibles. Ce modèle a par la suite été conforté par la publication en 2011 de données expérimentales de compression mécanique de la MIL-53(Cr), qui ont montré la possibilité de déclencher la transition structurale **lp**→**np** par des contraintes purement mécaniques.²⁴ À partir des données expérimentales de compression, et de données de diffraction des rayons X *in situ* au cours de l'adsorption de CO₂ dans le même matériau,²⁵ nous avons pu relier à la même cause commune les transitions structurales observées avec deux stimuli physico-chimiques différents : la pression mécanique et l'adsorption de molécules. Dans les deux cas, les déformations observées dans le domaine élastique sont les mêmes. [23] Cette observation renforce notre hypothèse que les transitions structurales de cette famille de matériaux ont comme paramètre clef une déformation maximale, qui marque la limite du régime élastique et la transition vers une autre phase du solide poreux.

23. P. I. Ravikovitch et A. V. Neimark, *Langmuir*, **2006**, *22*, 10864–10868 [↗](#)

24. I. Beurroies, M. Boulhout, P. L. Llewellyn, B. Kuchta, G. Férey, C. Serre et R. Denoyel, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, 7526–7529 [↗](#)

25. C. Serre, S. Bourrelly, A. Vimont, N. A. Ramsahye, G. Maurin, P. L. Llewellyn, M. Daturi, Y. Filinchuk, O. Leynaud, P. Barnes et G. Férey, *Adv. Mater.*, **2007**, *19*, 2246–2251 [↗](#)

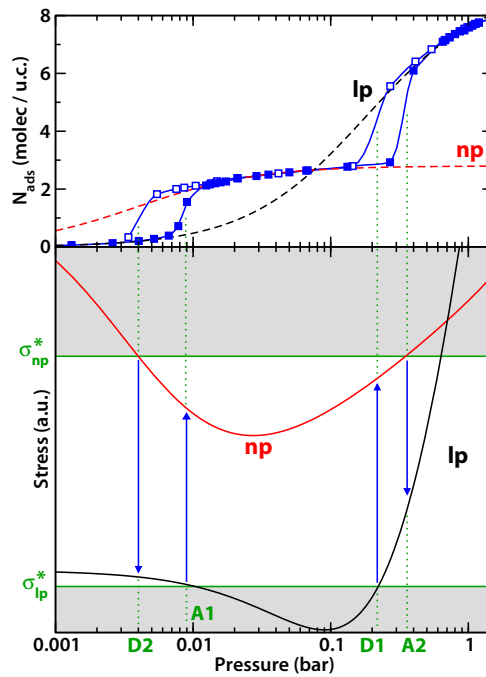



Figure 20 – En haut : isothermes expérimentales d’adsorption–désorption du xénon dans la MIL-53(Al) à 200 K, ainsi que l’ajustement pour chacune des phases du matériau. En bas : contrainte mécanique développée dans chaque phase selon le stress model, en fonction de la pression. Les valeurs σ_{lp}^* et σ_{np}^* représentent la contrainte critique que le matériau peut supporter dans les phases **lp** et **np**.


4 Méthodes de simulation moléculaire des matériaux flexibles

J'ai présenté dans la section 3.1 une introduction générale à la flexibilité des matériaux nanoporeux. Ces dernières années ont vu la découverte de très nombreux matériaux poreux présentant une importante flexibilité (les *Soft Porous Crystals*), qui sont proposés pour des applications dans les domaines de la séparation, de la catalyse ou encore pour développer des capteurs ou des interrupteurs moléculaires. Dans la section qui vient, je vais présenter les méthodologies de simulation moléculaire actuellement utilisée pour traiter ces matériaux, montrer leurs limites pour les matériaux dont la structure peut présenter de très grandes variations de volume et le besoin de voir émerger de nouvelles méthodes de simulation spécifiquement adaptées aux SPC. Je détaillerai ensuite les travaux que j'ai menés dans ce domaine.

4.1 Les méthodes actuelles de simulation moléculaire des SPC

La simulation moléculaire des *Soft Porous Crystals* présentant des transitions structurales induites par l'adsorption entre plusieurs structures différentes n'est pas une problématique nouvelle. Cependant, elle se pose avec une acuité rendue plus forte tant par le grand nombre de MOF flexibles découvertes ces dernières années, que par l'importance des variations de géométrie (paramètres de maille et volume) que celles-ci démontrent. Comme je l'ai montré dans la section 3.2, le comportement d'un tel matériau flexible en équilibre avec un fluide (ou un mélange de plusieurs fluides) est décrit du point de vue de la physique statistique par l'ensemble osmotique, dont les variables de contrôle sont donc la température T , le tenseur des contraintes mécaniques σ , la quantité de matière du matériau considéré N_{host} et le potentiel chimique du fluide μ_{ads} . Cependant, de nombreuses études de simulation moléculaire des SPC se placent, moyennant certaines hypothèses, dans des sous-ensembles de l'ensemble osmotique ou dans des ensembles statistiques plus simples à traiter. L'approximation la plus drastique consiste à étudier chaque phase (ou structure) du matériau poreux séparément, dans une série de simulations dans l'ensemble grand canonique ($N_{\text{host}}, \mu_{\text{ads}}, V, T$). Dans ce type d'études indirectes, les isothermes obtenues pour chaque phase sont semblables aux isothermes hypothétiques considérées par le modèle analytique exposé section 3.2, et peuvent être comparées morceau par morceau à l'isotherme expérimentale d'adsorption pour déterminer la position des transitions structurales. Cette méthodologie a, par exemple, été utilisée avec succès pour confirmer l'existence d'une transition structurale dans le matériau ZIF-8 lors de l'adsorption d'hydrogène à haute pression²⁶, en montrant que l'isotherme expérimentale ne pouvait pas être expliquée par une structure unique du matériau. Elle a également été la première méthode utilisée pour étudier l'adsorption du CO₂ dans la MOF respirante MIL-53(Cr).²⁷ Enfin, il faut noter qu'elle peut être utilisée soit en considérant la matrice poreuse comme complètement rigide (« gelée »), comme dans les deux cas mentionnés ci-dessus, soit en prenant en compte la flexibilité *locale* du matériau, via l'utilisation de champs

26. D. Fairen-Jimenez, S. A. Moggach, M. T. Wharmby, S. Parsons, et T. Düren, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 8900 

27. N. A. Ramsahye, G. Maurin, S. Bourrelly, P. L. Llewellyn, T. Loiseau, C. Serre, et G. Férey, *Chem. Commun.* **31**, **2007**, 3261 

de forces décrivant les vibrations du matériau tout en conservant le volume et les paramètres de maille du système fixés.²⁸ Néanmoins, ce type d'études *a minima* de l'adsorption dans des SPC ne peut se faire qu'en complément de données expérimentales déjà mesurées, et est donc nécessairement limité.

Une deuxième approche proposée dans la littérature est d'effectuer plusieurs simulations moléculaire dans l'ensemble $(N_{\text{host}}, N_{\text{ads}}, \sigma, T)$, pour une série de valeurs croissantes du nombre de molécules adsorbées, N_{ads} . Cela permet alors d'observer les interactions entre l'adsorbat et le matériau poreux flexible, mais sans avoir accès aux propriétés thermodynamiques de l'adsorption (qui nécessiteraient un système ouvert avec μ_{ads} imposé). Les études suivant cette approche emploient généralement des potentiels d'interactions classiques, notamment à cause du coût de calcul élevé d'un bon échantillonnage dans l'ensemble isotherme-isobare par des méthodes de dynamique moléculaire *ab initio*. On peut citer entre autres exemples l'étude du comportement de l'eau dans la MIL-53(Cr).²⁹ Enfin, il faut noter qu'une variante de cette approche a été proposée par Dubbeldam *et al.*, dans laquelle les variations de la maille cristallographique du matériau sont étudiées par minimisation de l'énergie du système à différentes charges en adsorbat, diminuant le coût de calcul mais limitant l'information obtenue au seul minimum d'énergie potentielle du système.

Par comparaison avec les deux approches précédentes, qui ne prennent en compte que de manière très indirecte les transitions structurales du solide poreux, les études menées de manière directe dans l'ensemble osmotique sont, elles, beaucoup moins nombreuses dans la littérature. Les principales études sur le sujet sont celles de l'équipe de Guillaume Maurin (Université Montpellier 2), utilisant des simulations hybrides dynamique moléculaire/Monte-Carlo (MD/MC) pour décrire l'adsorption du CO₂ dans la MIL-53(Cr).³⁰ Ces simulations sont des simulations de Monte-Carlo dans l'ensemble grand canonique au cours desquelles ont introduit comme un mouvement Monte-Carlo additionnel de courtes trajectoires de dynamique moléculaire dans l'ensemble isotherme-isobare. Ainsi, la dynamique moléculaire permet au volume de fluctuer, et les autres mouvements Monte-Carlo permettent d'insérer, supprimer ou déplacer les adsorbats. Cependant, Maurin *et al.* ont montré qu'une telle approche présente de sérieux problèmes de convergence. En effet, les hautes barrières énergétiques associées aux transitions structurales sont difficiles à franchir, et les isothermes obtenues par ces simulations « directes » présentent ainsi de larges hystérèses autour des transitions structurales, et ne permettent pas de correctement identifier le comportement à l'équilibre thermodynamique. Ce type de simulation peut, en revanche, être performant sur des systèmes flexibles où les différentes conformations du matériau poreux sont géométriquement proches, comme dans le cas de la silicalite-1, dans laquelle les trois phases métastables ne diffèrent que de 0,6% en volume.³¹

Pour terminer cet état de l'art des simulations moléculaires des SPC, la dernière catégorie

28. Q. Yang, A. D. Wiersum, H. Jobic, V. Guillerm, C. Serre, P. L. Llewellyn, et G. Maurin, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, 115, 13768 [↗](#)

29. F. Salles, S. Bourrelly, T. Devic, V. Guillerm, P. Llewellyn, C. Serre, G. Férey, et G. Maurin, *J. Phys. Chem. C*, **2011** 115, 10764 [↗](#)

30. A. Ghoufi et G. Maurin, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, 114, 6496 [↗](#)


31. M. Jeffroy, A. H. Fuchs, A. Boutin, *Chem. Commun.* **2008**, 3275–3277 [↗](#)

de méthodes est l'utilisation de calculs d'énergie libre (ou calculs de densité d'état). Celles-ci se basent sur le calcul du paysage (potentiellement multidimensionnel) d'énergie libre du système en fonction d'un ou plusieurs paramètres d'ordre adaptés. À partir de l'énergie libre, l'intégralité des propriétés thermodynamiques du système peut alors être établie. Cette méthodologie a été employée par Miyahara et collaborateurs pour caractériser les transitions structurales de modèles de réseau poreux interpénétrés, dits *jungle gym*, par calcul de l'énergie libre en fonction du décalage entre les deux réseaux interpénétrés.³²

4.2 Nouveaux algorithmes adaptés à la flexibilité du matériau poreux

Parmi les méthodes de simulation moléculaire des SPC publiées dans la littérature, et que j'ai résumées ci-dessus, on peut noter que seuls deux types d'approches prennent directement en compte la flexibilité du matériau : les simulations hybrides MD/MC et les méthodes d'énergie libre. Dans le cadre du projet de recherche présenté lors de mon recrutement au CNRS, le développement de méthodologies de simulation moléculaire spécifiquement adaptées à l'adsorption dans les matériaux flexibles était un point important. Une réflexion sur ce sujet m'a permis de dégager deux moyens possibles de contourner les problèmes actuellement rencontrés. Le premier consisterait à s'affranchir directement des problèmes de convergence dans les simulations Monte-Carlo dans l'ensemble osmotiques. Ceux-ci sont liés à la faible probabilité de passer d'un état « matériau fermé et peu rempli » à un état « matériau ouvert et fortement rempli » (ou l'inverse). En effet, ces deux états présentent à la fois un volume de maille V différent et une quantité adsorbée N_{ads} souvent très différente. Or, aucun des mouvements Monte-Carlo effectué dans les simulations usuelles ne varie à la fois V et N_{ads} . Même l'introduction de pas de dynamique moléculaire ne change pas cet état de fait, puisque cette dernière se fait à N_{ads} constant. Le système doit donc, pour aller d'un état stable à un autre, effectuer plusieurs pas Monte-Carlo et passer par des états intermédiaires très défavorisés : soit le matériau fermé avec N_{ads} élevé, impossible pour des raisons stérique ; soit le matériau ouvert, mais avec peu d'adsorbat, défavorable à haute pression. De plus, les variations de volume et de quantité adsorbée se faisant par petits incréments, la transition structurale ne peut au final être observée que si l'algorithme de Metropolis accepte une succession de nombreux pas Monte-Carlo défavorables : la probabilité globale de transition est donc trop faible. On peut donc vouloir remédier à cette situation par l'introduction de mouvements biaisés, comme il est d'usage courant pour l'insertion de molécules dans une phase dense. Ici, le biais devrait consister à introduire un mouvement concerté faisant varier à la fois V et N_{ads} . À ma connaissance, ce type de biais n'a jamais été utilisé jusqu'ici. Une étude préliminaire dans cette direction m'a indiqué qu'introduire un biais de ce type sans rompre la condition de balance détaillée serait très compliqué, et j'ai donc exploré une autre piste.

