Modélisation de l'adsorption dans les matériaux nanoporeux flexibles

David Bousquet

▶ **To cite this version:**

David Bousquet. Modélisation de l'adsorption dans les matériaux nanoporeux flexibles. Chimie théorique et/ou physique. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2013. Français. NNT : . tel-00924733

HAL Id: tel-00924733

https://theses.hal.science/tel-00924733

Submitted on 7 Jan 2014

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.

École doctorale 388 — Chimie Physique et Chimie Analytique de Paris Centre

Modélisation de l'adsorption dans les matériaux nanoporeux flexibles

THÈSE

présentée pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université Pierre et Marie Curie

(Chimie Physique)

par

David Bousquet

Soutenue publiquement le 24 Octobre 2013

Composition du jury

Jean-Pierre Bellat (Professeur, Université de Bourgogne, Dijon)	Examinateur
Anne Boutin (Directrice de recherche, École Normale Supérieure, Paris)	Directrice de thèse
François-Xavier Coudert (Chargé de Recherche, Chimie Paristech, Paris)	Directeur de thèse
Patrice Malfreyt (Professeur, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand)	Rapporteur
Guillaume Maurin (Professeur, Université de Montpellier 2, Montpellier)	Rapporteur
Benjamin Rotenberg (Chargé de Recherche, Université Pierre et Marie Curie, Paris)	Examinateur

Département de Chimie de l'École Normale Supérieure de Paris - UMR 8640

Remerciements

Je tiens à remercier Ludovic Jullien pour m'avoir accueilli au sein du département de Chimie de l'École Normale Supérieure, non seulement depuis le début de cette thèse mais aussi au cours de ma formation.

Je remercie très cordialement Guillaume Maurin et Patrice Malfreyt qui ont accepté d'être rapporteurs ce manuscrit. Je souhaite aussi remercier Benjamin Rotenberg et Jean-Pierre Bellat qui me font l'honneur d'être membres du jury.

J'adresse mes plus sincères remerciements à ma directrice de thèse, Anne Boutin. Son recul sur les problématiques scientifiques et sa disponibilité permanente ont été indispensables au bon déroulement de cette thèse. Je ne la remercierai jamais assez pour m'avoir soutenu et supporté tout au long de ce projet, jusque dans les moments les plus difficiles. Je me souviendrai longtemps et avec plaisir de toutes ces discussions autour d'un café (ou d'un coca), de la garde partagée de Kimikou, et de tant d'autres précieux moments. Je tiens aussi à remercier très chaleureusement François–Xavier Coudert. Son aptitude à proposer des solutions à mes problèmes de code plus vite que je ne pouvais les implémenter fut particulièrement apprécié ! De même que les conseils, toujours justes et pertinents, aussi bien au niveau professionnel que pour les divertissements audiovisuels. Si cette thèse n'avait servi qu'à les rencontrer et à partager ces moments, elle n'en aurait pas été vaine pour autant.

J'ai également eu la chance et l'opportunité au cours de cette thèse de collaborer avec de nombreuses personnes. Je tiens en particulier à remercier Alex Neimark, dont la rigueur et les connaissances furent très utiles au cours de ces travaux. Je remercie également très cordialement Alain Fuchs pour tout le temps qu'il a réussi à accorder à mon travail. Son compréhension du domaine de la thermodynamique et son sens critique ont énormément apporté à ce projet. Je remercie enfin tous les membres de l'ANR Soft Crystab, et en particulier Guy Weber, Igor Bezverkhyy, Gérard Chaplais, Joël Patarin, et Jean Pierre Bellat pour nos nombreuses et fructueuses discussions.

J'ai eu le plaisir de pouvoir enseigner dans le cadre d'un monitorat à l'ENSCP, et je tiens à remercier le laboratoire MSC, et en particulier Ilaria Ciofini, Fréderic Labat et Carlo Adamo pour m'avoir accueilli. Partager avec l'équipe de chaleureux moments, tels que les traditionnels repas de Noël, fut toujours très enrichissant, et un véritable plaisir.

Je remercie aussi très sincèrement les étudiants qui ont travaillé avec moi au cours de cette thèse, et en particulier Pauline Bacle, Alexandre Fossati et Yacine Belkhodja. Je remercie aussi tous les membres du pôle de physico-chimie théorique, notamment Rodolphe, Daniel et Damien. Travailler aux côtés de chercheurs brillants et talentueux fut réellement stimulant et enrichissant.

Si cette thèse fut une expérience si appréciable, c'est aussi grâce à tous ceux que j'ai eu le plaisir de côtoyer tout au long de ces 3 ans, notamment les membres du département et de notre équipe. Je remercie en particulier Aurélie Ortiz, toujours présente pour affronter avec moi les conférences auxquelles nous avons participé, et Aurélie Lasoroski, collègue de bureau depuis presque quatre ans, et grande mélomane. Une mention spéciale pour mon fidèle collègue de bureau, Guillaume ; nos discussions et réflexions enflammées resteront à mes yeux d'excellents souvenirs, et j'espère bien poursuivre tout cela à l'avenir autour de quelques bons single malt. Je ne remercierai jamais assez Maximilien pour m'avoir ouvert les yeux sur un pan entier de la culture musicale française, que je chéris dorénavant tout particulièrement, et pour nos nombreux paris, que je gagne inlassablement. Enseigner quelques coups de belote à Pierre tout en profitant de ses talents de cuisinier hors normes fut un véritable plaisir. Je suis aussi très fier de ce que nous avons accompli pour les JJC avec Anna, et cela restera une très bonne expérience que j'ai eu l'honneur d'apprécier à leurs côtés. Les randonnées aux limites des pôles, voire au-delà, avec Mickaël, furent toujours des expériences inoubliables, et des pauses nécessaires tout au long de ces trois années. Je tiens aussi à rappeler à Dominika qu'elle pourra toujours compter sur moi, en particulier si elle doit par hasard se débarrasser par le feu et les flammes d'un malheureux tonneau en bois. Les batailles rangées avec Julien, par invertébrés interposés, me manquent évidemment déjà. J'espère aussi que mes nombreuses discussions avec Volker finiront par porter leurs fruits et qu'il arrêtera de fumer très prochainement... Pour finir, je tiens à remercier Nicolas, pour nos nombreuses et passionnantes conversations, pour nos soirées passées et futures autour d'un plateau de jeu, et bien sûr pour m'avoir aidé à mener le combat contre le DHMO.

La dernière personne que j'aimerais tout particulièrement remercier est ma femme, Diane. Son soutien indéfectible me fut tellement précieux au cours de ces années... Des réveils énergiques aux relectures tardives, en passant par les innombrables veillées un peu tardives au soir de deadlines... Cette thèse n'aurait certainement pas été la même sans son soutien, et je lui serais toujours reconnaissant de m'avoir encouragé tout au long de celle-ci.

Table des matières

Introduction **1**

Chapitre 1 Systèmes poreux **5**

1.1 Généralités 5

1.2 Matériaux hybrides organiques-inorganiques 7

1.2.1 Une grande variété de structures 8

1.2.2 Les MOFs flexibles 10

1.2.3 Propriétés d'adsorption des matériaux flexibles 15

1.2.4 Applications 16

Chapitre 2 Simulation moléculaire **21**

2.1 Généralités 22

2.1.1 Ensembles thermodynamiques 23

2.1.2 Échantillonnage de l'espace des phases 26

2.2 Simulations Monte Carlo 28

2.2.1 Algorithme de Metropolis 29

2.2.2 Application aux différents ensembles 31

2.2.3 Mouvements Monte Carlo 32

2.3 Modélisation moléculaire 36

2.3.1 Conditions périodiques 36

2.3.2 Interactions intermoléculaires 37

2.3.3 Interactions intramoléculaires 40

Chapitre 3 Comportement d'un système modèle **43**

3.1 Comportement des matériaux de la famille MIL-53 44

3.2 Modéle simple d'un matériau de la famille MIL-53 47

3.3 Méthodes analytiques 50

3.3.1 Description de la méthode 51
3.3.2 Application au modèle 52
3.3.3 Diagramme de phase (T,P) 55
3.4 Simulation moléculaire dans l'ensemble osmotique 58
3.5 Conclusions 62

Chapitre 4 Profil d'énergie libre dans l'ensemble osmotique 65
4.1 Méthode de calcul de densité d'états 65
4.1.1 Méthode de Wang Landau 66
4.1.2 Extension à l'ensemble grand-canonique 69
4.1.3 Extension à l'ensemble osmotique 70
4.1.4 Réduction du nombre de dimensions de la densité d'états 71
4.2 Application au modèle de MIL-53 73
4.2.1 Paysage d'énergie libre de Landau dans l'ensemble osmotique 73
4.2.2 Évolution de la structure du matériau au cours de l'adsorption . . . 76
4.2.3 Interprétation du phénomène d'hystérèse à l'aide de considérations sur l'énergie d'activation 79
4.3 Conclusions 82

Chapitre 5 Modèle analytique pour les transitions structurales 83
5.1 Formulation analytique du grand potentiel osmotique 84
5.1.1 Formulation générale 84
5.1.2 Influence de la structure sur les propriétés d'adsorption 87
5.2 Phénoménologie dans quelques cas simples 91
5.3 Effet d'empilement et de remplissage 95
5.4 Applications 98
5.4.1 Interprétation du phénomène de "gate opening" 98
5.4.2 Multi–stabilité du matériau vide 100
5.4.3 Interprétation des résultats expérimentaux sur la famille MIL-53 . 105
5.4.4 Cas de l'adsorption d'eau dans la MIL-53(Ga) 108
5.5 Conclusions 111

Chapitre 6 Tension induite par l'adsorption 113
6.1 Modèle analytique de stress d'adsorption 114
6.2 Théorème du viriel et calcul numérique du tenseur de stress 115

6.3 Applications 116
6.3.1 Stress d'adsorption dans le modèle de MIL-53 116
6.3.2 Calcul numérique du tenseur de stress 118
6.3.3 Interprétation mécanique du phénomène d'hystérèse 121
6.4 Conclusions 123

Conclusions **125**

Bibliographie **127**

Introduction

Les systèmes nanoporeux peuvent être soit d'origine naturelle, par exemples des minéraux ou des cavités nanométriques biologiques, soit issus de synthèses. Leurs propriétés, en particulier dans les domaines de l'adsorption et de la catalyse, liées à la présence de cavités d'échelle nanométrique permettant d'avoir des surfaces spécifiques extrêmement importantes, sont utilisées dans de nombreux procédés industriels. Les matériaux hybrides organiques–inorganiques, ou *Metal Organic Frameworks* (MOFs), sont une nouvelle classe de matériaux cristallins nanoporeux qui attirent énormément d'attention de la part de la communauté scientifique depuis une dizaine d'années. La nature même de ces matériaux permet de concevoir un nombre a priori infini de structures possédant des propriétés physico-chimiques variées. La grande versatilité en terme de structure, de taille et de forme des pores, de chimie de la surface interne, offre de nombreuses possibilités d'applications prometteuses dans le domaine de l'adsorption et de la catalyse par exemple. Une des caractéristiques importantes de ces systèmes poreux est la nature relativement faible des interactions assurant la cohésion de leur structure. Fondée essentiellement sur la chimie de coordination et les interactions faibles entre les ligands organiques (dispersion, liaisons hydrogènes, ...), la structure des matériaux hybrides organiques–inorganiques présente une certaine flexibilité, souvent supérieure à celle des matériaux poreux purement inorganiques, tels que les zéolithes.

Sous l'influence de certains stimuli physico-chimiques, comme l'adsorption d'un fluide, un changement de température, ou bien l'application d'une contrainte mécanique, certains matériaux hybrides organiques–inorganiques changent sensiblement leur structure. Si l'influence d'un stimulus extérieur sur la structure d'un solide est finalement un phénomène assez standard (la majorité des matériaux cristallins présentent par exemple une expansion de leur volume lors d'une augmentation de température), l'amplitude des changements de structure observés dans certains matériaux hybrides organiques–inorganiques est en général largement plus importante que dans la plupart des matériaux minéraux cristallins.

En particulier, l'adsorption de gaz dans les cavités de certains MOFs peut engendrer des transitions structurales du solide poreux cristallin. Ces changements modifient en retour les propriétés d'adsorption. Il existe donc *a priori* un couplage important entre les phénomènes d'adsorption de fluide, et les changements de structure des matériaux poreux. L'objectif de cette thèse a été de fournir un cadre théorique adéquat pour comprendre la nature de ce couplage.

La thermodynamique statistique est primordiale pour l'étude de tels phénomènes. Le développement et l'utilisation des équations fondamentales de la thermodynamique sont en effet des outils extrêmement utiles pour la compréhension des systèmes physico–chimiques complexes. Pour cette étude, j'ai donc développé un modèle thermodynamique adapté à l'adsorption dans les matériaux poreux flexibles, qui permet non seulement de comprendre qualitativement leur comportement général lors de l'adsorption de fluide, mais aussi d'interpréter et de comprendre les résultats expérimentaux.

La simulation moléculaire est également un outil indispensable à une telle étude. Elle permet de caractériser le comportement du matériau poreux flexible au cours de l'adsorption, et fournit des informations sur les processus se déroulant au sein du système à l'échelle microscopique. Cependant, les algorithmes et méthodes standard de la simulation moléculaire ne sont pas toujours adaptés à la simulation de l'adsorption dans les systèmes poreux présentant une large flexibilité. Étant donné l'attrait grandissant de la communauté scientifique pour les systèmes de ce type, il est nécessaire de développer des méthodes efficaces de simulation moléculaire spécifiques à l'adsorption dans les matériaux poreux flexibles. Au cours de ma thèse, j'ai développé une méthode de type Monte Carlo fondée sur un calcul de densité d'états généralisée, permettant de simuler ces phénomènes d'adsorption couplés à la flexibilité, tout en évitant les problèmes de convergence vers l'équilibre thermodynamique que rencontrent habituellement les méthodes directes.

Ce manuscrit est organisé en six chapitres, en plus de cette introduction et des conclusions. Le premier chapitre vise à présenter les matériaux poreux, et plus spécifiquement les matériaux hybrides organiques–inorganiques flexibles, qui constituent le sujet d'étude des méthodes développées au cours de cette thèse. Le deuxième chapitre est dédié à la simulation moléculaire, et présente les méthodes que j'ai utilisées. On y retrouve un certain

nombre de bases théoriques qui serviront de fondement aux développements méthodologiques ultérieurs. Dans le troisième chapitre, je m'intéresse à la mise en place d'un système modèle des matériaux de la famille des MIL-53 qui servira d'exemple tout au long de ce manuscrit. En appliquant les méthodes connues dans la littérature à ce système, on vérifiera la phénoménologie du modèle, tout en mettant en exergue les lacunes des différentes méthodes. Dans le chapitre 4, je développe une méthode de simulation moléculaire permettant de calculer efficacement une densité d'états généralisée. Je montre ensuite comment la connaissance de cette densité d'états permet d'accéder à toutes les observables thermodynamiques du système. Le chapitre 5 présente un nouveau modèle thermodynamique dans l'ensemble osmotique qui permet de comprendre le comportement de la plupart des solides poreux flexibles soumis à l'adsorption d'un fluide, et je montre, sur quelques exemples, ce que le modèle permet d'apporter en termes d'interprétation et de compréhension des résultats expérimentaux. Enfin, dans le sixième et dernier chapitre, je m'intéresse à l'aspect mécanique du phénomène d'adsorption couplé à la flexibilité de l'adsorbant, et en particulier, à la notion de contrainte physique induite par l'adsorption sur la structure du solide.

Chapitre 1

Systèmes poreux

1.1 Généralités

Les solides poreux présentent, par définition, un certain nombre de cavités dans leur structure. Cette porosité leur confère une très grande surface spécifique, c'est-à-dire l'existence d'une large surface interne accessible par masse de solide. Cette surface spécifique leur permet, lorsqu'ils sont mis en contact avec une phase fluide, de présenter des interfaces solide–gaz ou solide–liquide extrêmement étendues. Les propriétés d'adsorption de fluide dans les matériaux poreux sont de ce fait la superposition d'effets d'interface et de confinement, et se révèlent prometteurs en vue d'applications industrielles (catalyse, séparations de gaz, stockage, ...).

Il existe une très grande variété de solides poreux, présentant des caractéristiques et des propriétés bien distinctes. On peut par exemple distinguer les types de matériaux poreux en fonction de la taille de leurs pores. L'IUPAC recommande la classification suivante [1] :

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

Le terme de "matériaux nanoporeux" regroupe les deux premières catégories. La figure 1.1 présente des clichés par microscopie électronique de matériaux présentant des pores de tailles tout à fait distinctes. On peut également classer les matériaux selon leur structure, et plus spécifiquement leur régularité. Quelques exemples sont illustrés dans la figure 1.2.

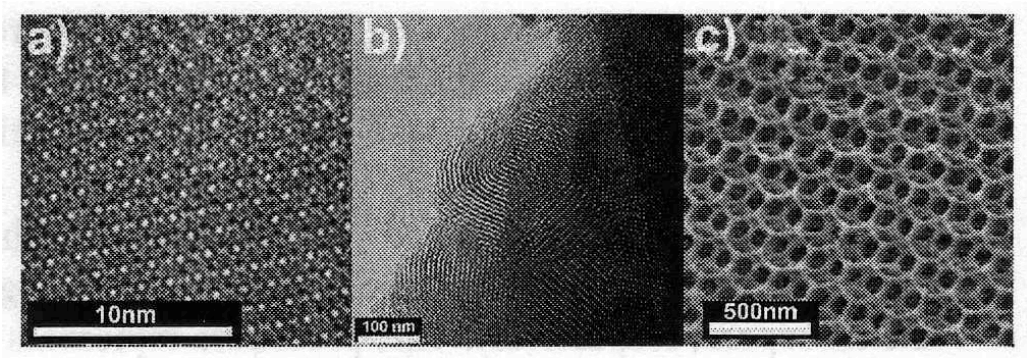


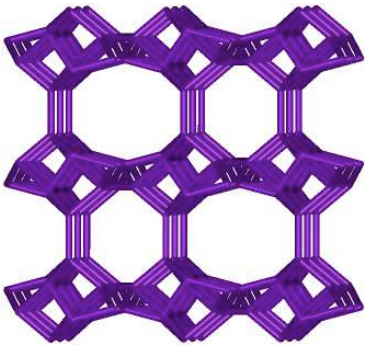
FIGURE 1.1 – Images de microscopie électronique de trois matériaux poreux présentant des tailles de pores différentes : un matériau microporeux (a), un matériau mésoporeux (b) et un matériau macroporeux (c). [2]

- Les matériaux cristallins, tel que les zéolithes, ou les matériaux hybrides organique-inorganiques (*Metal Organic Frameworks* ou MOFs). Ils présentent un arrangement régulier et ordonné de leur structure et de leur réseau poreux,
- Les matériaux réguliers, tels que les argiles, les nanotubes de carbone... Les caractéristiques de leurs pores sont géométriquement bien définies, mais le matériau ne présente en général pas de caractère cristallin,
- Les matériaux amorphes, tel que les charbons actifs, les verres, les aérogels. Ils présentent une large polydispersité de la taille des cavités. La forme de leurs pores est en outre irrégulière.

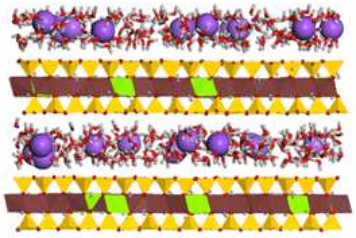
On peut aussi classer les matériaux poreux selon leur composition chimique. On distingue ainsi plusieurs grandes classes :

- Les systèmes organiques, parmi lesquels on trouve notamment les solutions de polymères,
- Les systèmes inorganiques, très nombreux. On peut citer les matériaux de type oxyde (à base de silice, de titane...), les composés binaires (sulfures, phosphates, ...) ou encore certaines phases métalliques poreuses,
- Les systèmes hybrides organiques inorganiques, et en particulier les *Metal–Organic Frameworks*, ou MOFs.

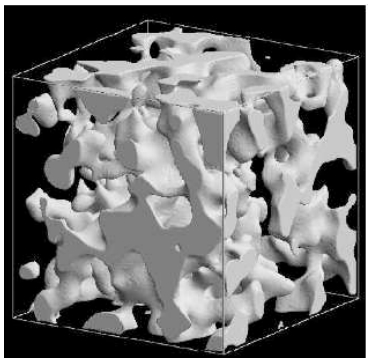
Au cours de cette thèse, je me suis principalement intéressé aux matériaux hybrides



(a) Un matériau cristallin : une zéolithe



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



(c) Un matériau amorphe : un modèle de verre Vycor

FIGURE 1.2 – Exemple de trois matériaux ayant des formes de pores très différentes. [2]

organique-inorganiques, dont certains possèdent des propriétés inédites de flexibilité de leur charpente sous l'influence de certains *stimuli*, en particulier l'adsorption d'un fluide.

1.2 Matériaux hybrides organiques-inorganiques

Depuis une dizaine d'années, une classe de matériaux poreux attire l'attention de nombreuses équipes de recherche et offre un grand nombre possibilités et applications potentielles. Les matériaux hybrides organiques-inorganiques, ou *Metal-Organic Frameworks* (MOFs) désignent ainsi une classe de matériau poreux cristallins constitués de centres métalliques reliés entre eux par des ligands organiques. L'IUPAC définit plus spécifiquement la notion de MOF comme un polymère de coordination dont la structure contient potentiellement des cavités. Alors que des synthèses de matériaux hybrides organiques–inorganiques existent depuis longtemps dans la littérature, les premières synthèses systématiques de MOFs sont attribuées à l'équipe de Omar Yaghi en 1999 [3]. Depuis, ce

domaine de recherche se développe de manière exponentielle, avec un très grand nombre de nouveaux matériaux synthétisés et d'articles publiés sur ce sujet [4]. Ces matériaux proposent en effet des comportements et des propriétés souvent inédites, attisant la curiosité et l'intérêt du monde académique. Ainsi, une grande partie de la communauté de recherche étudiant auparavant les zéolithes a recentré leur activité autour des MOFs. Le monde industriel commence aussi à s'intéresser à ces matériaux qui se révèlent être relativement robustes, dans des conditions d'utilisation industrielle, en particulier à des températures élevées (jusqu'à 600 K) et en présence d'eau.

1.2.1 Une grande variété de structures

La synthèse des MOFs se fait généralement par auto-assemblage dans des conditions solvothermales. La réaction entre l'ion métallique, souvent introduit sous forme de sel, et le ligand, en règle générale relativement rigide grâce à la présence de cycles aromatiques, conduit à l'assemblage d'une structure cristalline tri-dimensionnelle. Le matériau ainsi obtenu ne présente *a priori* pas de porosité, les cavités étant remplies de molécules de solvant, voire de ligands en excès. On procède alors à une phase dite d'activation, qui consiste à retirer ces adsorbats, en augmentant la température, en évaporant sous vide, par échanges successifs avec différents solvants ou encore à l'aide de CO_2 supercritique. Il est à noter qu'un certain nombre de matériaux ne sont pas stables sans la présence des espèces incluses dans leurs pores, et la charpente peut s'effondrer au cours de cette opération.

Cette méthode de synthèse, et la richesse de la chimie de coordination et de la chimie organique, offrent ainsi un grand nombre de possibilités en terme de structure, bien que l'on soit contraint par la stabilité thermodynamique des matériaux que l'on cherche à obtenir, et par la possibilité ou non d'orienter le mécanisme d'auto-assemblage vers une structure plutôt qu'une autre. Le chimiste peut donc jouer sur un grand nombre de facteurs pour obtenir le matériau, la structure ou les propriétés physico–chimiques (notamment d'adsorption) désirées. La plupart des métaux de transitions, des alcalins, des alcalino-terreux, voire des lanthanides peuvent faire office de centre métallique. Etant donné la variété de la chimie de coordination associé à tous ces éléments, on peut obtenir des géométries très différentes autour du centre métallique (tétraédrique, octaédrique, plan carré, ...). Selon le nombre de points d'accroche possibles entre le centre métallique et les ligands organiques, on obtient différentes unités de base (ou *Secondary Building Units*,

SBUs). On comptabilise plus de 130 SBUs à l'heure actuelle [5]. Ces briques élémentaires peuvent être assemblées pour former des structures très variées (voir figure 1.3). Enfin, pour une même topologie et un même mode de coordination, changer le métal peut également modifier sensiblement les propriétés thermodynamiques et mécaniques du système.

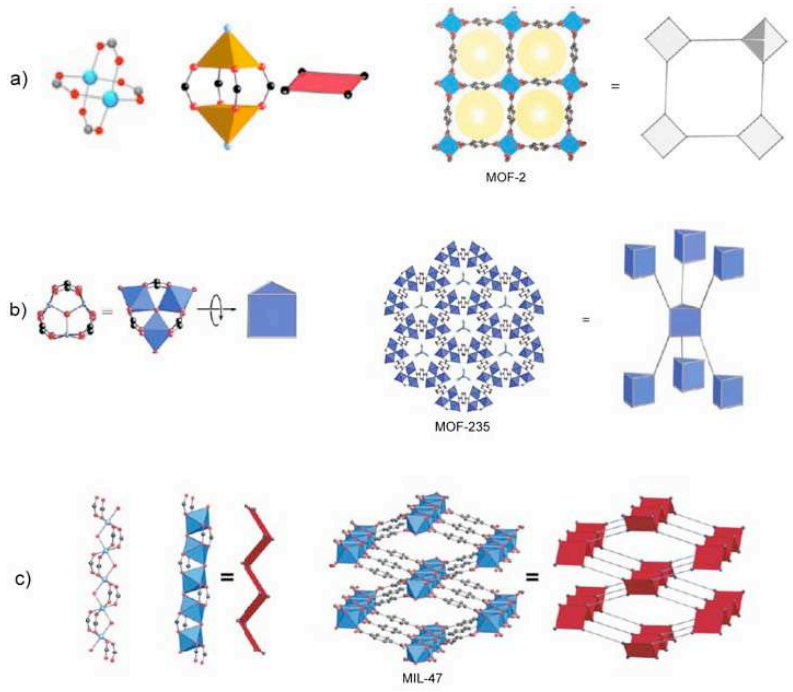


FIGURE 1.3 – Trois matériaux construits à partir d'unités secondaires différentes et avec des modes de coordination différents : (a) la MOF-2 à base de Zn(II) avec des unités pyramidales à base carrée ; (b) la MOF-235 à base de Fe(III) avec des unités prismatiques trigonales ; (c) la MIL-47 à base de Cr(III) avec des unités en forme de parallélogramme. [5–7].

Les ligands organiques, quant à eux, possèdent souvent plusieurs fonctions carboxyliques ou groupes azotés, qui servent de points d'accroche au centre métallique. D'autres fonctions, comme les groupes cyano, sont également utilisées quoique moins fréquemment. Les ligands sont souvent des composés aromatiques, la rigidité relative des cycles aromatiques garantissant la stabilité de la structure cristalline. Le nombre de ligands possibles est cependant largement augmenté par la possibilité de fonctionnaliser ces molécules organiques, en créant ainsi des variantes par addition d'un certains nombre de groupes fonctionnels, soit en amont de la synthèse, soit par réaction sur le matériau synthétisé. Cela permet de moduler les propriétés du matériau, en particulier la stabilité du matériau, la

nature de la surface interne, les propriétés d'adsorption, ou même le degré de flexibilité [8].

La taille des pores peut également être modulée, en changeant la longueur des ligands organiques sans modifier la topologie du matériau. Un exemple de MOFs dont l'architecture, la topologie, et les centres métalliques restent identiques alors que la taille des pores et la surface spécifique augmentent, est la famille des IRMOFs [9], dont quelques structures stables sont illustrées dans la figure 1.4. Ainsi, si la majorité des pores des matériaux hybrides organiques-inorganiques est de l'ordre de quelques Angströms, les MOFs permettent d'explorer un très large domaine en terme de taille de pores, certains matériaux présentant des micropores pouvant contenir des objets de grande taille (protéines, nanoparticules, ...), voire même des mésopores [10, 11].

Si l'on ajoute à tout cela la possibilité d'utiliser des ligands chiraux, de moduler les conditions de synthèse, en particulier le solvant ou le contre ion, on comprend que le nombre de matériaux imaginables est a priori infini. Le grand nombre de structures possibles permet ainsi d'obtenir un large panel de comportements et de propriétés, et certains de ces matériaux présentent des propriétés inédites.

1.2.2 Les MOFs flexibles

Comme tous les systèmes moléculaires, et notamment les matériaux poreux, les MOFs présentent un certain degré de flexibilité. Mais la nature de leur structure, fondée sur des interactions relativement faibles (chimie de coordination, π-*stacking*, interactions de dispersion, liaisons hydrogènes, ...), peut conduire à une flexibilité de la charpente plus importante que dans les matériaux inorganiques comme les zéolithes, qui reposent sur des liaisons Si–O très fortes. Une classification de ces matériaux hybrides organiques-inorganiques flexibles, ou *Soft Porous Crystals* [12], est possible en fonction de leur réponse à la désorption et à l'adsorption [13] :

- Les matériaux qui s'effondrent irréversiblement lorsque l'on retire les molécules qui remplissent les pores à l'issue de la synthèse, comme mentionné précédemment,
- Les matériaux dont la structure n'évolue que très peu lors de cette activation (matériaux rigides),
- Les matériaux qui présentent une transformation structurale d'amplitude importante mais néanmoins réversible lors de la désorption/adsorption de molécules.

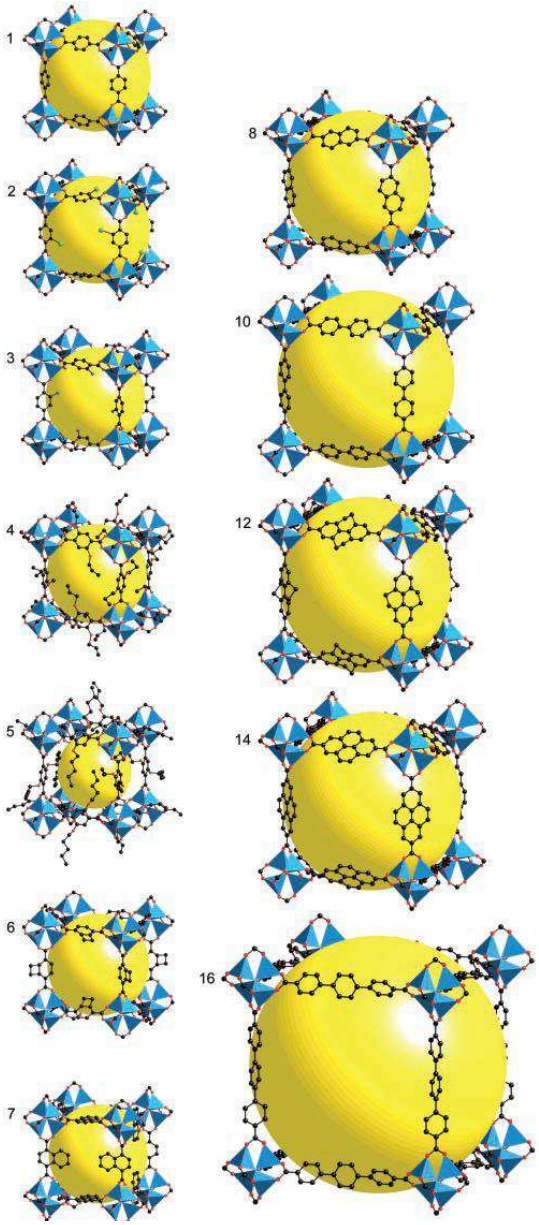


FIGURE 1.4 – Différents membres de la famille des IRMOFs [9]

Cette dernière catégorie et ce comportement réversible en réponse à l'adsorption (et bien d'autres *stimuli* physico-chimiques tels qu'une modification de la température, l'application d'une contrainte physique externe, ou d'un champ électrique, ...) est une propriété inédite de certains MOFs. Si la plupart des exemples que je considérerai gardent leur caractère cristallin tout au long du processus, certains matériaux deviennent amorphe lors de l'activation, et regagnent leur caractère cristallin après adsorption. C'est le cas de $[Tb_2(BDOA)_3(H_2O)_4]\cdot 6H_2O$ (BDOA = benzene-1,4-dioxylacetate), qui devient amorphe

avec la perte de 4 molécules d'eau, mais qui retrouve sa structure cristalline après réhydratation [14]. Il existe un très grand nombre de mode de flexibilité des MOFs dont certains sont présentés figure 1.5 et que je présenterai brièvement ci–dessous.