Le deuxième moyen de contourner les problèmes de convergence des simulations moléculaires dans l'ensemble osmotique repose sur une autre forme d'exploration non Boltzmannienne des configurations du système, se classant parmi les méthodes d'énergie libre brièvement décrites dans la section précédente. Puisque les difficultés de convergence des simulations directes sont

32. S. Watanabe, H. Sugiyama, H. Adachi, H. Tanaka, et M. Miyahara, *J. Chem. Phys.*, **2009**, 130, 164707 

liées à l'existence de barrières énergétiques difficiles à franchir dans l'espace (N_{ads}, V) , j'ai proposé d'utiliser un échantillonnage non Boltzmanien en utilisant un algorithme de Wang–Landau avec ces deux variables comme paramètres d'ordre. Ceci permet au système d'explorer l'intégralité des possibilités de volume cristallin et de remplissage de la maille, et donc de bien caractériser à la fois les états métastables du système et les barrières énergétiques séparant ces états. Je co-encadre avec Anne Boutin (ENS Paris) une thèse portant sur le développement de cette méthodologie de simulation, sa validation sur des systèmes modèles reproduisant les principaux comportements connus des SPC (respiration, *gate opening*, ...) et son implémentation pour des systèmes moléculaires réalistes.³³ Je vais décrire ci-dessous le principe de la méthode et sa validation sur un système modèle de MOF respirante. [28]

L'algorithme de Wang–Landau a été initialement proposé pour effectuer des calculs de densité d'états au cours de simulations Monte-Carlo dans l'ensemble canonique, en modifiant la probabilité d'acceptation d'un mouvement Monte-Carlo. Au lieu de la probabilité standard $\mathcal{P}(E_1 \rightarrow E_2) = \min(1, \exp(-\beta\Delta E))$, on introduit une probabilité dépendant de la densité d'états $g(E)$ du système, sous la forme : $\mathcal{P}(E_1 \rightarrow E_2) = \min(1, g(E_1)/g(E_2))$. Cet algorithme a plus tard été étendu à d'autres ensembles statistiques et au calcul de la densité d'état en fonction d'autres paramètres d'ordre, et en particulier à des études d'adsorption dans l'ensemble grand canonique. Nous avons donc proposé d'utiliser l'échantillonnage de Wang–Landau aux variables V et N_{ads} de l'ensemble osmotique, ce qui permet de calculer une densité d'état étendue de la forme $Q(N_{\text{ads}}, V)$, reliée au potentiel thermodynamique osmotique par :

$$\Omega_{\text{os}}(\mu_{\text{ads}}, \sigma) = -k_B T \ln \left[\sum_{V, N_{\text{ads}}} Q(N_{\text{ads}}, V) e^{\beta(\mu_{\text{ads}} N_{\text{ads}} - \sigma V)} \right] \quad (6)$$

et à l'énergie libre de Wang–Landau Ω_{WL} par :

$$\Omega_{\text{WL}}(N_{\text{ads}}, V | \mu_{\text{ads}}, \sigma) = -k_B T \ln \left[Q(N_{\text{ads}}, V) e^{\beta(\mu_{\text{ads}} N_{\text{ads}} - \sigma V)} \right] \quad (7)$$

Les probabilités des mouvements Monte-Carlo sont modifiées en conséquence (voir [28] pour les détails).

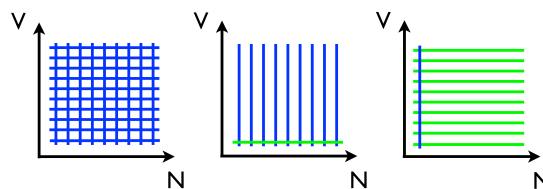


Figure 21 – Schéma des deux possibilités pour reconstruire un profil d'énergie libre de Wang–Landau à deux dimensions (gauche) : par une série de simulations à quantité adsorbée constante (centre), ou par des simulations à volume constant (droite).

Cependant, les tests initiaux ont montré que la convergence de la densité d'états étendue

33. Thèse de David Bousquet, soutenance prévue en juillet 2013.

$Q(V, N_{\text{ads}})$, bien que possible, est extrêmement lente, à cause de la nature bidimensionnelle de Q . Pour réduire le coût de calcul, il est possible de calculer la densité d'état 2D par reconstruction à partir de distributions 1D $Q(V | N_{\text{ads}})$ et $Q(N_{\text{ads}} | V)$, elles-mêmes calculées par simulations Wang–Landau utilisant respectivement le volume et la quantité adsorbée comme paramètre d'ordre. Cette reconstruction peut se faire soit à partir d'un calcul à un volume de référence, soit à partir d'un calcul à une valeur de référence pour N_{ads} (schématisé sur la figure 21). Le second choix est plus judicieux, car la densité d'état pour $N_{\text{ads}} = 0$ vaut $Q(V | 0) = \exp(-\beta F_{\text{host}})$ et est donc connue sans besoin de faire un calcul additionnel. Enfin, les calculs Wang–Landau 1D à différentes valeurs du volume V sont indépendants et peuvent donc tourner sur des processeurs ou des machines différentes les uns des autres, rendant la simulation de type *embarrassingly parallel*.

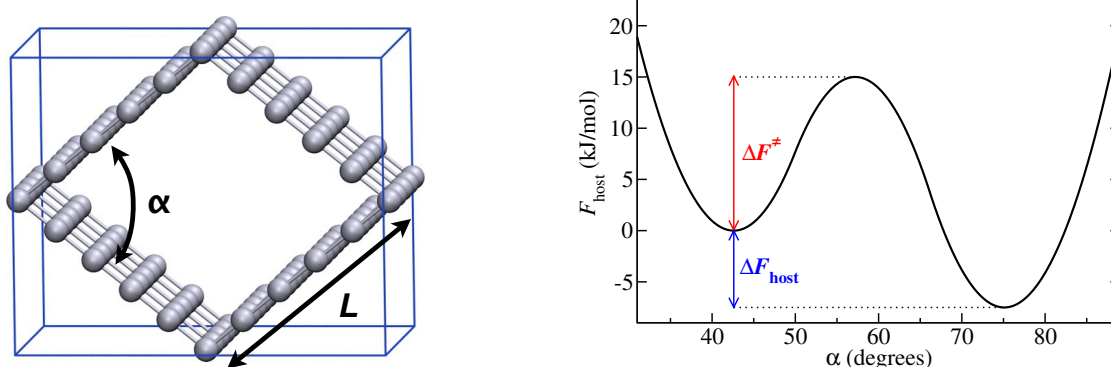


Figure 22 – À gauche : modèle atomistique simple du réseau MIL-53, formé de murs de particules Lennard-Jones. À droite : profil d'énergie libre du matériau modèle en fonction de l'angle d'ouverture α .

Cette nouvelle méthode de simulation des transitions structurales induites par l'adsorption a été testée sur un des matériaux respirant les mieux caractérisés : la structure MIL-53. Un modèle très simple de cette structure a été créé, avec des canaux 1D de section losange délimités par des murs de particules Lennard-Jones (voir figure 22). Cette structure respire par des mouvements d'ouverture ou de fermeture de l'angle α du losange, selon une énergie libre modèle biparabolique elle aussi représentée sur la figure 22. Dans ce matériau flexible modèle, nous nous sommes intéressés à l'adsorption d'un fluide de particules Lennard-Jones ; les potentiels d'interaction fluide–fluide et fluide–mur, ainsi que la température, ont été choisis de manière à ce que le système soit dans les conditions d'observation de la respiration de la structure (selon le modèle détaillé à la section 3.2). Nous avons alors effectué des simulations Monte-Carlo directement dans l'ensemble osmotique, calculant l'isotherme d'adsorption (resp. désorption) par une série de simulations à potentiel chimique croissant (resp. décroissant) ; chaque simulation a consisté en 100 millions de pas Monte-Carlo. Ces isothermes, tracées sur la figure 23, montrent clairement que si ces simulations relativement longues ont atteint l'équilibre thermodynamique aux abords de la « première » transition structurale (à basse pression), ce n'est pas le cas pour la transition à plus haute pression. Pour cette dernière, la pression de la branche de désorption est décalée d'un facteur 15 par rapport à la pression d'équilibre, tandis que la transition n'est tout simplement pas

observée sur la branche d'adsorption. Ces observations confirment notre analyse des difficultés de convergence détaillées en introduction.

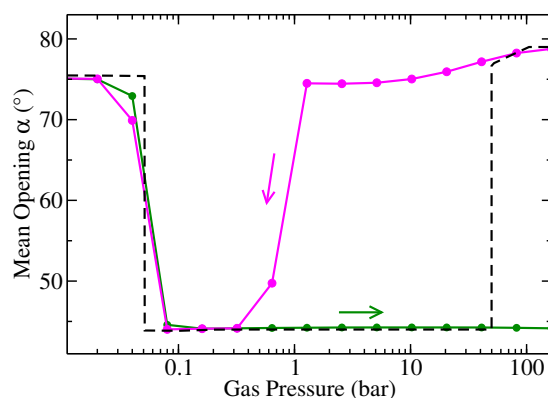


Figure 23 – Isothermes d'adsorption et de désorption obtenues par simulations directes dans l'ensemble osmotique, pour le système modèle de MIL-53.

Par comparaison, nous avons effectués 52 simulations de type Wang–Landau selon la méthode décrite ci-dessus, pour des valeurs de l'angle d'ouverture α allant de 35° à 86° . Ces simulations ont été convergées avec une précision de 10^{-3} J/mol, et les surfaces 2D d'énergie libre de Wang–Landau sont présentés sur la figure 24 pour plusieurs valeurs de la pression de gaz. Comme attendu, ces surfaces présentent deux minima correspondant aux structures np et lp, dont la stabilité et la position (valeur de α) varie selon la pression externe du fluide. De cette énergie libre, on peut alors calculer l'évolution à l'équilibre de toutes les grandeurs d'intérêt : par exemple, l'ouverture moyenne de chaque phase, leur stabilité relative et l'isotherme thermodynamique, qui sont toutes trois tracées sur la droite de la figure 24. On peut également étudier les propriétés des états métastables et, moyennant une hypothèse sur la nature des transitions structurales, étudier la position des boucles d'hystérèse des isothermes d'adsorption–désorption.

Cette première étude, publiée en juillet 2012,[28] a permis de démontrer la convergence et l'efficacité numérique d'une nouvelle méthode de simulation moléculaire des SPC, basée sur une série de simulations Wang–Landau à volume fixé. Cette première étape franchie, plusieurs perspectives sont ouvertes à court et moyen terme. Tout d'abord, nous devons montrer que cette méthodologie est également efficace sur un système réel, avec une description atomistique du réseau cristallin et une dynamique des degrés de liberté internes du matériau. Ceci pourrait être rendu possible par la publication très récente de deux champs de force décrivant les MOF DMOF-1³⁴ et MIL-53(Al),³⁵ et qui semblent tous deux décrire la flexibilité de ces matériaux de manière très robuste. Un travail devra également être mené pour valider l'utilisation de ce modèle pour des différents types de transition structurale, comme le phénomène de *gate opening* des MOF ou l'hydratation des argiles. Enfin, une troisième perspective de ces travaux serait d'étudier l'utilisation de ce même algorithme Wang–Landau avec un ou plusieurs paramètres d'ordre qui

34. J. S. Grosch et F. Paesani, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 4207–4215 [↗](#)

35. L. Vanduyfhuys, T. Verstraelen, M. Vandichel, M. Waroquier et V. Van Speybroeck, *J. Chem. Theory Comput.*, **2012**, 8, 3217–3231 [↗](#)

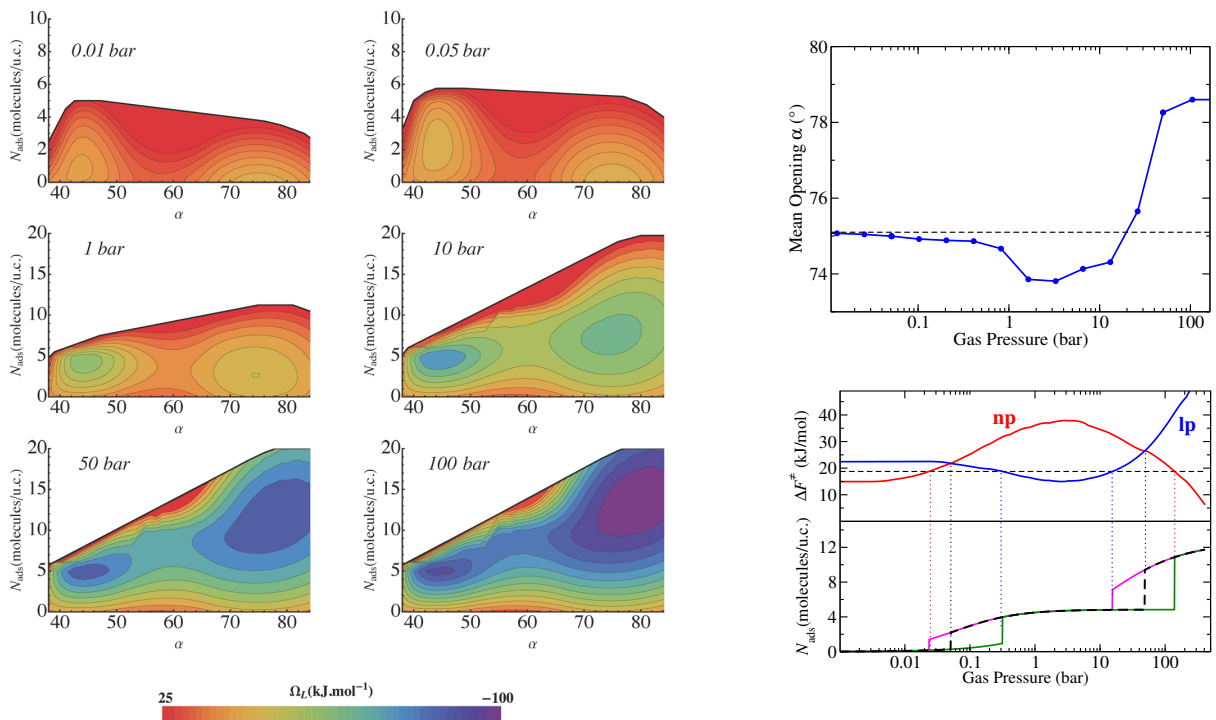


Figure 24 – À gauche : profils 2D d'énergie libre de Wang–Landau, en fonction de l'ouverture α et de la quantité adsorbée N_{ads} , pour plusieurs valeurs de la pression externe de gaz. En haut à droite : déformation de la structure **lp** au cours de l'adsorption. En bas à droite : stabilité relative des deux phases, **np** et **lp**, et isothermes d'adsorption–désorption présentant des marches et hystérèses.

ne sont pas directement liés aux vecteurs de base de la maille cristallographique, mais à des degrés de liberté internes comme le déplacement de deux sous-réseaux d'un solide interpénétré. La méthodologie décrite ici doit théoriquement fonctionner dans un tel cas, mais il serait intéressant de le démontrer en pratique.


4.3 Études « premiers principes » des MOF flexibles

4.3.1 Le besoin de calculs de chimie quantique

Indépendamment des difficultés de convergence des simulations moléculaires de matériaux poreux flexibles, l'un des principaux verrous de ce domaine est la prise en compte des interactions inter- et intramoléculaires du solide flexible et des adsorbats. En effet, les approches « premiers principes » sont pour l'heure trop coûteuses en temps de calcul pour être intégrées à des simulations dans l'ensemble osmotique ou ses variantes. Par exemple, des calculs de dynamique moléculaire *ab initio* dans l'ensemble (N, σ, T) de matériaux simples tels que l'IRMOF-0h ou l'IRMOF-1 sont déjà proches des limites de ce que l'on peut faire tourner sur les centres de calcul haute performance nationaux. d'autre part, les approches dites « classiques » nécessitent elles le développement de champs de force adaptés à la fois à la description des interactions matériau-adsorbat, mais également aux degrés de liberté du solide poreux lui-même. La nature hybride organique-inorganique des MOF rend la tâche encore plus ardue : bien qu'il existe dans la littérature des champs de forces relativement robustes pour décrire les molécules organiques ou certaines classes de solides inorganiques, ceux-ci sont difficiles à combiner et à adapter pour décrire les interactions de coordination entre le métal et le ligand des MOF. Des études menées sur des MOFs avec des combinaisons de champs de force « universels » comme UFF, CVFF ou DREIDING ont clairement mis en évidence ces limitations, par exemple dans l'étude de l'hydratation de l'IRMOF-1³⁶ où le champ de force utilisé ne peut correctement décrire le changement de coordination du métal en présence d'eau. Ces combinaisons simples ont également été essayées pour décrire des MOFs flexibles, notamment par Guillaume Maurin, qui a utilisé une telle combinaison en y ajoutant un terme de torsion *ad hoc*, paramétré pour reproduire le mouvement de respiration du matériau. Dans une autre approche, Rochus Schmid (Ruhr-Universität Bochum) a montré que l'on pouvait décrire la flexibilité locale de l'IRMOF-1 (i.e. ses mouvements de vibration, rotation et torsion des ligands organiques) par un champ de force de type MM3 dont les paramètres sont obtenus de manière à reproduire les propriétés structurales et dynamiques du solide cristallin, elles-mêmes issues des calculs de chimie quantique. Cette approche, bien que prometteuse, n'a pas encore été étendue à des matériaux présentant des déformations structurales de grande amplitude, c'est-à-dire impliquant des mouvements au-delà du domaine harmonique.

4.3.2 Minimisation de structures, calculs énergétiques

Vu les difficultés des méthodes de simulation moléculaires sur les *Soft Porous Crystals*, il est naturel de chercher à obtenir le maximum d'informations sur leur comportement par des

36. J. A. Greathouse et M. D. Allendorf, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 10678–10679 

méthodes théoriques alternatives, et notamment par des calculs de chimie quantique sur des structures spécifiques : calculs de structures d'énergie minimale, de différences d'énergie entre structures du matériau, d'énergies d'interaction hôte–adsorbat, etc. Sans chercher à présenter ici un état des lieux de l'abondante littérature sur ce sujet, je présenterai ici deux exemples de l'utilisation de calculs d'énergie de MOF flexible par des méthodes de fonctionnelle de la densité.

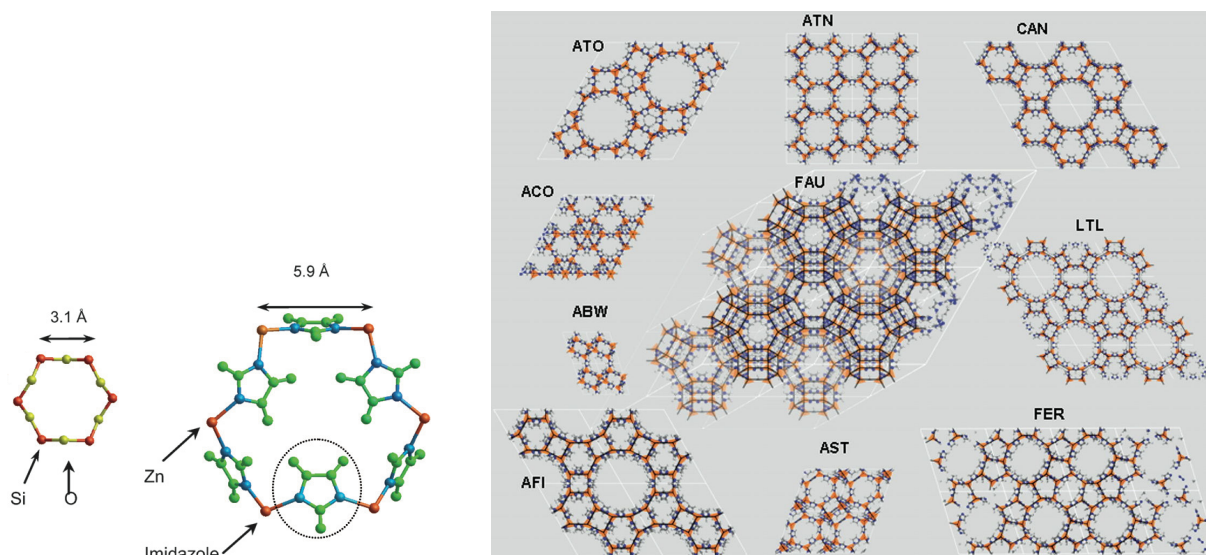


Figure 25 – À Gauche : mode de construction des ZIFs, dont la formule $\text{Zn}(\text{Im})_2$ est isomorphe à celle des zéolithes, SiO_2 . À droite : Représentation de différentes topologies de ZIF, indexées selon le code à trois lettres de leur réseau.

Le premier exemple est le problème de la stabilité des matériaux de la famille des ZIF, sur lequel j'ai travaillé avec Caroline Mellot-Draznieks (*University College London*) au cours de mon post-doctorat. Les ZIF, ou *zeolitic imidazole frameworks*, sont une sous-famille de MOF découvertes pour la première fois en 2006³⁷. Elles se composent de métaux de transition ($M = \text{Zn}, \text{Co}, \text{Fe}, \dots$) reliés entre eux par des ligands imidazolate (Im). L'angle $M\text{-Im}\text{-}M$ étant relativement rigide et généralement proche de la valeur de 145° prise par l'angle $\text{Si}\text{-O}\text{-Si}$ des zéolithes, les ZIF sont donc topologiquement isomorphes aux zéolithes (figure 25). Elle présentent également une importante flexibilité locale, et des transitions structurales ont récemment été mises en évidence lors de l'adsorption à haute pression.³⁸ Elles sont de plus remarquablement stable sur le plan thermique et chimique, et ont donc été proposées pour des applications industrielles. Lorsque nous avons commencé cette étude en 2007, 20 ZIF de topologies différentes avaient été publiées dans la littérature, sur un total possible de plus de 200 (qui est le nombre de topologies zéolithiques connues). L'idée était donc d'étudier les facteurs influençant la stabilité des ZIF par des calculs de chimie quantique. Plusieurs structures de ZIF à base de cation Zn^{2+} ont donc été caractérisées, incluant à la fois des ZIF déjà synthétisées mais également de nombreuses structures de ZIF hypothétiques, construites à partir des données topologiques connues pour les zéolithes.

37. K. S. Park et al., *PNAS*, **2006**, 103, 10186–10191 [↗](#)

38. D. Fairen-Jimenez, S. A. Moggach, M. T. Wharmby, S. Parsons, et T. Düren, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 8900 [↗](#)

Pour chaque structure choisie, nous avons effectué une optimisation complète de géométrie (position des atomes et paramètres de maille) par un calcul de type DFT utilisant la fonctionnelle d'échange-corrélation PBE, des bases localisées sur les atomes et des pseudo-potentiels pour la représentation des électrons de valence.³⁹ Le volume de maille de la structure la plus grande (le zéotype FAU) étant de 26513 Å³, l'utilisation d'une fonctionnelle hybrides d'échange-corrélation était impossible, même avec les ressources HPC auxquelles nous avons accès.

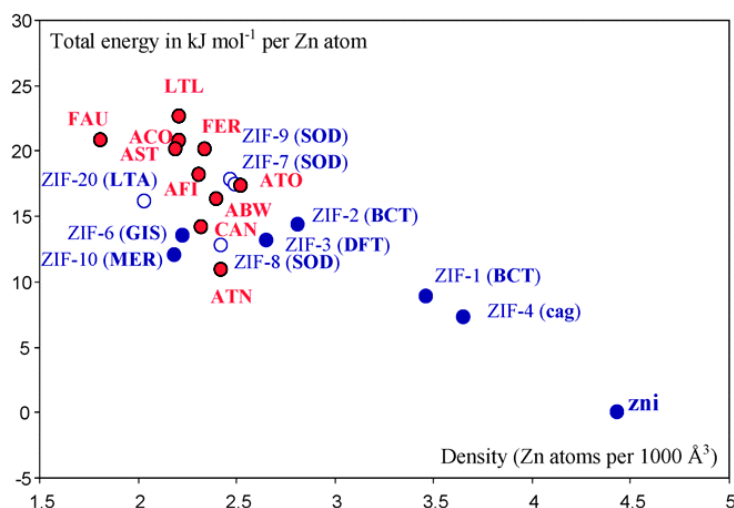


Figure 26 – Répartition des ZIF dans un diagramme densité/énergie. Les ZIF déjà synthétisés sont en bleu, les structures hypothétiques en rouge. Les symboles évidés correspondent à des structures bâties sur des imidazolates substitués.

Nous avons tiré de cette série de calculs plusieurs conclusions. Tout d'abord, les structures optimisées sont en excellent accord avec les paramètres de maille des structures expérimentales (pour celles qui sont connues), confirmant la méthodologie choisie. Deuxièmement, la comparaison des énergies de ces différentes structures polymorphe de Zn(Im)₂ (figure 26) permet de mieux comprendre les raisons de la stabilité des ZIF. On note tout d'abord une corrélation globalement positive entre stabilité et densité du matériau : cette tendance générale est attendue, et elle a déjà observée pour la famille des zéolithes.⁴⁰ Ensuite, les ZIF observées expérimentalement avant 2008 (i.e. les premières ZIF synthétisées) correspondent aux matériaux les plus stables, ce qui laisse supposer un fort contrôle thermodynamique lors de la synthèse de ces matériaux. On voit également que toutes les structures synthétisées expérimentalement se trouvent dans une gamme d'énergie d'environ 15 kJ/mol/Zn par rapport à la topologie de référence (la topologie la plus dense, *zni*), à l'exception de ZIF utilisant des imidazolates fonctionnalisés (symboles évidés sur la figure 26). Ceci permet de conclure qu'à topologie fixée, la présence de chaîne latérale sur le cycle du ligand organique influence la stabilité du matériau. Enfin, si l'on considère que c'est dans cette gamme d'environ 15 kJ/mol/Zn que l'on observera les structures les plus faciles à synthétiser, on peut en conclure que des ZIF de zéotype CAN et ATN sont probablement accessibles dans une

39. Ces calculs ont été faits avec le code SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms* [↗](#)). Les détails complets sont disponibles dans la référence [13].

40. N. Henson, A. K. Cheetham et J. D. Gale, *Chem. Mater.*, **1994**, 6, 1647 [↗](#)




Le deuxième exemple de calculs de minimisation d'énergie permettant d'obtenir des informations sur les SPC que je donnerai est lié à une question soulevée dans le cadre d'un projet ANR SOFT-CRYSTAB, visant à étudier le vieillissement des MOF et l'impact de celui-ci sur leurs propriétés physico-chimiques, dont l'adsorption et la flexibilité.⁴¹ Dans le cadre de ce projet, nous nous sommes intéressés aux propriétés d'adsorption de l'eau dans des MOF flexibles, et notamment dans deux structures de la famille MIL-53 : le matériau MIL-53(Ga), et le matériau IM-19, synthétisé par l'équipe de Joël Patarin (Université de Haute Alsace), qui est une variante de la structure MIL-53 remplaçant une partie des groupes hydroxyde par du fluor. En particulier, nous nous sommes intéressés à la différence entre la MIL-53(Al) et la MIL-53(Ga). En présence d'eau, la première présente une transition de respiration, oscillant entre deux structures de volume différent : la phase *narrow pore* (**np**) et la phase *large pore* (**lp**; pour une description plus complète, voir la section 3.2). Pour le MIL-53(Ga), la situation est plus compliquée, malgré le fait que l'aluminium et le gallium appartient au même groupe de la classification périodique. En effet, trois structures du matériau MIL-53(Ga) ont été observées par diffraction des rayons X (voir figure 27) :

- La première structure, notée **hyd**, est obtenue à température ambiante en présence d'eau. Contrairement à la structure **hyd** de la MIL-53(Al), elle présente une super-maille contenant deux canaux de forme losange non équivalents par symétrie, notés A et B.
- La deuxième structure, notée **lp**, est obtenue par déshydratation à haute température du matériau. Elle est structurellement identique à la structure **lp** de la MIL-53(Al).
- La dernière structure, que je noterai **cp** (pour *closed pore*), est obtenue par refroidissement et évacuation sous vide le phase **hyd**. Elle est non poreuse : ni l'eau, ni l'azote ne peuvent s'adsorber dans sa structure. Bien que de volume plus faible que la MIL-53(Al), elle lui est structurellement isomorphe.

La différence entre les deux structures connues pour la MIL-53(Al) et les trois structures identifiées pour MIL-53(Ga) est frappante, et aucune explication n'en a été proposée dans la littérature. Afin de mieux les comprendre, nous avons effectué des calculs d'optimisation de chacune des structures expérimentales, en enlevant les molécules d'eau présentes afin d'étudier la stabilité intrinsèque des structures elles-mêmes (et non pas de l'adsorption d'eau). Nous avons utilisé des calculs de type DFT utilisant une fonctionnelle hybride d'échange-corrélation (B3LYP), des bases localisées et une correction pour les interactions de dispersion selon la méthode de Grimme.⁴²

Les résultats sont donnés dans le tableau 2. L'accord général est bon, à l'exception d'un résultat surprenant : une minimisation de l'énergie de la structure MIL-53(Ga) **hyd** sans eau converge spontanément vers une structure plus dense que la structure **hyd**, et proche de la structure **cp** expérimentale. Plus précisément, nous avons testé plusieurs méthodes d'optimisation de la

41. *Characterization of phase transitions in IM-19 under vacuum*, article en cours de rédaction

42. S. Grimme, *J. Comput. Chem.*, **2006**, 27, 1787–1799 

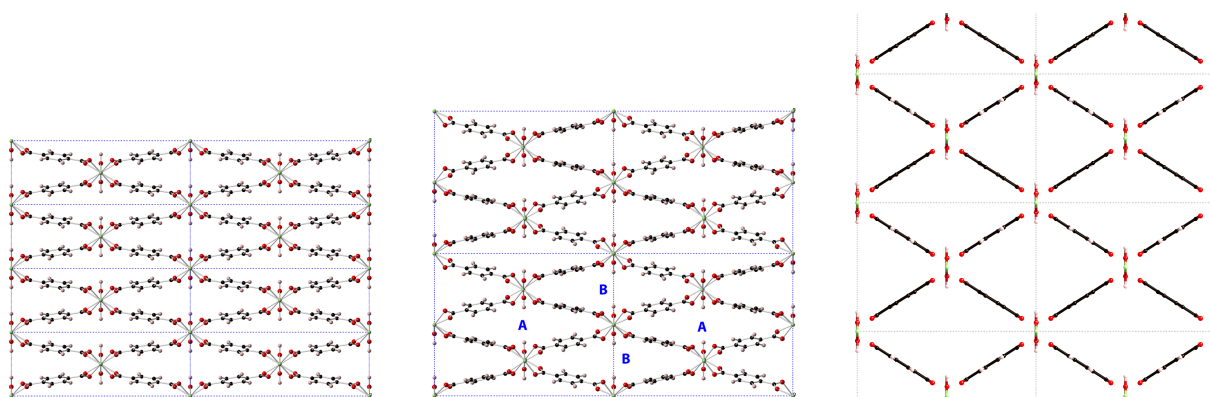


Figure 27 – Les trois structures déterminées expérimentalement pour la MIL-53(Ga). De gauche à droite : **cp**, **hyd** et **lp**. Les molécules d'eau adsorbées dans la structures **hyd** sont omises pour plus de clarté.

structure **hyd** déshydratée, et toutes se produisent en deux temps. Dans un premier temps, on observe une rotation des ligands organiques qui correspond à une symétrisation du système : les canaux, initialement de deux types (A et B ; figure 27) non équivalents par symétrie, deviennent équivalents. Dans un second temps, le volume de la maille diminue et la maille se contracte. Ces calculs de chimie quantique montrent donc que la super-maille observée expérimentalement dans la structure **hyd** n'est pas une caractéristique intrinsèque du matériau, mais est bien induite par la présence de l'eau. De plus, la structure **hyd** elle-même n'est apparemment par un état métastable du matériau vide, mais plus simplement une déformation de la structure **cp** (non poreuse) due à la présence de l'eau. Nous proposons donc que la différence entre l'aluminium et la gallium pour les structures de la famille MIL-53 soit principalement due à la valeur de l'angle d'ouverture α de leurs canaux : la structure MIL-53(Ga) a donc, pour sa phase dense, une valeur de α inférieure à celle de la MIL-53(Al). Par conséquent, l'adsorption d'eau est impossible dans la structure anhydre, et celle-ci se déforme significativement pour former une structure **hyd**. Des travaux sont en cours pour étendre le modèle thermodynamique décrit précédemment (section 3.2) afin de pouvoir traiter cette situation nouvelle.