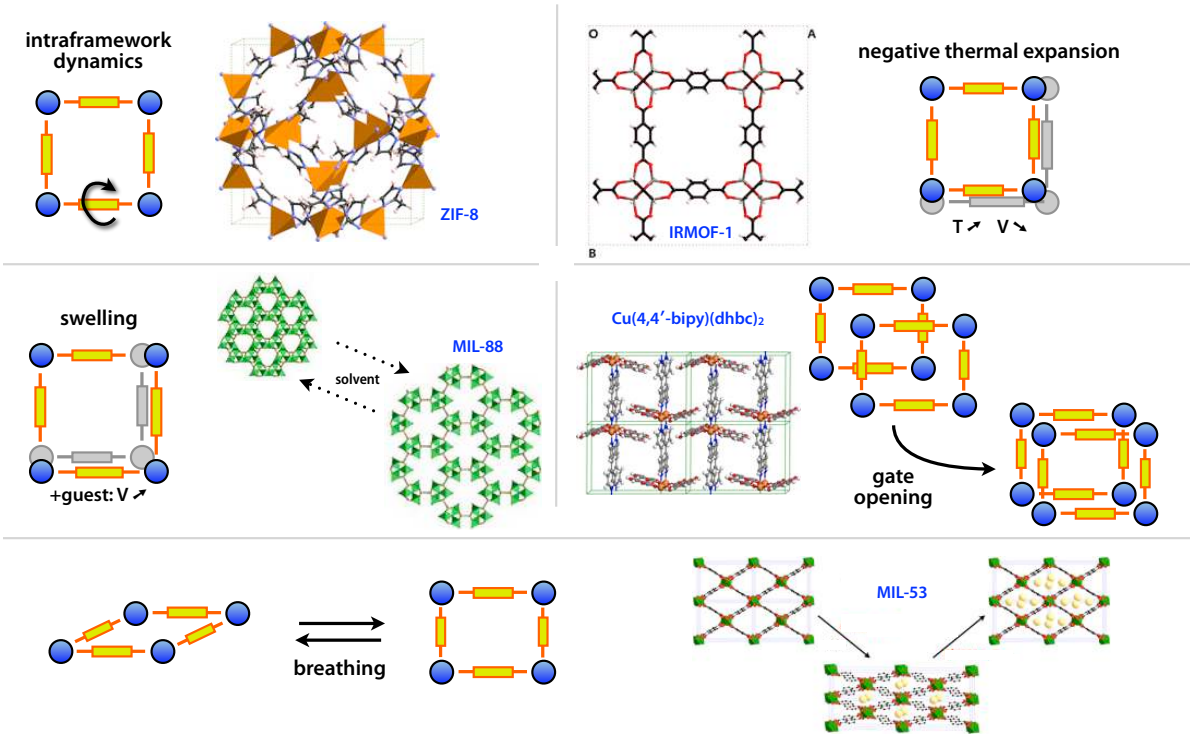


FIGURE 1.5 – Exemples de mode de flexibilité de certains MOFs (figure issue de [15])

Mouvement et rotation d'un ligand

L'espace vide autour des ligands organiques leur offre la possibilité d'explorer un certain nombre de conformations. Si la présence de molécules dans les pores peut les contraindre dans une certaine configuration, la désorption peut alors sensiblement modifier la structure et la dynamique des ligands, sans altérer la topologie et l'architecture du matériau.

C'est le cas par exemple de la ZIF-8 [17], dont les ligands imidazolates ont la possibilité d'osciller amplement autour de leur position d'équilibre. Selon la pression à laquelle le matériau est soumis, et selon la présence ou non de molécules dans les pores, la structure d'équilibre et la dynamique du ligand sont significativement altérées. On montre par

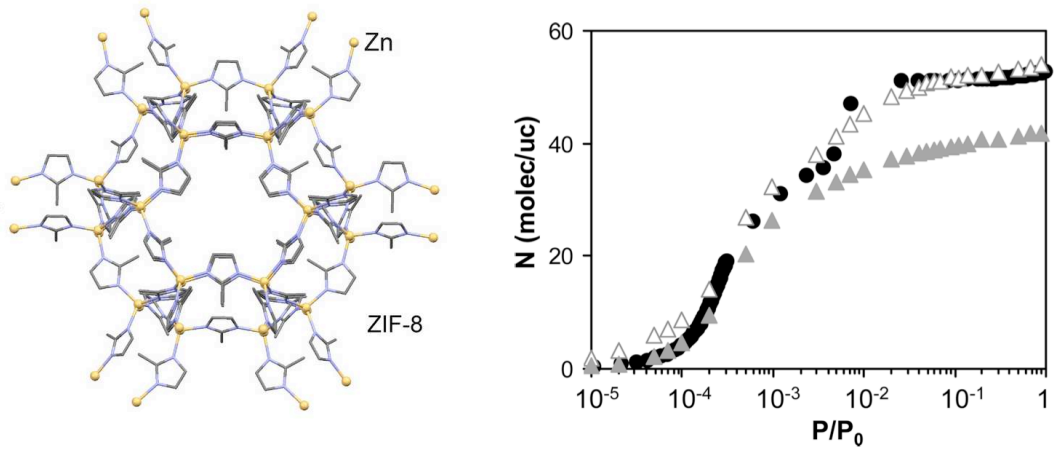


FIGURE 1.6 – Représentation dune maille élémentaire de ZIF-8 (à gauche) et isotherme d'adsorption expérimentale de N_2 à 77 K (à droite, ronds noirs) comparée aux simulations numériques dans les deux structures rigides (triangles gris et blancs) [16].

exemple dans la figure 1.6 l'isotherme d'adsorption de N_2 à 77K qui montre une transition structurale du solide au cours de l'adsorption [16].

Gonflement

Étant donné la nature des interactions relativement faibles assurant la cohésion du matériau, ce dernier peut significativement adapter sa structure à la présence d'adsorbats. Si ce comportement est général à la plupart des matériau poreux, la relative faiblesse des interactions impliquées dans les MOFs peut très largement accentuer ce comportement. La transformation structurale peut se faire, ou de façon continu et progressive, ou bien discrète, le matériau possédant alors plusieurs phases métastables de structures distinctes.

Si une contraction, et/ou une dilatation continue de la structure sous l'influence d'un adsorbat est un phénomène souvent observé dans les matériaux poreux, l'amplitude de cette transformation est beaucoup plus importante dans certains MOFs. C'est le cas par exemple de la MIL-88 qui voit sa structure gonfler continument lors de l'adsorption de molécules de solvant [18].

On peut aussi mentionner le comportement d'un autre MOF, le Co(1,4-benzenedipyrazolate), qui présente un grand nombre de transitions structurales augmentant progressivement son volume poreux au cours de l'adsorption de N_2 [19]. L'influence de ces transitions structu-

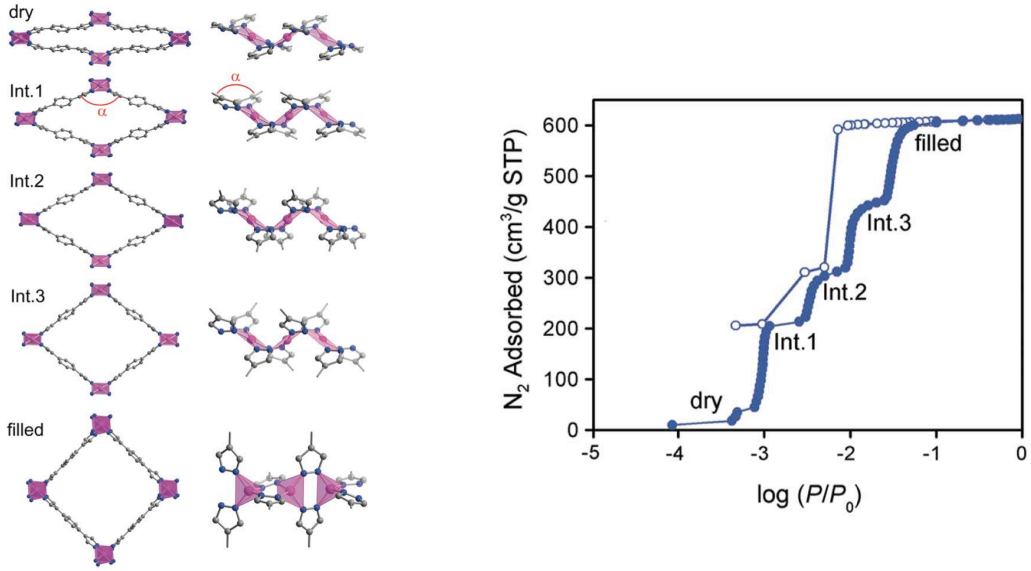


FIGURE 1.7 – Différentes structures stables du Co(1,4-benzenedipyrazolate) observé au cours de l'adsorption de N_2 à 77K (à gauche) et l'isotherme d'adsorption correspondante (à droite) [19].

rales sur l'isotherme d'adsorption est particulièrement marquée, cette dernière présentant ainsi plusieurs paliers successifs (voir figure 1.7).

Respiration

Un exemple de matériaux présentant plusieurs phases métastables est la famille des MIL-53 ($[M(\mu - OH)(1{,}4 - bdc)]$) qui voit sa structure osciller entre une phase ouverte et une phase fermée [20] en fonction des conditions thermodynamiques, du taux de remplissage, du type d'adsorbats, ... Je décrirai très en détails sur le comportement de cette famille de matériaux dans le chapitre 3, car ces matériaux ont constitués l'une des principales applications des méthodes que j'ai développées.

Réseaux interpénétrés

Certaines structures hybrides organiques–inorganiques ne sont stables que lorsque deux réseaux sont interpénétrés, chacun occupant tout ou partie de l'espace vacant de l'autre. Si la structure ainsi formée est beaucoup plus dense, et donc intrinsèquement moins flexible, le mouvement global d'un sous–réseau par rapport à l'autre offre à la structure un degré de liberté supplémentaire. C'est le cas par exemple du $Cu(4{,}4' - bipy)(dhbc)_2$ dont la

structure et en particulier la distance entre les deux sous-réseaux dépend grandement de la présence et du type d'adsorbats au sein de la structure [21].

1.2.3 Propriétés d'adsorption des matériaux flexibles

La principale mesure expérimentale des propriétés d'adsorption des matériaux poreux est celle de leurs isothermes d'adsorption et de désorption. Cette mesure de la quantité de molécules adsorbées dans les pores de la structure en fonction de la pression du fluide (typiquement un gaz) permet d'accéder à un grand nombre d'informations sur la nature du mécanisme d'adsorption et la thermodynamique du processus. C'est l'un des outils les plus utilisés pour caractériser les matériaux poreux. L'IUPAC classe les isothermes d'adsorption en six types différents, représentés sur la figure 1.8. Les différents types d'isothermes sont liés à des interactions et des types de porosité différents.

- Une isotherme de type I est observée pour un matériau contenant uniquement des micropores, ou pour lequel seuls les micropores se remplissent lors de l'adsorption,
- Une isotherme de type II caractérise un milieu non poreux ou macroporeux. On forme une couche adsorbée qui s'épaissit progressivement,
- Une isotherme de type III caractérise un système proche de celui caractérisé par une isotherme de type II, mais pour lequel les interactions entre le matériau poreux et l'adsorbat sont faibles,
- Une isotherme de type IV caractérise en général un matériau mésoporeux pour lequel une première couche d'adsorbat se forme sur la surface interne du matériau, puis l'adsorbat condense à l'intérieur des pores. Contrairement au cas d'une isotherme de type II (pour lequel le phénomène est très similaire) on observe un palier de saturation. De plus, le phénomène de condensation n'est en général pas réversible,
- L'isotherme de type V est très similaire à l'isotherme de type IV, mis à part que les interactions entre l'adsorbat et le matériau poreux sont faibles. La monocouche qui se forme n'est pas complète lorsque la condensation a lieu à l'intérieur des pores,
- L'isotherme de type VI caractérise un système dans lequel les couches adsorbées se forment les unes après les autres.

Ces isothermes décrivent très bien la plupart des isothermes d'adsorption dans les matériaux poreux rigides. La flexibilité des structures peut conduire à des types d'isothermes inédites, qui peuvent souvent être vues comme une combinaison des différentes isothermes d'adsorption décrites sur la figure 1.8. L'adsorption de molécules agit en tant que *stimuli*

provoquant une transformation structurale, modifiant ainsi les propriétés d'adsorption du matériau.

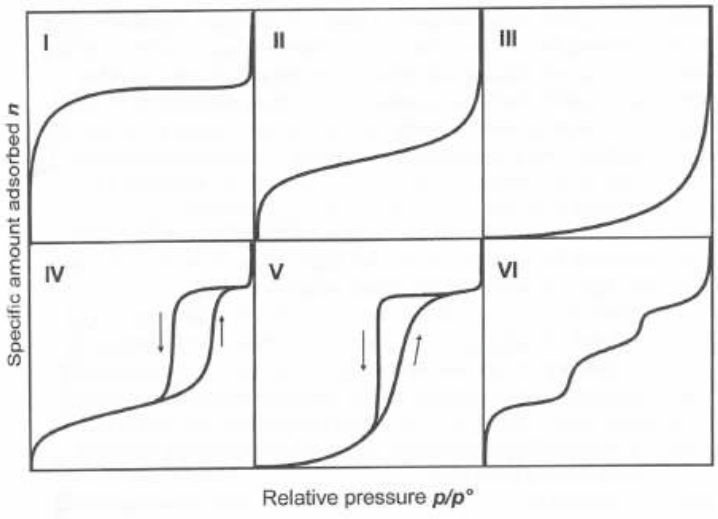


FIGURE 1.8 – Différents types d'isothermes tels que définis par l'IUPAC [22]

Un tel comportement est bien illustré par le $Cu(4,4' - bipy)(dhbc)_2$, qui présente une isotherme d'adsorption et désorption de N_2 parfaitement inédite (voir figure 1.9). Initialement non-poreux, le matériau s'ouvre à une pression suffisamment élevée pour accommoder des molécules de diazote. Ce phénomène, dit de *gate-opening*, est réversible et le matériau subit une fermeture et une désorption brusque si l'on diminue ensuite la pression. On remarque que l'existence de cette transition entre deux phases distinctes lors d'une boucle d'adsorption-désorption implique l'existence d'une hystérèse, les pressions d'ouverture et de fermeture étant significativement distinctes.

1.2.4 Applications

Les MOFs constituent une classe émergente de matériaux. Le grand nombre de structures disponibles, la possibilité de moduler leurs propriétés physico–chimiques, et les comportements inédits de certains matériaux sous l'influence de l'adsorption, font d'eux des cibles intéressantes en vue d'applications industrielles. Leurs caractéristiques en terme de surface spécifique, la variété de taille et de forme de pores, et de chimie de surface interne sont particulièrement adaptées à des utilisations pour le stockage, la purification ou encore la séparation de gaz.

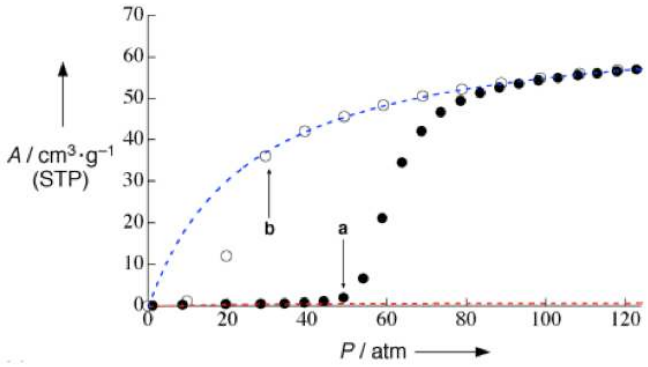


FIGURE 1.9 – Isothermes d'adsorption et de désorption de diazote dans le $[Cu(dhbc)_2(4,4'\text{-bpy})]\cdot H_2O$. En rouge et bleu, les isothermes de type Langmuir associées [21].

Capture et stockage

La stratégie à adopter pour l'adsorption d'un gaz spécifique dans une structure rigide consiste à adapter la forme et la taille des pores à la molécule considérée. Dans le cas de matériaux flexibles, l'interaction entre le matériau et le gaz peut provoquer une transformation de la structure du cristal pour s'adapter naturellement à la présence de l'adsorbat.

Un exemple parmi d'autres est l'adsorption de gaz explosif, en particulier d'acétylène, dans le CPL-2 [23, 24]. La molécule d'acétylène interagit avec le ligand provoquant une transition structurale. Chaque molécule est ainsi isolée dans chaque cavité, réduisant les interactions entre molécules d'acétylène, stabilisant ainsi le système. Dans la même famille, l'adsorption de benzène dans le CPL-1 provoque une transition structurale parfaitement identifiée et décrite dans la figure 1.10.

Séparation et purification

Les propriétés de flexibilité et la possibilité de fonctionnaliser la surface interne pour modifier l'interaction entre le gaz et le matériau rendent les matériaux poreux flexibles très prometteurs en vue d'applications pour la séparation d'un mélange de gaz.

Le réseau interpénétré $[Ni(bpe)_2(N(CN_2)_2)](N(CN)_2)_2$ présente ainsi une adsorption sélective de certains gaz (CO, MeOH ou Me_2CO) alors que d'autres ne sont pas adsorbés (N_2, et O_2). L'interprétation de ce comportement est que l'interaction entre le fluide ad-

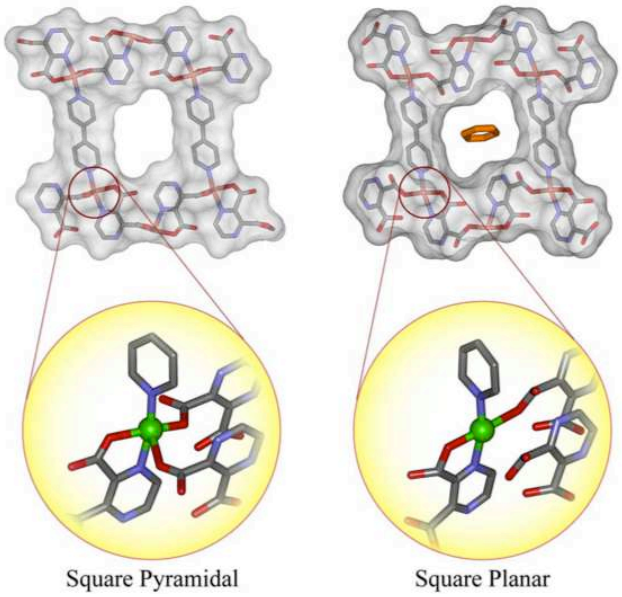


FIGURE 1.10 – Représentation de la transition structurale induite par l'adsorption dans un matériau de la famille des CPL [23].

sorbé et la fenêtre séparant les cavités est suffisamment importante pour que le matériau soit dans une phase où ces fenêtres sont fermées, empêchant ainsi l'adsorption.

Le couplage entre les propriétés de flexibilité induite par l'adsorption, et la fonctionnalisation des ligands organiques, et donc la chimie de la surface interne, offre de nouvelles perspectives et possibilités pour la conception de matériaux ayant des propriétés d'adsorption très spécifiques.

Catalyse

Si peu d'exemples de MOFs flexibles présentant des activités de catalyse sont encore connus, le principe même d'une cavité s'adaptant à la présence d'un adsorbat est particulièrement intéressante dans cette optique. Il est ainsi possible d'imaginer des matériaux qui adapteraient leur structure à la présence de réactifs pour faciliter la réaction, de la même manière qu'un site actif d'une enzyme modifie sensiblement sa structure.

Tamis moléculaire

Si les propriétés de flexibilité peuvent permettre d'envisager un certain nombre de nouveaux matériaux présentant des propriétés intéressantes en vues d'applications in-

dustrielles, cette flexibilité intrinsèque peut aussi être un handicap. En effet, il est par exemple difficile d'envisager l'utilisation d'un matériau flexible en tant que tamis moléculaire, puisque la flexibilité de la structure implique que la taille ne régit pas la sélectivité.

Chapitre 2

Simulation moléculaire

Les techniques de simulation numérique sont devenues des outils extrêmement utiles et efficaces dans l'étude des systèmes moléculaires. En parallèle et en conjonction avec les mesures expérimentales et les modèles théoriques, elles constituent l'un des moyens dont dispose le scientifique pour comprendre et prévoir le comportement des systèmes physico-chimiques. Ses avantages sont multiples. Sans compter les problèmes techniques qui compliquent souvent la mise en œuvre d'une expérience, les incertitudes de mesure, et les problèmes inhérents à la modélisation d'un système réel, les études expérimentales ne permettent d'accéder qu'à un nombre restreint d'observables qui peuvent être difficiles à interpréter à l'échelle microscopique. La simulation numérique permet d'accéder à des données microscopiques qui sont en l'état difficilement accessibles par l'expérience. De même, les modèles théoriques se nourrissent souvent de paramètres, que le chercheur ne peut déterminer *a priori* qu'à partir de simulations microscopiques. La simulation numérique se pose donc en tant qu'intermédiaire et lien entre les études expérimentales et les modèles théoriques, et est souvent utilisée en complément des techniques expérimentales et des développements théoriques.

Il existe un grand nombre de techniques de simulation moléculaires. L'étude d'un système physico-chimique nécessite de définir au préalable la modélisation et la description du système, la définition d'un ensemble thermodynamique et de l'espace des phases à explorer, ainsi qu'une méthode d'échantillonnage de ces configurations. Il y a donc plusieurs possibilités pour effectuer la simulation d'un même système à l'échelle moléculaire, et il convient de choisir la méthode adaptée aux propriétés que l'on cherche à déterminer.

La description des interactions entre particules au sein du système est fondamentale,

en particulier la définition de l'hamiltonien du système, qui aura des implications fortes et évidentes sur ses propriétés et son comportement au cours de la simulation. Selon la nature des observables que l'on cherche à étudier, selon la taille du système considéré, selon la précision recherchée, il faut choisir et déterminer la nature et la précision de la modélisation, qui peuvent aller de modèle gros grains jusqu'à la description quantique voire relativiste des électrons, en passant par les potentiels d'interactions interatomiques empiriques. Parallèlement, le choix de la méthode d'échantillonnage de l'espace des phases du système fait suite aux mêmes interrogations, et doit pouvoir permettre d'accéder aux observables voulues.

2.1 Généralités

En thermodynamique statistique, un système de N particules est caractérisé par un ensemble de microétats, l'ensemble de ces microétats constituant ce que l'on appelle l'espace des phases. Cet espace de dimension 6N a pour coordonnées les positions des particules $\{r_i\}$ et leurs quantités de mouvement $\{p_i\}$.

La formulation moderne de la thermodynamique statistique se base sur la description des systèmes physico-chimiques étudiés par le biais d'ensembles statistiques. Dans chaque ensemble statistique, un certain nombre de variables (nombre de particules, volume total, pression, ...) est fixé. Le système de N particules se caractérise par un ensemble de microétats possibles du système, associés à leur probabilité d'occurrence (dite probabilité de Boltzmann P_{Boltz}). La moyenne thermodynamique d'une observable A s'écrit alors :

$$< A >= \sum_{\alpha} P_{Boltz}(\alpha) \cdot A(\alpha) \tag{2.1}$$

où la sommation sur α porte sur l'ensemble des microétats du système. À chaque ensemble statistique est également associée une fonction de partition, qui permet d'une part de calculer les probabilités de Boltzmann et d'autre part d'extraire les grandeurs thermodynamiques du système. Le calcul de la fonction de partition, dont l'expression est propre à chacun des ensembles statistiques, nécessite de connaître l'expression des interactions entre les particules du fluide et d'effectuer une intégration sur l'espace des phases du système (de dimension 6N). L'évaluation analytique de cette expression est donc impossible dans la plupart des cas. Il est alors nécessaire de générer un ensemble de configurations représentatives du système selon leur probabilité de Boltzmann. On s'affranchit ainsi du calcul explicite de la fonction de partition du système. La valeur d'une

observable $< A >$ pourra être obtenue en faisant la moyenne sur les configurations générées par la simulation. La difficulté réside alors dans la génération de cet ensemble de configurations, suffisamment représentatif du système pour que la description de l'espace des phases soit complète sans pour autant que leur génération ne soit trop coûteuse en temps de calcul.

2.1.1 Ensembles thermodynamiques

Un ensemble statistique est un ensemble infini de représentations d'un même système physique dans un état thermodynamique fixé, chacune correspondant à un microétat accessible du système. Selon les conditions thermodynamiques et les contraintes macroscopiques associées, on définit plusieurs ensembles statistiques, caractérisés par les variables thermodynamiques dont la valeur est imposée. L'expression de la probabilité d'apparition d'un microétat du système (ou probabilité de Boltzmann), de la fonction de partition, et du potentiel thermodynamique diffèrent suivant l'ensemble statistique dans lequel on se place.

L'ensemble microcanonique

L'ensemble microcanonique (N,V,E), dans lequel le volume V, l'énergie totale E et le nombre de particules N du système sont fixés, permet de décrire un système isolé, qui n'échange ni matière, ni énergie avec l'extérieur. C'est un ensemble décrit naturellement par les méthodes de dynamique moléculaire, mais beaucoup plus difficilement par les simulations de type Monte Carlo. [25] La plupart des systèmes qui m'intéressent dans le cadre de cette thèse sont poreux et flexibles, et leur description dans un ensemble ne permettant ni les changements de volume, ni les variations du nombre de particules n'est que rarement pertinente. L'ensemble microcanonique est cependant indispensable à la construction des autres ensembles thermodynamiques.

L'ensemble canonique

L'ensemble canonique (N,V,T) est un ensemble où le système est fermé (N constant), et évolue à volume V constant en équilibre thermique (par échange de chaleur) avec un thermostat imposant une température T. C'est l'ensemble naturel de la méthode Monte Carlo, bien que sa description à l'aide de la dynamique moléculaire soit également possible à l'aide de divers algorithmes permettant de modéliser les échanges d'énergie du système

avec le thermostat. [26–28]

La fonction de partition dans cet ensemble s'écrit :

$$Q_{NVT} = \frac{1}{N!h^{3N}} \int e^{-\beta \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i}} dp^N \int e^{-\beta E(r^N)} dr^N \tag{2.2}$$

où r_i sont les positions des particules, p_i leurs quantités de mouvement, $\beta = \frac{1}{kT}$ et k la constante de Boltzmann. La deuxième intégrale correspond à la fonction de partition configurationnelle. La probabilité de Boltzmann de trouver le système dans un microétat d'énergie E est :

$$p(E) = \frac{1}{Q_{NVT}} e^{-\beta E} \tag{2.3}$$

Le potentiel thermodynamique de l'ensemble canonique est l'énergie libre (ou énergie libre de Helmholtz)

$$F(N,V,T) = U - TS = -k_B T \ln(Q_{NVT}) \tag{2.4}$$

L'ensemble grand canonique

L'ensemble grand canonique (μ,V,T) est l'ensemble ouvert dans lequel le système est en équilibre avec un réservoir de molécules de potentiel chimique fixé. Le système placé dans cet ensemble évolue à température T, volume V et potentiel chimique de l'espèce dans le réservoir μ fixés (ensemble (μ, V, T)). Cet ensemble est parfaitement adapté pour étudier les processus d'adsorption d'un fluide moléculaire dans un matériau poreux rigide. Les simulations Monte Carlo permettent de décrire facilement cet ensemble,ce qui est plus difficile du point de vue de la dynamique moléculaire, bien que quelques solutions aient été proposées. [29–31]. Il est possible d'étendre l'ensemble grand canonique au cas de plusieurs espèces (μ_1, μ_2, ..., V, T).

La fonction de partition dans cet ensemble s'écrit :

$$Z_{\mu VT} = \sum_N e^{\beta \mu N} Q_{(}NVT) \tag{2.5}$$

où Q_{NVT} est la fonction de partition de l'ensemble canonique (NVT). La probabilité de Boltzmann de trouver le système dans un microétat d'énergie E avec N particules est alors :

$$p(E,N) = \frac{1}{Z_{\mu VT}} e^{\beta\mu N} e^{-\beta E} \tag{2.6}$$

et le potentiel thermodynamique de l'ensemble grand canonique, que l'on nomme "grand potentiel", est donné par la relation :

$$\Omega(\mu,V,T) = U - TS - \mu N = -kT \ln(Z_{\mu VT}) \tag{2.7}$$

L'ensemble osmotique

L'ensemble osmotique a été initialement introduit par Brennan et Madden [32], où il est également appelé "semi-grand canonique". La théorie a été décrite par Escobedo qui a introduit le concept de pseudo ensemble [33]. À partir de 1996 et les travaux de Theodorou, un certain nombre de groupes ont proposé des simulations Monte Carlo dans l'ensemble osmotique, dans le cadre d'adsorption dans des solutions de polymères [34, 35]. Dans cet ensemble, le système est placé en équilibre avec un réservoir de particules de potentiel chimique μ donné, ainsi qu'avec un thermostat à la température T, et une contrainte mécanique σ est exercée. Il faut ici noter que le potentiel chimique μ est lié à la fugacité et donc à la pression P du fluide adsorbé, qui peut dans certains cas être différente de la contrainte mécanique σ. Par exemple, elle peut être induite par la présence d'une espèce ne pouvant s'adsorber ou par l'application d'une pression mécanique par exemple).

L'ensemble osmotique permet donc de décrire les phénomènes d'adsorption se produisant dans des matériaux poreux flexibles. L'exploration de l'espace des phases de manière complètement aléatoire par la méthode Monte Carlo ne permet pas toujours un échantillonnage suffisant. Le développement de méthodes hybrides MC-MD a été envisagé dans la littérature [36, 37]. J'ai développé au cours de ma thèse des méthodes de calculs de densité d'états dans l'ensemble osmotique que je décrirai en détails dans le chapitre 4.