Pour finir, il me semble nécessaire d'ajouter ici quelques mots de prudence au sujet de l'utilisation de calculs de chimie quantique, et en particulier de calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, pour décrire les MOF flexibles. En effet, on a vu que la flexibilité même de ces structures repose sur les interactions relativement faibles qui dictent sa structure. En particulier, les interactions dispersives semblent jouer un grand rôle dans la stabilité relative des différentes phases d'un matériau. Or, dans l'état actuel des connaissances, la prise en compte de la dispersion dans les calculs DFT reste, quelle que soit la fonctionnelle d'échange-corrélation choisie, largement empirique et entaché d'une certaine erreur. Une illustration en a été proposée par les travaux récents de Ben Slater (*University College London*)⁴³ sur la différence d'énergie ΔE

43. A. M. Walker et al, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49, 7501–7503

Material		Unit cell volume (Å ³)	Space group	Unit cell parameters (Å and °)
MIL-53(Ga)_lp	Experimental (with pyridine)	1449.1	Imma	$a = 17.29, b = 6.73, c = 12.46$
	Experimental (high temperature)	1479.7		$a = 6.72, b = 16.68, c = 13.21$
	DFT calculations	1452.7		$a = 17.65, b = 6.84, c = 12.03$
MIL-53(Ga)_cp	Experimental	886.3	C2/c	$a = 19.83, b = 6.86, c = 6.71$ $\beta = 103.88^\circ$
	DFT calculations	899.0		$a = 21.60, b = 7.03, c = 6.68$ $\beta = 117.57^\circ$
MIL-53(Ga)_np	Experimental (with water)	1938.9 (= 2 x 964.4)	P2 ₁ /c	$a = 19.71, b = 15.16, c = 6.68$ $\beta = 103.79^\circ$
	DFT calculations (dehydrated)	1681.3 (= 2 x 840.7)		$a = 19.40, b = 13.27, c = 6.65$ $\beta = 101.09^\circ$
IM-19_np	Experimental (with water)	973.4	Cc	$a = 19.83, b = 6.86, c = 6.71$ $\beta = 103.88^\circ$
	DFT calculations (dehydrated)	897.9		$a = 21.62, b = 7.02, c = 6.67$ $\beta = 117.38^\circ$

Tableau 2 – Volume de maille de différentes structures de MIL-53(Al) et MIL-53(Ga), expérimentalement et après optimisation de la structure.

entre les deux structures du matériau MIL-53(Al) : les variations dans les valeurs de ΔE calculées avec plusieurs méthodes sont du même ordre de grandeur que ΔE lui-même, c'est-à-dire de l'ordre de quelques kJ/mol. Il est donc nécessaire lorsque l'on utilise ces calculs (et même avec des corrections pour la dispersion) de se limiter soit à des propriétés locales, soit à des comparaisons de structures de densité proche.

4.3.3 Propriétés mécaniques des *Soft Porous Crystals*

Suite à la publication du modèle de contraintes mécaniques (présenté à la section 3.5), j'ai souhaité pouvoir apporter une justification à l'échelle atomistique des hypothèses faites par ce modèle, en caractérisant le comportement mécaniques des différentes phases d'une MOF flexible, à la fois en absence et en présence d'adsorbats. La première étape dans cette direction est de s'intéresser au comportement des matériaux dans le domaine élastique autour de leurs phases métastables, c'est-à-dire dans une région limitée autour de leurs structures d'énergie minimale. De manière générale, le comportement élastique d'un matériau est déterminé par son tenseur de constantes élastiques (ou *tenseur élastique* pour simplifier), un tenseur de rang 4 qui apparaît dans la loi de Hooke

$$\boldsymbol{\sigma} = \mathbf{C} \boldsymbol{\varepsilon} \quad \text{ou} \quad \sigma_{ij} = \sum_{kl} C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (8)$$

reliant le tenseur des contraintes $\boldsymbol{\sigma}$ et le tenseur des déformations $\boldsymbol{\varepsilon}$. Afin de calculer ces constantes élastiques pour différents matériaux, la méthode la plus simple est l'utilisation de calculs *ab initio*

reposant sur le développement au second ordre de l'énergie élastique du matériau :

$$C_{\alpha\beta} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_\alpha \partial \varepsilon_\beta} \right) \quad (9)$$

Dans cette dernière équation, la notation de Voigt est utilisée pour simplifier l'écriture en prenant en compte la symétrie des tenseurs $\boldsymbol{\varepsilon}$, $\boldsymbol{\sigma}$ et \mathbf{C} : à chaque couple d'indices (i, j) est associé un indice α . Cela fait de \mathbf{C} une matrice 6×6 symétrique, présentant 21 termes dans le cas général. Le calcul de ces constants élastiques suit alors la procédure suivante :⁴⁴

1. La géométrie initiale du système est optimisée, relaxant à la fois la position des atomes et les paramètres de maille. La structure obtenue servira de structure de référence, non déformée ($\varepsilon = 0$).
2. La symétrie de la structure cristalline est analysée pour établir une liste des modes de déformation $\{\boldsymbol{\varepsilon}_k\}$ compatibles avec le système cristallin.
3. Pour chaque mode, plusieurs structures déformées sont créées, avec différentes amplitudes de déformations. Pour chaque structure déformée, on minimise l'énergie en relaxant la position des atomes de la maille.
4. Pour chaque mode de déformation, la courbe d'énergie vs déformation est ajustée par une parabole afin de déterminer l'élasticité selon ce mode.
5. Enfin, la matrice \mathbf{C} est reconstituée à partir de tous les modes de déformations possibles.

De manière à pouvoir utiliser cette méthode, je me suis formé à l'utilisation du code CRYSTAL09⁴⁵, un logiciel de calculs de structure électronique pour solides cristallins utilisant des bases localisées, dans lequel le calcul des constantes élastiques est implémenté.

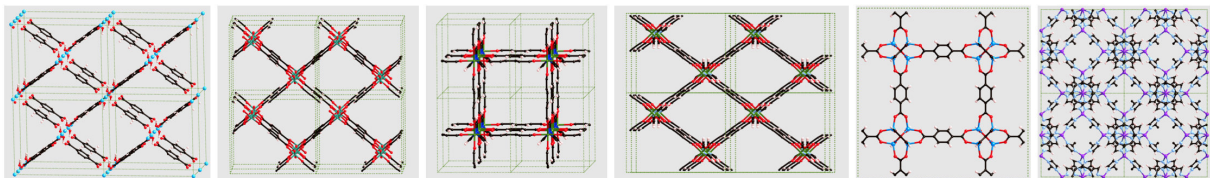


Figure 28 – Structure des différentes MOF étudiées : MIL-53(Al)-lp, MIL-53(Ga)-lp, DMOF-1 (carré), DMOF-1 (losange), MOF-5 et ZIF-8.

Nous avons donc utilisé cette méthode pour prédire les constantes élastiques de plusieurs MOF flexibles, sujet sur lequel aucune étude n'a été publiée jusqu'ici. Nous avons choisi plusieurs structures différentes présentant des transitions de respiration : la MIL-53(Al)-lp, la MIL-53(Ga)-lp, la MIL-47, et deux structures (dites *carré* et *losange*) de la DMOF-1 (figure 28). Nous avons également utilisé pour comparaison deux MOF non respirantes, la MOF-5 et la ZIF-8, dont

44. W. F. Perger, J. Criswell, B. Civalleri et R. Dovesi, *Comput. Phys. Commun.*, **2009**, 180, 1753–1759

45. R. Dovesi et al, *Z. Kristallogr.*, **2005**, 220, 571

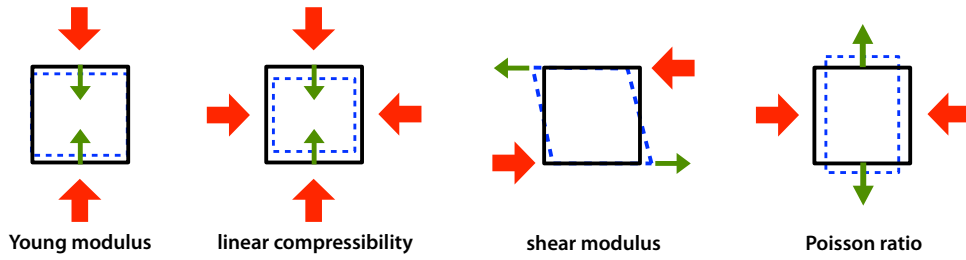


Figure 29 – Schéma de la signification physique des différents modules élastiques étudiés. Les flèches rouges représentent les contraintes exercées, les flèches verte les déformations mesurées par chaque module.

les constantes élastiques ont été publiées par d'autres équipes.^{46,47} Une analyse du tenseur des constantes élastiques permet de calculer plusieurs propriétés du matériau : le module de Young directionnel $E(\mathbf{u})$, le module de cisaillement $G(\mathbf{u}, \mathbf{v})$, le compressibilité linéaire $\beta(\mathbf{u})$ et le ratio de Poisson $\nu(\mathbf{u}, \mathbf{v})$; \mathbf{u} et \mathbf{v} sont ici des vecteurs unitaires orthogonaux. La signification physique de ces différents modules élastiques est schématisée sur la figure 29.

property	E_{\min} (GPa)	E_{\max} (GPa)	A_E	G_{\min} (GPa)	G_{\max} (GPa)	A_G	β_x (TPa ⁻¹)	β_y (TPa ⁻¹)	β_z (TPa ⁻¹)	ν_{\min}	ν_{\max}
MIL-53(Al) lp	0.90	94.7	105	0.35	39.5	112	-257	11	445	-2.4	1.9
MIL-53(Ga) lp	0.16	69.7	444	0.08	21.7	270	-1441	-98	3640	-6.2	2.9
MIL-47	0.9	96.6	108	0.29	50.8	175	22	-201	283	-1.5	2.2
DMOF-1 loz	0.37	47.5	129	0.15	16.7	109	-654	19	1227	-1.9	3.3
DMOF-1 sq	0.21	54.6	258	0.05	23.5	444	11	27	11	-0.18	1.1
MOF-5	9.5	19.7	2.1	3.4	7.5	2.2	20	20	20	0.03	0.67
ZIF-8	2.7	3.9	1.4	0.94	1.4	1.4	36	36	36	0.33	0.57

Tableau 3 – Valeurs minimale, maximale et anisotropie des modules élastiques des MOF étudiées.

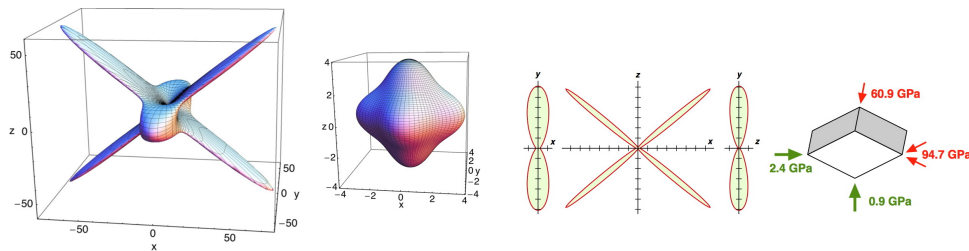


Figure 30 – À gauche : Représentation du module de Young de la MIL-53(Al) (flexible) et de la ZIF-8 (non flexible). Au centre : pour la MIL-53(Al), projection sur les plan xy , xz et yz . À droite : schéma des axes correspondant aux valeurs minimales et maximales de E .

L'un des principaux résultats de ce travail provient de l'étude des valeurs minimales et maximales prises par les différents modules élastiques. En effet ces derniers sont directionnels, c'est-à-dire qu'ils varient selon la direction dans laquelle ils sont mesurés, et même selon une direction et

46. D. Bahr, J. Reid, W. Mook, C. Bauer, R. Stumpf, A. Skulan, N. Moody, B. Simmons, M. Shindel, et M. Allendorf, *Phys. Rev. B*, **2007**, 76, 184106 [↗](#)

47. J.-C. Tan, B. Civalleri, C.-C. Lin, L. Valenzano, R. Galvelis, P.-F. Chen, T. Bennett, C. Mellot-Draznieks, C. Zicovich-Wilson, et A. Cheetham, *Phys. Rev. Lett.*, **2012**, 108, 095502 [↗](#)

une normale, dans le cas du module de cisaillement et du ratio de Poisson. Les valeurs minimales et maximales sont l'analyse la plus simple que l'on peut faire de ces fonctions. Elles sont reportées dans le tableau 3. On définit également l'anisotropie A_X d'une grandeur X comme le rapport $A_X = X_{\max}/X_{\min}$. On peut voir que toutes les MOF respirantes présentent une forte anisotropie dans leurs propriétés élastiques, et notamment dans leur module de Young. La figure 30 présente une représentation 3D du module de Young de la structure MIL-53(Al)-lp, choisie comme représentation des MOF respirantes, et de la ZIF-8 pour comparaison. La très grande anisotropie ($A_E \approx 105$) de $E(\mathbf{u})$ dans la structure flexible est très clairement visible, là où l'anisotropie de la ZIF-8 est beaucoup plus faible ($A_E \approx 1.4$). Il existe donc dans la structure de la MIL-53(Al)-lp et des autres MOF flexibles des directions de grande rigidité, de l'ordre de plusieurs dizaines de GPa, mais également des directions « molles ». Une analyse dans les trois plans principaux de la MIL-53 (figure 30) révèle que les directions dures correspondent aux mouvements de compression des ligands organiques (dans le plan xz) et de la chaîne inorganique Al(OH) du matériau (selon l'axe y), qui sont tous deux par nature peu compressibles. À l'inverse, les modes de déformation les plus faciles correspondent aux mouvements parallèles aux axes x et z , et correspondent donc effectivement aux déformations impliquées dans la respiration de ce matériau. Une anisotropie similaire est également observée pour le module de cisaillement, qui présente lui aussi des modes mous.

Avec cette étude, nous avons donc atteint notre but initial et mis en évidence, pour la première fois, que la présence de transitions structurales dans les MOF respirantes est liée à leur flexibilité dans le régime élastique. Bien que ces deux phénomènes se produisent à des échelles distinctes, puisque les transitions structurales de respiration impliquent des changements de volume bien supérieurs aux limites du régime élastique, j'ai proposé l'hypothèse que la multi-stabilité de certaines MOF trouve son origine dans leur flexibilité locale. On peut établir une analogie entre cette situation et celle des modes de vibration des molécules polyatomiques, où il est clair que la présence de modes mous de vibration est souvent liée à l'existence de plusieurs conformères de la molécule.

Enfin, une dernière observation faite au cours de ces travaux est que les SPC présentent d'autres propriétés mécaniques remarquables liées à leur flexibilité. Tout d'abord, on notera que pour toutes les structures flexibles étudiées, le ratio de Poisson prend des valeurs négatives. Cette propriété, inhabituelle, correspond à la contraction du matériau selon un axe donné lorsqu'on le comprime selon une direction perpendiculaire. Encore plus surprenante est la compressibilité linéaire, β , qui peut prendre des valeurs négatives selon un ou deux des axes cristallographiques : si on applique au matériau une compression isotrope, celui-ci se dilate selon un ou deux axes. On peut voir sur le schéma de la MIL-53 (figure 30) que si l'on comprime le losange selon un axe, l'autre axe va se dilater. Le réseau MIL-53 se comporte ici comme un Mécano, avec des côtés rigides mais des points d'attache autour desquels la rotation est libre. Par conséquent, les valeurs obtenues pour la compressibilité linéaire négative (jusqu'à -1441 TPa^{-1} pour la structure au gallium) sont plusieurs ordres de grandeur plus élevées que pour les structures inorganiques denses, où le record actuel est de -76 TPa^{-1} pour $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$.

Ces travaux très récents, les premiers à s'intéresser aux propriétés élastiques des MOF flexibles, viennent d'être publiés dans *Phys. Rev. Lett.* [30] Je travaille désormais à trois extensions de cette étude :

- Tout d'abord, sur de nouveaux matériaux. Les résultats décrits ci-dessus ont permis d'établir les caractéristiques mécaniques des MOF respirantes, et de les comparer à des MOF non flexibles. Je tâche désormais de calculer les constantes élastiques de *soft porous crystals* présentant d'autres types de flexibilité, et notamment un comportement de type *gate opening*. J'ai choisi pour cela deux familles : les *Elastic Layered Materials* (ELM), sortes de mille-feuilles moléculaires qui présentent un gonflement avec variation de leur maille cristalline ; et des MOF avec des structures cristallines interpénétrées ou interdigitées, qui présentent une flexibilité mettant en jeu le mouvement relatif de sous-réseaux, sans variation de leurs paramètres de maille. La caractérisation mécanique de ces différents types de matériaux permettra de mieux comprendre les liens généraux entre propriétés élastiques et flexibilité de grande ampleur des matériaux poreux.
- Une deuxième extension de ces travaux consiste à évaluer l'influence de la température sur les propriétés mécaniques des MOF flexibles. En effet, les calculs décrits précédemment permettent de prédire le tenseur des constantes élastiques d'un matériau dans l'approximation harmonique autour de sa structure d'énergie minimale, i.e. à température nulle. Ces prédictions peuvent être difficiles à comparer quantitativement avec des résultats expérimentaux obtenus à température non-nulle, par exemple par la méthode de diffusion de Brillouin. J'ai donc entamé une étude des propriétés mécaniques des SPC par dynamique moléculaire *ab initio* dans l'ensemble (N, P, T) : le tenseur des constantes élastiques est calculé à partir des fluctuations des vecteurs de base de la maille, à pression constante. Ces résultats permettront également de savoir comment se comportent en fonction de la température les modes de déformation « mous » que nous avons observés sur les MOF respirantes. En effet, l'entropie des mouvements des ligands organiques joue un grand rôle dans la stabilité de leurs différentes structures (voir section 3.4) et l'on peut donc s'attendre à ce qu'elle influence également fortement leurs propriétés mécaniques.
- Enfin, pour comprendre les transitions structurales induites par l'adsorption, il est nécessaire de coupler à cette compréhension du comportement mécanique des SPC une description des contraintes mécaniques induites par l'adsorption. Une première étape dans ce but est d'utiliser l'équation de Hooke, $\sigma = C \varepsilon$, en calculant séparément la matrice C (déjà réalisé) et le stress induit par l'adsorption (par exemple par des simulations moléculaires, cf. section 4.2). Ceci pourrait alors permettre une validation à l'échelle microscopique de l'hypothèse des contraintes mécaniques (section 3.5), formulée à partir de données macroscopiques (isothermes d'adsorption) et que nous n'avons pas pu valider directement jusqu'à présent. On pourra alors réellement présenter une image cohérente, obtenue à partir de simulations atomistiques, du comportement des *soft porous crystals* en présence de contraintes mécaniques ou d'adsorption de molécules.

4.4 La transition structurale à l'échelle du cristal

Afin d'obtenir une vision globale des transitions structurales induites par l'adsorption dans les matériaux nanoporeux flexibles, il m'a également semblé nécessaire d'aller au-delà des techniques de simulation atomistiques et d'étudier la dynamique de ces transitions, non plus à l'échelle de la maille cristalline mais à l'échelle du cristal lui-même. Autrement dit : par quel mécanisme le cristal de MOF peut-il passer d'une structure à une autre ? Cette question en contient une autre, qui n'a pas encore été résolue expérimentalement : la coexistence de différentes phases de MOF est-elle possible au sein d'un même cristal, et si oui, dans quelles conditions ? J'ai étudié cette thématique en collaboration avec le professeur Alexander Neimark (Rutgers University, USA). Sur cette thématique plus particulièrement, nous avons recruté pour 24 mois un post-doctorant (Carles Triguero) avec une formation en physique du solide, travaillant avec moi à Chimie ParisTech et faisant plusieurs courts séjours à Rutgers. Ce sont les résultats issus de cette collaboration que je présente ici.

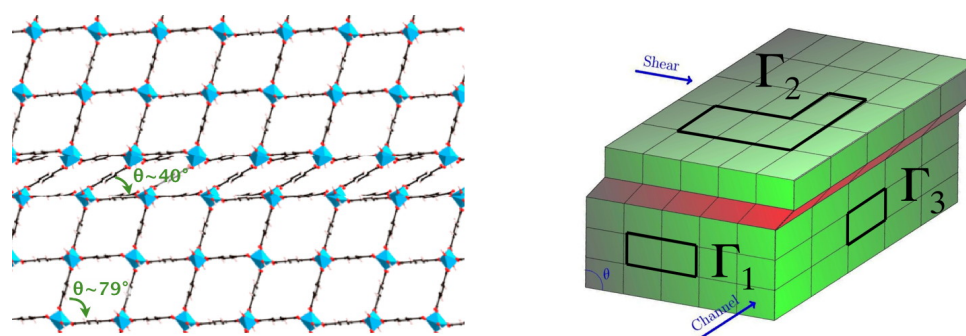


Figure 31 – Schéma illustrant le mécanisme de déformation des matériaux de la famille MIL-53, avec la transition d'un plan entier de mailles en phase **np** alors que le reste du cristal est en phase **lp**.

La première partie de cette étude a consisté à étudier d'une manière générale comment, selon la géométrie du réseau cristallin du matériau et les modes mous de déformation du réseau, les équations de compatibilité élastique peuvent imposer le mécanisme de la transition structurale. [24] Nous avons illustré ce traitement mécanique de la transition sur la famille de matériaux MIL-53. Dans cette famille de structures respirantes, on peut en première approximation considérer que la chaîne inorganique et le ligand organique sont indéformables, et que seul l'angle d'ouverture du losange (θ sur la figure 31) peut varier. Cette approximation, purement géométrique, est renforcée par l'étude du tenseur élastique de la MIL-53(Al) et de la MIL-53(Ga) qui montre que ce mode de contraction est bien le mode de déformation le plus mou du réseau cristallin. En intégrant ces hypothèses aux équations de compatibilité élastique du réseau pour trois chemins fermés de l'espace (boucles Γ_1 , Γ_2 et Γ_3 sur la figure 31), on peut montrer que le seul mode de déformation possible pour un cristal de type MIL-53 est la transformation par cisaillement de plans entiers de mailles. La coexistence de deux structures métastables (deux phases) du matériau est donc possible au sein d'un même cristal, mais dans des conditions très restrictives. Celles-ci s'imposent alors au cours de la transition structurale, notamment induite par l'adsorption, d'un monocristal de MIL-53.

Dans un deuxième temps, nous avons cherché à étudier la dynamique de cette transition structurale, ainsi qu'à préciser les possibles conditions d'existence de deux phases au sein d'un même cristal. En effet, ce n'est pas parce que celle-ci est possible du point de vue des équations de compatibilité (i.e. sans introduire de fracture au sein du réseau cristallin) qu'elle est énergétiquement possible. Nous avons alors cherché à proposer un modèle, le plus simple possible, pour décrire la transition de respiration à l'échelle d'un cristal. Vu le mode de déformation par cisaillement démontré précédemment, notre modèle est monodimensionnel et utilise comme élément de base un plan de mailles élémentaires. Chaque plan i est décrit par sa déformation e_i et sa quantité adsorbée n_i . Afin d'obtenir le modèle le plus simple possible, nous avons pris n_i comme une variable discrète, avec $n_i \in \{0, 1, 2\}$, ce qui correspond à un remplissage nul, moyen ou élevé du pore. Le système peut alors être décrit par un hamiltonien du système de la forme :

$$H(\mathbf{n}, \mathbf{e}) = \sum_i F_{\text{host}}(e_i) + \frac{c_1}{2} (\nabla e_i)^2 + \varepsilon(n_i, s_i) - \sigma_a(n_i, s_i)(e_i - s_i) \quad (10)$$

comportant :

- L'énergie libre F_{host} d'une maille (ou d'un plan de mailles) en fonction de sa déformation. Celle-ci est approchée par un comportement élastique autour de chaque minimum ($e = \pm 1$), et une barrière de hauteur E_b entre les deux, pour représenter la région énergétique de *no man's land* entre les deux.
- Le couplage élastique entre deux plans voisins, qui provient de la discrétisation du modèle et se met sous la forme $\frac{c_1}{2} (\nabla e_i)^2$.
- L'énergie d'adsorption et la contrainte mécanique induite par l'adsorption, ε et σ_a , qui dépendent tous deux du nombre de particules n_i adsorbées et de la phase $s_i = \text{sgn}(e_i)$ de la maille (+1 pour une maille de structure **lp**, -1 pour une maille de structure **np**).

Ce modèle comporte en tout 11 paramètres : pour certains, comme ε et σ_a , nous disposons d'informations qualitatives permettant de calculer des valeurs raisonnables. Les autres ont été variés de manière à reproduire au mieux une isotherme d'adsorption-désorption typique du phénomène de respiration, celle du xénon à 220 K dans la MIL-53(Al).[\[15\]](#)

$c_0 = 100$	$L = 2000$	$E_B = 10.5$	$\Delta F_{\text{host}} = 5.0$
$\varepsilon(1,lp) = 0$	$\varepsilon(1,np) = -10$	$\varepsilon(2,lp) = -2$	$\varepsilon(2,np) = 3$
$\sigma_a(1,lp) = -10$	$\sigma_a(1,np) = -10$	$\sigma_a(2,lp) = 10$	$\sigma_a(1,np) = 10$

Tableau 4 – Paramètres du modèle simple pour la MOF respirante MIL-53. La taille du système est sans dimension, les autres paramètres sont en données en multiples de $k_B T$.

Afin d'étudier la respiration induite par l'adsorption, ce système est placé en contact avec un réservoir de fluide par une simulation de Monte-Carlo dans l'ensemble osmotique ($\mu_{\text{ads}}, \sigma, L, T$), avec L la taille du système et σ la contrainte mécanique exercée (prise nulle ici). Le système est échantillonné par la méthode de Monte-Carlo, avec une modification des probabilités de l'algorithme de Metropolis pour prendre en compte la barrière énergétique lors de la transition

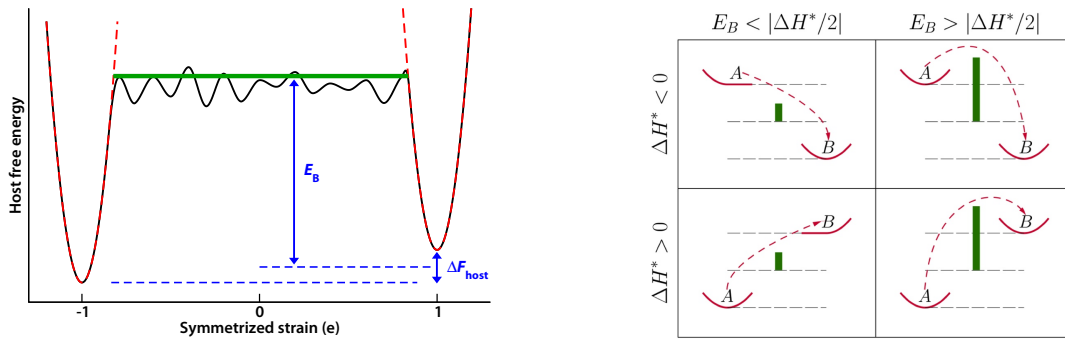


Figure 32 – À gauche : énergie libre du matériau en fonction de la déformation (noir : matériau réel ; rouge : approximations harmoniques ; vert : barrière d'énergie libre introduite dans le modèle). À droite : schéma de la prise en compte de la barrière d'énergie libre E_B dans les probabilités d'acceptation d'un mouvement Monte-Carlo d'énergie ΔH^* .

structurale lp-np (schématisée sur la figure 32).⁴⁸ Le modèle est de plus discrétisé dans une approche de champ moyen, dans laquelle l'équilibre mécanique local est considéré rapide devant l'équilibre thermodynamique de l'adsorption. Ainsi, on peut décrire l'état de chaque unité du modèle par les deux variables discrètes $s_i = \pm 1$ et $n_i \in \{0, 1, 2\}$, avec le champ de déformation \mathbf{e} imposé par l'équilibre mécanique local en fonction des champs \mathbf{s} et σ_a . Cette discrétisation permet une plus grande efficacité d'échantillonnage du système.