La fonction de partition dans cet ensemble s'écrit :

$$Z_{\mu\sigma T} = \sum_{V} e^{-\beta\sigma V} Z_{\mu VT} \tag{2.8}$$

où $Z_{\mu VT}$ est la fonction de partition de l'ensemble grand canonique (μ,V,T). La probabilité de Boltzmann de trouver le système dans un microétat d'énergie E avec N particules et d'un volume V est :

$$p(E,N,V) = \frac{1}{Z_{\mu\sigma T}} e^{-\beta\sigma V} e^{\beta\mu N} e^{-\beta E} \tag{2.9}$$

et le potentiel thermodynamique de l'ensemble osmotique est donné par la relation suivante :

$$\Omega(\mu,\sigma,T) = U - TS - \mu N + \sigma V = -kT \ln(Z_{\mu\sigma T}) \tag{2.10}$$

Dans les cas où le matériau possède un nombre fini de phases cristallines distinctes, on peut restreindre l'ensemble des configurations du solide aux différentes structures cristallographiques expérimentales. Dans ce cas, on se place dans un ensemble dit "sous-osmotique", qui est un sous-ensemble de l'ensemble osmotique dans lequel on ne considère donc qu'un nombre fini de configurations du matériau. [38, 39]

2.1.2 Échantillonnage de l'espace des phases

Dans les méthodes de simulation moléculaire, le calcul des observables physico-chimiques du système se fait par un échantillonnage approprié de l'espace des phases dans l'ensemble thermodynamique choisi. Il faut donc trouver des algorithmes permettant de générer un ensemble représentatif de configurations microscopiques du système. Les deux méthodes les plus standard sont exposées ci-dessous et schématisées dans la figure 2.1.

Dynamique Moléculaire

La dynamique moléculaire consiste à suivre le mouvement des particules du système en fonction du temps, à partir d'une configuration initiale donnée et en suivant les équations du mouvement. Le système est décrit par ses coordonnées dans l'espace des phases $(\{r_i\}, \{p_i\})$, et l'évolution du système suit les lois de Newton :

$$p_i = m_i \dot{r_i} \tag{2.11}$$

$$m_i \ddot{r_i} = -\nabla_i U(r^N) \tag{2.12}$$

L'intégration de ces équations se fait numériquement à l'aide d'une discrétisation adéquate du temps, et d'algorithmes d'intégration spécialisés (notamment symplectiques) [40,41] et permet d'obtenir la trajectoire décrite par le système au cours du temps. Chaque pas de la trajectoire correspond à une configuration du système, et en admettant le principe d'ergodicité du système et que le temps de simulation soit suffisamment long pour

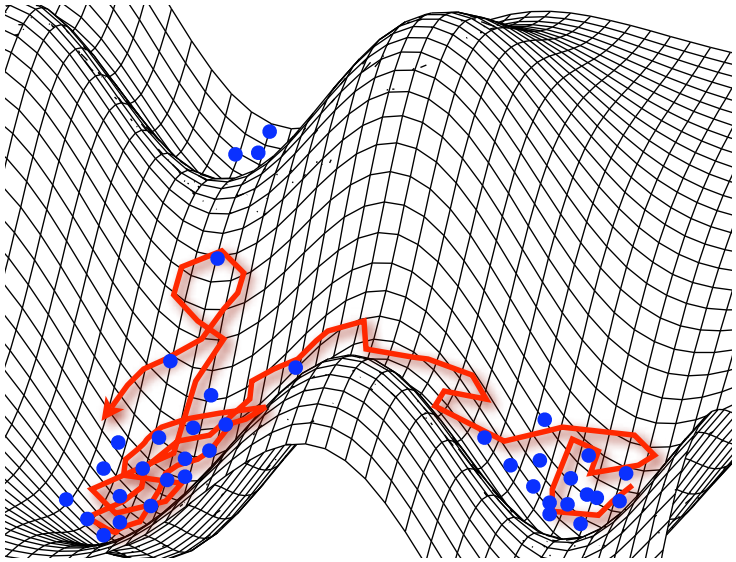


FIGURE 2.1 – Répresentation d'une surface d'énergie potentielle à deux degrés de liberté, et les configurations explorées par une simulation de dynamique moléculaire (en rouge) et une simulation Monte Carlo (en bleu).

échantillonner totalement l'espace des phases, la moyenne des observables sur cette trajectoire correspond à la moyenne sur l'ensemble de l'espace des phases [42], c'est-à-dire à l'observable macroscopique. Une trajectoire de dynamique moléculaire permet en outre d'accéder à des informations sur la dynamique du système modélisé, en particulier sur les processus de diffusion.

Simulation Monte Carlo

La méthode de Monte Carlo consiste cette fois à générer une série de configurations représentatives du système, construites l'une après l'autre par des mouvements stochastiques d'un certain nombre de variables. L'algorithme de Metropolis permet d'obtenir un échantillon représentatif du système respectant les probabilités de Boltzmann. Les mouvements effectués pour générer les configurations peuvent être de nature variées, et permettent d'explorer des ensembles statistiques pour lesquels la simulation par dynamique moléculaire serait plus difficile voire impossible.

Les moyennes d'observables et les propriétés du système à l'équilibre sont obtenues sur la base de l'ensemble des configurations générées. Il n'y a plus aucune notion de temps dans cette approche (certains algorithmes de type Monte Carlo cinétique réintroduisent

la notion de temps [43], mais leur étude dépasse le cadre de ce manuscrit), et l'on ne peut donc calculer que les propriétés statiques du système à l'équilibre.

En revanche, les avantages de cette méthode sont multiples. Seule l'énergie du système doit être calculée, contrairement à la dynamique moléculaire qui requiert aussi le calcul du gradient (i.e. des forces s'exerçant sur chaque atome). Des mouvements non physiques peuvent être introduits (création d'une particule, échange d'une particule, saut de particule de large amplitude, ...) ce qui permet d'une part de pouvoir décrire la plupart des ensembles thermodynamiques, et d'autre part de franchir des barrières d'énergie potentielle rédhibitoires en dynamique moléculaire (processus activés, événements rares). L'exploration de l'espace des phase est ainsi souvent plus efficace en Monte Carlo qu'en dynamique moléculaire, à la condition que le choix des mouvements soit adapté. Les mouvements collectifs sont cependant mieux traités par la dynamique moléculaire.

C'est un outil que j'ai beaucoup utilisé au cours de ces travaux, je m'attarderai donc plus longuement sur la formulation théorique et les détails algorithmiques sous-jacents dans la section suivante.

2.2 Simulations Monte Carlo

Le principe de la méthode de Monte-Carlo est d'échantillonner l'espace des configurations du système en générant une suite de configurations $\{C_i\}$ représentatives des configurations adoptées par le système dans l'ensemble statistique considéré. L'algorithme de Metropolis [44] est utilisé pour construire une chaîne de Markov, c'est-à-dire une suite de configurations construite progressivement sans effet de mémoire : la génération de chaque configuration C_{i+1} dépend uniquement de la configuration précédente C_i. Chaque nouvelle configuration est construite sur la base de la configuration précédente et d'un certain nombre de mouvements stochastiques de certaines variables du système (coordonnées, volume, nombre de particules, ...). Ce pas est alors accepté ou non selon une loi de probabilité adaptée.

Une condition nécessaire pour que l'équilibre soit atteint est que ce processus soit stationnaire. Le taux d'apparition $\Pi_{apparition}(C)$ de la configuration C doit être égal au taux de disparition $\Pi_{disparition}(C)$. En pratique, une condition plus restrictive est souvent utilisée dite condition de micro-réversibilité :

$$\Pi(C \to C') = \Pi(C' \to C) \; \forall \{C,C'\} \tag{2.13}$$

où $\Pi(C \to C')$ est le taux de passage d'une configuration C à une configuration C'. En introduisant la probabilité de Boltzmann $P_{Boltz}(C)$ d'échantillonner une configuration C, la probabilité $P_{gen}(C \to C')$ de générer une configuration C' à partir d'une configuration C et la probabilité $P_{acc}(C \to C')$ d'accepter cette modification, on peut réécrire cette condition sous la forme :

$$P_{Boltz}(C) \cdot P_{gen}(C \to C') \cdot P_{acc}(C \to C') = P_{Boltz}(C') \cdot P_{gen}(C' \to C) \cdot P_{acc}(C' \to C) \tag{2.14}$$

On remarquera que cette condition de microréversibilité est suffisante (mais pas nécessaire) pour assurer la stationnarité de l'algorithme, qui revient à la condition suivante :

$$\sum_{C \neq C'} P_{Boltz}(C) \cdot P_{gen}(C \to C') \cdot P_{acc}(C \to C') = \sum_{C' \neq C} P_{Boltz}(C') \cdot P_{gen}(C' \to C) \cdot P_{acc}(C' \to C) \tag{2.15}$$

2.2.1 Algorithme de Metropolis

L'algorithme de Metropolis permet de construire une chaîne de Markov en respectant la condition de microréversibilité. Chaque passage de la configuration C_i à la configuration suivante C_{i+1} se déroule de la façon suivante :

- On génère une configuration d'essai C à partir de la configuration C_i par des changements aléatoires d'un certain nombre de variables du système. La probabilité $P_{gen}(C_i \to C)$ dépend des détails de la simulation.
- On calcule la probabilité d'acceptation du pas $P_{acc}(C_i \to C)$ en vérifiant la condition de microréversibilité.
- On accepte la modification avec un probabilité $P_{acc}(C_i \to C)$, en donnant alors $C_{i+1} = C$. Le cas échéant, on garde la configuration précédente et $C_{i+1} = C_i$.

Plusieurs choix sont possibles pour évaluer la probabilité d'acceptation du pas $P_{acc}(C_i \to C)$. Dans l'algorithme de Metropolis, on donne :

$$P_{acc}(C_i \to C) = \min\left(1, \frac{P_{Boltz}(C) \cdot P_{gen}(C \to C_i)}{P_{Boltz}(C_i) \cdot P_{gen}(C_i \to C)}\right) \tag{2.16}$$

Dans les cas les plus standard, la méthode de génération des configurations respecte :

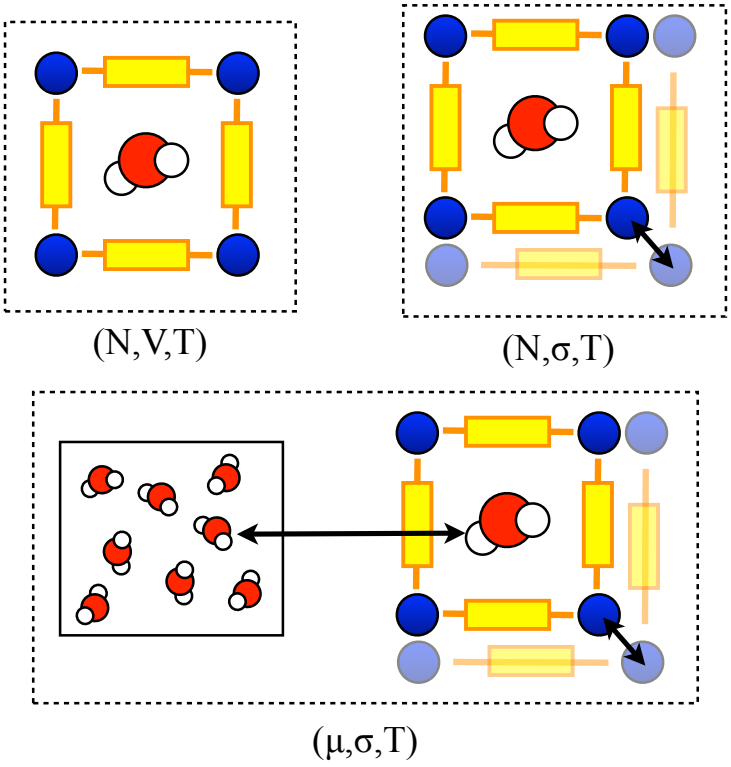


FIGURE 2.2 – Répresentation schématique des différents ensembles thermodynamiques décrits dans la section 2.2.2

$$P_{gen}(C_i \to C) = P_{gen}(C \to C_i) \tag{2.17}$$

et le calcul de la probabilité d'acceptation s'écrit alors

$$P_{acc}(C_i \to C) = \min\left(1, \frac{P_{Boltz}(C)}{P_{Boltz}(C_i)}\right) \tag{2.18}$$

Le pas Monte Carlo sera donc systématiquement accepté si $P_{Boltz}(C) > P_{Boltz}(C_i)$. Dans le cas contraire, le mouvement est accepté d'autant plus facilement que la différence de probabilité de Boltzmann est faible. On échantillonnera ainsi préférentiellement les domaines de l'espace des configurations où la probabilité de Boltzmann est la plus importante.

2.2.2 Application aux différents ensembles

Ensemble Canonique

L'ensemble canonique (N,V,T), qui décrit un système fermé de volume fixé en équilibre avec un thermostat, est l'ensemble le plus naturel pour la méthode de Monte-Carlo. Tous les mouvements permettant d'explorer l'ensemble des configurations des molécules (translation, rotation, vibration de liaison, ...) sont utilisés, mais pas ceux modifiant le nombre de particules ou le volume du système.

La fonction de partition du système dans cet ensemble s'écrit :

$$Q_{NVT} = \frac{1}{N!h^{3N}} \int\int \cdot e^{-\beta \mathcal{H}(r_1 \ldots r_N, p_1 \ldots p_N)} dr_1 \ldots dr_N dp_1 \ldots dp_N \tag{2.19}$$

$$= \frac{1}{N!h^{3N}} \int e^{-\beta \sum_i \frac{{p_i}^2}{2M_i}} dp_1 \ldots dp_N \int e^{-\beta E(r_1 \ldots r_N)} dr_1 \ldots dr_N \tag{2.20}$$

où $\mathcal{H}$ est l'hamiltonien du système, $\mathbf{r}$ les coordonnées des atomes et $\mathbf{p}$ leurs quantités de mouvement. La partie cinétique de cette intégrale se calcule analytiquement :

$$\int e^{-\beta \sum_i \frac{{p_i}^2}{2M_i}} dp_1 \ldots dp_N = \mathcal{Q}_{trans} \mathcal{Q}_{rot} = \prod_i^N \left(2\pi\, m\, kT\right)^{\frac{3}{2}} \mathcal{Q}_{rot} \tag{2.21}$$

où $\mathcal{Q}_{trans}$ représente la fonction de partition translationnelle du système, et $\mathcal{Q}_{rot}$ la fonction de partition rotationnelle. Au final, on obtient l'expression suivante pour la fonction de partition :

$$Q_{NVT} = \frac{\mathcal{Z}}{N!} \mathcal{Q}_{rot} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3N}{2}} = \frac{\mathcal{Z}}{N!} \mathcal{Q}_{rot} \frac{1}{\Lambda_{trans}}^{3N} = \frac{\mathcal{Z}}{N!} \left(\frac{1}{\Lambda_{trans}^3 \Lambda_{rot}}\right)^N = \frac{\mathcal{Z}}{N!} \left(\frac{1}{\Lambda}\right)^N \tag{2.22}$$

où $\mathcal{Z}$ représente l'intégrale sur les configurations ou fonction de partition configurationnelle, $\Lambda_{trans} = \sqrt{\frac{h^2}{2\pi m k_B T}}$ la longueur de de Broglie translationnelle, Λ_{rot} la longueur d'onde de de Broglie rotationnelle. Muni de cela, on peut exprimer la probabilité de Boltzmann d'observer le système dans une configuration $C(r_1 \ldots r_N)$:

$$P_{NVT}(C) = \frac{1}{N!\, Q_{NVT}} \prod_i^N \left(\frac{1}{\Lambda_i}\right) \; e^{-\beta E(r_1 \ldots r_N)} \quad \propto \quad e^{-\beta U(r_1 \ldots r_N)} \tag{2.23}$$

Ensemble Grand Canonique

L'ensemble grand canonique (μ,V,T) décrit un système de volume fixé en équilibre avec un thermostat et un réservoir de particules de potentiel chimique μ imposé. Par rapport à l'ensemble canonique, le nombre de particules est maintenant variable et les pas utilisés au cours de la simulation peuvent le modifier.

La fonction de partition du système s'écrit :

$$Q_{\mu VT} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{\beta\mu N}}{\Lambda^N N!} \int dr_1 \dots dr_N \, e^{-\beta E(r_1,\dots,r_N)} \tag{2.24}$$

et l'on en déduit la probabilité de Boltzmann d'être dans un état C :

$$P_{\mu VT}(C) \quad \propto \quad \frac{1}{\Lambda^N N!} \, e^{\beta\mu N - \beta E(r_1,\dots,r_N)} \tag{2.25}$$

Ensemble Osmotique

L'ensemble osmotique (μ,σ,T) décrit un système en équilibre avec un thermostat, un réservoir de particule de potentiel chimique μ et soumis à une contrainte mécanique σ. Par rapport à l'ensemble grand canonique, le volume est maintenant variable et peut être modifié au cours de la simulation.

La fonction de partition du système s'écrit alors :

$$Q_{\mu\sigma T} = \int_V dV e^{-\beta\sigma V} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{\beta\mu N}}{\Lambda^N N!} \int dr_1 \dots dr_N \, e^{-\beta U(r_1,\dots,r_N)} \tag{2.26}$$

et l'on en dérive la probabilité de Boltzmann d'être dans un état C_N :

$$P_{\mu\sigma T}(C_{N,V}) \quad \propto \quad \frac{e^{-\beta\sigma V}}{\Lambda^N N!} \, e^{\beta\mu N - \beta U(r_1,\dots,r_N)} \tag{2.27}$$

2.2.3 Mouvements Monte Carlo

Les transformations aléatoires permettant de générer les configurations successives de la chaîne de Markov, que l'on nomme mouvements Monte Carlo, sont de natures diverses : translation d'une particule, rotation d'une molécule, création/annihilation d'une molécule, dilatation (isotrope ou anisotrope) des paramètres de maille, ... Ces mouvements doivent permettre d'échantillonner efficacement l'espace des configurations de l'ensemble thermodynamique considéré. Les changements entre deux configurations successives doivent être

suffisamment importants pour que l'échantillonnage se fasse dans un temps raisonnable, tout en étant suffisamment faibles pour ne pas donner naissance à des configurations physiquement absurdes, qui seraient systématiquement rejetées dans l'algorithme (probabilité d'acceptation trop faible). Il faut donc trouver les mouvements adaptés à chaque système et à chaque ensemble pour favoriser une génération efficace de configurations représentatives.

Nous décrirons ici les mouvements non biaisés les plus standard utilisés au cours de ces travaux (voir figure 2.3), en notant que cet inventaire n'est en aucun cas exhaustif, un grand nombre de mouvements Monte Carlo existant pour décrire des systèmes physico-chimiques différents de ceux étudiés au cours de ma thèse (polymères, équilibre de phases liquide-vapeur, systèmes réactifs, ...)

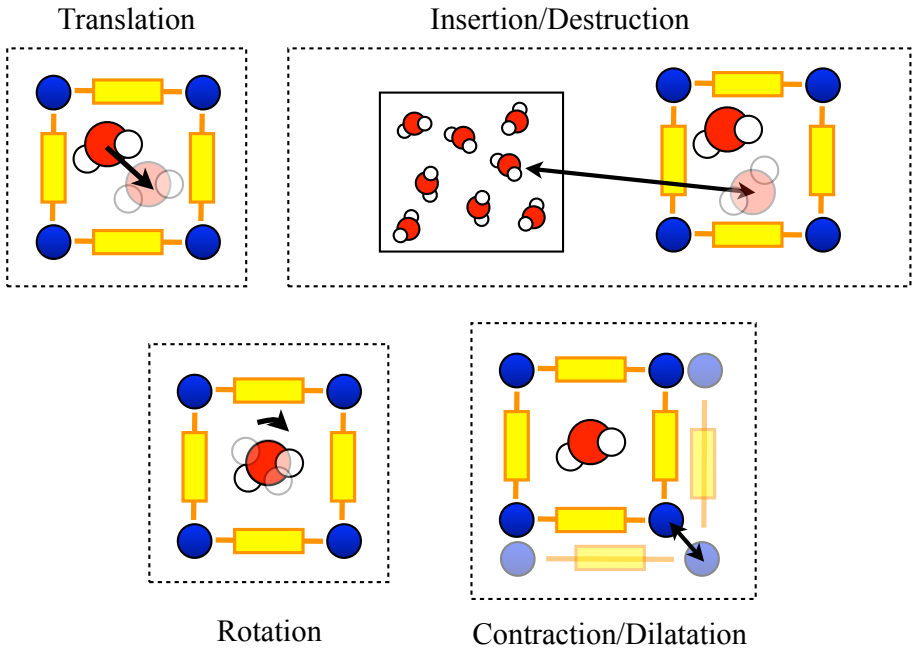


FIGURE 2.3 – Représentation schématique des différents mouvements stochastiques effectués lors de simulations Monte Carlo d'adsorption dans des matériaux poreux flexibles

Translation

Le mouvement de translation consiste à choisir une molécule au hasard et à la déplacer selon un vecteur tiré aléatoirement. La conformation interne de la molécule n'est pas

modifiée et seul son centre de gravité est déplacé. Les nouvelles coordonnées (x'_i,y'_i,z'_i) de la nouvelle configuration s'obtiennent en fonction des anciennes coordonnées (x_i,y_i,z_i)

$$\begin{aligned} x'_i &= x_i + \lambda \cdot (\xi_x - \frac{1}{2}) \\ y'_i &= y_i + \lambda \cdot (\xi_y - \frac{1}{2}) \\ z'_i &= z_i + \lambda \cdot (\xi_z - \frac{1}{2}) \end{aligned} \tag{2.28}$$

où λ est l'amplitude du pas, ξ_j sont des nombres réels aléatoires tirés d'une distribution uniforme sur l'intervalle [0,1]. L'amplitude λ est ajustée pour faire un compromis entre l'efficacité pour explorer rapidement l'espace des configurations et le taux d'acceptation qui doit rester raisonnable. Typiquement, λ sera de l'ordre de 0,1 Å.

La probabilité d'acceptation du pas de translation s'écrit très simplement comme :

$$P_{acc}(C \to C') = \min\left(1, e^{\beta \cdot (U(C) - U(C'))}\right) \tag{2.29}$$

Insertion/Destruction

Ce mouvement consiste tout d'abord à choisir de façon équiprobable soit l'insertion d'une particule, soit l'annihilation d'une particule. Dans le premier cas, une particule est insérée à une position aléatoire dans la boîte de simulation. Ce mouvement correspond à un transfert de particule d'un réservoir fictif de potentiel chimique μ vers la boîte de simulation, ce qui permet de changer le nombre de particules du système et de simuler par exemple l'adsorption d'un fluide. La probabilité d'acceptation de ce pas suit l'équation 2.25 et s'écrit :

$$P_{acc}(C \to C') = \min\left(1, \frac{V}{\Lambda^3 (N+1)} \cdot e^{-\beta \cdot (U(C') - U(C) - \mu))}\right) \tag{2.30}$$

Dans le deuxième cas, la particule choisie aléatoirement dans la boîte de simulation est tout simplement détruite, et le mouvement est accepté selon la probabilité suivante :

$$P_{acc}(C' \to C) = \min\left(1, \frac{N\Lambda^3}{V} \cdot e^{-\beta \cdot (U(C') + \mu - U(C)))}\right) \tag{2.31}$$

L'expression de la probabilité d'accepter le mouvement fait intervenir le potentiel chimique μ de la particule dans le réservoir fictif. Souvent, on s'intéressera moins à la valeur du potentiel chimique, difficile à déterminer expérimentalement, qu'à la pression

partielle du gaz adsorbé, bien plus facile à maîtriser et à connaître en pratique. La relation entre ces deux variables n'est pas forcement connue, mais l'approximation du gaz parfait sera souvent vérifiée lors de l'étude des phénomènes d'adsorption en phase gaz, et l'on dispose alors d'une relation analytique entre les deux :

$$\mu(P) = \mu 0 + RT \cdot \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) \tag{2.32}$$

Dans les cas où cette approximation n'est pas vérifiée, et que l'on ne dispose d'un modèle simple pour lier pression et potentiel chimique, il existe des méthodes pour l'évaluer numériquement (test d'insertion de Widom ou calcul par l'intermédiaire de simulations (μ,V,T) et (N,P,T) [45]), mais ces considérations dépassent le cadre de ce manuscrit.

Contraction/Dilatation

Ce mouvement consiste à changer les paramètres (a,b,c,α,β,γ) de la maille élémentaire tout en préservant les coordonnées réduites de toutes les particules. Tout ou partie des paramètres peuvent être modifiés, et en particulier on peut restreindre le système à un certain type de maille. Dans le cas où l'on se restreint à une maille orthorhombique, les nouveaux paramètres de maille (a',b',c') s'expriment de la manière suivante :

$$\begin{aligned} a' &= a + \lambda \cdot (\xi_a - \frac{1}{2}) \\ b' &= b + \lambda \cdot (\xi_b - \frac{1}{2}) \\ c' &= c + \lambda \cdot (\xi_c - \frac{1}{2}) \end{aligned} \tag{2.33}$$

Chaque particule est déplacée de façon à ce que ses coordonnées réduites soient conservées au cours de la transformation. On peut restreindre le système à un certain type de maille en rajoutant des conditions supplémentaires (dans le cas d'une maille cubique par exemple, on imposera une contraction/dilatation isotrope et donc $\xi_a = \xi_b = \xi_c$). La probabilité d'acceptation de ce mouvement s'écrit :

$$P_{acc}(C,V \rightarrow C,V') = \min\left(1, \left(\frac{V'}{V}\right)^N \cdot e^{-\beta(U(C,V')-U(C,V)+\sigma(V'-V))}\right) \tag{2.34}$$

2.3 Modélisation moléculaire

Une fois définies les méthodes permettant d'explorer les ensembles thermodynamiques pour calculer les observables et propriétés du système, il reste encore à définir l'Hamiltonien du système en précisant les différentes interactions entre les particules. Cette étape de modélisation du système réel est fondamentale, car toutes les propriétés du système sont directement influencées par cet Hamiltonien.

Il existe de nombreuses façons de décrire les interactions entre particules et l'énergie du système, depuis les méthodes *ab initio* de chimie quantique aux champs de force classiques empiriques. Il faut identifier pour chaque système l'importance de la précision de la description et du niveau de détails qu'il faut considérer, en prenant en compte le temps de calcul, qui varie considérablement d'une méthode à l'autre.

Sans rupture ni création de liaison chimique ou de réorganisations importantes de la densité électronique, dans les systèmes considérés au cours de cette thèse, les interactions entre particules peuvent être décrites de manière satisfaisante à l'aide de potentiels classiques. Je n'aborderai donc pas les méthodes quantiques dans ce manuscrit, mais décrirai les modèles analytiques classiques pertinents et plus efficaces en terme de temps de calcul.

2.3.1 Conditions périodiques

Avant de décrire l'hamiltonien et les interactions proprement dites, j'aimerais mettre en avant une problématique que l'on rencontre lors de la simulation moléculaire d'une phase condensée. En effet la taille du système que l'on décrit explicitement est forcement limitée par le temps de calcul, le nombre d'interactions à calculer croissant dans le cas le plus simple en N^2 avec le nombre de particules. La simulation d'un verre d'eau par exemple requiert la prise en compte d'environs 10^{24} molécules d'eau... alors que les moyens de calcul actuels permettent dans le meilleur des cas de considérer quelques centaines de milliers de particules, sans parler des capacités de stockage nécessaire pour les configurations échantillonnées.

En outre, en considérant un système de 1000 particules, on se rend compte que près de 50% des particules se trouvent en surface. Même en considérant 10^6 particules, on en trouve 6% à la surface, surestimant considérablement les effets de surface par rapport à un système réel.

On est donc amené à introduire ce que l'on appelle les conditions périodiques aux limites. On définit une boîte de simulation qui contiendra un nombre limité de particules, et l'on reproduira cette boîte à l'infini dans toutes les directions de l'espace. On forme ainsi un réseau périodique infini (voir figure 2.4). Les propriétés d'un tel système sont *a priori* distinctes d'un système infini et non-périodique, mais en pratique on peut limiter les artefacts issus de l'application de conditions périodiques aux limites en considérant une boîte de simulation suffisamment grande.

Cette technique nécessite quelques précautions. En particulier il ne faut pas comptabiliser l'interaction d'une molécule avec une de ses propres répliques. La portée des interactions ne doit donc pas dépasser la moitié de la plus petite distance de la boîte de simulation. Lorsque l'on calcule l'interaction vue par une particule A exercée par une particule B, l'on considérera la réplique de B la plus proche de A (convention dite d'image minimale). Cela revient à recentrer la boite de simulation autour de A pour ne prendre en compte que ses plus proches voisins.

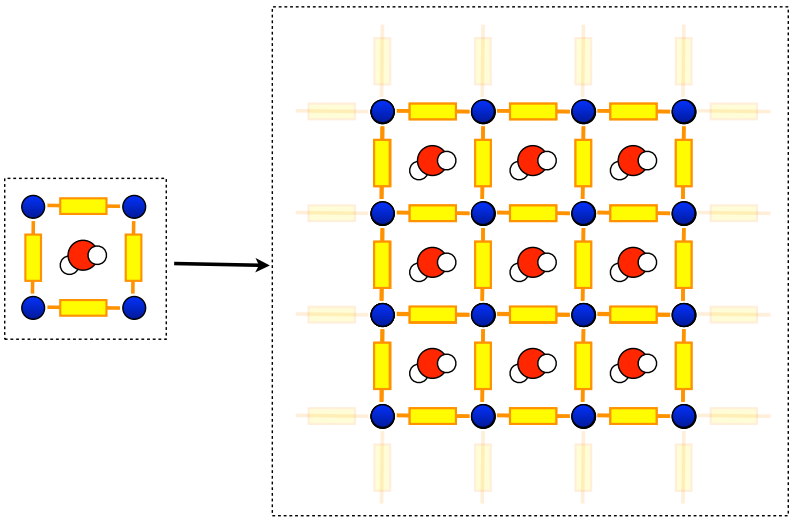


FIGURE 2.4 – Représentation schématique des conditions périodiques aux limites.

2.3.2 Interactions intermoléculaires

L'énergie d'interaction entre les particules d'un système, dans l'approximation classique et pour des particules non liées entre elles, se décompose souvent de la façon suivante :

$$U_{inter} = U_{el} + U_{pol} + U_{disp} + U_{rep} \tag{2.35}$$

Le terme électrostatique U_{el} correspond aux interactions colombiennes entre charges ponctuelles et entre multipôle permanents. L'énergie de polarisation U_{pol} est un terme attractif résultant de l'interaction entre le champ induit par le système et la distribution électronique déformée par ce champ. Le terme de dispersion U_{disp} correspond à l'interaction entre dipôles instantanés due aux fluctuations des nuages électroniques. Enfin le terme de répulsion U_{rep} correspond à l'interaction répulsive entre les nuages électroniques s'interpénétrant (répulsion de Pauli).