La première conclusion de ce modèle est que les éléments introduits sont suffisants pour décrire la double transition structurale de respiration de la famille MIL-53. La figure 33 présente les isothermes d'adsorption–désorption obtenue par la simulation Monte-Carlo, pour la valeur des paramètres donnée dans le tableau 4. On peut voir clairement la double transition et la présence de boucles d'hystérèse (les pointillés représentent les valeurs à l'équilibre thermodynamique, obtenu par une simulation sans barrière et sans couplage élastique : $E_b = 0$ et $c_1 = 0$). Cette hystérèse est due à la présence de mélanges des deux phases dans le système, visibles sur le profil de composition en phase **lp**, x_{lp} (panneau du bas). On voit également sur le panneau du milieu l'évolution des contraintes mécaniques moyennes, avec un profil non-monotonique en bon accord avec les prévisions du modèle des contraintes mécaniques ([16] et section 3.5). L'exploration des différents paramètres libres du modèle, c_1 et E_b , nous a donc permis de mettre en évidence que la coexistence de mailles élémentaires de structure différente est tout à fait possible au sein d'un cristal, et ce sont les interactions élastiques entre ces mailles qui sont alors responsables de la nature hystérétique des transitions. Enfin, l'étude des effets de taille du système a montré que, pour les systèmes les plus corrélés, où l'interaction élastique locale est forte et dont le comportement est fortement hystérétique, la taille du système est déterminante dans la dynamique des transitions structurales.[29] Pour les plus petits systèmes ($L \leq 100$), la transition se fait par une nucléation aux bords du système et la croissance de cette phase nouvellement formée vers l'intérieur du cristal. À l'inverse, pour les systèmes plus grands, la croissance est trop lente par la nucléation aux bords du cristal, et la transition se fait par croissance de micro-domaines au sein du cristal.

48. H. C. Kang et W. H. Weinberg, *J. Chem. Phys.*, **1989**, 90, 2824 ↗

Cette différence peut être importante pour les systèmes réels, car un système « modèle » de taille $L = 100$ correspond à un monocristal de taille $0.15 \mu\text{m}$, ce qui est du même ordre de grandeur que la taille déterminée expérimentalement pour les cristaux de MIL-53(Al) et MIL-53(Cr).

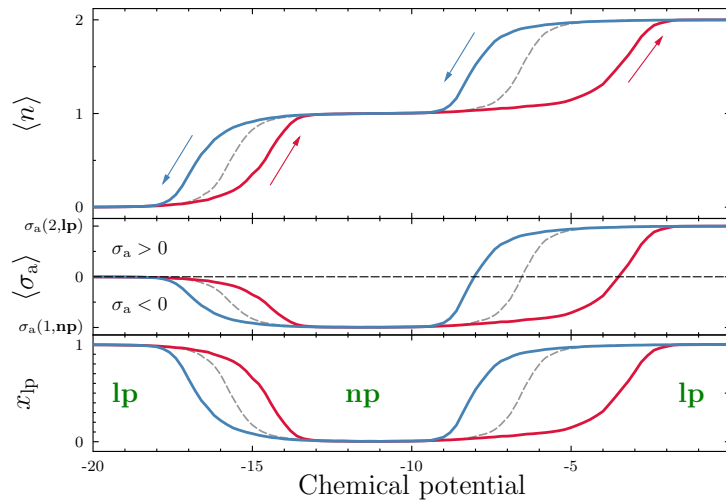


Figure 33 – Résultats obtenus par une simulation du modèle dynamique de la respiration de la MIL-53. En haut : isothermes d’adsorption et désorption ; au milieu : profil de la contrainte mécanique moyenne du système ; en bas : évolution de la composition en phase lp.

Ce modèle est, à ma connaissance, le premier à être proposé pour décrire les transitions structurales à une telle échelle. Par sa simplicité, il permet de mettre en évidence les éléments constitutifs de la transition de respiration et leur influence sur sa dynamique à l’échelle du monocristal. Nous avons montré que la coexistence de plusieurs phases d’un matériau respirant est possible au sein d’un même cristal. Cependant, afin d’étendre ce modèle, très simple par son design, plusieurs directions de recherche sont ouvertes. Tout d’abord, la validité de cette approche doit désormais être validée sur d’autres géométries de SPC que la famille MIL-53, et notamment sur les transitions de type *gate opening*. Par ailleurs, je cherche à établir un lien entre les deux paramètres « libres » du modèle, le couplage élastique c_1 et la barrière d’énergie libre E_b , et des propriétés physiques mesurables expérimentalement, par des calculs premiers principes ou par des simulations moléculaires. Ceci permettrait de *prédire* complètement, pour un système donné, la dynamique de ses transitions structurales et la possibilité de coexistence de phases.

5 Projets et perspectives

Le projet que j'avais proposé lors de mon recrutement au CNRS, intitulé « *Eau confinée dans des nanopores hétérogènes* », a été dans sa majeure partie mené à bien au cours des quatre dernières années. Mes recherches ont permis d'étendre les compétences de l'équipe de simulation moléculaire, alors majoritairement axées sur des simulations de type Monte-Carlo basées sur des champs de force classique : d'une part, à une nouvelle famille de systèmes, les matériaux hybrides organiques-inorganiques poreux (MOF) ; d'autre part, aux méthodes de chimie quantiques dites « premiers principes », c'est-à-dire à des simulations de dynamique moléculaire *ab initio* (Car-Parrinello/DFT ou Born-Oppenheimer/DFT) et des calculs de structure électronique en base localisée et avec fonctionnelles hybrides d'échange-corrélation. Enfin, je me suis particulièrement intéressé à la description de la flexibilité des systèmes étudiés, notamment en développant une nouvelle méthode de simulation moléculaire dans l'ensemble osmotique.

Au-delà des recherches prévues dans le projet initial, l'évolution rapide des découvertes dans le domaine très actif des MOF, tant sur le plan expérimental que du point de vue des outils théoriques, m'a amené à étendre mes thématiques de recherche dans de nouvelles directions. En particulier, l'une des constatations faites très tôt a été la difficulté rencontrée par les groupes expérimentaux à obtenir des données d'adsorption sur les MOF flexibles et à effectuer des analyses quantitatives de ces données expérimentales. Pour répondre à ce besoin, j'ai proposé une série de modèles thermodynamiques analytiques permettant de rationaliser les données mesurées (isothermes d'adsorption/désorption, chaleurs isostériques, etc.) et d'en extraire indirectement de nouvelles données physico-chimiques (stabilité relative des phases du matériau, sélectivité pour la coadsorption, ...). Ces modèles ont rencontré un bon accueil dans la communauté, où ils sont couramment utilisés par les équipes expérimentales. Enfin, j'ai démontré le caractère prédictif de l'un d'entre eux : le modèle OFAST permet de prédire la coadsorption de mélanges gazeux dans un matériau bistable, uniquement à partir des deux isothermes d'adsorption des corps purs.



Parmi les perspectives ouvertes par ces travaux, je me propose de détailler dans cette partie les trois axes principaux de mes recherches à venir. Mon objectif est à la fois de continuer et d'étendre les techniques de modélisation déjà employées et de les articuler avec de nouvelles méthodes de simulation numérique. Le premier axe sera le développement et l'utilisation de simulations à plusieurs échelles afin de proposer une vision d'ensemble du comportement des matériaux poreux flexibles, de la molécule à l'échantillon. Le second sera d'utiliser et étendre les outils de la simulation moléculaire afin de mieux comprendre et prédire le vieillissement en conditions réelles de ces matériaux. Le troisième axe, enfin, sera plus méthodologique : afin de pouvoir continuer à plus long terme de développer des méthodes innovantes de simulation moléculaire, je vais m'investir dans le développement d'une bibliothèque modulaire de simulation, avec comme objectifs principaux non seulement la performance mais également la facilité à implémenter et tester de nouvelles méthodes de simulation.

5.1 Description multi-échelle des matériaux poreux flexibles

Une des thématiques très porteuses de la communauté des matériaux poreux est la découverte récente de matériaux hybrides organiques–inorganiques nanoporeux présentant une flexibilité très importante, appelés *Soft Porous Crystals* (SPC). Ces matériaux cristallins présentent des changements de structure (volume de maille, position des atomes) spectaculaires induits par des stimuli physico-chimiques tels que l'adsorption de fluides, les contraintes mécaniques, les variations de température, la présence d'un champ électrique ou magnétique, etc. J'ai proposé ces dernières années plusieurs types de modèles thermodynamiques pour comprendre le comportement de ces matériaux, permettant de rationaliser les conditions d'observation des transitions structurales induites par l'adsorption et les contraintes mécaniques isotropes. Cependant, plusieurs étapes restent à franchir dans ce domaine, afin de nous proposer une vision complète de la flexibilité des SPC. Une vision unifiée de ces phénomènes reste à proposer, et je veux l'établir en éclaircissant les points suivants :

- Meilleure caractérisation mécanique de ces matériaux (propriétés élastiques, tenseurs de constants élastiques des différentes structures), via des calculs DFT périodique du solide.
- Lien entre contraintes mécaniques pures et adsorption. Les molécules adsorbées génèrent une contrainte non-isotrope sur le matériau, que nous devons caractériser pour établir si à contrainte égale, le matériau se comporte de la même manière si la contrainte mécanique est externe ou « interne » (adsorption). Ceci peut par exemple se faire via des calculs Monte-Carlo dit classiques (avec champ de force) dans l'ensemble grand canonique.
- Compréhension des effets de température sur la stabilité des différentes phases des SPC : estimation des enthalpies et entropies des différentes structures, ainsi que de leur évolution en température. Étant donnée l'importance des modes de vibration « mous » impliquant les ligands organiques des SPC, de simples calculs de modes normaux ne suffiront pas et nous devrons pour ce faire exploiter des simulations moléculaires à température variable, et notamment des méthodes d'énergie libre (algorithme Wang–Landau impliquant une simulation Monte-Carlo dans l'ensemble osmotique, par exemple).

Enfin, l'un des verrous pour la compréhension de ces phénomènes est le manque actuel total de connaissance sur le comportement et les propriétés de ces matériaux hors du domaine élastique : entre les différentes structures métastables des SPC se trouve un *no man's land* énergétique qui n'est aujourd'hui jamais étudié. Cette zone intermédiaire régit sans doute en grande partie la dynamique des transitions structurales des SPC. Pour en étudier les propriétés, je compte utiliser à la fois des calculs reposants sur des champs de force (adaptés à la flexibilité structurale du matériau) et des méthodes de dynamique moléculaire « premiers principes ». Vu la dimensionalité importante de cette surface et les différences importantes qui peuvent exister entre les différentes structures métastables du matériau, l'utilisation d'algorithmes d'échantillonnage de trajectoires et de réduction dimensionnelle sera nécessaire.

5.2 Stabilité et vieillissement en « conditions réelles » des matériaux hybrides

Les propriétés physicochimiques très versatiles des MOF (Metal–Organic Frameworks) laissent entrevoir de nombreuses applications en catalyse, séparation ou capture de gaz, ou encore comme vecteurs de médicaments. Cependant, ces applications potentielles sont aujourd’hui limitées par le peu de connaissances expérimentales que l’on a sur leur stabilité et leur vieillissement dans diverses conditions chimiques. En particulier, on sait que de nombreuses MOF sont peu stables en température et/ou en présence d’eau, même sous forme de traces (quelques pour-cents d’humidité), ce qui exclut la majorité des applications industrielles. Grâce à une étude préliminaire publiée en 2012 sur la stabilité à l’eau de l’IRMOF-0h, j’ai montré que la simulation moléculaire peut donner des informations pertinentes sur la stabilité hydrothermale des MOF et le mécanisme par lequel l’eau attaque (ou non) ces matériaux. Je compte poursuivre l’étude de cette thématique afin d’apporter de nouvelles connaissances sur les interactions entre les molécules très polaires (H_2O , H_2S , ...) et les MOF, les mécanismes de dégradation et les différentes pistes proposées par les équipes expérimentales pour améliorer la stabilité hydrothermale (fonctionnalisation des ligands, adsorption de molécules hydrophobes sur la surface interne, etc.). À cette fin, je combinerai les techniques de dynamique moléculaire premiers principes (Born–Oppenheimer ou Car–Parrinello), qui permettent d’étudier de façon très détaillée la réactivité des adsorbats envers le matériau, et les simulations Monte-Carlo classiques, qui donnent des informations statistiques sur les interactions adsorbat–matériau et l’accessibilité des différents sites métalliques des MOF, en fonction de leur fonctionnalisation. Je consacrerai un effort particulier au développement de méthodologies de caractérisation rapide (high-throughput screening) de la stabilité hydrothermale de ces matériaux. Au-delà des MOF, il s’agit d’aborder les mécanismes de vieillissement des nouveaux matériaux, notamment hybrides, à propriétés remarquables qui sont synthétisés à un rythme effréné dans le monde, et pour les applications desquels il serait important de pouvoir prédire ne serait-ce que leur stabilité hydrothermale. Très peu de travaux sont entrepris dans cette direction à l’heure actuelle. Cet axe de recherche dispose, entre autre, d’un soutien de la société Air Liquide pour ces travaux exploratoires fondamentaux.

5.3 Bibliothèque pour le prototypage rapide de nouveaux algorithmes de simulation moléculaire

Un grand nombre de mes travaux de recherche mettent en œuvre de nouveaux algorithmes de simulation moléculaire ou l’extension d’algorithmes déjà publiés, que ce soit sur de la dynamique moléculaire, des simulations Monte-Carlo ou des simulations hybrides MD/MC. Or, j’ai posé en 2010 et 2011 les bases d’une bibliothèque modulaire pour la simulation moléculaire, appelée DOMINO, dont les principaux objectifs sont la flexibilité, la rapidité de développement, et la facilité d’écrire et de tester de nouveaux algorithmes ou de nouvelles combinaisons de techniques de simulations existantes. Ce code est désormais largement utilisé dans l’équipe, et les années à venir doivent voir son développement accéléré en se focalisant sur deux nouveaux facteurs : (i) l’intégration des dernières méthodes numériques pour en améliorer l’efficacité sur des tailles de

systemes variees (methodes de sommation des interactions electrostatiques, etc.) ; (ii) une large mise a disposition et une documentation de haut niveau, de maniere a en favoriser l'adoption par la communaute de la simulation moléculaire. Le développement de cette bibliothèque m'aidera a pouvoir continuer a tester de nouveaux algorithmes et a développer de nouvelles methodes de simulation moléculaire, a rester au meilleur niveau international dans le domaine (notamment pour ce qui est des codes Monte-Carlo) et a maintenir la forte visibilité de l'équipe dans cette communaute.

A Publications

A.1 Quelques publications représentatives

Comportement de fluides polaires dans des cavités hétérogènes

- [11] “Water nanodroplets confined in zeolite pores”, F.-X. Coudert, F. Cailliez, R. Vuilleumier, A. H. Fuchs, A. Boutin, *Faraday Discuss.* **2009**, *141*, 377–398.
- [17] “Water adsorption in hydrophobic MOF channels”, S. Paranthaman, F.-X. Coudert, A. H. Fuchs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 8123–8129.
- [19] “Understanding the Effect of Confinement on the Liquid-Gas Transition : A Study of Adsorption Isotherms in a Family of Metal-Organic Frameworks”, M. De Toni, P. Pullumbi, F.-X. Coudert, A. H. Fuchs, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 21631–21637.

Modèles thermodynamiques pour l’adsorption dans les matériaux flexibles

- [10] “Thermodynamics of Guest-Induced Structural Transitions in Hybrid Organic-Inorganic Frameworks”, F.-X. Coudert, M. Jeffroy, A. H. Fuchs, A. Boutin, C. Mellot-Draznieks, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14294–14302.
- [15] “Breathing Transitions in MIL-53(Al) Metal–Organic Framework Upon Xenon Adsorption”, A. Boutin, M.-A. Springuel-Huet, A. Nossov, A. Gédéon, T. Loiseau, C. Volkringer, G. Férey, F.-X. Coudert, A. H. Fuchs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8314–8317.
- [18] “The osmotic framework adsorbed solution theory: predicting mixture coadsorption in flexible nanoporous materials”, F.-X. Coudert, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2010**, *12*, 10904–10913.

Simulations moléculaires des matériaux flexibles

- [13] “Zeolitic imidazole frameworks ; structural and energetics trends compared with their zeolite analogues”, 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, *CrystEngComm*, **2009**, *11*, 2272–2276.
- [28] “Free energy landscapes for the thermodynamic understanding of adsorption-induced deformations and structural transitions in porous materials”, D. Bousquet, F.-X. Coudert et A. Boutin, *J. Chem. Phys.*, **2012**, *137*, 044118.
- [30] “Anisotropic Elastic Properties of Flexible Metal–Organic Frameworks : How Soft Are Soft Porous Crystals ?”, A. U. Ortiz, A. Boutin, A. H. Fuchs, F.-X. Coudert, *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *109*, 195502.

A.2 Liste complète de publications

30. “Anisotropic Elastic Properties of Flexible Metal–Organic Frameworks: How Soft Are Soft Porous Crystals?”, A. U. Ortiz, A. Boutin, A. H. Fuchs et F.-X. Coudert, *Phys. Rev. Lett.*, **2012**, 109, 195502.

We performed ab initio calculations of the elastic constants of five flexible metal–organic frameworks : MIL-53(Al), MIL-53(Ga), MIL-47 and the square and lozenge structures of DMOF-1. Tensorial analysis of the elastic constants reveal a highly anisotropic elastic behavior, some deformation directions exhibiting very low Young’s modulus and shear modulus. This anisotropy can reach a 400 :1 ratio between the most rigid and weakest directions, in stark contrast with the case of non-flexible MOFs such as MOF-5 and ZIF-8. In addition, we show that flexible MOFs can display extremely large negative linear compressibility (NLC). These results uncover the microscopic roots of stimuli-induced structural transitions in flexible MOFs, by linking the local elastic behavior of the material and its multistability.

29. “Understanding Adsorption-Induced Structural Transitions in Metal–Organic Frameworks: From the Unit Cell to the Crystal”, C. Triguero, F.-X. Coudert, A. Boutin, A. H. Fuchs et A. V. Neimark, *J. Chem. Phys.*, **2012**, 137, 184702.

Breathing transitions represent recently discovered adsorption-induced structural transformations between large-pore and narrow-pore conformations in bistable metal–organic frameworks, such as MIL-53. We present a multiscale physical mechanism of the dynamics of breathing transitions. We show that due to interplay between host framework elasticity and guest molecule adsorption, these transformations on the crystal level occur via layer-by-layer shear. We construct a simple Hamiltonian that describes the physics of host–host and host–guest interactions on the level of unit cells and reduces to one effective dimension due to the long-range elastic cell-cell interactions. We then use this Hamiltonian in Monte Carlo simulations of adsorption–desorption cycles to study how the behavior of unit cells is linked to the transition mechanism at the crystal level through three key physical parameters : the transition energy barrier, the cell-cell elastic coupling, and the system size.

28. “Free energy landscapes for the thermodynamic understanding of adsorption-induced deformations and structural transitions in porous materials”, D. Bousquet, F.-X. Coudert et A. Boutin, *J. Chem. Phys.*, **2012**, 137, 044118.

Soft porous crystals are flexible metal-organic frameworks that respond to physical stimuli such as temperature, pressure, and gas adsorption by large changes in their structure and unit cell volume. While they have attracted a lot of interest, molecular simulation methods that directly couple adsorption and large structural deformations in an efficient manner are still lacking. We propose here a new Monte Carlo simulation method based on non-Boltzmann sampling in (guest loading, volume) space using the Wang–Landau algorithm, and show that it can be used to fully characterize the adsorption properties and the material’s response to adsorption at thermodynamic equilibrium. We showcase this new method on a simple model of the MIL-53 family of breathing materials, demonstrating its potential and contrasting it with the pitfalls of direct, Boltzmann simulations. We

furthermore propose an explanation for the hysteretic nature of adsorption in terms of free energy barriers between the two metastable host phases.

27. “How Can a Hydrophobic MOF be Water-Unstable? Insight into the Hydration Mechanism of IRMOFs”, M. De Toni, R. Jonchiere, P. Pullumbi, F.-X. Coudert et A. H. Fuchs, *ChemPhysChem*, **2012**, 13, 3497–3503.

We report an ab initio molecular dynamics study of the hydration process in a model IRMOF material. At low water content (one molecule per unit cell), water physisorption is observed on the zinc cation but the free \rightleftharpoons bound equilibrium strongly favors the free state. This is consistent with the hydrophobic nature of the host matrix and its type-V isotherm observed in a classical Monte Carlo simulation. At higher loading, a water cluster can be formed at the Zn₄O site and this is shown to stabilize the water-bound state. This structure rapidly transforms into a linker-displaced state, where water has fully displaced one arm of a linker and which corresponds to the loss of the material’s fully ordered structure. Thus an overall hydrophobic MOF material can also become water unstable, a feature that has not been fully understood until now.

26. “Molecular Simulation of a Zn–Triazamacrocyle Metal–Organic Frameworks Family with Extraframework Anions”, M. De Toni, F.-X. Coudert, S. Paranthaman, P. Pullumbi, A. Boutin et A. H. Fuchs, *J. Phys. Chem. C*, **2012**, 116, 2952–2959.

We report an investigation by means of adsorption experiments and molecular simulation of the behavior of a recently synthesized cationic metalorganic framework. We used a combination of quantum chemistry calculations and classical forcefield-based Grand Canonical Monte Carlo simulations to shed light onto the localization of extra–framework halogenide anions in the material. We also studied the adsorption of small gas molecules into the pores of the material using molecular simulation and investigated the coadsorption of binary gas mixtures.

25. “Predicting Mixture Coadsorption in Soft Porous Crystals: Experimental and Theoretical Study of CO₂/CH₄ in MIL-53(Al)”, A. U. Ortiz, M.-A. Springuel-Huet, F.-X. Coudert, A. H. Fuchs et A. Boutin, *Langmuir*, **2012**, 28, 494–498.

We present a synergistic experimental and theoretical study of CO₂/CH₄ mixture coadsorption in breathing metal–organic framework MIL-53(Al). Mixture adsorption experiments were performed and their results were analyzed by comparing them to predictions made from pure-component adsorption data using the Osmotic Framework Adsorption Solution Theory (OFAST). This analytical model, fully validated for the first time, was then used to predict coadsorption properties as a function of temperature, pressure, and mixture composition. The phase diagrams obtained show a surprising non-monotonic behavior.

24. “Mechanism of Breathing Transitions in Metal–Organic Frameworks”, C. Triguero, F.-X. Coudert, A. Boutin, A. H. Fuchs et A. V. Neimark, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2011**, 2, 2033–2037.

We present a multiscale physical mechanism and a stochastic model of breathing transitions, which represent adsorption-induced structural transformations between large-pore and narrow-pore conformations in bistable metal–organic frameworks, such as MIL-53. We show that due to interplay between host framework elasticity and guest molecule adsorption, these transformations on the level of the crystal occur via layer-by-layer shear.

We construct a simple Hamiltonian that describes the physics of host–host and host–guest interactions and show that a respective Monte Carlo simulation model qualitatively reproduces the experimentally observed features of breathing transitions.

23. “Structural Transitions in MIL-53 (Cr): View from Outside and Inside”, A. V. Neimark, F.-X. Coudert, C. Triguero, A. Boutin, A. H. Fuchs, I. Beurroies et R. Denoyel, *Langmuir*, **2011**, 27, 4734–4741.

We present a unified thermodynamic description of the breathing transitions between large pore (lp) and narrow pore (np) phases of MIL-53 (Cr) observed during the adsorption of guest molecules and the mechanical compression in the process of mercury porosimetry. By revisiting recent experimental data on mercury intrusion and in situ XRD during CO₂ adsorption, we demonstrate that the magnitude of the adsorption stress exerted inside the pores by guest molecules, which is required for inducing the breathing transition, corresponds to the magnitude of the external pressure applied from the outside that causes the respective transformation between lp and np phases. We show that, when a stimulus is applied to breathing MOFs of MIL-53 type, these materials exhibit small reversible elastic deformations of lp and np phases of the order of 24%, while the breathing transition is associated with irreversible plastic deformation that leads to up to 40% change of the sample volume and a pronounced hysteresis. These results shed light on the specifics of the structural transformations in MIL-53 (Cr) and other soft porous crystals (SPC).

22. “Thermodynamic Methods and Models to Study Flexible Metal-Organic Frameworks”, F.-X. Coudert, A. Boutin, M. Jeffroy, C. Mellot-Draznieks et A. H. Fuchs, *Chem. Phys. Chem.*, **2011**, 12, 247–258.

Much attention has recently been focused on a fascinating subclass of metal–organic frameworks that behave in a remarkable stimuli-responsive fashion. These soft porous crystals feature dynamic crystalline frameworks displaying reversible, large-amplitude structural deformations under external physical constraints such as temperature, electric field or gas exposure. The number of reported syntheses of such materials is rapidly growing and they are promising for practical applications, such as gas capture, purification and fluid separation. Herein, we summarize the recently developed thermodynamic tools that can help understand the process of fluid adsorption and fluid mixture coadsorption in these flexible nanoporous materials. These tools, which include both molecular simulation methods and analytical models, can help rationalize experimental results and predict adsorption properties over a wide range of thermodynamic conditions. A particular focus is given on how these methods can guide the experimental exploration of a large number of materials and working conditions (temperature, pressure, composition) to help design efficient processes relying on fluid adsorption in soft porous crystals.

21. “Thermodynamic Analysis of the Breathing of Amino-functionalized MIL-53(Al) upon CO₂ Adsorption”, A. Boutin, S. Couck, F.-X. Coudert, P. Serra-Crespo, J. Gascon, F. Kapteijn, A. H. Fuchs et J.F.M. Denayer, *Micro. Meso. Mater.*, **2011**, 140, 108–113.

Carbon dioxide gas adsorption in amino-functionalized MIL-53(Al) at various temperatures has been analysed in combination with temperature programmed XRD. Similarly to the regular MIL-53(Al) material, the so-called breathing phenomenon was shown to take place in the amino-MIL-53 upon adsorption of different molecules, i.e. the transition between a large-pore (lp) and a narrow-pore (np) structure. Using the osmotic thermodynamic model analysis, the temperature–loading phase diagram was derived. The overall

diagram is similar to that for the regular MIL-53(Al), but a spectacular difference is the much larger stability domain of the np structure, which can be accounted for by the increased affinity for CO₂ due to the presence of the amino groups in the pore space.

20. “The Behavior of Flexible MIL-53(Al) upon CH₄ and CO₂ Adsorption”, A. Boutin, F.-X. Coudert, M.-A. Springuel-Huet, A. V. Neimark, G. Férey et A. H. Fuchs, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, 114, 22237–22244.

The use of the osmotic thermodynamic model, combined with a series of methane and carbon dioxide gas adsorption experiments at various temperatures, has allowed shedding some new light on the fascinating phase behavior of flexible MIL-53(Al) metal–organic frameworks. A generic temperature–loading phase diagram has been derived ; it is shown that the breathing effect in MIL-53 is a very general phenomenon, which should be observed in a limited temperature range regardless of the guest molecule. In addition, the previously proposed stress model for the structural transitions of MIL-53 is shown to be transferable from xenon to methane adsorption. The stress model also provides a theoretical framework for understanding the existence of lp/np phase mixtures at pressures close to the breathing transition pressure, without having to invoke an inhomogeneous distribution of the adsorbate in the porous sample.

19. “Understanding the Effect of Confinement on the Liquid–Gas Transition: A Study of Adsorption Isotherms in a Family of Metal–Organic Frameworks”, M. De Toni, P. Pullumbi, F.-X. Coudert et A. H. Fuchs, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, 114, 21631–21637.

We present here a molecular simulation study of the adsorption of CO₂ in three IRMOFs, a family of metal–organic frameworks with varying pore size and chemical nature, as controlled by the linker length and the strength of the MOF–CO₂ interactions. This extension of previous theoretical and experimental characterizations provides a coherent explanation and a generic framework in which to understand the presence or absence of step in the sorption isotherms in terms of the effect of confinement on the liquid–gas transition in the phase diagram of the adsorbate. This branch of the phase diagram is calculated explicitly for CO₂@IRMOFs and is compared to previous work on families of zeolites and other metal–organic frameworks.

18. “The osmotic framework adsorbed solution theory: predicting mixture coadsorption in flexible nanoporous materials”, F.-X. Coudert, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2010**, 12, 10904–10913.

Predictive analytical methods are crucial tools in the design of adsorptive gas separation processes. While they are widely used for rigid nanoporous solids, there is a lack of flexible materials, including the very topical and promising dynamic metal–organic frameworks (MOFs), which display such eye-catching phenomena as gate opening and breathing. We present here the osmotic framework adsorbed solution theory (OFAST), which predicts the evolution of structural transitions and selectivity upon adsorption of fluid mixtures in flexible nanoporous solids, using as a sole input experimental pure component isotherms.