Il reste à définir une description analytique de ces différentes contributions qui soit capable de reproduire au mieux les propriétés physico–chimiques du système réel dans des conditions thermodynamiques fixées. Les différents modèles peuvent être issus de calculs quantiques *ab initio*, ou d'ajustements paramétriques sur des valeurs expérimentales, et ont des domaines d'applications variés en terme de conditions thermodynamiques et de systèmes.

Interaction électrostatique

La description la plus simple et la plus efficace des énergies d'interactions électrostatiques consiste à définir la position d'un certain nombre de charges ponctuelles. Cette distribution ponctuelle des charges sur les molécules composant le système peut être issue de calculs quantiques ou d'ajustements paramétriques d'un modèle. Le potentiel électrostatique s'exprime alors sous la forme :

$$U_{el} = \sum_{i>j} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \tag{2.36}$$

où la sommation se fait sur les charges ponctuelles q_i et q_j, r_{ij} est la distance entre ces charges, et ϵ_0 est la permittivité diélectrique du vide.

Il est à noter que cette composante a une portée relativement longue, et converge lentement en augmentant la taille du système. Dans le cas où le système est de charge totale nulle, il existe plusieurs méthodes pour accélérer la convergence, en particulier la méthode de sommation d'Ewald [46].

Interactions de dispersion-repulsion

L'interaction de dispersion peut être modélisée par un terme à deux corps attractif, souvent de la forme r^{-6}. Les termes d'ordres supérieurs sont implicitement pris en compte dans les paramètres de ce modèle, mais on peut choisir de les ajouter explicitement (r^{-8}, r^{-10}, ...). L'interaction de répulsion est un terme de très courte portée qui détermine surtout la distance d'équilibre. Plusieurs expressions analytiques empiriques sont couramment utilisées, en particulier la forme C/r^n avec classiquement n = 12, mais on trouve aussi la forme de Buckingham $C \cdot e^{-b \cdot r}$.

Dans cette étude, j'ai utilisé un potentiel de Lennard-Jones 6-12, qui correspond à ces deux composantes :

$$U_{rep-disp} = \sum_{i<j} 4\epsilon_{ij} \cdot \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{6} \right] \tag{2.37}$$

où l'on fait intervenir deux paramètres par couple de particule (i,j). $\sigma_{i,j}$ est la distance minimale d'approche de deux particules, et ϵ_{ij} est la valeur absolue de l'énergie d'interaction entre deux particules à leur distance d'équilibre $r_{eq} = 2^{1/6} \cdot \sigma_{ij}$.

Le choix des paramètres σ et ϵ est généralement issu d'ajustements empiriques pour reproduire certaines propriétés dans un grand nombre de conditions thermodynamiques. Pour limiter le nombre de paramètres à définir, il n'est pas rare de construire les paramètres correspondant à deux particules de nature différente à partir des paramètres d'interaction entre particules de même type. Il existe un grand nombre de règles de combinaisons possibles, plus ou moins adaptées à certaines situations. La méthode la plus classique, les règles de Lorentz-Berthelot, est celle que j'ai utilisée au cours de cette étude :

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_{ii}\epsilon_{jj}} \tag{2.38}$$

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2} \tag{2.39}$$

En pratique, pour éviter que la portée de l'interaction ne dépasse la moitié de la taille de la boite de simulation, on utilise un rayon de coupure r_c au delà duquel le potentiel est nul, tout en assurant la continuité de celui–ci (voir figure 2.5). On écrit alors :

$$U^{shifted}_{rep-disp}(r) = \begin{cases} U_{rep-disp}(r) - U_{rep-disp}(r_c) & \text{si} r < r_c, \\ 0 & \text{si } r > r_c \end{cases}$$

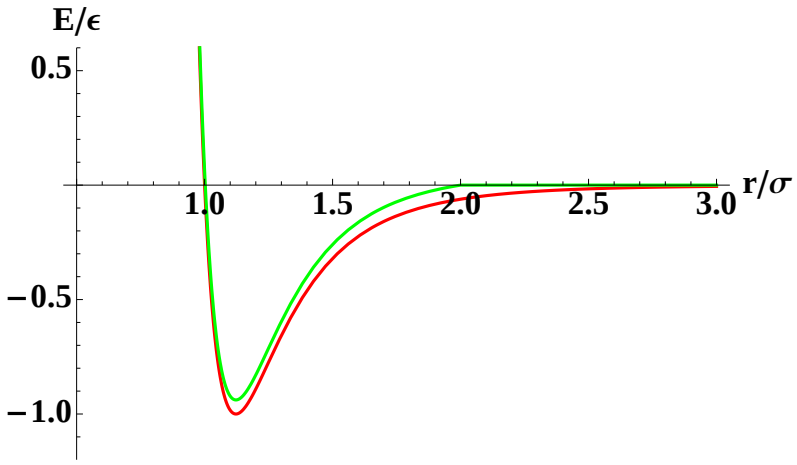


FIGURE 2.5 – Potentiel d'interaction de type Lennard-Jones 6-12 en fonction de la distance entre les deux particules, représenté dans un repère en coordonnées réduites. En rouge le potentiel de Lennard–Jones 12–6, en vert la version utilisant un rayon de coupure $r_c = 2\sigma$.

2.3.3 Interactions intramoléculaires

Les degrés de liberté internes (vibration, rotation) des molécules du système doivent également être pris en compte, et l'on introduit des potentiels analytiques décrivant chaque mode de flexibilité des molécules. Cela peut avoir une influence très importante sur les propriétés du système considéré, et c'est souvent fondamental lors de l'étude des matériaux poreux flexibles. On peut aussi choisir de figer certains modes de vibrations, en particulier pour les petites molécules ne présentant aucun mode de vibration "mou" (i.e. de faible fréquence, donc de large amplitude), en considérant la molécule rigide.

Les potentiels intramoléculaires les plus courants font intervenir un certains nombre de termes. Le potentiel de liaison, décrivant la vibration d'élongation r des liaisons est souvent modélisé par un potentiel quadratique autour de la distance d'équilibre :

$$U_{liaison} = \frac{k}{2} \cdot (r - r_0)^2 \tag{2.40}$$

Le potentiel de pliage, décrivant la vibration d'un angle θ, peut être modélisé par un potentiel quadratique autour d'un angle d'équilibre θ_0 :

$$U_{pliage} = \frac{k}{2} \cdot (\theta - \theta_0)^2 \tag{2.41}$$

ou par une fonction analytique du type :

$$U_{pliage} = \frac{k}{2} \cdot (\cos(\theta) - cos(\theta_0))^2 \tag{2.42}$$

Le potentiel de torsion enfin, décrit l'évolution d'un angle dièdre ϕ, et est couramment exprimé par :

$$U_{torsion} = k(1 + m\cos(n\phi - \phi_0)) \tag{2.43}$$

Chapitre 3

Comportement d'un système modèle

Dans le but de développer des méthodes pour la simulation moléculaire permettant l'étude du couplage entre l'adsorption de fluides et la flexibilité du matériau poreux, on souhaite disposer d'un système modèle simple sur lequel tester ces méthodes. Les matériaux de la famille des MIL-53 présentent une double transition structurale induite par l'adsorption de gaz simples (voir section 3.1) et constituent donc un exemple idéal, bien étudié dans la littérature, tant au niveau expérimental qu'au niveau théorique [47–60]. Par ailleurs, la simulation moléculaire dans l'ensemble thermodynamique adapté, c'est-à-dire l'ensemble osmotique, de cette double transition structurale entre une phase dite ouverte et une phase dite fermée du matériau au cours de l'adsorption, phénomène également appelé respiration, se révèle particulièrement délicate [61].

Cependant, l'utilisation d'un champ de force décrivant à la fois la flexibilité et la dynamique du solide ainsi que ses propriétés d'adsorption requiert un travail et des temps de calculs importants. Mon objectif étant de développer et de tester des algorithmes et des méthodes de simulations, j'ai développé un système modèle présentant la même géométrie, la même phénoménologie et les mêmes propriétés que le matériau réel, tout en permettant des temps de calculs beaucoup plus courts. On s'affranchit au demeurant d'une dépendance à un champ de force paramétrisé dans des circonstances particulières, ce qui augmente la généralité des conclusions obtenues.

Après une brève description de la phénoménologie expérimentale connue des matériaux de la famille des MIL-53, je décrirai ici le modèle utilisé, avant de vérifier que son comportement est bien celui du matériau réel, en particulier en ce qui concerne le phénomène de respiration induit par l'adsorption. Je montrerai aussi les limites des méthodes

standard lors de la simulation moléculaire du processus.

3.1 Comportement des matériaux de la famille MIL-53

Les matériaux de la famille MIL-53 sont constitués de chaînes de centres métalliques M reliés par des groupes hydroxyles pontants (parfois des fluorures) interconnectées par des molécules de 1,4-benzènedicarboxylate. Ils forment ainsi un réseau tridimensionnelle et présentent des cavités unidimensionnelles infinies de section losange. Le métal est trivalent et l'on trouve dans la littérature un grand nombre de métaux, en particulier l'aluminium, le chrome, le fer, le gallium, l'indium ou encore le scandium [62–64]. Après la synthèse, le matériau obtenu a pour formule $[M(OH,F)\ (BDC)_2]\cdot xX$, et les cavités sont occupées par les molécules X d'acides téréphtaliques utilisées lors de la synthèse.

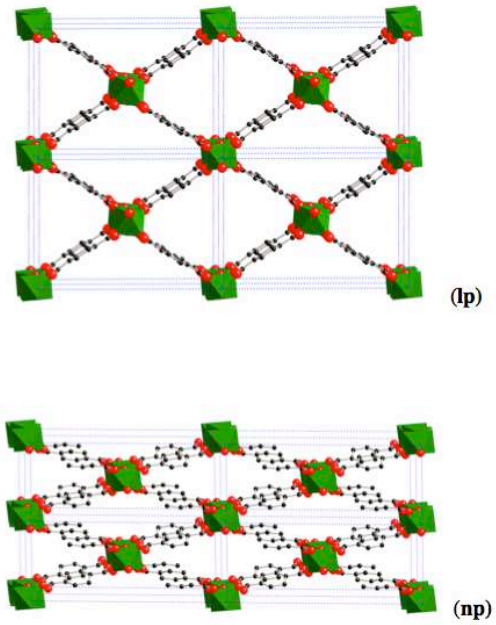


FIGURE 3.1 – Représentation des deux structures stables de la MIL-53(Al). La phase ouverte, ou *large pore* lp, est représenté en haut. La phase fermé, ou *narrow pore* np est représenté en bas.

Dans le cas de l'aluminium, le volume de maille est alors de 1440 $Å^3$. Après l'activation, c'est-à-dire l'augmentation de température amenant à l'évacuation des molécules d'acide téréphtalique, la structure obtenue possède des tunnels vides, et le volume de la maille élémentaire est relativement proche, vers 1486 $Å^3$. L'adsorption de petites molécules au sein

de cette structure peut provoquer dans certaines conditions une transition structurale de large amplitude. L'adsorption d'eau conduit le matériau vers une structure dont le volume de maille est de 1012 Å^3, soit près de 40% de contraction. La transition est réversible, la deshydration provoquant la réouverture du système. [65] Il a été montré que l'adsorption de certaines molécules au sein de cette structure peut provoquer une double transition structurale réversible au cours de l'adsorption. C'est le cas de l'adsorption à température ambiante de CO_2 dans la MIL-53(Al). A pression nulle, le matériau activé est ainsi dans une structure stable ouverte (V = 1486 Å^3). L'adsorption de dioxyde de carbone provoque la fermeture du système vers une structure fermée (V = 1046 Å^3) pour des pressions en fluide d'environ 0,3 bar. Une deuxième transition structurale de la phase fermée vers la phase ouverte se produit pour des pressions plus élevées (P $\simeq$ 5 bar). Les deux transitions sont réversibles, et l'on observe les transitions inverses au cours de la désorption (mais à des pressions sensiblement plus faible, induisant ainsi deux hystérèses lors du cycle d'adsorption–desorption). Ce comportement se révèle très général, et un grand nombre d'adsorbat (méthane, eau, alcools, alcanes, Xenon, ...) provoque ce phénomène dans des domaines de température spécifiques (voir figure 3.2 pour un exemple sur le méthane). [66]

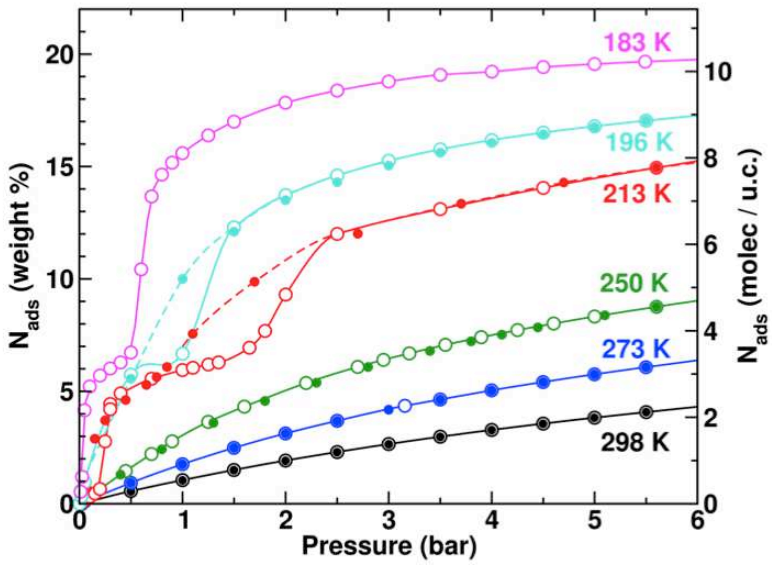


FIGURE 3.2 – Isothermes d'adsorption et de désorption de CH_4 dans la MIL-53(Al) pour plusieurs températures. On observe deux transitions du premier ordre pour des températures comprises entre 200 et 250 K

Changer la nature du métal modifie significativement le comportement du matériau. En particulier, si tous les matériaux de la famille MIL-53 possèdent a priori deux struc-

tures métastables (une dite ouverte, l'autre dite fermée), la structure stable du matériau en l'absence d'adsorbat à température ambiante change en fonction du métal. Ainsi, si la MIL-53(Cr) est stable dans la structure ouverte, c'est la structure fermée de la MIL-53(Ga) qui est la plus stable à température ambiante [67]. Il existe une température d'équilibre thermodynamique entre les deux phases fermée et ouverte ; la phase fermée, la plus dense, est stable pour les températures basses tandis que la structure ouverte est stabilisé par les températures plus élevées pour des raisons entropiques. Il est d'ailleurs possible d'induire des transition structurales en modifiant seulement la température. L'hystérèse associée à cette transition réversible est alors très importante (de l'ordre de la centaine de K). [53]

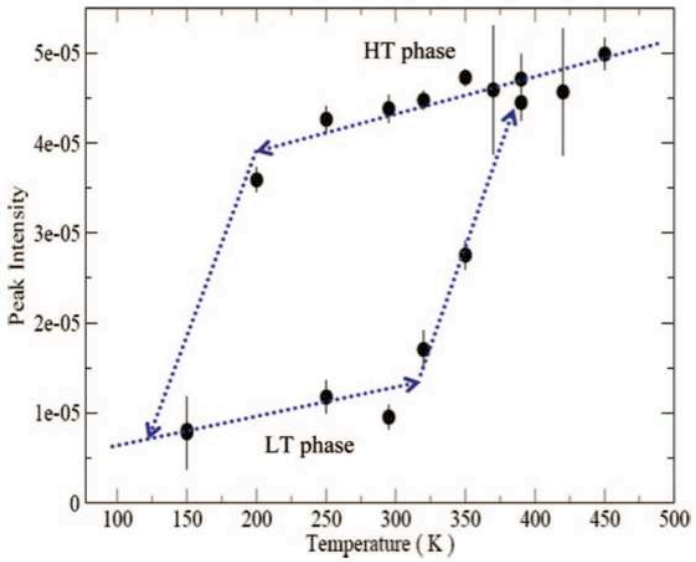


FIGURE 3.3 – Hystérèse observée lors de la transition structurale de la MIL-53(Al) induite par un changement de température. Les phases HT ("High Temperature") et LT ("Low Temperature") correspondent respectivement aux phases ouverte *lp* et fermée *np*.

Un autre stimulus permettant de provoquer une transition structurale d'un matériau de la famille MIL-53 est l'application d'une contrainte physique extérieure. Des expériences d'intrusion de mercure dans la MIL-53(Cr) ont par exemple mis en évidence une transition structurale brusque de la phase ouverte vers la phase fermée, pour des pressions d'environ 50 MPa. Le processus est réversible et présente aussi une large hystérèse, la transition d'ouverture du matériau se produisant pour des pressions de l'ordre de 2 MPa [68].

On observe dans la littérature un certain nombre de dérivés de ces matériaux obte-

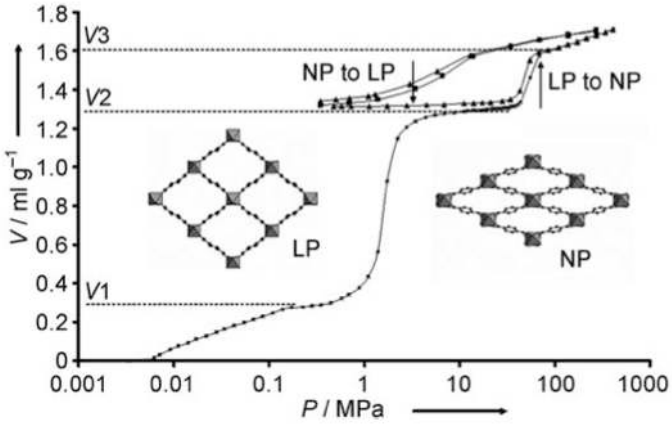


FIGURE 3.4 – Intrusion et extrusion de mercure dans la MIL-53(Cr). Évolution du volume en fonction de la pression exercée. [68]

nus par fonctionnalisation du ligand organiques. Un large panel de structure peut ainsi être obtenu [69] modifiant en particulier les propriétés d'adsorption du solide nanoporeux flexible. Si il est ainsi possible de moduler certaines propriétés, par fonctionnalisation ou en changeant le centre métallique donc, tous les matériaux de la famille MIL-53 présentent un comportement global assez similaire. Ils possèdent deux structures stables de volume poreux distincts, et la modification des conditions thermodynamiques (la température, la pression d'un fluide adsorbé, une contrainte physique extérieure, ...) peut provoquer des transitions structurales. En particulier, l'adsorption d'un fluide induit dans certaines conditions une double transition structurale réversible, phénomène nommé respiration.

Le comportement singulier de ce matériau, impliquant un couplage entre l'adsorption d'un fluide et des transitions structurales d'amplitude importante, ainsi que l'abondance de données expérimentales, font de ce type de système un objet d'étude particulièrement adapté à la problématique de cette thèse.

3.2 Modéle simple d'un matériau de la famille MIL-53

Le modèle, illustré dans la figure 3.5, est constitué de canaux unidimensionnels infinis en forme de losange, séparés par des murs de particules de Lennard-Jones. La distance entre deux angles est appelée L, et est fixée à 10 Å, pour correspondre aux dimensions du matériau réel. L'angle d'ouverture du matériau est appelé α, et prend différentes valeurs en fonction de la phase du matériau. Typiquement, la valeur sera de 42.6° pour la phase

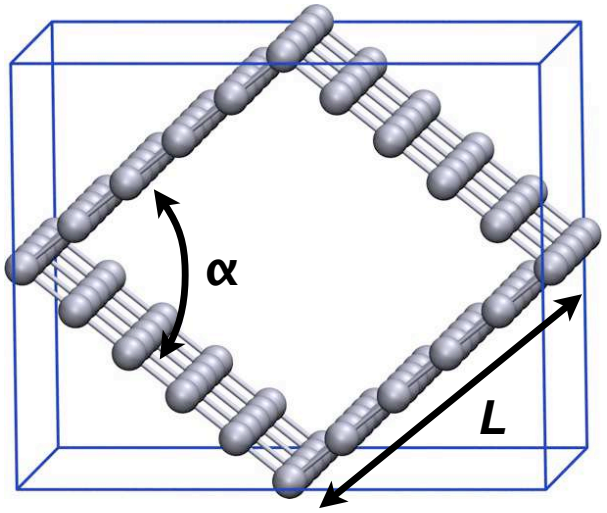


FIGURE 3.5 – Représentation d'une maille élémentaire du modèle simple de MIL-53

fermée, ou *narrow pore np*, et de 75.1° pour la phase ouverte, ou *large pore lp*. Ces valeurs correspondent approximativement aux valeurs expérimentales pour la MIL-53(Al) [65], permettant en particulier de retrouver le même volume poreux. L'axe des pores est l'axe z, et le paramètre de maille c de la maille élémentaire orthorhombique dans cette direction est fixé à 10 Å. Les autres paramètres de maille dépendent alors des valeurs de L et α. Toutes les simulations seront effectuées dans une supermaille $2 \times 1 \times 2$, et on appliquera systématiquement des conditions périodiques aux limites.

Les murs sont donc constitués de particules de Lennard-Jones régulièrement réparties et séparées de 2 Å. L'adsorbat sera lui aussi modélisé par une particule de Lennard-Jones. Les interactions entre particules du fluide et entre le matériau et l'adsorbat seront décrites par un potentiel de Lennard-Jones 12–6, et un rayon de coupure de 7.5 Å. Les paramètres d'interaction du fluide seront fixés à $\sigma_{ff} = 3.5$ Å et $\epsilon_{ff} = 150$ K, valeurs proches de celle du méthane. Plusieurs conditions *sine qua non* doivent être respectées pour que le matériau subisse un phénomène de respiration au cours de l'adsorption [70] :

- La charge maximale, ou quantité maximale d'adsorbat, doit être plus importante dans la phase ouverte *lp* que dans la phase fermé *np*, ce qui est le cas pour des raisons purement géométrique, le volume poreux étant effectivement plus grand.
- L'enthalpie d'adsorption doit être plus favorable dans la phase *np* que dans la phase ouverte *lp*.

Pour vérifier cette dernière condition, plusieurs paramètres du potentiel de Lennard–Jones de l'interaction entre les particules du matériau et celles de l'adsorbat ont été testés en faisant varier ces paramètres dans les intervalles 2.8 Å $\leq \sigma_{\mathrm{wf}} \leq$ 4.0 Å, et $0 \leq \epsilon_{\mathrm{wf}} \leq 300$ K. Des simulations Monte Carlo dans l'ensemble canonique NVT, avec une seule particule d'adsorbat, ont été effectuées pour calculer l'enthalpie d'adsorption en fonction des paramètres du potentiel d'interaction dans les deux phases. Les résultats sont présentés dans la figure 3.6. On y voit clairement que la différence d'enthalpie d'adsorption entre les deux phases est maximale pour $\sigma_{wf} = 3.4$ Å. Il est intéressant de remarquer que c'est un critère fondamentalement géométrique, optimisant l'énergie d'interaction entre la particule adsorbée et les quatres murs voisins. La valeur de ϵ_{wf} quant à elle est intrinsèquement liée à la constante de Henry des isothermes d'adsorption. La valeur de 140 K a été choisie pour retrouver des constantes de Henry comparables aux données expérimentales : typiquement 0,5 bar^{-1} pour la phase lp, 1,0 bar^{-1} pour la phase np, ce qui correspond approximativement à l'adsorption de méthane dans la MIL-53(Al) à 300 K [71].

Pour modéliser la nature bistable du matériau, un terme d'énergie libre du matériau vide a été ajouté. Le profil en fonction de l'angle d'ouverture α, décrit dans la figure 3.7, est défini par un double puits parabolique, continu et dérivable. La différence d'énergie libre entre la phase ouverte et la phase fermée s'écrit en fonction de la température :

$$\Delta F_{host}(T) = \Delta H_{host} - T\Delta S_{host} \tag{3.1}$$

où la différence d'enthalpie du matériau vide est $\Delta H_{host} = 15$ $\mathrm{kJ.mol}^{-1}$ et la différence d'entropie est $\Delta S_{host} = 74$ $\mathrm{J.mol}^{-1}.\mathrm{K}^{-1}$ selon la référence [66]. Ces deux termes sont indépendants de la température. Il n'y a aucune information dans la littérature nous permettant d'évaluer la barrière d'énergie libre, que j'ai donc fixée initialement arbitrairement à 15 $\mathrm{kJ.mol}^{-1}$ dans la plupart des simulations.

Si ce système est extrêmement simple, on s'attend à ce qu'il se comporte qualitativement comme un matériau de la famille MIL-53. En revanche, il n'a aucune prétention à reproduire quantitativement des données expérimentales. On remarquera par exemple que l'angle d'ouverture du matériau est le seul degré de liberté interne du modèle, alors que les ligands organiques du matériau réel disposent d'une certaine flexibilité. En particulier, la rotation du cycle aromatique et la distorsion du groupe carboxylique.

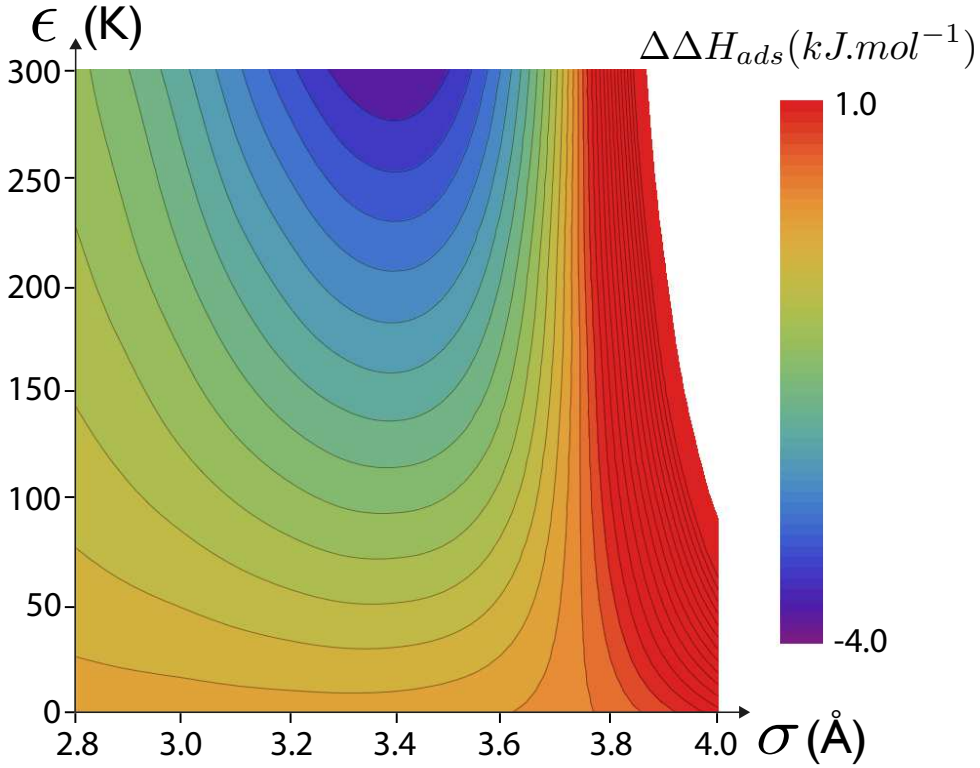


FIGURE 3.6 – Différence d'enthalpie d'adsorption entre les deux structures stable du modèle, en fonction des paramètres de Lennard–Jones σ (en Å) et ϵ (en K) décrivant l'interaction entre les particules de fluide et les particule composant le solide. Ces données sont issues de simulation Monte Carlo dans l'ensemble NVT à 300 K.

3.3 Méthodes analytiques

Un modèle développé au sein du groupe permet de prédire le comportement thermodynamique des matériaux subissant des transitions de phases au cours de l'adsorption, dans un ensemble sous-osmotique limité à un nombre restreint de structures [70]. Contrairement à l'ensemble osmotique qui permet d'explorer tout le continuum des déformations (ici décrit par le paramètre d'ordre α ou le volume V), l'ensemble sous–osmotique est restreint à certaines valeurs discrètes [49]. Le modèle permet, à partir d'isothermes d'adsorption que l'on peut calculer à l'aide de simulations Monte Carlo dans l'ensemble grand canonique, de reconstruire le comportement thermodynamique du système.

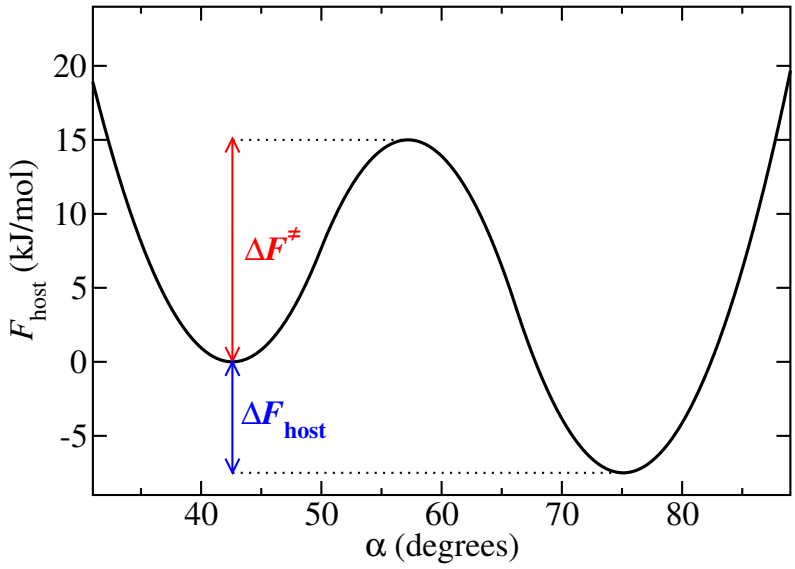


FIGURE 3.7 – Profil d'énergie libre du matériau libre en fonction de l'angle d'ouverture α à 300 K.

3.3.1 Description de la méthode

L'idée centrale est de calculer le grand potentiel Ω^i de chaque phase i du matériau. Pour ce faire, on utilise les relations fondamentales de la thermodynamique, et en particulier :

$$\left(\frac{\partial \Omega^i}{\partial \mu_{ads}}\right)_{V,T} = -N^i_{ads} \tag{3.2}$$

où μ_{ads} et N^i_{ads} sont respectivement le potentiel chimique du fluide adsorbé, et la quantité de particules adsorbées dans la phase i. En intégrant cette équation, et en introduisant le volume molaire $V_m = \frac{\partial \mu}{\partial P}$ du fluide, on peut écrire :

$$\Omega^i(P) = -\int_0^P N^i_{ads}(p) V_m(p)\, \mathrm{d}p \tag{3.3}$$

En réintroduisant l'énergie libre F^i_{host} de chaque phase en l'absence d'adsorbat, on reconstruit le potentiel thermodynamique de l'ensemble sous-osmotique de chaque phase :

$$\Omega^i(P,T) = F^i_{host}(T) + P \cdot V^i - \int_0^P N^i_{ads}(p,T) V_m(p,T)\, \mathrm{d}p \tag{3.4}$$

Il suffit alors de comparer le potentiel thermodynamique correspondant à chaque phase pour déterminer, en fonction des conditions thermodynamiques de température et de pression de fluide, la phase thermodynamiquement stable. Plusieurs points doivent cependant

être déterminés pour pouvoir procéder au calcul.

Tout d'abord, le volume molaire $V_m(p,T)$ du fluide adsorbé peut soit être approché par celui du gaz parfait $V_m(p,T) = RT/P$, soit suivre les données numériques disponibles dans la littérature. On considérera ici que le fluide pur se comporte comme un gaz parfait. Les isothermes d'adsorption pour chaque phase i du matériau sont supposées de plus suivre une isotherme de type I et donc être décrites par une équation de Langmuir :

$$N_{ads}^{i} = \frac{K_H^i \cdot P}{1 + \frac{K_H^i \cdot P}{N_{max}^i}} \tag{3.5}$$

où K_H^i est la constante de Henry correspondant à l'adsorption dans la phase i et N_{max}^i est la quantité maximal d'adsorbat dans la phase i. On peut ainsi réécrire l'équation 3.4 sous la forme :

$$\Omega^i(P,T) = F_{host}^i(T) + P \cdot V^i - N_{max}^i RT \cdot \ln\left(1 + \frac{K_H^i \cdot P}{N_{max}^i}\right) \tag{3.6}$$

La connaissance des isothermes d'adsorption hypothétiques dans chaque phase (supposée rigide) est alors suffisante pour déterminer la thermodynamique du système dans l'ensemble sous-osmotique. On peut en particulier déterminer les pressions de transition entre chaque phases.

3.3.2 Application au modèle

J'ai donc réalisé des simulations Monte Carlo dans l'ensemble Grand Canonique (ou *GCMC*) dans chacune des phases. Le solide y est considéré comme rigide, et l'angle d'ouverture α est constant au cours de chaque simulation. Les isothermes d'adsorption calculées à 300 K sont montrés dans la figure 3.8. On y remarque un comportement très proche des données expérimentales disponibles sur les matériaux de la famille des MIL-53 (voir le panneau inférieur de la figure 3.8). La constante de Henry de la phase fermée *np* est en effet sensiblement plus importante que celle correspondant à la phase ouverte *lp*, ce qui est une condition *sine qua non* pour le phénomène de respiration. On vérifie aussi que la quantité maximale d'adsorbat est bien plus importante dans la phase la moins dense, comme attendu.

Les cartes de densité de présence de l'adsorbat dans chaque phase, données dans la figure 3.9, témoignent de la présence de deux sites d'adsorption dans la phase ouverte *lp*. Si cette observation peut remettre en question l'équation de Langmuir simple utilisée

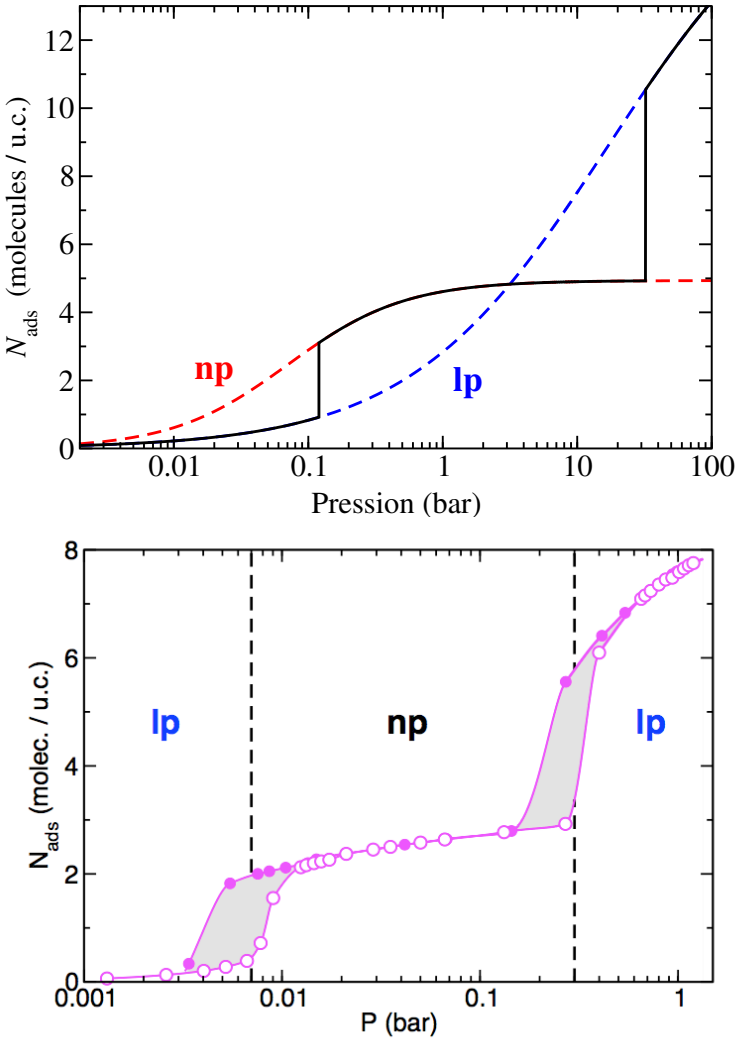


FIGURE 3.8 – En haut : Isothermes d'adsorption calculées à 300 K à l'aide de simulations GCMC dans la structure fermé *np* (rouge) et la structure ouverte *lp* (bleu). L'isotherme d'adsorption à l'équilibre, prenant en compte les transitions structurales, est représentée en noir. En bas : Isothermes d'adsorption de Xenon à 220 K dans la MIL-53(Al) [49]

pour décrire l'isotherme d'adsorption, l'approximation reste tout à fait raisonnable dans les domaines de pressions mis en jeu. À plus forte pression en gaz, ce n'est cependant plus le cas. On vérifiera donc *a posteriori* que les phénomènes que l'on observe, et en particulier les pressions de transition du phénomène de respiration, ne correspondent pas un domaine de pression où l'approximation n'est plus vérifiée (voir plus loin).

On peut alors calculer la différence de grand potentiel en fonction de la pression entre les deux phases du matériau :

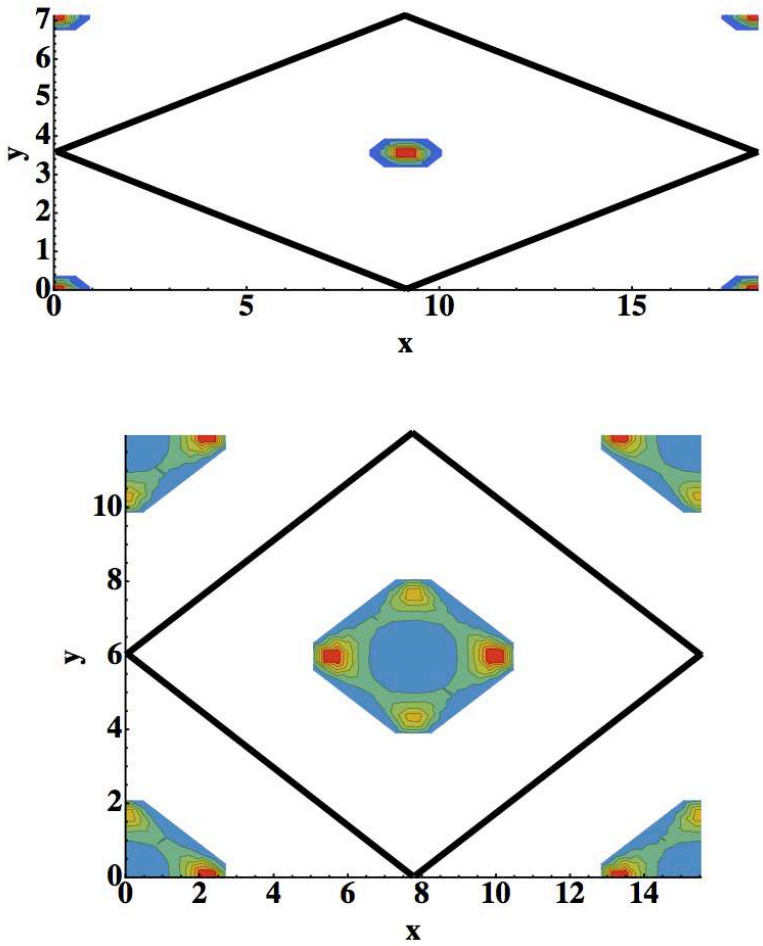


FIGURE 3.9 – Carte de la densité de molécules adsorbées, projetée dans le plan (xy), dans la structure fermée (en haut) et ouverte (en bas) du modèle simple de MIL-53.

$$\Delta\Omega(P,T) = \Delta F_{host}^{np-lp} + P\Delta V^{np-lp} - RT\int_0^P \frac{\Delta^{np-lp}N_{ads}(p)}{p}dp \tag{3.7}$$

et déterminer les pressions de transitions, qui correspondent aux points de croisement avec l'axe $\Delta\Omega = 0$. L'isotherme d'adsorption à l'équilibre présentant les transitions structurales lp→np et np→lp est représenté sur la figure 3.8. Les pressions de transition sont de 0,063 et 46,2 bar respectivement. On observe donc bien le phénomène de respiration lors de l'adsorption à 300 K, ce qui démontre bien l'aptitude du modèle et des valeurs choisies pour les paramètres à reproduire qualitativement le comportement du matériau réel. On peut cependant aller plus loin dans l'analyse et vérifier le comportement en température.

3.3.3 Diagramme de phase (T,P)

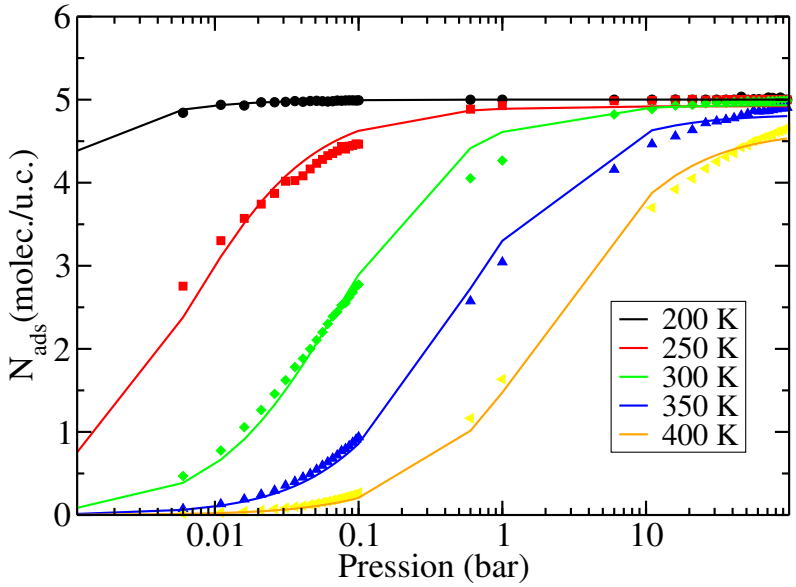


FIGURE 3.10 – Isothermes d'adsorption calculées à l'aide de simulations GCMC dans la structure fermée *np* à plusieurs températures, et les ajustements paramétriques de Langmuir associés.

Pour déterminer le comportement du modèle sur un domaine de température plus vaste, le même procédé a été répété à plusieurs températures comprises entre 200 et 400 K. Des différentes isothermes qui en résultent, représentées sur les figures 3.10 et 3.11, on peut extraire les constantes de Henry K_H et les quantités maximales d'adsorbats N_{max}. On peut remarquer que l'évolution de N_{max} en fonction de la température T est, en première approximation, linéaire (voir figure 3.12). De même, l'évolution du logarithme de la constante de Henry est proportionnelle à l'inverse de la température (voir figure 3.13). Ces observations nous permettent donc d'utiliser des fonctions analytiques simples pour extrapoler les paramètres de l'équation de Langmuir sur un large domaine de température.

À l'aide de ces approximations, on peut alors déterminer la phase la plus stable en fonction des conditions de température et de pression. Le diagramme de phase dans l'ensemble (P,T) est tracé sur la figure 3.14. Pour des températures inférieures à 200 K, le matériau vide est stable dans la phase fermée *np*. Au cours de l'adsorption, le matériau subit une transition structurale vers la phase ouverte *lp* qui peut accommoder un plus grand nombre de particules. Pour des températures supérieures à 375 K, la structure ouverte est la structure stable du matériau vide. L'adsorption n'est jamais en mesure de

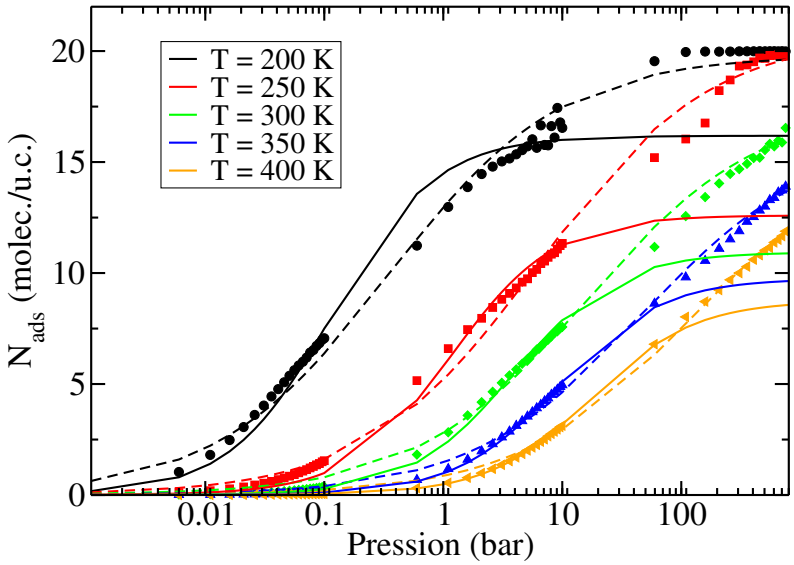


FIGURE 3.11 – Isothermes d'adsorption calculées à l'aide de simulations GCMC dans la structure ouverte *lp* à plusieurs températures, et les ajustements paramétriques de Langmuir associés.

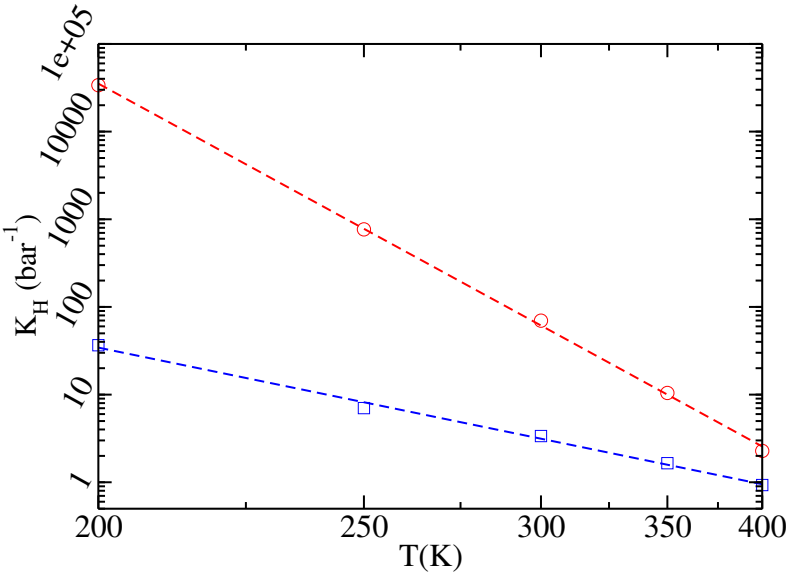


FIGURE 3.12 – Evolution du logarithme de la constante de Henry (échelle logarithmique) en fonction de la température (échelle réciproque), pour les deux phases np (cercles rouges) et lp (carrés bleus). Les tracés en pointillés obtenues par ajustement paramétrique correspondent aux courbes suivantes : $K_H^{np} = 2{,}2 \cdot 10^{-3} \cdot e^{\frac{25311}{RT}}$ et $K_H^{lp} = 1{,}9 \cdot 10^{-3} \cdot e^{\frac{18680}{RT}}$

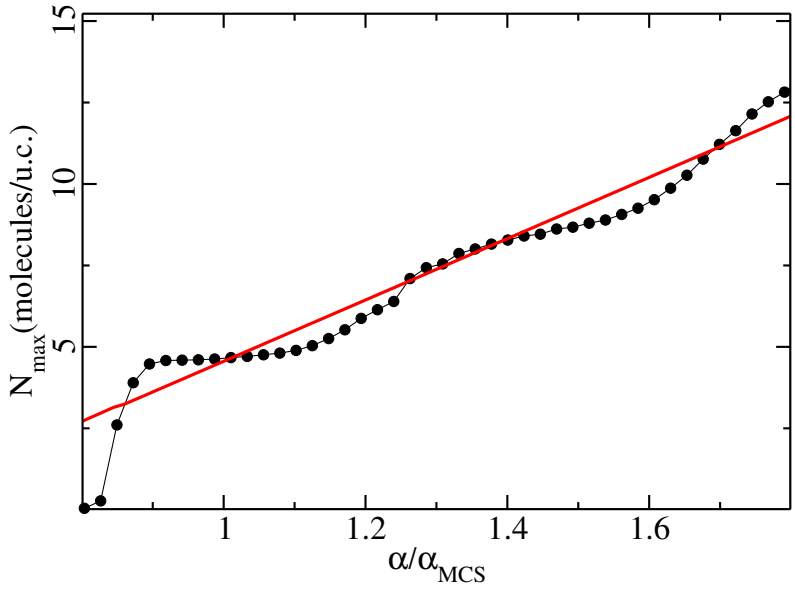


FIGURE 3.13 – Evolution du nombre maximal d'adsorbats (en nombre de molécule par maille) en fonction de la température, pour les deux phases np (cercles rouges) et lp (carrés bleus). Les tracés en pointillés obtenues par ajustement paramétrique correspondent aux courbes suivantes : $N_{max}^{np} = 6{,}02 - 0{,}0044 \cdot T$ et $N_{max}^{lp} = 26{,}17 - 0{,}048 \cdot T$

stabiliser suffisamment la structure dense pour provoquer une transition de phase.

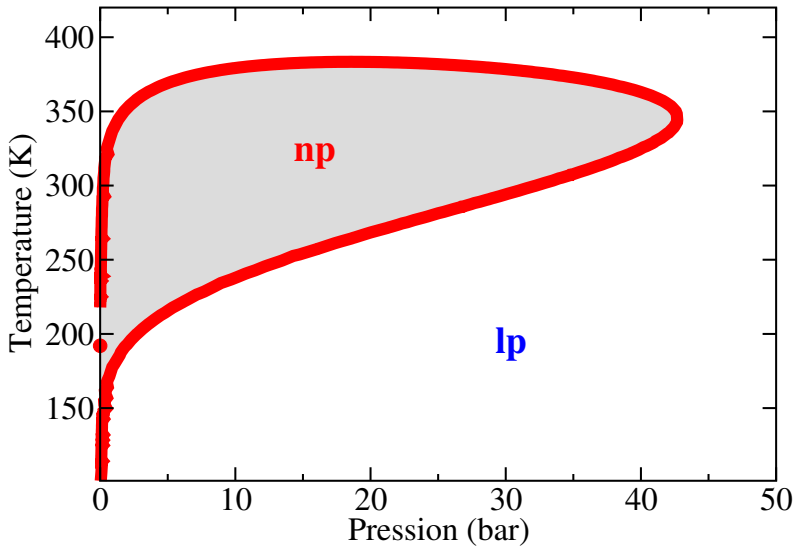


FIGURE 3.14 – Diagramme de phase dans l'espace (P,T) du modèle simple MIL-53.

Pour des températures intermédiaires, la phase la plus stable à pression nulle est la phase ouverte *lp*. L'adsorption des premières molécules stabilise la phase fermée, qui devient finalement plus stable et provoque ainsi une première transition structurale *lp*→*np*. Pour des pressions plus élevées, la phase ouverte, qui possède un plus grand volume poreux et peut donc accommoder plus de particules, redevient la phase la plus stable, et le matériau subit une deuxième transition structurale *np*→*lp*. C'est dans l'intervalle de température 200–375 K que le matériau subit une double transition structurale induite par l'adsorption, phénomène qualifié de respiration.

Cette forme de diagramme de phase et ce comportement en température et pression est précisément ce que l'on observe expérimentalement [49]. Le modèle simple de MIL-53 est donc capable de reproduire qualitativement le comportement du matériau réel. Cependant, la formulation décrite ici est intrinsèquement incomplète, dans le sens où l'on a restreint le matériau à deux configurations, éliminant ainsi tous les effets de flexibilité et de déformations locales de la structure. Il est donc nécessaire de prendre en compte explicitement les degrés de liberté du matériau lors de la description de la flexibilité induite par l'adsorption.

3.4 Simulation moléculaire dans l'ensemble osmotique

Pour évaluer l'efficacité d'une implémentation directe d'une simulation Monte Carlo dans l'ensemble osmotique, j'ai effectué des simulations d'adsorption dans le modèle simplifié de MIL-53 décrit précédemment. Étant donné les contraintes de notre système, en particulier la longueur L fixée (ce qui correspond à la nature rigide des ligands organiques), le seul degré de liberté du modèle correspond à l'angle d'ouverture α des pores. Un mouvement de Monte Carlo modifiant cet angle d'ouverture uniformément sur toute la supermaille a donc été introduit. Une série de simulations à potentiel chimique croissant (respectivement décroissant) permet alors de calculer des isothermes d'adsorptions (respectivement désorption), la configuration initiale de chaque simulation correspondant à la configuration finale de la simulation précédente. Cent millions de pas de Monte Carlo ont été effectués pour chaque simulation, pour des pressions comprises entre 0,01 et 1000 bar.

Plusieurs simulations ont été réalisées, en modifiant en particulier la distribution de probabilité des pas Monte Carlo d'insertion/destruction d'une particule adsorbée et d'ouverture/fermeture de la structure. Des probabilités comprises entre 10% et 20% pour chaque type de pas ont été considérées, et la combinaison de 20% de pas d'inser-

tion/destruction, 20% de changement de structure et 60% de changement de configuration correspond à la meilleure option en vue d'observer des transitions structurales. Le taux d'acceptation des pas d'insertion/destruction est de 10% à basse pression, et descend jusqu'à 1% à haute pression, tandis que le taux d'acceptation des pas de changement de structure est de 5% environ quelle que soit la pression. La très grande majorité des changements de structure du matériau sont de faible amplitude.

Lors de ces simulations directes dans l'ensemble osmotique, le nombre de transitions entre la phase fermée et la phase ouverte est extrêmement faible pour la plus grande partie de la simulation. Les transitions ne se produisent que dans des domaines de pressions bien spécifiques. Les résultats sont détaillés dans la figure 3.15. À $P = 0{,}02$ bar, on assiste à quelques brèves transitions vers la phase fermée. À $P = 0{,}04$ bar, une vingtaine de transitions structurales entre les deux phases sont visibles au cours des 100 millions de pas de la simulation. À $P = 0{,}08$ bar, une seule transition *lp*→*np* se produit après quelques millions de mouvements, et le système reste dans la phase *np* pour le reste de la simulation. Au cours de la désorption, aucune transition ne se produit avant $P = 0{,}64$ bar, où le système subit une seule transition *lp*→*np*. Pour les pressions inférieures, le système se comporte globalement comme lors de l'adsorption, en présentant quelques transitions dans des domaines de pressions spécifiques.

En résumé, au cours de l'adsorption, la première transition du phénomène de respiration est bien observée. Le nombre limité de transitions entre les deux phases malgré la longueur de la simulation Monte Carlo laisse cependant quelques doutes quant à la convergence vers l'équilibre thermodynamique. La seconde transition n'est par contre pas observée. Cette transition nécessite des changements complexes et simultanés dans l'espace des configurations impliquant des modifications des coordonnées des particules, du nombre de particules adsorbées, et du volume de la structure (voir figure 3.16). Le changement de structure ne modifie pas les coordonnées réduites des particules et ne prend donc pas en compte ces changements de configurations. La raison pour laquelle la première transition est observée est liée à la faible quantité d'adsorbat dans la structure lors de la transition. Les changements dans l'espace des configurations sont donc moins nombreux que pour la seconde transition, où le nombre de particules adsorbées est sensiblement plus important.

Concernant la désorption, les conclusions sont essentiellement les mêmes, et seule la transition à basse pression est adéquatement reproduite. L'influence des conditions ini-

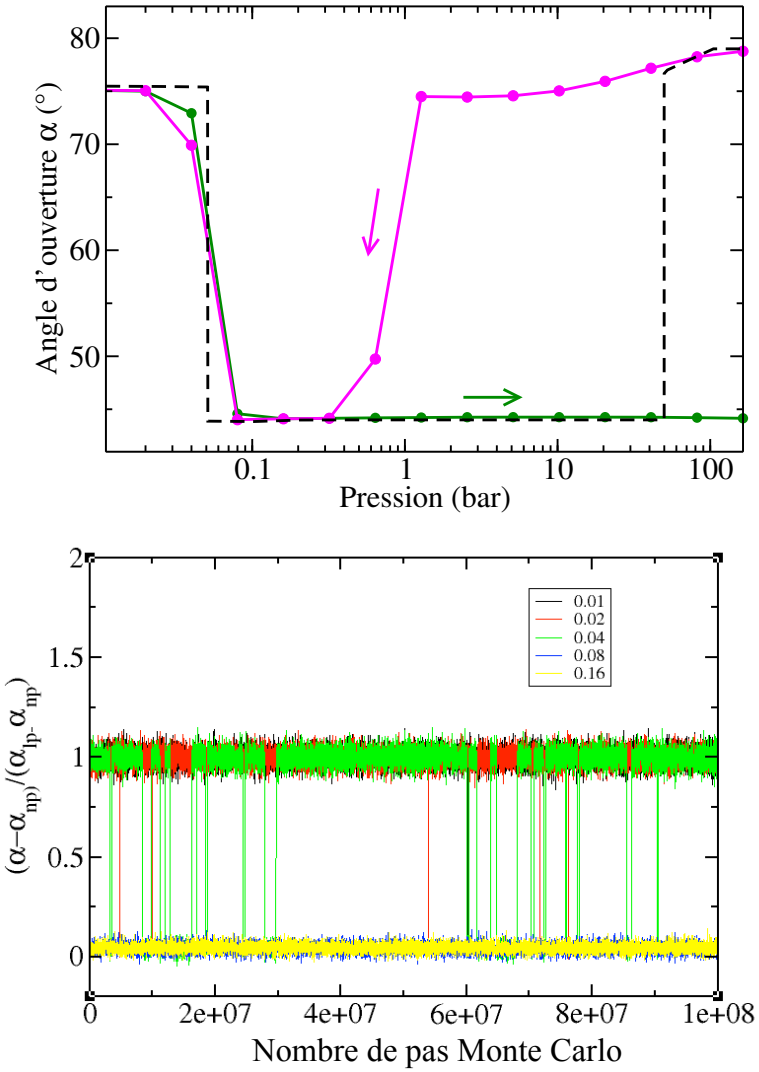


FIGURE 3.15 – En haut : Angle d'ouverture moyen en fonction de la pression en gaz au cours d'un simulation Monte Carlo dans l'ensemble osmotique de l'adsorption (vert) et de la désorption (magenta), à 300 K. L'équilibre thermodynamique est représenté en noir. En haut : Quelques exemples de l'évolution de l'angle d'ouverture au cours de la simulation pour quelques pressions lors de l'adsorption.

tiales est cependant évidente, le système étant initialement dans la phase la plus stable à haute pression. Le fait que la transition vers la structure fermée se fasse à des pressions largement inférieures à l'équilibre thermodynamique indique clairement l'inaptitude de cette méthode à explorer tout l'espace des phases et à converger vers l'équilibre thermodynamique.

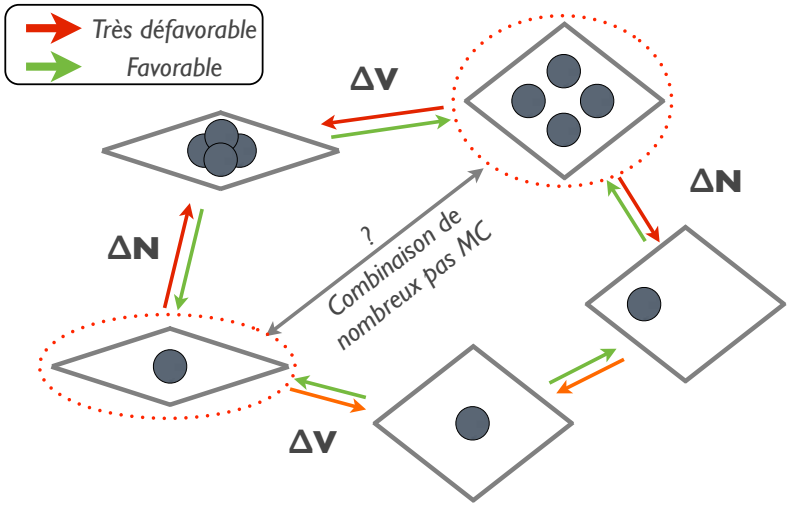


FIGURE 3.16 – Schématisation des différents chemins entre les deux états métastables du système (pointillés rouges). En vert, les mouvements favorables énergétiquement. En rouge, les mouvements très défavorables.

Une implémentation directe de la simulation Monte Carlo dans l'ensemble osmotique de l'adsorption couplée à la flexibilité du solide poreux présente donc beaucoup de difficultés pour atteindre l'équilibre thermodynamique. Une approche différente du problème a été utilisée par Ghoufi et Maurin et montre des problèmes de convergence similaires [61]. En introduisant un nouveau pas Monte Carlo dans la chaîne de Markov qui consiste en une courte simulation de dynamique moléculaire dans l'ensemble (N,P,T), et qui remplace donc un changement direct de volume ou de paramètre de maille, à une simulation Monte Carlo dans l'ensemble grand canonique standard, ils peuvent simuler le comportement du matériau flexible, soumis à l'adsorption d'un fluide, dans l'ensemble osmotique. Cependant, si ce procédé leur permet d'observer la première transition du phénomène de respiration (voir figure 3.17), la technique ne permet pas de reproduire la seconde transition. Bien qu'une modification de certains paramètres du champ de force permette au final d'observer les deux transitions [72], la sensibilité importante au champ de force, et l'impossibilité de voir le système fluctuer entre les deux états lors de la simulation (qui serait synonyme d'équilibre thermodynamique), montre que les algorithmes standards ne sont pas efficaces pour explorer un espace des configurations aussi complexe. Il faudrait introduire des mouvements Monte Carlo complexes, combinant insertion/destruction, et changement de structure et de coordonnées spatiales, pour espérer reproduire toutes les transitions dans une simulation moléculaire, sans réelle garantie de convergence dans un

temps raisonnable.