17. “Water adsorption in hydrophobic MOF channels”, S. Paranthaman, F.-X. Coudert et A. H. Fuchs, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2010**, 12, 8123–8129.

We report an investigation of water adsorption in the hydrophobic metal–organic framework Al(OH)(1,4-naphthalenedicarboxylate) by means of molecular simulation. We show how simple molecular models allow us to reproduce the experimental isotherm, and how grand canonical Monte Carlo simulations can help elucidate the question of the thermodynamic nature of the adsorption transition, which turns out to be a continuous transition, though the experimental isotherm is quite steep. Moreover, we study the influence of functionalisation of the MOF organic linkers on the hydrophobicity of the material and the nature of the adsorption transition, and explain it in terms of the liquid–vapour phase diagram of water in this family of materials.

16. “Stress-Based Model for the Breathing of Metal–Organic Frameworks”, A. V. Neimark, F.-X. Coudert, A. Boutin et A. H. Fuchs, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2010**, 1, 445–449.

Gas adsorption in pores of flexible metal-organic frameworks (MOF) induces elastic deformation and structural transitions associated with stepwise expansion and contraction of the material, known as breathing transitions between large pore (lp) and narrow pore (np) phases. We present here a simple yet instructive model for the physical mechanism of this enigmatic phenomenon considering the adsorption-induced stress exerted on the material as a stimulus that triggers breathing transitions. The proposed model implies that the structural transitions in MOFs occur when the stress reaches a certain critical threshold. We showcase this model by drawing on the example of Xe adsorption in MIL-53 (Al) at 220 K, which exhibits two consecutive hysteretic breathing transitions between lp and np phases. We also propose an explanation for the experimentally observed coexistence of np and lp phases in MIL-53 materials.

15. “Breathing Transitions in MIL-53(Al) Metal–Organic Framework Upon Xenon Adsorption”, A. Boutin, M.-A. Springuel-Huet, A. Nossov, A. Gédéon, T. Loiseau, T. Volkringer, G. Férey, F.-X. Coudert et A. H. Fuchs, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, 8314–8317.

We report a xenon adsorption study in MIL-53(Al) in the temperature range 195–323 K in which we clearly observe breathing transitions in the measured adsorption isotherms. With the use of a recently developed thermodynamic model, we predict for the first time a phase diagram for xenon adsorption in MIL-53. The present method is very general and could be applied to any other guest-flexible host system.

14. “Prediction of Breathing and Gate-Opening Transitions Upon Binary Mixture Adsorption in Metal-Organic Frameworks”, F.-X. Coudert, C. Mellot-Draznieks, A. H. Fuchs et A. Boutin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 11329–11331.

Among the numerous applications of metal-organic frameworks (MOFs), a topical class of nanoporous materials, adsorptive separation is gaining considerable attention. Some of the most exciting candidates for gas separation processes exhibit structural transitions, such as breathing and gate opening. While predictive analytical methods are crucial in separation science and have been widely used for rigid nanoporous solids, a lack exists for materials that exhibit flexibility. We propose here a general method predicting, for the first time, the evolution of structural transitions and selectivity upon adsorption of gas mixtures in flexible nanoporous solids.

13. “Zeolitic imidazole frameworks; structural and energetics trends compared with their zeolite analogues”, 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, *CrystEngComm*, **2009**, 11, 2272–2276.

We use periodic DFT calculations to compute the total energy of known zeolitic imidazole frameworks (ZIFs) together with those of hypothetical porous ZIFs. We show that the total energy of ZIFs decreases with increasing density, in a similar fashion to the aluminosilicate zeolites, but with a more complex energy landscape. The computational evaluation of the stability of hypothetical ZIFs is useful in the search for viable synthesis targets. Our results suggest that a number of hitherto undiscovered nanoporous topologies should be amenable to synthesis (CAN, ATN) and that even the most open framework types might be obtained with appropriately substituted ligands.

12. “Double Structural Transition in Hybrid Material MIL-53 upon Hydrocarbon Adsorption: The Thermodynamics Behind the Scenes”, F.-X. Coudert, C. Mellot-Draznieks, A. H. Fuchs et A. Boutin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 3442–3443.

In this paper, we rationalize the thermodynamics behind the guest-induced structural transitions of hybrid material MIL-53, showing that the existence of a double transition depends on the relative guest affinities for the two phases, rather than absolute adsorption enthalpies. Based on a simple model, we interpret recent experimental data on alkane adsorption and predict transition pressures.

11. “Water nanodroplets confined in zeolite pores”, F.-X. Coudert, F. Cailliez, R. Vuilleumier, A. H. Fuchs et A. Boutin, *Faraday Discuss.*, **2009**, 141, 377–398.

We provide a comprehensive depiction of the behaviour of a nanodroplet of ≈ 20 water molecules confined in the pores of a series of 3D-connected isostructural zeolites with varying acidity, by means of molecular simulations. Both grand canonical Monte Carlo simulations using classical interatomic forcefields and first-principles Car–Parrinello molecular dynamics were used in order to characterise the behaviour of confined water by computing a range of properties, from thermodynamic quantities to electronic properties such as dipole moment, including structural and dynamical information. From the thermodynamic point of view, we have identified the all-silica zeolite as hydrophobic, and the cationic zeolites as hydrophilic; the condensation transition in the first case was demonstrated to be of first order. Furthermore, in-depth analysis of the dynamical and electronic properties of water showed that water in the hydrophobic zeolite behaves as a nanodroplet trying to close its hydrogen-bond network onto itself, with a few short-lived dangling OH groups, while water in hydrophilic zeolites “opens up” to form weak hydrogen bonds with the zeolite oxygen atoms. Finally, the dipole moment of confined water is studied and the contributions of water self-polarisation and the zeolite electric field are discussed.

10. “Thermodynamics of Guest-Induced Structural Transitions in Hybrid Organic–Inorganic Frameworks”, F.-X. Coudert, M. Jeffroy, A. H. Fuchs, A. Boutin et C. Mellot-Draznieks, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 14294–14302.

We provide a general thermodynamic framework for the understanding of guest-induced structural transitions in hybrid organic–inorganic materials. The method is based on the analysis of experimental adsorption isotherms. It allows the determination of the free energy differences between host structures involved in guest-induced transitions, especially hard to obtain experimentally. We discuss the general case of adsorption in flexible materials and show how a few key quantities, such as pore volumes and adsorption affinities, entirely determine the phenomenology of adsorption, including the occurrence of structural transitions. On the basis of adsorption thermodynamics, we then propose a taxonomy of guest-induced structural phase transitions and the corresponding isotherms. In particular, we derive generic conditions for observing a double structural transition upon adsorption, often resulting in a two-step isotherm. Finally, we show the wide applicability and the robustness of the model through three case studies of topical hybrid organic–inorganic frameworks : the hysteretic hydrogen adsorption in Co(1,4-benzenedipyrzolate), the guest-dependent gate-opening in Cu(4,4'-bipyridine)(2,5-dihydroxybenzoate)₂ and the CO₂-induced “breathing” of hybrid material MIL-53.

9. “Mechanism and kinetics of hydrated electron diffusion”, K. A. Tay, F.-X. Coudert et A. Boutin, *J. Chem. Phys.*, **2008**, 129, 054505.

Molecular dynamics simulations are used to study the mechanism and kinetics of hydrated electron diffusion. The electron center of mass is found to exhibit Brownian-type behavior with a diffusion coefficient considerably greater than that of the solvent. As previously postulated by both experimental and theoretical works, the instantaneous response of the electron to the librational motions of surrounding water molecules constitutes the principal mode of motion. The diffusive mechanism can be understood within the traditional framework of transfer diffusion processes, where the diffusive step is akin to the exchange of an extramolecular electron between neighboring water molecules. This is a second-order process with a computed rate constant of 5.0 ps⁻¹ at 298 K. In agreement with experiment the electron diffusion exhibits Arrhenius behavior over the temperature range of 298–400 K. We compute an activation energy of 8.9 kJ mol⁻¹. Through analysis of Arrhenius plots and the application of a simple random walk model it is demonstrated that the computed rate constant for exchange of an excess electron is indeed the phenomenological rate constant associated with the diffusive process.

8. “Temperature Effect on the Absorption Spectrum of the Hydrated Electron Paired with a Lithium Cation in Deuterated Water”, M. Lin, Y. Kumagai, I. Lampre, F.-X. Coudert, Y. Muroya, A. Boutin, M. Mostafavi et Y. Katsumura, *J. Phys. Chem. A*, **2007**, 111, 3548–3553.

The absorption spectra of the hydrated electron in 1.0 to 4.0 M LiCl or LiClO₄ deuterated water solutions were measured by pulse radiolysis techniques from room temperature to 300 °C at a constant pressure of 25 MPa. The results show that when the temperature is increased and the density is decreased, the absorption spectrum of the electron in the presence of a lithium cation is shifted to lower energies. Quantum classical molecular dynamics (QCMD) simulations of an excess electron in bulk water and in the presence of a lithium cation have been performed to compare with the experimental results. According to the QCMD simulations, the change in the shape of the spectrum is due to one of the three p-like excited states of the solvated electron destabilized by core repulsion. The study of s → p transition energies for the three p-excited states reveals that for temperatures higher than room temperature, there is a broadening of each individual s → p absorption

band due to a less structured water solvation shell.

7. “Dipole Moment, Hydrogen Bonding and IR Spectrum of Confined Water”, F.-X. Coudert, R. Vuilleumier et A. Boutin, *Chem. Phys. Chem.*, **2006**, 7, 2464–2467.

Water confined in a hydrophobic zeolite with large interconnected pores is investigated using the Car–Parrinello molecular dynamics method (CPMD). The thermodynamic and electronic properties and the vibrational infrared spectrum of the confined water are determined. The infrared spectrum of the structural zeolite indicates that only a very small interaction between the host and the guest species occurs.

6. “Confinement effect on the hydrated electron behaviour”, F.-X. Coudert et A. Boutin, *Chem. Phys. Lett.*, **2006**, 428, 68–72.

We report the first direct simulation of an excess hydrated electron confined in a zeolite nanopore by means of mixed quantum-classical molecular dynamics. The experimental dependence of the hydrated electron absorption spectrum maximum upon water loading in faujasites is reproduced. The diffusion of the confined hydrated electron is also studied and a prediction of the diffusion coefficient is provided.

5. “Molecular Dynamics Simulations of Electron-Alkali Cation Pairs in Bulk Water”, F.-X. Coudert, P. Archirel et A. Boutin, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 110, 607–615.

The structural, dynamic, and thermodynamic properties of an excess electron interacting with an alkali cation (Na^+ , K^+ , Li^+) in bulk water were investigated by means of a mixed quantum-classical molecular dynamics simulation technique. This study includes a reparametrization of the electron-cation pseudopotentials. The free energy calculations for all three systems show that a contact electron-cation pair can be observed, which is either as stable as the dissociated pair (Li^+) or more stable by only a few kT (Na^+ , K^+). Given that the dissociation barrier is also quite small, we suggest that the average cation-electron distance in the experiments at room temperature will not depend on this free energy profile but rather on the minimization of the Coulombic repulsive interaction between like charges in the solvent medium. This enables us to compare the present molecular dynamics simulations with the spectroscopic data obtained for different ionic strengths. The overall trend of the UV–vis hydrated absorption spectra, namely, the shift toward shorter wavelengths at high ionic strengths, is fairly well reproduced. This confirms our hypothesis of statistical distribution of the cations and solvated electrons.

4. “Molecular dynamics simulations of the temperature and density dependence of the absorption spectra of hydrated electron and solvated silver atom in water”, A. Boutin, R. Spezia, F.-X. Coudert et M. Mostafavi, *Chem. Phys. Lett.*, **2005**, 409, 219–223.

We report mixed quantum–classical molecular dynamics simulations of the optical absorption spectrum of the solvated silver atom and electron in liquid water. The simple one electron model is shown to be able to reproduce the strong temperature dependence of the absorption spectra of hydrated electron as well as the much weaker dependence for the silver atom. A qualitative explanation is provided for this experimental fact. When extending these simulations to very low densities corresponding to supercritical conditions the results display a progressive ‘desolvation’ of the hydrated electron. Two other distinct

theoretical models lead to results similar to those of the present QCMD simulations.

3. “Theoretical Study of Neutral Dipolar Atom in Water: Structure, Spectroscopy and Formation of an Excitonic State”, R. Spezia, F.-X. Coudert et A. Boutin, *Mod. Phys. Lett. B*, **2004**, 18, 1327–1345.

We review theoretical studies on the properties of solvated neutral dipolar atoms. The combination use of mixed quantum classical molecular simulations and analytical mean-field dipolar excitonic state theory allows the rationalization of the experimental observations in terms of physical macroscopic properties. A very good agreement is observed between experiments, theory and simulations on the spectroscopic behavior of silver in water. Molecular simulations also give thermodynamic and kinetic information on the reduction reaction of the cation that leads to the neutral atom in an excitonic state.

2. “Reactivity of an Excess Electron with Monovalent Cations in Bulk Water by Mixed Quantum Classical Molecular Dynamics Simulations”, R. Spezia, C. Nicolas, F.-X. Coudert, P. Archirel, R. Vuilleumier et A. Boutin, *Mol. Simul.*, **2004**, 30, 749–754.

A mixed quantum classical molecular dynamics (QCMD) simulation of the silver and sodium cations in presence of an excess electron is reported. The silver cation is shown to be reduced by the hydrated electron and to form a stable, highly polarized, neutral atom. On the contrary, the sodium cation is not reduced and a metastable contact ion pair is observed. The resulting absorption spectra of both species are compared with experiments and shown to be in good agreement. Furthermore, the free energy curve for the charge separation was calculated and rationalized in terms of a thermodynamic cycle. Finally, a direct, reactive, molecular dynamics trajectory provides some useful informations on the reduction mechanism.

1. “Distribution of Sodium Cations in Faujasite-Type Zeolite: A Canonical Parallel Tempering Simulation Study”, C. Beauvais, X. Guerrault, F.-X. Coudert, A. Boutin et A. H. Fuchs, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 399–404.

A Monte Carlo replica exchange (MCRE) algorithm was used to compute the sodium cation distribution in bare faujasite zeolite with a number of cations per unit cell ranging from zero ($\text{Si}:\text{Al} \rightarrow \infty$) to 96 ($\text{Si}:\text{Al} = 1$). Eight independent realizations of the system were simulated simultaneously, in the temperature range 300–2325 K. The resulting distributions at room temperature were found to be in very good agreement with both available experiments and the analytical quasi-chemical model of Mortier and co-workers. A single canonical simulation at room temperature using site-to-site hopping yields identical results. The main advantage of the MCRE method is that no assumption is needed on the actual cation adsorption sites. One could thus, in principle, predict cation locations and distributions in a nanoporous solid for which the precise location of extraframework cations is not known.