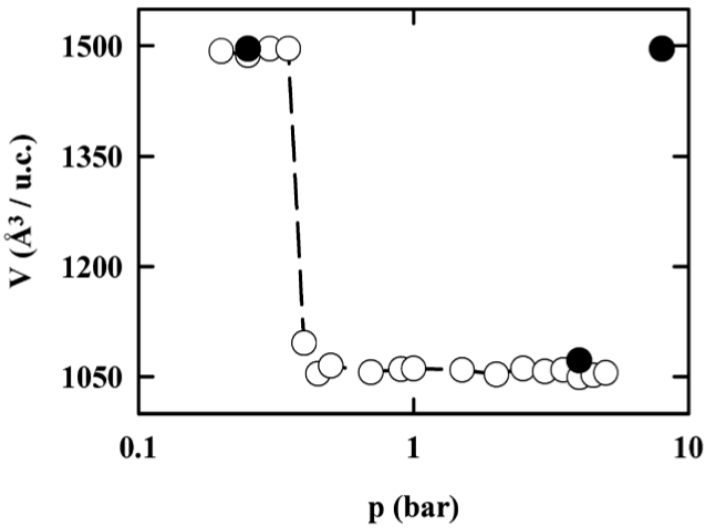


FIGURE 3.17 – Évolution du volume de maille de la MIL-53(Cr) au cours de l'adsorption, en fonction de la pression en CO_2 (cercles blancs). Les cercles noirs représentent les données expérimentales.

3.5 Conclusions

Nous disposons donc d'un modèle minimaliste des matériaux de la famille MIL-53 présentant le même comportement vis-à-vis de l'adsorption que le matériau réel. Son diagramme de phase dans l'espace (P,T) est tout à fait similaire à construits à partir de données expérimentales pour l'adsorption de CO_2, CH_4 et Xe dans la MIL-53(Al). J'ai également montré comment les approches théoriques existantes sont insuffisantes pour décrire rigoureusement l'ensemble des déformations et des transitions structurales dans ce matériau. Le modèle thermodynamique, fondé sur un ensemble sous-osmotique dans lequel seules deux configurations du solide sont prises en compte, ne permet pas de tenir compte de la flexibilité et des déformations locales de la structure du matériau. La simulation moléculaire dans l'ensemble osmotique en revanche prend en compte ces déformations, mais ne permet pas de reproduire de manière satisfaisante la deuxième transition du phénomène de respiration, ni de converger vers l'équilibre thermodynamique.

Je décris dans la suite du manuscrit les efforts que j'ai menés pendant ma thèse pour

développer et décrire des méthodes permettant de pallier ces lacunes dans la description et la simulation à l'échelle moléculaire de l'adsorption couplée à la flexibilité d'un matériau.

Chapitre 4

Profil d'énergie libre dans l'ensemble osmotique

4.1 Méthode de calcul de densité d'états

La simulation moléculaire est devenue au cours des années un outil indispensable à l'étude des phénomènes physico-chimiques à l'échelle moléculaire. La plupart des systèmes complexes peuvent ainsi être étudiés, à partir du moment où l'on dispose d'une modélisation adéquate. Cependant, il existe un certain nombre de cas où les algorithmes de simulation sont incapables d'explorer l'espace des phases et d'atteindre l'équilibre thermodynamique en un temps raisonnable, en particulier quand il existe plusieurs minima de la surface d'énergie potentielle dans des domaines de l'espace des phases très différents, et séparés par des barrières énergétiques importantes. Les méthodes d'exploration boltzmanienne (ou "spontanées") de l'espace des phases, en particulier celles utilisant l'algorithme de Metropolis, sont peu efficaces pour échantillonner les barrières d'énergie. Cela explique les problèmes de convergence rencontrés au cours de la simulation moléculaire Monte Carlo directe dans l'ensemble osmotique de l'adsorption dans le modèle de MIL-53 décrit dans le chapitre 3.

Plusieurs méthodes ont donc été développées dans le but de permettre une exploration plus systématique de l'espace des phases. On peut citer les algorithmes de cluster flip, développé par Swendsen et Wang consistant à introduire des corrélations entre les particules et qui sont généralement appliqués aux transitions du second ordre (notamment pour les modèles sur réseau) [73, 74], la méthode de l'ensemble multicanonique [75, 76] ou encore la méthode de *parallel tempering* ou *replica exchange* [77]. Si ces méthodes sont

souvent efficaces pour franchir les barrières énergétiques, leur formalisme est difficilement généralisable, et nécessite souvent beaucoup d'information concernant le système.

Une autre classe de méthode est celle des calculs d'énergie libre et des densités d'états généralisées. Le principe est de calculer le paysage d'énergie libre en fonction d'un ou plusieurs paramètres d'ordre pertinents pour la description du système moléculaire. Parmi ces méthodes, la méthode de Wang Landau se révèle être particulièrement adaptée aux systèmes et phénomènes complexes, et permet d'obtenir directement le paysage énergétique en fonction d'un nombre arbitraire de paramètres d'ordre. Elle est de plus naturellement adaptée à la problématique de la simulation de l'adsorption dans les matériaux nanoporeux flexibles, et se base sur la méthode Monte Carlo, idéale pour l'ensemble osmotique. Je décris dans ce chapitre une extension de la méthode de Wang Landau à l'ensemble osmotique avant de l'appliquer au cas de l'adsorption de fluide dans le modèle simplifié de MIL-53. Il faut noter que l'utilisation de méthodes d'énergie libre a également été utilisé avec succès par l'équipe de Miyahara [78, 79] qui a reconstruit par intégration thermodynamique les profils d'énergie libre d'un modèle de réseau interpénétré (*Jungle Gym*) en fonction du déplacement relatif des deux sous-réseaux.

4.1.1 Méthode de Wang Landau

La méthode fut initialement introduite dans l'ensemble canonique. L'idée principale est d'accéder à la densité d'états $q(E)$ dont la connaissance permet ensuite de déterminer l'ensemble des observables et grandeurs thermodynamiques du système. Par exemple, on peut calculer la fonction de partition en fonction de cette densité d'états :

$$Q_{N,V,T} = \sum_i e^{-\beta E_i} = \sum_E q(E) e^{-\beta E} \tag{4.1}$$

ou encore l'énergie libre du système :

$$F(N,V,T) = -k_B T \cdot \ln\left(\sum_E \mathrm{q(E)}\ \mathrm{e}^{-\beta E} \right) \tag{4.2}$$

L'algorithme introduit par Wang et Landau [80, 81] permet de calculer cette densité d'états au cours d'une simulation Monte Carlo, et a été utilisé avec succès pour étudier un grand nombre de systèmes (modèle d'Ising [82], fluides de Lennard-Jones, protéines [83]). Il est fondé sur l'observation suivante : la probabilité que le système se trouve dans un état d'énergie E s'écrit :

$$p(E) = \sum_{\text{états i d'énergie E}} p_i = q(E) \cdot \sum_{\text{états i d'énergie E}} \frac{p_i}{q(E)} \tag{4.3}$$

Si l'on parcourt l'espace des configurations de façon à ce que la probabilité d'un état soit proportionnelle à $1/q(E)$, alors :

$$p(E) \propto q(E) \cdot \sum_{\text{états i d'énergie E}} \frac{1}{q(E)^2} \propto q(E) \cdot \frac{q(E)}{q(E)^2} \tag{4.4}$$

et la probabilité $p(E)$ est une constante indépendante de l'énergie, c'est-à-dire que l'histogramme des énergies $H(E)$ sera constant, ou plat. La méthode de Wang Landau consiste donc à construire la densité d'états *on the fly* pour obtenir un histogramme plat sur tout le domaine d'énergie accessible, et ainsi faire converger la densité d'états. Au début de la simulation, la densité d'états est inconnue, et est initialisée à 1 pour toutes les énergies. Au cours de la simulation, la probabilité d'accepter un mouvement d'une configuration d'énergie E_1 à une configuration d'énergie E_2 est choisie comme égale à :

$$p_{acc}(E_1 \to E_2) = \min\left(\frac{q(E_1)}{q(E_2)}, 1\right) \tag{4.5}$$

Il s'agit donc d'un algorithme non-boltzmannien. À chaque fois que le système visite un état d'énergie E, la densité d'états et l'histogramme des énergies sont mis à jour de la manière suivante :

$$g(E) \quad \to \quad g(E) \times f \tag{4.6}$$

$$H(E) \quad \to \quad H(E) + 1 \tag{4.7}$$

où f est un réel supérieur à 1. Lorsque H(E) est considéré comme plat, la densité d'états a convergé avec une précision de l'ordre de $\ln(f)$.

Critère de visite homogène

Il est évidemment difficile, voire tout simplement impossible, d'obtenir en pratique un histogramme parfaitement plat sur tout le domaine d'énergie accessible. En pratique, des critères moins restrictifs sont utilisés [84]. Une option consiste à considérer que l'histogramme est plat quand :

$$0.8 \cdot \langle H(E) \rangle < H(E) < 1.2 \langle H(E) \rangle \qquad \forall E \tag{4.8}$$

ce qui revient à accorder, ici, 20% de variation par rapport à la moyenne de visites. Un critère moins restrictif encore consiste à considérer que l'histogramme est plat quand :

$$\min(H(E)) > \frac{500}{\sqrt{f}} \tag{4.9}$$

c'est-à-dire que chaque état est visité au moins un certain nombre de fois, d'autant plus grand que la précision souhaitée est élevée. Si ce deuxième critère est en principe bien différent et beaucoup moins restrictif, les résultats sont souvent identiques avec les deux critères de convergence, en particulier quand il existe au moins un état dont la densité est significativement moins importante que les autres. Il convient tout de même de systématiquement tester plusieurs critères et paramètres, pour choisir le moins restrictif et donc le plus efficace en terme de temps de calcul tout en obtenant le même résultat qu'avec les critères les plus restrictifs.

Évolution du facteur f

Le processus est itératif et la densité d'états est construite par étapes. Initialement, le facteur f peut être aussi grand que l'on souhaite, et est typiquement fixé à e^1. Cela permet de converger rapidement vers une approximation grossière de la densité d'états, en explorant rapidement l'espace des phases. On diminue par la suite ce facteur à l'aide d'une fonction décroissante monotone (typiquement, $f \to \sqrt{f}$), et l'histogramme des énergies H(E) est réinitialisé à zéro à chaque modification de f. La simulation continue jusqu'à obtenir à nouveau un histogramme plat. Ces étapes sont répétées jusqu'à ce que la valeur de f atteigne un seuil qui définit la précision de la densité d'états (on atteint typiquement des valeurs de f de l'ordre de $\exp(10^{-6}) \simeq 1 + 10^{-6}$).

Il est important de remarquer que la condition de balance qui garantit l'équilibre thermodynamique (voir équation 2.15) n'est *a priori* pas respectée au cours de la simulation suivant l'algorithme de Wang Landau. On ne suit pas une chaine de Markov, car la configuration $i+1$ ne dépend plus exclusivement de la configuration i mais de tout l'historique de la simulation via la densité d'états. Cependant, lorsque f converge vers 1, et que la densité d'états n'est quasiment plus modifiée, on peut considérer que la condition est vérifiée, et l'on peut utiliser la densité d'états pour calculer les observables et grandeurs thermodynamiques.

Au final, c'est la convergence de la densité d'états qui valide la procédure. Si les itérations sur f ne modifient plus la densité d'états, on estime que la procédure a convergé.

L'algorithme utilisé pour la méthode de Wang Landau est résumé sur la figure 4.1. Je m'intéresserai dans la suite à l'extension de cette méthode à d'autres ensemble thermodynamiques et aux densités d'états associées.

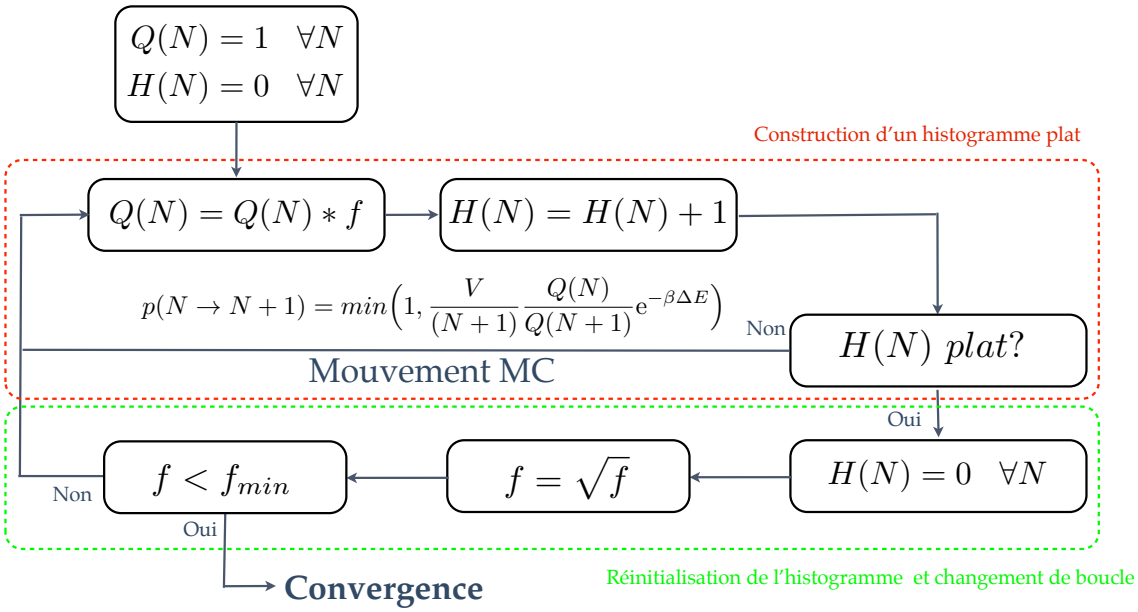


FIGURE 4.1 – Schéma logique de l'algorithme de Wang Landau, étendu à l'ensemble Grand Canonique

4.1.2 Extension à l'ensemble grand-canonique

Adapter la méthode de densité d'états à l'ensemble grand canonique se révèle être assez direct, comme l'a montré Nicolas Desbiens dans son travail de thèse [45, 85]. En utilisant la même logique quel celle décrite précédemment, on remarque que la probabilité de générer une configuration avec N particules en utilisant une simulation Monte Carlo standard est proportionnelle à $q(N)$. On modifie alors les lois de probabilité d'acceptation du pas d'insertion/destruction :

$$p(N \to N+1) = \min\left(1, \frac{V}{(N+1)\Lambda^3} \cdot \frac{q(N)}{q(N+1)} e^{-\beta \Delta E}\right) \tag{4.10}$$

$$p(N \to N-1) = \min\left(1, \frac{(N)\Lambda^3}{V} \cdot \frac{q(N)}{q(N-1)} e^{-\beta \Delta E}\right) \tag{4.11}$$

En appliquant le même développement que celui décrit précédemment, la densité d'états $q(N)$ converge progressivement. Une fois connue, on peut en déduire toutes les grandeurs thermodynamique, en particulier le grand potentiel :

$$\begin{aligned} \Omega_{GC}(\mu,V,T) &= U - TS - \mu N \\ &= -k_B T \cdot \ln\left(\sum_N q(N)\ \mathrm{e}^{\ \beta\mu N}) \right) \end{aligned} \tag{4.12}$$

On peut déjà remarquer l'un des nombreux avantages de la méthode par rapport aux méthodes classiques. La densité d'états ne dépendant pas du potentiel chimique, l'évolution du potentiel thermodynamique en fonction du potentiel chimique est obtenu analytiquement, et il est possible de reconstruire le grand potentiel quel que soit le potentiel chimique, à partir d'une seule et unique densité d'états, et donc à l'aide d'une seule simulation numérique. Lorsque l'on veut obtenir l'évolution d'une observable en fonction du potentiel chimique (ce qui est souvent le cas, notamment pour simuler les isothermes d'adsorption), une seule simulation est nécessaire, contrairement à une méthode GCMC classique qui requiert une simulation pour chaque potentiel chimique. Une simulation Wang Landau est généralement plus longue qu'une simulation standard de Monte Carlo dans l'ensemble grand canonique.

On notera enfin que l'on peut évaluer l'énergie libre de Landau, c'est-à-dire le profil d'énergie libre en fonction d'un paramètre d'ordre, ici le nombre de particule N :

$$\Omega_{GC}^{L}(\mu,V,T;N) = -k_B T \cdot \ln\left(q(N)\mathrm{e}^{\beta\mu N} \right) \tag{4.13}$$

4.1.3 Extension à l'ensemble osmotique

De façon analogue, j'ai montré que la méthode Wang Landau peut être étendue à l'ensemble osmotique, et au calcul de la densité d'états généralisée $q(N,V)$. La probabilité d'acceptation des différents mouvements de Monte Carlo impliquant le volume et le nombre de particules doit être modifiée de la manière suivante :

$$p(\{N,V\} \rightarrow \{N+1,V\}) = \min\left(1, \frac{V}{(N+1)\lambda^3} \cdot \frac{q(N,V)}{q(N+1,V)} \mathrm{e}^{-\beta\Delta E}\right) \quad (4.14)$$

$$p(\{N,V\} \rightarrow \{N-1,V\}) = \min\left(1, \frac{N\lambda^3}{V} \cdot \frac{q(N,V)}{q(N-1,V)} \mathrm{e}^{-\beta\Delta E}\right) \quad (4.15)$$

$$p(\{N,V_{old}\} \rightarrow \{N,V_{new}\}) = \min\left(1, (\frac{V_{new}}{V_{old}})^N \cdot \frac{q(N,V_{old})}{q(N,V_{new})} \mathrm{e}^{-\beta\Delta E}\right) \quad (4.16)$$

On construit ainsi progressivement la densité d'états généralisée $q(N,V)$, en suivant l'algorithme décrit précédemment. Une fois convergé, elle peut être utilisée pour calculer les grandeurs thermodynamiques, en particulier le potentiel thermodynamique de l'ensemble osmotique :

$$\begin{aligned} \Omega_{Os}(\mu,\sigma,T) &= U - TS - \mu N + \sigma V \\ &= -k_B T \cdot \ln\left(\sum_{N,V} q(N,V)\ \mathrm{e}^{\ \beta\mu N - \sigma V}\right) \end{aligned} \quad (4.17)$$

De manière analogue, on peut construire l'énergie libre de Landau :

$$\Omega^L_{Os}(\mu,\sigma,T;N_{ads},V) = -k_B T \cdot \ln\left(q(N_{ads},V)\mathrm{e}^{\beta\mu N_{ads} - \sigma V}\right) \quad (4.18)$$

4.1.4 Réduction du nombre de dimensions de la densité d'états

Le temps de calcul nécessaire pour converger la densité d'états augmente très rapidement avec le nombre de paramètres d'ordre, et donc la dimensionalité de la densité d'états. En pratique, on est très rapidement limité à quelques paramètres d'ordre. Même dans le cas de l'ensemble osmotique présenté dans la section précédente, où seuls deux paramètres d'ordre sont considérés, les conditions strictes de convergence requièrent des temps de calcul très importants. Une approche possible à ce problème consiste à utiliser la nature fondamentalement parallélisable de la méthode. On peut ainsi faire des simulations indépendantes sur des domaines disjoints des paramètres d'ordre à explorer. La densité d'états totale est alors reconstruite par continuité. On peut même reconstruire la densité d'états 2D à partir de densités d'états mono-dimensionnelles, comme je vais le décrire ce-dessous.

Dans le cadre d'un calcul de densité d'états bi-dimensionnelle, deux possibilités sont envisagées, schématisées dans la figure 4.2. La première consiste à calculer les densités d'états mono-dimensionnelles à nombre de particules fixé $q(V;N)$, et à reconstruire la densité d'états 2D $q(V,N)$ en utilisant une densité d'états à volume V_{ref} fixé $q(N;V_{ref})$. La seconde consiste à calculer la densité d'états $q(N;V)$ pour plusieurs volumes V en fonction du nombre de particules N, et à reconstruire la densité d'états 2D à l'aide de la densité d'états $q(V;N_{ref})$ pour un nombre de particules N_{ref} donné.

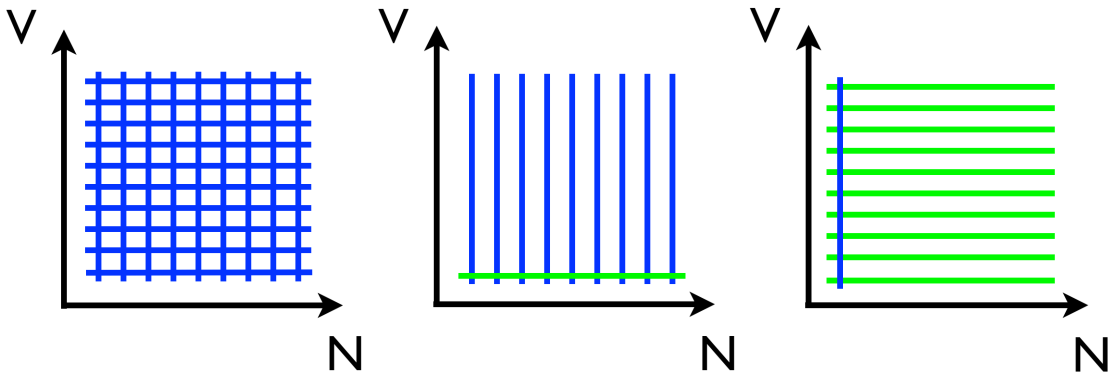


FIGURE 4.2 – Schémas de reconstruction de la densité d'états généralisée 2D, soit directement (gauche), soit à l'aide de simulations Wang–Landau à N fixé et reconstruit à partir d'une densité d'états à un volume de référence V_{ref} (milieu), soit à l'aide de simulations Wang–Landau à V fixé et reconstruit à partir d'une densité d'états à un nombre de particules fixé, typiquement $N = 0$ (droite).

Cependant, il convient de remarquer que la deuxième option offre un avantage conséquent puisque la densité d'états $q(V;N=0)$ est connue et s'écrit :

$$\Omega_{WL}(N=0,V;\mu,\sigma) = F_{host}(V) + \sigma V \tag{4.19}$$

où $F_{host}(V)$ est l'énergie libre du matériau vide. On peut finalement écrire :

$$\Omega_{WL}(N,V;\mu,\sigma) = F_{host}(V) + \sigma V + \Omega_{WL}(N;\mu,V) \tag{4.20}$$

Non seulement cela permet de diminuer le temps de calcul très largement, mais aussi de reconstruire la densité d'états 2D pour plusieurs profils d'énergie libre du matériau vide. On peut ainsi facilement étudier l'influence de ce profil sur le comportement du matériau face à l'adsorption de gaz.

4.2 Application au modèle de MIL-53

Étant donné les problèmes de convergence de la simulation moléculaire dans l'ensemble osmotique expliqués dans le chapitre 3 pour le cas de l'adsorption dans le modèle de MIL-53, j'ai appliqué la méthode de calcul de densité d'états décrite dans la section précédente à ce système ce qui a permis de comprendre le comportement de ce système flexible au cours de l'adsorption.

L'ensemble des codes informatiques utilisés au cours de cette thèse a été écrit en utilisant une bibliothèque de simulation moléculaire développée dans le groupe depuis quelques années, *Domino*. L'utilisation d'une bibliothèque de routines laisse beaucoup de liberté pour programmer de nouveaux algorithmes, d'autant qu'il est possible de rajouter et/ou modifier certaines fonctions.

Étant donné la géométrie du système illustré dans la figure 3.5, j'ai choisi l'angle α comme paramètre d'ordre pour décrire l'évolution de la structure du matériau plutôt que le volume V. Une série de 52 calculs Wang Landau 1D a ainsi été réalisée pour différentes valeurs du paramètre α comprises entre 35° et 86° afin d'obtenir une série de densités d'états $q(N;\alpha)$ et les profils d'énergie libre correspondants $\Omega_{WL}(N,\mu;\alpha)$. Pour chaque simulation, 23 itérations ont été effectuées, diminuant progressivement la valeur de f pour amener la densité d'états à converger. De 250 millions à 1 milliard de mouvements Monte Carlo ont été nécessaires pour la dernière itération, la plus longue en terme de temps de calcul. En utilisant le profil d'énergie libre du matériau vide, on reconstruit la densité d'états bi-dimensionnelle $q(N,\alpha)$ et les profils d'énergie libre.

4.2.1 Paysage d'énergie libre de Landau dans l'ensemble osmotique

Le paysage d'énergie libre de Landau ainsi obtenu en fonction de l'angle d'ouverture de la structure α et du nombre de particules adsorbée N_{ads} est donné dans la figure 4.4, pour différents potentiels chimiques correspondant à des pressions en gaz comprises entre 0.001 et 100 bar. On observe la présence de deux formes métastables du système, correspondant à deux puits dans le paysage énergétique, séparées par un point–selle correspondant à l'état de transition entre les deux minima. Ces observations sont la conséquence directe de la nature bi-stable du matériau, prise en compte par la nature bi-parabolique du profil

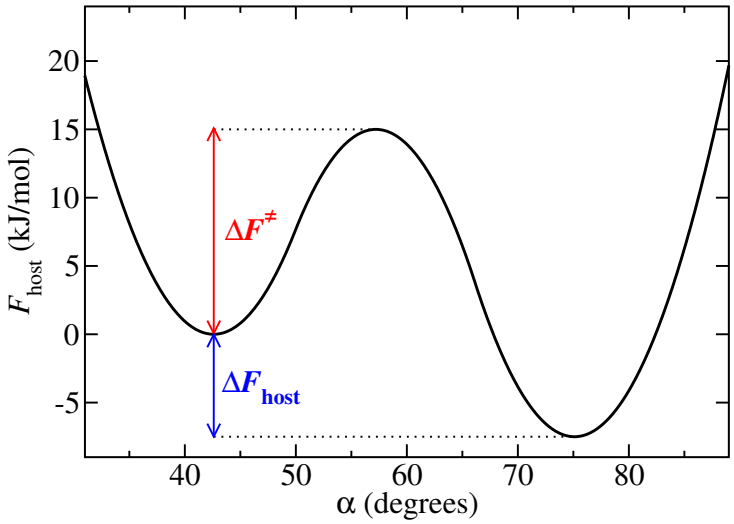


FIGURE 4.3 – Énergie libre du matériau vide en fonction de l'angle d'ouverture α à 300 K

d'énergie libre du matériau vide (voir figure 4.3).

Pour des pressions faibles, le paysage énergétique est majoritairement dominé par l'énergie libre du matériau vide, ce qui est cohérent avec un nombre de particules adsorbées faible voire nul à ces pressions. La forme la plus stable étant alors définie par cette énergie libre, elle correspond à la phase ouverte *lp*, ce qui est cohérent avec les observations expérimentales à 300 K. En augmentant la pression, les deux phases se comportent différemment, le minimum de la phase fermée *np* se décalant vers des quantités de particules adsorbées non nulles alors que la phase *lp* continue d'être vide. Ceci est cohérent avec la différence de constante de Henry, plus importante dans la phase fermée que dans la phase ouverte.

En identifiant les minima locaux de la surface d'énergie, on peut tracer l'évolution de l'énergie libre de Landau des deux états métastables en fonction de la pression en gaz. On peut ainsi observer sur la figure 4.5 que l'adsorption de particules stabilise la phase fermée *np* du matériau par rapport à la structure ouverte *lp* vide. Ce premier croisement se produit à une pression en gaz de 0,051 bar, et correspond à l'équilibre thermodynamique de la première transition du phénomène de respiration induite par l'adsorption. Ce résultat, et en particulier la valeur de la pression d'équilibre, est cohérent avec les résultats obtenus dans le chapitre 3 à partir de simulations moléculaires dans l'ensemble osmotique et le modèle analytique fondé sur les simulations dans l'ensemble grand canonique. En

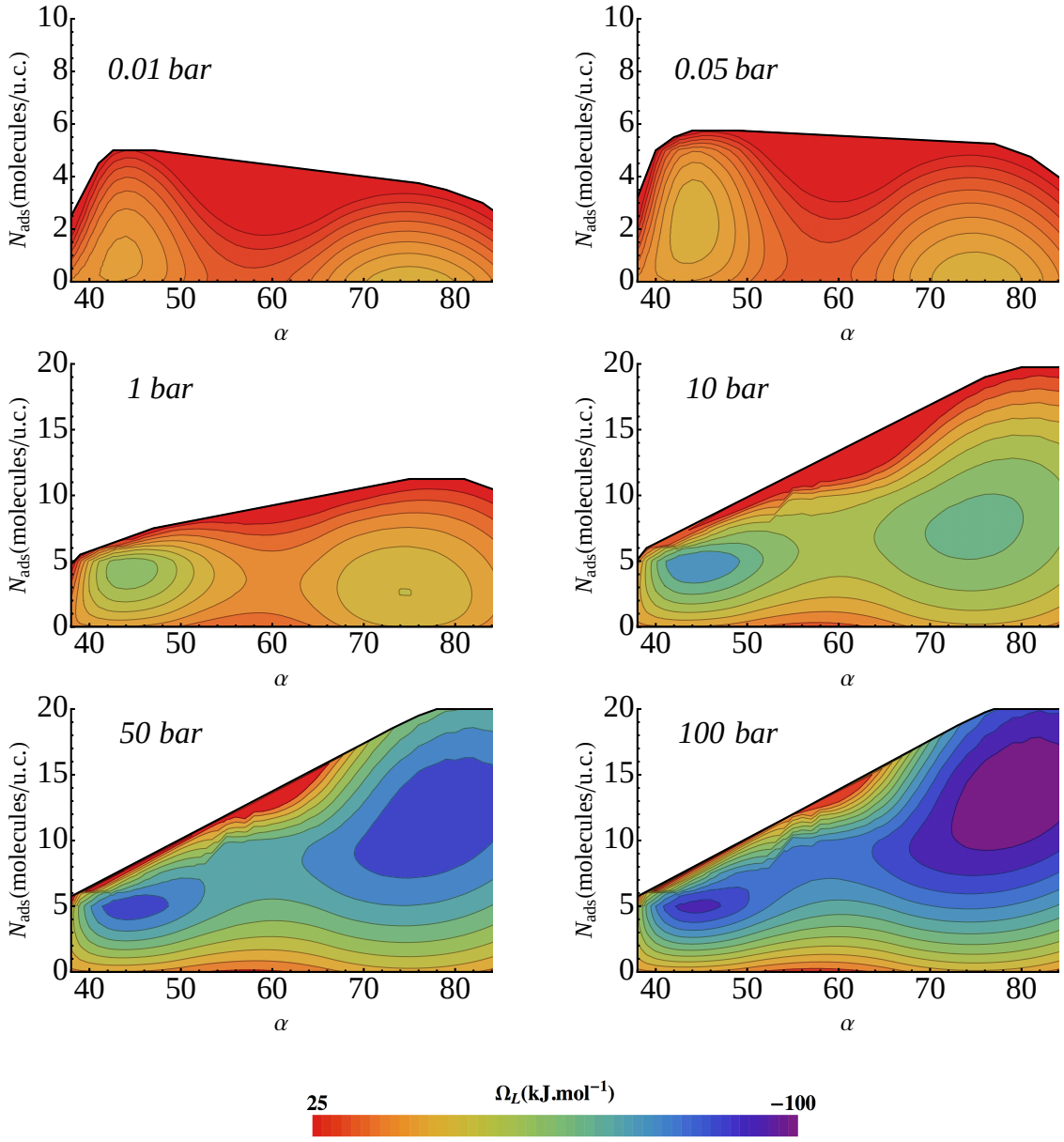


FIGURE 4.4 – Évolution du paysage d'énergie libre de Landau dans l'espace (α,N_{ads}) à plusieurs pression en gaz et à une température de 300 K.

augmentant encore la pression en gaz, le nombre de particules adsorbées dans la phase fermée *np* atteint son maximum, tandis que l'adsorption continue de stabiliser la phase ouverte *lp*. La différence d'énergie libre commence à décroître à partir de 3 bar, et la pression d'équilibre, correspondant à la seconde transition du phénomène de respiration induite par l'adsorption, est de 50,9 bar.

La connaissance du paysage d'énergie libre de Landau dans l'ensemble osmotique per-

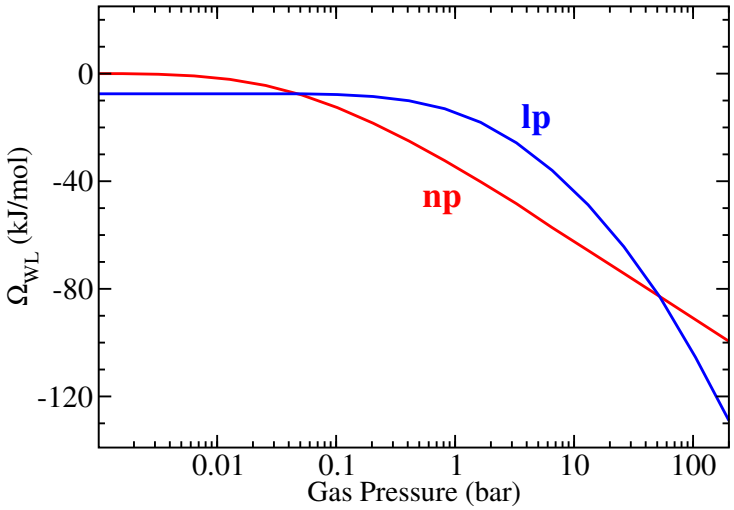


FIGURE 4.5 – Évolution de l'énergie libre de Landau des deux minima de la surface correspondant aux phases métastables np et lp, en fonction de la pression en gaz, à 300 K.

met de comprendre le comportement du matériau sous adsorption, et en particulier comment l'adsorption stabilise une structure plutôt qu'une autre à différentes pressions.

4.2.2 Évolution de la structure du matériau au cours de l'adsorption

On peut aussi obtenir un certain nombre d'informations à propos de l'évolution de la structure au cours de l'adsorption à l'aide du paysage énergétique décrit dans la section précédente. En identifiant les minima d'énergie locaux correspondant aux deux phases métastables du matériau, on peut tracer l'évolution de l'angle d'ouverture de la structure pour chaque phase. Les résultats obtenus sont comparés aux données issues de la simulation directe dans l'ensemble osmotique et sont présentés dans la figure 4.6. Si la pression d'équilibre de la première transition du phénomène de respiration est la même quelle que soit la méthode, la situation est bien différente pour la deuxième transition. En effet, lors de la simulation moléculaire directe dans l'ensemble osmotique, cette transition n'est observée que lors de la désorption, et à une pression bien différente de celle déterminée par la méthode de densité d'états généralisée, qui correspond à la pression de transition à l'équilibre thermodynamique. Notre méthode d'énergie libre permet donc de pallier complètement aux problèmes de convergence rencontrés lors de la simulation moléculaire directe.

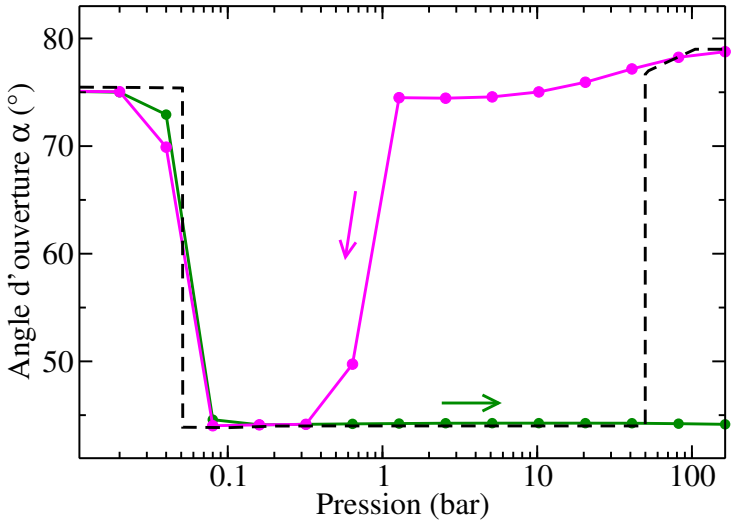


FIGURE 4.6 – Évolution de l'angle d'ouverture du minimum de la surface d'énergie libre de Landau (tirets noirs), et comparaison avec les données issues de la simulation moléculaire d'adsorption (vert) et de désorption (magenta) dans l'ensemble osmotique par Monte Carlo

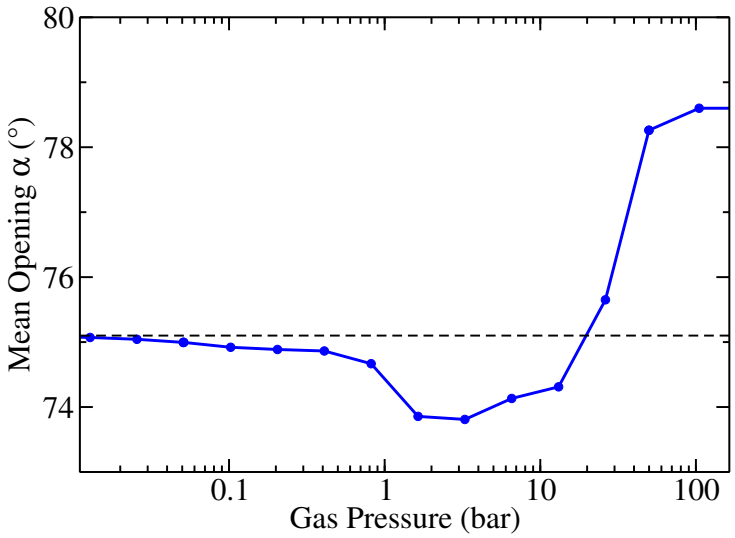


FIGURE 4.7 – Évolution de l'angle d'ouverture de la structure de la phase lp en fonction de la pression en gaz, calculé à partir de la densité d'états. Les pointillés noirs correspondent à la structure stable vide.

Un autre point sur lequel ces simulations se rejoignent est la déformation locale de

chaque structure métastable autour de leur structure d'équilibre. Effectivement, on remarque une diminution significative de l'angle d'ouverture des deux structures au cours de l'adsorption. L'évolution de l'angle d'ouverture du minimum local de la surface d'énergie libre correspondant à la structure ouverte *lp*, en fonction de la pression en gaz, est montré dans la figure 4.7. À pression faible, l'angle d'ouverture correspond à celui de la structure vide (tirets horizontaux), mais lors de l'adsorption des premières molécules, on remarque une diminution du volume poreux, qui atteint un minimum à $\alpha = 73.9^{\circ}$vers $P = 3$ bar. À pression plus importante, la structure s'ouvre significativement ($\alpha > 78^{\circ}$). Ce phénomène de contraction-dilatation locale induit par l'adsorption est un comportement standard observé dans un grand nombre de matériaux poreux [86, 87]. Qualitativement, ce processus se comprend aisément, le matériau adaptant sa structure à la présence des premières molécules d'adsorbat pour maximiser les interactions avec le solide, ce qui correspond à la contraction initiale. Puis à des pressions plus importantes et donc des quantités d'adsorbats plus importantes, le matériau tend cette fois à maximiser son volume poreux pour accommoder le plus de particules. L'amplitude des variations de volume ainsi engendrées est liée aux constantes de flexibilité du matériau, qui peuvent être calculées à l'aide de méthodes *ab initio* sur des systèmes réels [88, 89] et à l'amplitude du stress induit par l'adsorption (voir chapitre 6).

K_{rel}	Pression de la première transition (bar)	Pression de la seconde transition (bar)
1	0.051	50.9
1.81	0.053	50.8
3.43	0.057	50.8
6.66	0.058	49.2
13.1	0.059	48.6
27.1	0.063	47.7
54.1	0.063	46.4
135	0.063	46.4
1350	0.063	46.4

FIGURE 4.8 – Pressions de transitions calculées pour différentes valeurs du module élastique du matériau, par rapport au module élastique de référence correspondant à une barrière d'énergie de 15 kJ.mol^{-1}.

En comparant les pressions de transition calculées à partir du formalisme de den-

sité d'états ou du modèle analytique appliqué aux isothermes d'adsorption simulées par Monte Carlo dans l'ensemble Grand Canonique (voir chapitre 3), on remarque des différences faibles mais néanmoins significatives. En particulier, la première transition se produit à une pression de 0,051 bar selon la méthode de densité d'états, alors que le modèle analytique prévoit une transition à 0,062 bar. Pour la seconde transition, la pression d'équilibre calculée à l'aide de la technique de Wang–Landau est de 50,9 bar, alors qu'elle est de 46 bar selon le modèle analytique. Une interprétation possible de cette différence est la prise en compte de la flexibilité locale de la structure dans l'approche utilisant la densité d'états, alors que chaque structure est essentiellement rigide dans les simulations GCMC qui servent de point de départ au modèle analytique. En profitant de la possibilité de recalculer le paysage d'énergie libre de Landau pour différents profils d'énergie libre du matériau vide sans recalculer la densité d'états, il est possible de vérifier cette hypothèse sans aucune simulation supplémentaire, en rendant virtuellement le matériau rigide, c'est-à-dire en augmentant progressivement la constante d'élasticité des deux phases *np* et *lp*. Le tableau 4.8 montre l'évolution des pressions de transitions calculés via Wang–Landau lorsque l'on rend le matériau de moins en moins flexible, c'est-à-dire en augmentant la barrière d'énergie libre du matériau vide, et donc les constantes élastiques. Comme attendu, les résultats convergent alors vers les valeurs issues du modèle analytique sous-osmotique restreint aux deux structures d'équilibre figées. On met ainsi directement en évidence l'importance de prendre en compte la flexibilité locale (élasticité) de la structure, qui influe significativement la valeur des pressions de transition.

4.2.3 Interprétation du phénomène d'hystérèse à l'aide de considérations sur l'énergie d'activation

À partir du paysage énergétique bi-dimensionnelle obtenu précédemment, on peut déduire un "chemin réactionnel" sur la surface d'énergie libre pour chaque transition du phénomène de respiration. En particulier, on peut trouver la position de l'état de transition de la réaction, qui correspond au point–selle de la surface d'énergie libre. La connaissance de l'énergie des minima correspondant aux deux structures métastables permet ainsi de déterminer les barrières d'énergie libre impliquées dans les transitions $np \rightarrow lp$ et $lp \rightarrow np$. L'existence de ces barrières est une explication possible aux hystérèses qui sont systématiquement observées expérimentalement lors d'un cycle d'adsorption–désorption. Des travaux menés au sein du groupe par Carlos Triguero ont en particulier mis en évidence l'influence de cette barrière d'énergie libre sur la dynamique du phénomène de respiration à l'échelle du cristal [90].

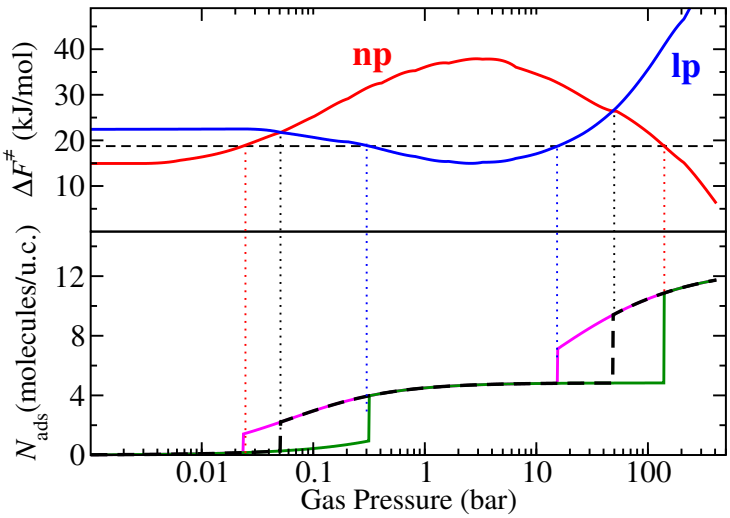


FIGURE 4.9 – En haut : barrières d'énergie libre des transitions $np \rightarrow lp$ (rouge) et $lp \rightarrow np$ (bleu), en fonction de la pression en gaz. En bas : Isotherme d'adsorption (vert) et de désorption (violet).

L'évolution de la barrière d'énergie libre pour les deux transitions $np \rightarrow lp$ et $lp \rightarrow np$ en fonction de la pression en gaz est représentée sur la figure 4.9. Bien qu'un véritable cadre théorique permettant de relier cette barrière d'énergie libre à l'hystérèse n'existe pas à l'heure actuelle dans la littérature, on peut mettre en place un modèle très simple pour comprendre qualitativement le phénomène. En effet, on peut tout simplement considérer que la transition n'est possible que si la barrière d'énergie libre est suffisamment faible, i.e inférieure à un certain seuil. La détermination de cette valeur critique est en l'état parfaitement arbitraire, et son indépendance vis-à-vis de la structure considéré, ou encore de la pression, est une approximation importante. Cependant, cela nous permet d'obtenir une interprétation simple expliquant l'hystérèse observée lors d'un cycle d'adsorption–désorption.

En effet, lors de l'adsorption des premières molécules, la barrière d'énergie libre de la transition $lp \rightarrow np$ diminue, tandis que celle de la transition $np \rightarrow lp$ augmente. Les deux courbes se croisent à l'équilibre thermodynamique entre les deux phases, les deux minima étant alors à la même énergie libre. Au-delà de cette pression, c'est la phase *np* qui est la plus stable, mais la barrière est supérieure au seuil, et la transition est alors bloquée. Le système reste dans l'état métastable *lp* jusqu'à que la barrière soit suffisamment faible, et que la transition puisse se produire, à une pression forcément supérieure à la pression

d'équilibre. De façon tout à fait analogue, lorsque la pression en gaz atteint la deuxième pression de transition, la barrière d'énergie libre est trop importante pour que la transition puisse se produire. Lorsque la pression augmente encore, la barrière devient plus faible que la valeur critique défini précédemment et la deuxième transition du phénomène de respiration se produit, encore à une pression supérieure à la pression d'équilibre entre les deux phases.

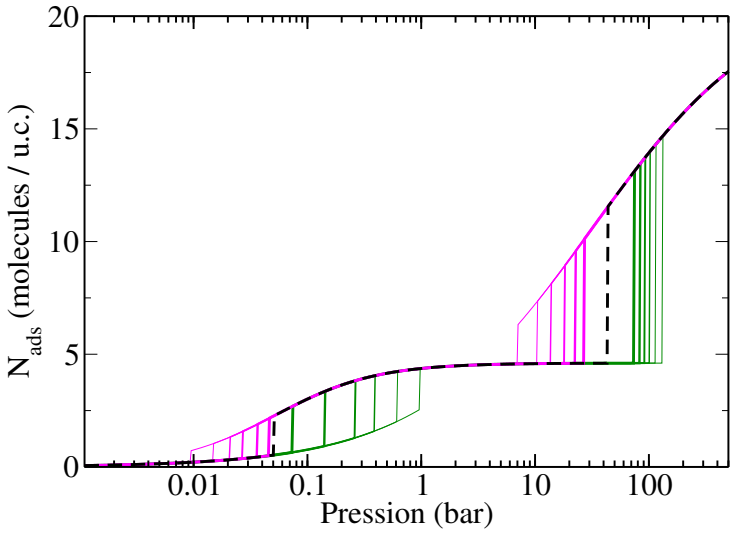


FIGURE 4.10 – Série d'isothermes d'adsorption (vert) et de désorption (violet) calculées à partir de la densité d'états osmotique, et boucles d'hystérèse engendrées par différents seuils d'énergie libre (de 16,25 kJ/mol à 21,25 kJ/mol). L'équilibre thermodynamique est représenté en pointillé noir.

Lors de la désorption, la barrière d'énergie libre de la transition *lp*→*np* diminue jusqu'à atteindre l'énergie libre seuil, et la fermeture du système se produit à une pression inférieure à la pression d'équilibre. La situation est identique pour la réouverture du système, et les isothermes d'adsorption et désorption présentent des pressions d'ouverture et de fermeture différentes pour les deux transitions, engendrant ainsi deux boucles d'hystérèses. J'ai calculé plusieurs isothermes d'adsorption–désorption et boucles d'hystérèse associées à partir de plusieurs seuils d'énergie libre différents, représentées dans la figure 4.10. Si l'amplitude de l'hystérèse change, le comportement global est le même. Ces résultats sont en accord qualitatif avec les données expérimentales d'adsorption dans les matériaux de la famille des MIL-53. Même si le raisonnement décrit ici est fondé sur quelques hypothèses fortes, la formulation de la densité d'états et des surfaces d'énergie

libre nous permet d'obtenir une interprétation qualitative des hystérèses observées lors d'un cycle d'adsorption–désorption dans un matériau présentant un phénomène de respiration induit par l'adsorption. Cette analyse est comparable avec celle réalisé en parallèle et publiée en par le groupe de Miyahara.

4.3 Conclusions

La méthode de densité d'états généralisée exposée dans ce chapitre permet donc de répondre efficacement à la problématique que j'ai posée au début de ma thèse, en particulier la difficulté à atteindre l'équilibre thermodynamique au cours d'une simulation moléculaire de Monte Carlo dans l'ensemble osmotique. Grâce à la technique de Wang-Landau qui force le système à explorer tout l'espace des phases de manière non-Boltzmanienne, on évite les problèmes de convergence. Les observables ne sont alors plus calculables en tant que moyennes sur les configurations visitées, mais la densité d'états généralisée permet de calculer la plupart des grandeurs thermodynamiques, et notamment l'énergie libre de Landau. Cette dernière permet en l'occurrence d'avoir une vision claire du phénomène de respiration induit par l'adsorption dans tout l'espace (N_{ads},V). On obtient alors des informations sur l'évolution locale de la structure, on reproduit les transitions impliquées dans le phénomène de respiration, et on peut comprendre et interpréter simplement l'hystérèse observée dans un cycle d'adsorption–désorption.

Les avantages de la méthode sont nombreux, et un point qui se révèle être particulièrement intéressant est la généralisation possible à de nombreux matériaux et modes de flexibilité. En effet, il suffit de pouvoir définir un ou plusieurs paramètres d'ordre décrivant la flexibilité du matériau poreux pour pouvoir mettre en place la détermination de la densité d'états généralisée en fonction de ce ou ces paramètres. La méthode utilisée ici pour la description du modèle simple de MIL-53 peut donc être facilement appliquée à d'autres matériaux poreux, en particulier en utilisant des descriptions atomistiques plus réalistes. La méthode permet par nature d'éviter tout problème de convergence, et toutes les grandeurs thermodynamiques peuvent être calculées à partir de la densité d'états.

Chapitre 5

Modèle analytique pour les transitions structurales

Un certain nombre d'outils et de modèles thermodynamiques simples ont récemment été développés au sein de notre groupe pour étudier la thermodynamique des transitions de phase induites par l'adsorption. Ces outils permettent en particulier de prédire l'occurrence ou non d'un phénomène de respiration induite par l'adsorption, de construire des diagrammes de phase en température et pression du fluide (pur ou en mélange) [49, 66, 70, 91–94]. Un modèle de stress (contrainte mécanique) induit par l'adsorption a également été mis en place pour comprendre le mécanisme à l'origine des phénomènes de respiration, permettant aussi de traiter du phénomène d'hystérèse associé [87, 95] dans une vision "mécanique" alternative à l'analyse "thermodynamique" que j'ai présentée dans le chapitre 4. Un modèle multiéchelle basé sur le couplage entre la réponse élastique du solide et l'interaction matériau-adsorbat a aussi été développé pour comprendre la dynamique de la transition structurale à l'échelle du cristal [90, 96].

En termes de simulation moléculaire, les principales percées réalisées dans le domaine concernent la famille MIL-53. Un champ de force a été développé par Aziz Ghoufi pour reproduire le phénomène de respiration de la MIL-53(Cr) induite par l'adsorption de CO_2 et une méthode hybride Monte Carlo Grand Canonique / Dynamique Moléculaire NPT, a été utilisée pour simuler l'adsorption dans ce matériau [61, 97, 98]. Il a ensuite été étendu pour traiter le cas de transitions structurales induites par la pression mécanique et les variations de température. [72] L'équipe de Miyahara a étudié le phénomène de *gate opening* se produisant au cours de l'adsorption dans un réseau interpénétré, à l'aide d'une méthode d'intégration numérique et de l'analyse du profil d'énergie libre en fonction du

déplacement relatif des deux sous-réseaux [78, 79]. J'ai en outre présenté dans le chapitre 4 une approche fondée sur le calcul de la densité d'états généralisée dans l'ensemble osmotique pour étudier les transitions structurales induites par l'adsorption [99].

Cependant, il existe encore de nombreux points à éclaircir, et en particulier l'observation expérimentale de structures intermédiaires entre deux structures extrêmes (comme le sont par exemple les structures *lp* et *np* dans le cas de la MIL-53), qui peuvent ne pas être des structures métastables du matériau vide, mais des phases stabilisées par l'adsorption. C'est le cas par exemple de l'adsorption d'alcanes dans la MIL-53(Fe), où une structure intermédiaire est observée en plus des structures np et lp [100]. L'adsorption de diazote dans le Co(1,4-benzenedipyrazolate) est particulièrement intéressante puisque l'on observe pas moins de trois structures intermédiaires entre la structure vide et la structure pleine [19, 101]. Des indices amènent à imaginer un comportement similaire de la ZIF-8, qui possède au moins deux structures stables, avec des distributions d'adsorbats dans les pores significativement distinctes [16, 102]. Les isothermes d'adsorptions expérimentales sont illustrés dans la figure 5.1

Pour essayer de comprendre et d'interpréter cette multistabilité engendrée par l'adsorption de molécules dans des matériaux poreux flexibles, j'ai développé un modèle analytique simple décrivant les phénomènes d'adsorption couplés à la flexibilité des solides, dont je décrirai le principe et quelques applications dans ce chapitre.

5.1 Formulation analytique du grand potentiel osmotique

5.1.1 Formulation générale

La formulation que j'ai développée et que je présente ici est une extension du modèle analytique sous-osmotique présenté dans le chapitre 3. Au lieu de se restreindre à un nombre limité de structures, on définit un paramètre d'ordre continu décrivant les déformations du matériau poreux étudié. Si la déformation modifie le volume poreux de la structure, le couplage entre l'adsorption et la flexibilité sera naturel. Cependant, le volume V de la maille élémentaire peut rester constant au cours de l'adsorption alors que le volume poreux évolue. Quelques exemples de mode de flexibilité sont représentés dans la figure 5.2 avec pour chacun un choix possible de paramètre d'ordre α pouvant décrire

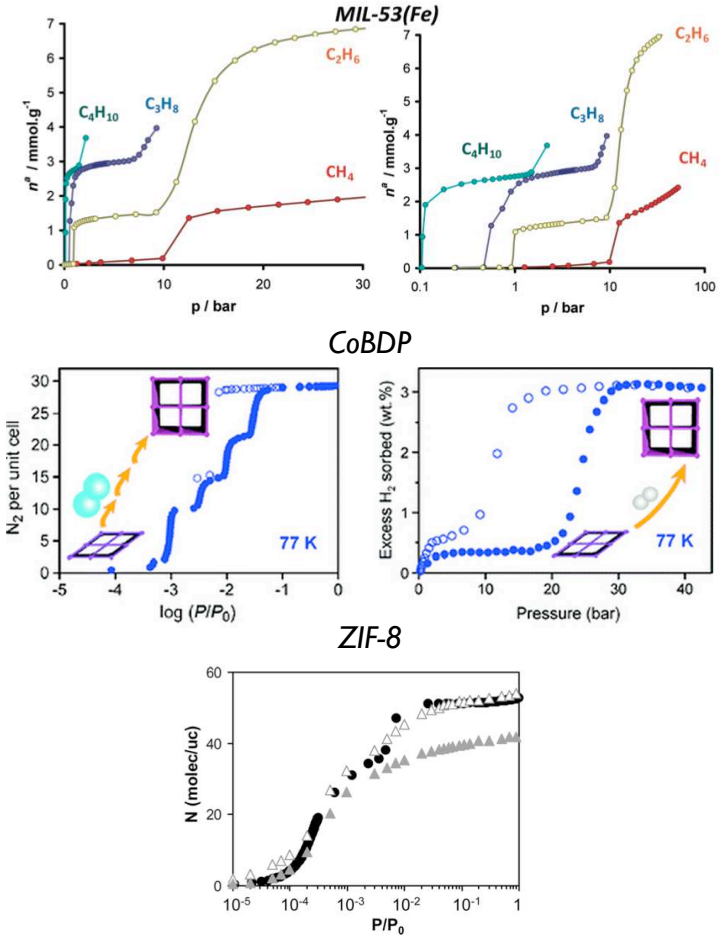


FIGURE 5.1 – Isothermes d'adsorption expérimentales issues de la littérature pour quelques matériaux poreux flexibles.

la flexibilité. Ainsi, si certains modes (respiration, contraction, dilatation, ...) modifient effectivement les paramètres de maille et le volume de la maille élémentaire, d'autres (déplacement de deux sous–réseaux interpénétrés, rotation d'un ligand, ...) se produisent à volume fixé. Il est donc indispensable de déterminer un paramètre d'ordre adapté pour décrire l'évolution de la structure du matériau. Cela peut être le volume de la maille élémentaire, une mesure du volume poreux, ou tout autre paramètre d'ordre du système.

L'ensemble thermodynamique adéquat pour traiter adsorption dans les matériaux poreux flexibles est l'ensemble osmotique $(N_{mat}, \mu_{ads}, \boldsymbol{\sigma}, T)$, dans lequel N_{mat} est le nombre de particules d'une maille élémentaire, μ_{ads} est le potentiel chimique de l'adsorbat, T la température du système, et $\boldsymbol{\sigma}$ est le tenseur de contrainte mécanique (stress) appliqué au système. Dans la plupart des cas expérimentaux, le stress est induit par la pression en

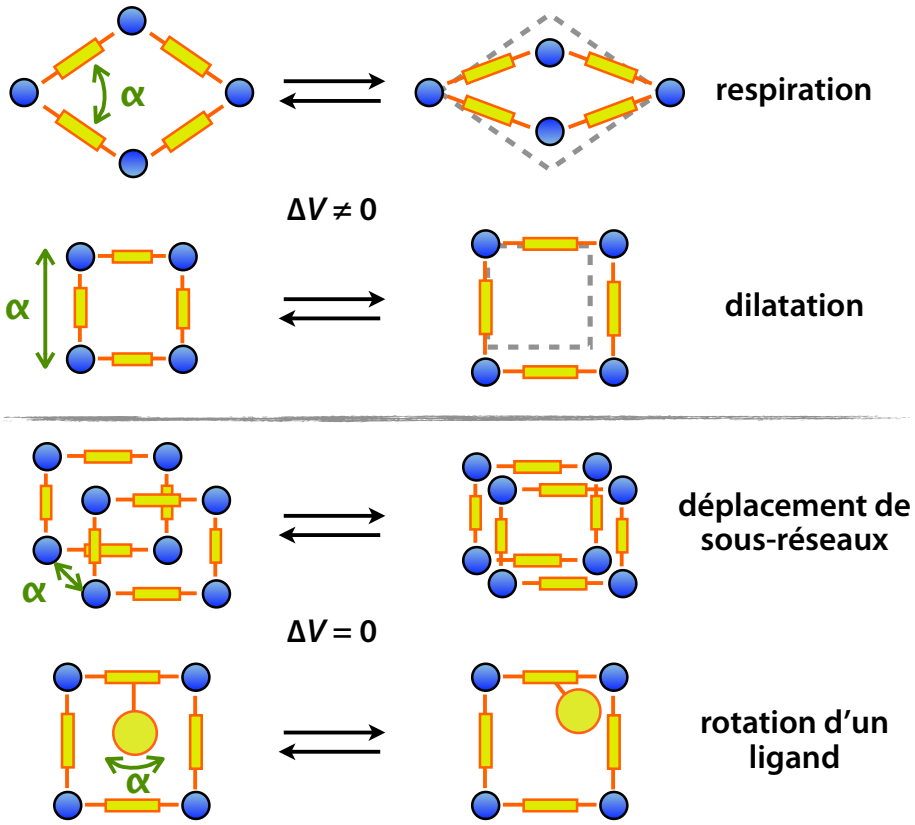


FIGURE 5.2 – Représentation de quelques modes de flexibilité possibles décrits par un paramètre d'ordre α.

gaz, et se réduit à une composante scalaire P (nous reviendrons en détail sur ce point dans le chapitre 6). Dans tous les cas, on peut écrire l'énergie libre du système en fonction du paramètre d'ordre noté ici α.

Pour trouver une expression analytique du potentiel thermodynamique de l'ensemble osmotique à une valeur de α donnée, on peut utiliser les relations fondamentales de la thermodynamiques, et en particulier sa dérivée par rapport au potentiel chimique :

$$\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu_{ads}}\right)_{\alpha,T} = -N_{ads} \tag{5.1}$$

On remarque que le grand potentiel à pression nulle ($P = 0$ donc $N_{ads} = 0$) se résume à l'enthalpie libre du matériau vide, c'est-à-dire :

$$\Omega(\alpha,P = 0,T) = F_{host}(\alpha,T) + P\,V(\alpha) \tag{5.2}$$

On peut ainsi intégrer l'équation 5.1, et, en utilisant l'équation 5.2 et le volume molaire

du fluide adsorbé $V_m = \frac{\partial \mu}{\partial P}$, on peut écrire :

$$\Omega(\alpha,P,T) = F_{host}(\alpha,T) + P\,V(\alpha) - \int_0^P N_{ads}(\alpha,p,T)V_m(p,T)\,\mathrm{d}p \tag{5.3}$$

Pour aller plus loin dans le calcul, il faut faire quelques hypothèses sur la nature de l'isotherme d'adsorption $N_{ads}(\alpha,p,T)$. Dans une très grande majorité des cas, l'adsorption de petites molécules dans des matériaux nanoporeux correspond à une isotherme de type I. Dans les matériaux bistables, il est possible d'interpréter l'isotherme d'adsorption comme étant de type I par morceaux, chaque segment correspondant à une phase du matériau [70]. Notre groupe a utilisé, avec succès, cette hypothèse dans les modèles analytiques précédents pour traiter l'adsorption de quelques molécules simples, voire de mélanges de gaz. Les isothermes d'adsorption seront donc décrites dans la suite de ce chapitre à l'aide d'une équation de Langmuir :

$$N_{ads}(\alpha,p,T) = \frac{K_H(\alpha,T)\,P}{1 + \frac{K_H(\alpha,T)\,P}{N_{max}(\alpha,T)}} \tag{5.4}$$

où N_{max} est la quantité maximale d'adsorbats (saturation), et K_H est la constante de Henry. Ces deux paramètres dépendent *a priori* du paramètre d'ordre α et de la température. Cette dépendance est fondamentale dans la description du couplage entre l'adsorption de molécules et la déformation du matériau.

On peut remarquer que l'utilisation d'une autre forme analytique pour décrire l'isotherme peut également être envisagée. En particulier, rien n'empêche de considérer une isotherme de type V, il suffit de disposer d'une forme analytique paramétrée.

5.1.2 Influence de la structure sur les propriétés d'adsorption

Un des éléments dont nous devons disposer pour utiliser ce modèle est la dépendance des paramètres de l'équation de Langmuir K_H et N_{max} en fonction du paramètre d'ordre α. Il est aisé de calculer numériquement cette évolution, en utilisant des simulations GCMC sur différentes structures du matériau. En particulier, ce travail a été effectué sur le modèle simple de MIL-53 développé dans le chapitre 3, et j'ai a obtenu les profils de $K_H(\alpha)$ et $N_{max}(\alpha)$ à une température de 300 K. Un certain nombre d'observations peuvent alors être faites sur la courbe $K_H(\alpha)$ présentée sur la figure 5.3 :

– Pour des angles d'ouverture, i.e. des volumes poreux faibles, le matériau est si dense que le volume accessible pour l'adsorption est a priori nul. La constante de Henry

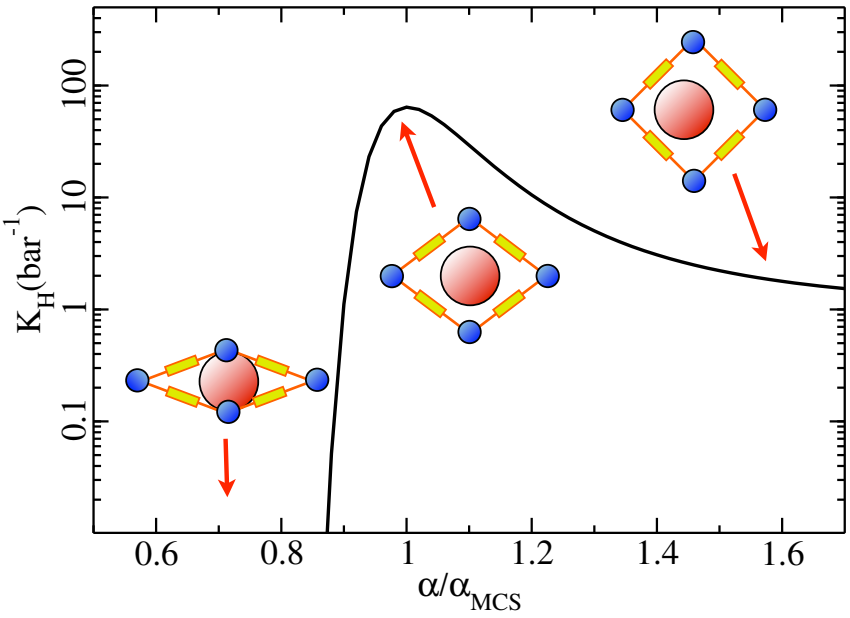


FIGURE 5.3 – Evolution de la constante de Henry $K_H(\alpha)$ pour le modèle simple de MIL-53. Trois cas sont schématisés : les pores trop petits $\alpha < \alpha_{MCS}$, les pores de la taille de l'adsorbat $\alpha = \alpha_{MCS}$, et les pores plus volumineux $\alpha > \alpha_{MCS}$.

tend naturellement vers zéro.

- Dans la limite des très grands volumes poreux, la surface accessible des pores devient indépendant de α, et la constante de Henry converge vers une valeur constante (non nulle).
- Entre ces deux limites, il existe une valeur du paramètre d'ordre α pour laquelle la molécule d'adsorbat rentre parfaitement dans le volume poreux, maximisant les interactions de cette première molécule adsorbée avec le solide. Ce point correspond à un maximum du profil $K_H(\alpha)$ [103]. J'appelle cette structure, et le paramètre d'ordre α_{MCS} correspondant, "structure optimale pour l'adsorption", ou *Single–Particle Most Comfortable Structure*, ou encore MCS.

Les considérations physiques précédentes sont *a priori* tout à fait générales, et peuvent être appliquées à la plupart des solides poreux déformables. J'ai testé cette idée en étudiant le profil $K_H(\alpha)$ sur un type très différent de solide déformable : un modèle de pore fente à hauteur h variable (voir figure 5.4), présente les mêmes caractéristiques (voir la figure 5.5), confirmant que la forme de $K_H(\alpha)$ est très générale.

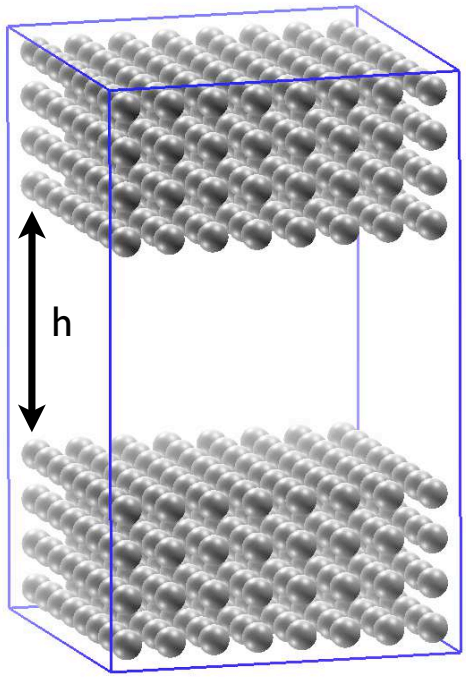


FIGURE 5.4 – Représentation du modèle simple de pore fente (slit pore) de hauteur h.

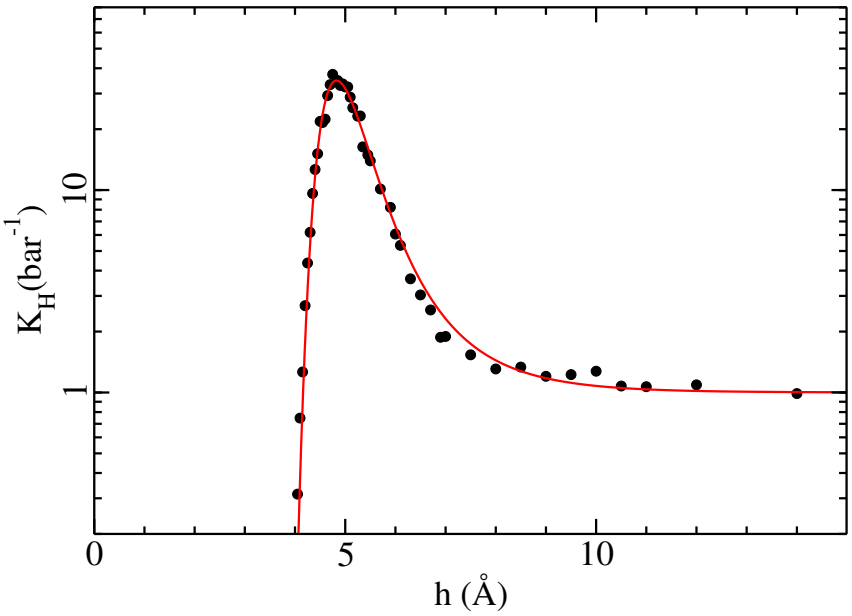


FIGURE 5.5 – Constante de Henry pour le modèle de pore fente pour plusieurs hauteurs h (cercles noirs), et ajustement paramétrique de ces données par l'équation (courbe rouge)5.6.

Quant à l'évolution du nombre maximal de particules adsorbées $N_{max}(\alpha)$, représentée sur la figure 5.6 dans le cas du modèle de MIL-53, il augmente naturellement avec le

volume poreux, et donc avec α. En vue de mettre en place un modèle analytique simple permettant de comprendre qualitativement le couplage entre adsorption et déformation, il est nécessaire de proposer des fonctions analytiques pertinentes pour décrire les profils d'évolution de $K_H(\alpha)$ et $N_{max}(\alpha)$. Dans un premier temps, j'ai décidé de modéliser la charge maximale en adsorbat N_{max} par une dépendance linéaire en α :

$$N_{max}(\alpha) = A + B \cdot \alpha \tag{5.5}$$

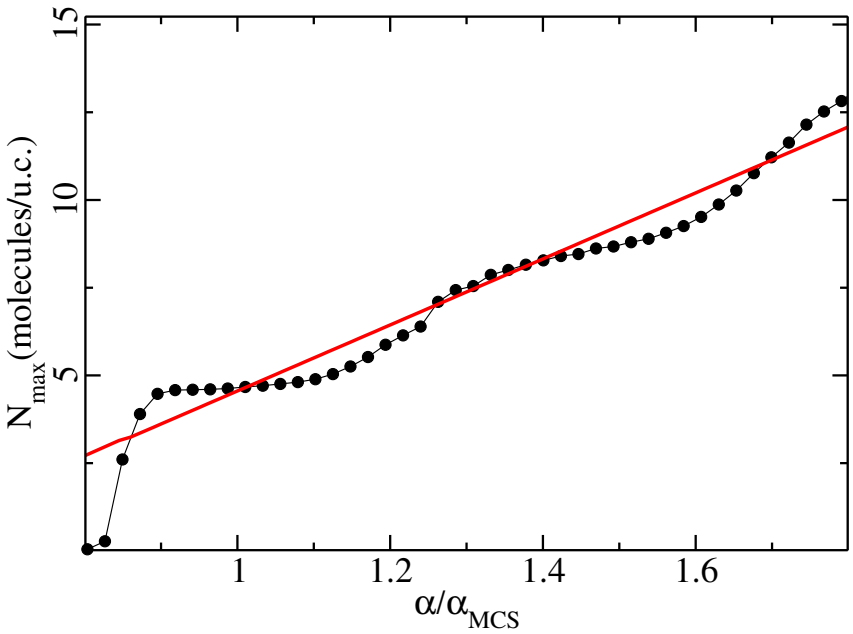


FIGURE 5.6 – Quantité maximale d'adsorbat calculée par simulation moléculaire GCMC dans le modèle simple de MIL-53 (points noir) et l'extrapolation linéaire utilisant l'équation 5.5 et les paramètres B = 0,216 et A = 4,85 (ligne rouge).

Je reviendrai sur cette approximation dans la section 3 de ce chapitre.

Pour reproduire le comportement particulier de la constante de Henry K_H, j'ai utilisé la fonction analytique suivante :

$$K_H(\alpha) = K_H^0 \cdot \exp\left(\left(\frac{\alpha_1}{\alpha - \alpha_2}\right)^8 - \left(\frac{\alpha_1}{\alpha - \alpha_2}\right)^4\right) \tag{5.6}$$

Les paramètres α_1, α_2 et K_H^0 sont alors ajustés pour correspondre aux données numériques. Dans le cas du modèle du modèle simple de MIL-53, on obtient par exemple $K_H^0 = 5.9\ 10^{-8}$ bar^{-1}, $\alpha_1 = 23.57^\circ$ et $\alpha_2 = 15.52^\circ$.

5.2 Phénoménologie dans quelques cas simples

Un dernier élément qu'il reste à préciser est l'énergie libre du matériau vide, et son évolution par rapport au paramètre d'ordre. Le cas le plus simple, qui se révèle être pertinent pour un grand nombre de systèmes réels, consiste à considérer une déformation élastique du matériau autour d'une structure d'équilibre correspondant à un minimum du profil d'énergie libre. Un développement quadratique de l'énergie libre du matériau sera considéré dans un premier temps, et on pose :

$$F_{host}(\alpha) = F_0 + \frac{1}{2}K(\alpha - \alpha_0)^2 \tag{5.7}$$

où F_0 peut être posé comme le point de référence de l'échelle d'énergie et fixé à zéro. Ce profil est représenté dans le panneau supérieur de la figure 5.7, et on note α_0 le paramètre d'ordre correspondant à la structure du matériau vide à l'équilibre. Nous disposons à présent de tous les éléments pour pouvoir calculer l'énergie libre du système en fonction du paramètre d'ordre α à l'aide de l'équation 5.3.

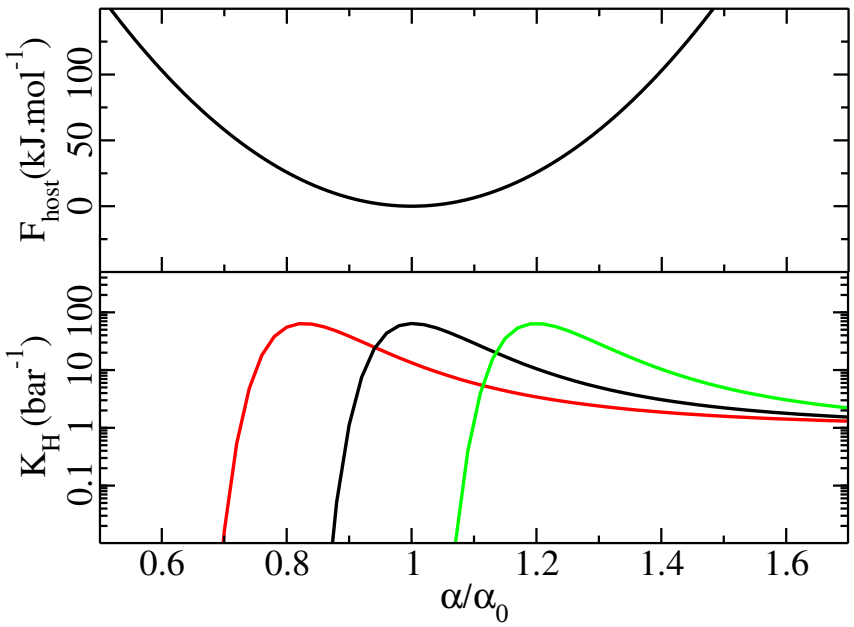


FIGURE 5.7 – Evolution de la constante de Henry en fonction de l'angle d'ouverture α du pore pour trois tailles d'adsorbats différentes (en bas), et profil d'énergie libre du matériau vide (en haut).

Pour étudier l'influence de la taille de l'adsorbat sur le comportement du solide au cours de l'adsorption, plusieurs calculs ont été effectués en modifiant la valeur de α_{MCS},

c'est-à-dire en décalant simplement la courbe de $K_H(\alpha)$, comme illustré dans le panneau inférieur de la figure 5.7. Cela revient à modifier le volume poreux adapté à la taille de la particule, et donc intrinsèquement la taille de la particule adsorbée. On adapte de même le profil de $N_{max}(\alpha)$ de façon à ce qu'il soit inversement proportionnel à r^3, où r est le rayon de la particule ($N_{max}(\alpha,r) = N_{max}(\alpha,r_0) \cdot \left(\frac{r_0}{r}\right)^3$). Le comportement du matériau au cours de l'adsorption dépend alors significativement de la valeur du rapport α_{MCS}/α_0. Suivant ces hypothèses, le calcul des profils d'énergie libre révèle alors deux cas limites.

Cas 1 : $\alpha_{MCS} < \alpha_0$

Le premier cas que nous considérerons correspond en fait au plus commun. C'est le cas d'un adsorbat dont la taille est significativement plus petite que le volume poreux accessible au sein du matériau, c'est-à-dire la situation où $\alpha_{MCS} < \alpha_0$. Le profil du potentiel thermodynamique osmotique en fonction du paramètre d'ordre α est tracé sur la figure 5.8 pour plusieurs valeurs du potentiel chimique μ.

Pour des pressions faibles, l'adsorption des premières molécules conduit à une contraction progressive du matériau poreux, pour se rapprocher de la structure du *Most Confortable State*, au prix d'une pénalité énergétique associée à la déformation élastique du solide. Cette pénalité est compensée par l'enthalpie d'adsorption qui est plus favorable dans le matériau contracté. Pour des pressions en gaz plus importantes, le matériau subit au contraire une dilatation continue par rapport à la structure vide relaxée, tendant ainsi à augmenter le volume poreux pour accommoder un plus grand nombre de molécules. Cette évolution non monotone du volume poreux de la structure est illustrée dans la figure 5.9 (courbes rouges) par l'évolution du paramètre d'ordre α lorsque l'on augmente le potentiel chimique de l'adsorbat. Elle conduit à une isotherme de type I, bien qu'elle ne suive plus strictement une équation de Langmuir (voir la figure 5.9).

Ce phénomène se retrouve régulièrement dans la littérature, à la fois expérimentalement et dans des études de simulation moléculaire d'adsorption. En particulier, ces déformations non monotones au cours de l'adsorption dans les zéolithes ou les charbons actifs ont déjà été observées grâce à des méthodes de théorie de la fonctionnelle de la densité classique [103] ou des simulations Monte Carlo [104].

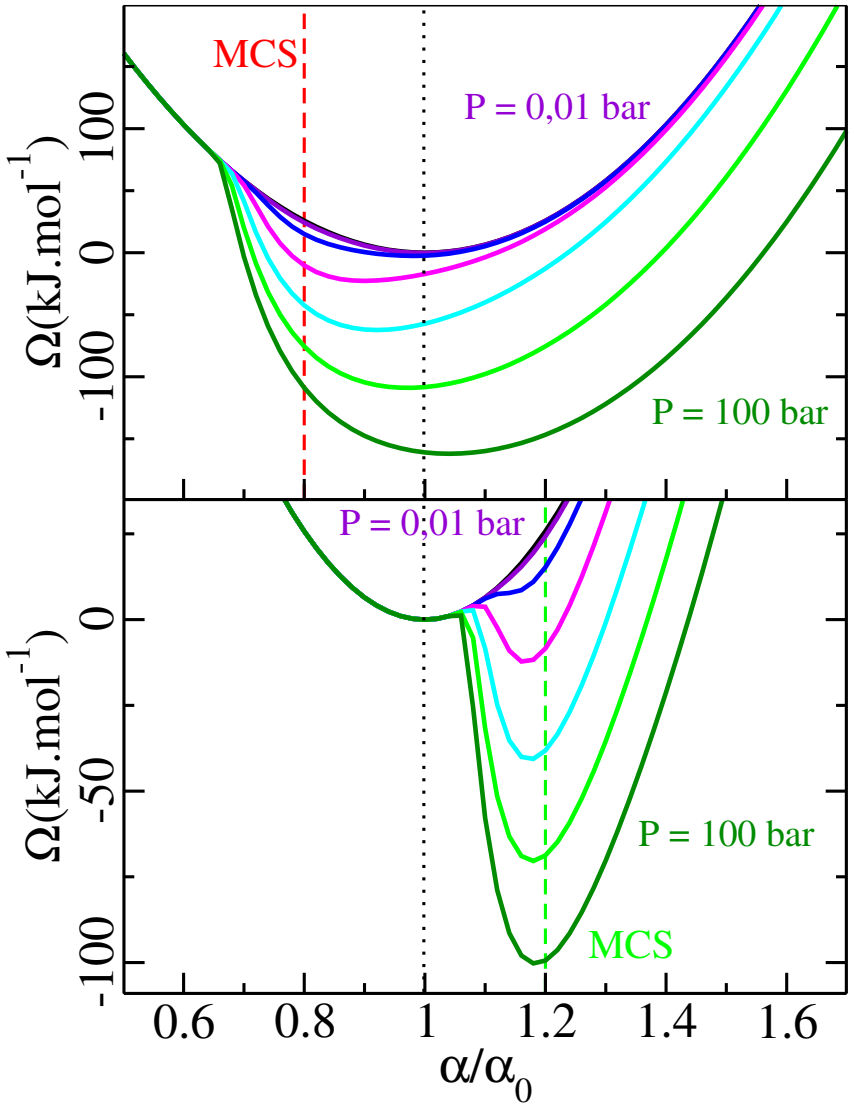


FIGURE 5.8 – Evolution du profil du potentiel osmotique en fonction de l'angle d'ouverture des pores, pour des pressions croissantes en gaz, pour un petit adsorbat, $\alpha_{MCS}/\alpha_0 = 0{,}8$ (en haut), et pour un adsorbat plus volumineux $\alpha_{MCS}/\alpha_0 = 1{,}2$ (en bas) et des pressions de 0.01, 0.1, 1, 10, et 100 bar.

Cas 2 : $\alpha_{MCS} > \alpha_0$

Le second cas correspond à l'adsorption d'une molécule de plus grande taille, pour laquelle la structure du *Most Comfortable State* est significativement plus grande que la structure d'équilibre du matériau vide ($\alpha_{MCS} > \alpha_0$). Dans ce cas, le comportement observé au cours de l'adsorption est sensiblement différent du cas 1. En effet, le matériau doit s'ouvrir avant de pouvoir adsorber les premières molécules d'adsorbat. La figure 5.8 (panneau inférieur) montre l'évolution du profil d'énergie libre pour des pressions en gaz

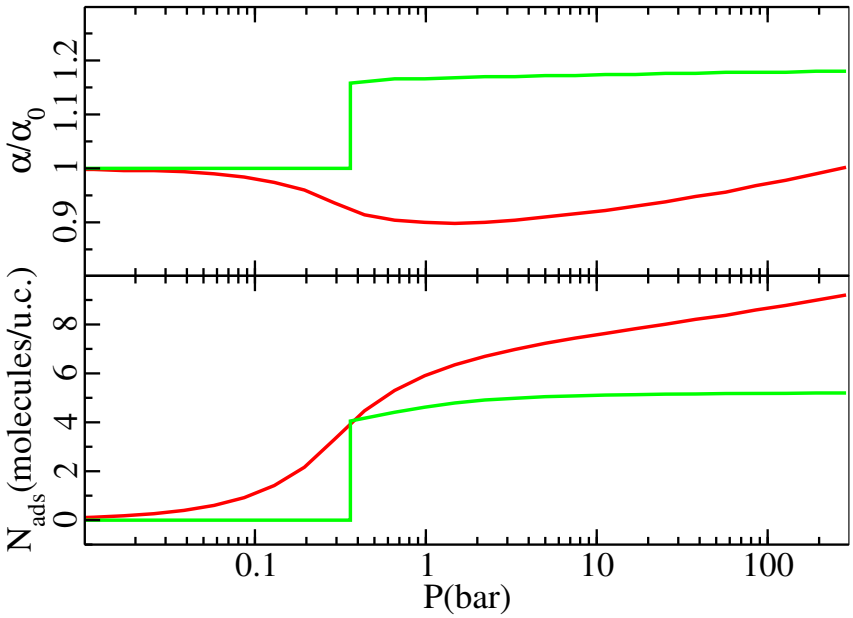


FIGURE 5.9 – En haut, évolution de l'angle d'ouverture α de la structure au cours de l'adsorption pour deux adsorbats (petit en rouge, gros en vert). En bas, isothermes d'adsorption pour ces deux cas.

de plus en plus importantes, et l'on remarque la présence de deux minima sur les courbes à plus haute pression. L'un correspond au matériau vide, et l'autre correspond à la structure dilatée pouvant accommoder des molécules dans ses pores. Ce second état métastable correspond à une structure proche de la structure du *Most Confortable State*, légèrement déformée pour minimiser l'excès d'énergie libre du matériau.

L'existence de ces deux structures métastables, dont l'une est engendrée et stabilisée par l'adsorption, conduit à une transition du premier ordre entre la structure vide et la structure déformée pour accueillir des molécules au sein des cavités. Cette transition se traduit par un saut brusque dans la courbe d'évolution du paramètre d'ordre de la structure en fonction de la pression, ainsi que sur l'isotherme d'adsorption, tous deux représentés dans la figure 5.9 (courbes vertes). Ce comportement est attesté dans un certain nombre de matériaux nanoporeux flexibles sous le nom de *gate–opening* (voir section 5.4.1).

Il existe également un cas intermédiaire quand la structure du matériau vide est très proche de la structure optimale permettant d'accommoder une molécule adsorbée, c'est-à-dire quand $\alpha_0 \approx \alpha_{MCS}$. Dans ce cas, le comportement est similaire au cas 1, c'est-à-dire

que la structure du matériau va converger vers la structure du *most comfortable state*, avant de se dilater à plus autre pression. La différence étant que la première étape n'est pas visible puisque $\alpha_0 = \alpha_{MCS}$. On observe donc seulement une expansion progressive.

5.3 Effet d'empilement et de remplissage

Les résultats présentés jusqu'à présent sont fondés sur certaines hypothèses décrites dans la section 1, en particulier en ce qui concerne l'évolution du nombre maximal d'adsorbats $N_{max}(\alpha)$, supposé varier linéairement avec le paramètre d'ordre α décrivant la déformation du solide et les modifications du volume poreux. Dans ce contexte, j'ai montré que l'adsorption peut induire des transitions structurales vers des structures qui ne sont pas métastables pour le matériau vide, mais sont stabilisées par l'adsorption.

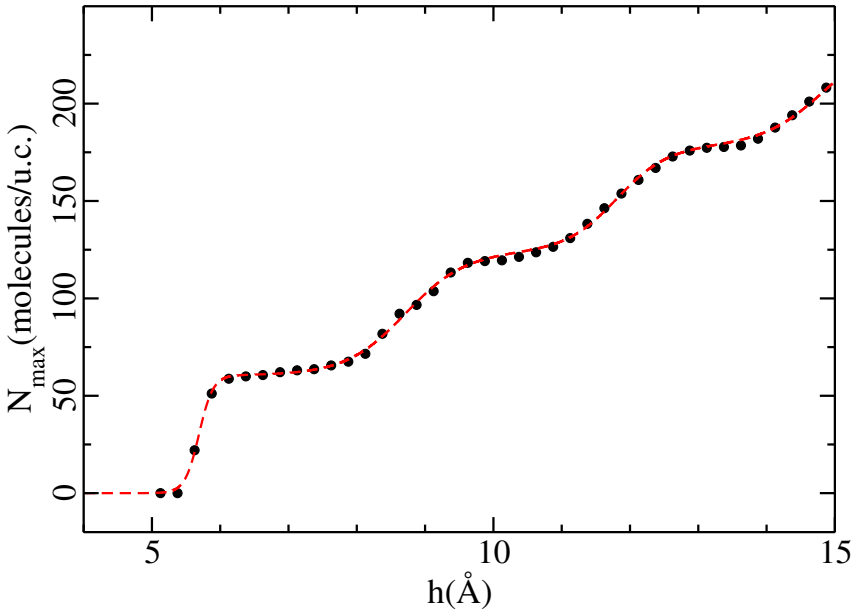


FIGURE 5.10 – Évolution de la quantité maximale d'adsorbat en fonction de la hauteur du pore fente calculée par simulation moléculaire GCMC.

Cependant, selon la géométrie des pores, le mode de déformation du solide et la nature des molécules adsorbées, l'évolution de $N_{max}(\alpha)$ peut ne pas être linéaire. En effet, dans des pores confinés, l'adsorption peut se dérouler en plusieurs étapes correspondant à des réorganisations et des arrangements différents du fluide dans les cavités. Ce phénomène a une influence claire sur le profil de $N_{max}(\alpha)$, qui présente alors des marches, visibles sur la figure 5.6 dans le cas du modèle de MIL-53, et encore plus nettement dans le cas du

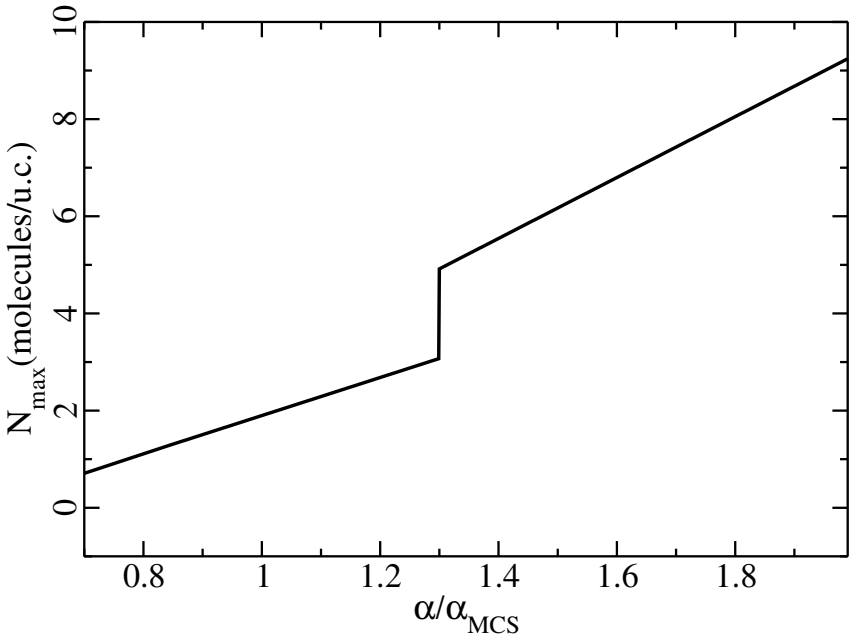


FIGURE 5.11 – Profil de la quantité maximale d'adsorbat en fonction du paramètre d'ordre α, où j'ai introduit un saut pour $\alpha/\alpha_{MCS} = 1{,}3$.

modèle de pore fente décrit précédemment. On observe dans ce dernier cas, représenté figure 5.10, trois étapes correspondant chacune à un remplissage d'un nombre croissant de couches d'adsorbat.

Étant donné ces observations, et en vue de comprendre l'influence de la réorganisation du fluide sur le couplage entre adsorption et déformation, j'ai introduit artificiellement une marche à $\alpha/\alpha_0 = 1{,}3$ dans le profil de $N_{max}(\alpha)$ (voir figure 5.11), tous les autres éléments du modèle restant par ailleurs identiques (on considère ici le cas 2 décrit dans la section 2). Les profils du grand potentiel osmotique ainsi obtenus sont présentés dans la figure 5.12. Dans le cas où la réorganisation du fluide adsorbé n'a pas été pris en compte, c'est-à-dire dans le cas où l'évolution de $N_{max}(\alpha)$ est linéaire, on obtenait précédemment deux états métastables, l'un correspondant à la structure du matériau vide non poreux, l'autre correspondant au solide déformé dont les pores contiennent des molécules d'adsorbats. L'introduction d'un saut dans le profil de $N_{max}(\alpha)$ conduit à l'apparition d'une nouvelle structure métastable pour $\alpha/\alpha_0 \approx 1{,}3$, directement lié à la réorganisation du fluide au sein des pores. Cette structure est ainsi à l'origine d'une nouvelle transition du premier ordre lors de l'adsorption, ce qui implique, entre autres, un saut supplémentaire dans l'isotherme d'adsorption (voir le panneau inférieur de la figure 5.13).

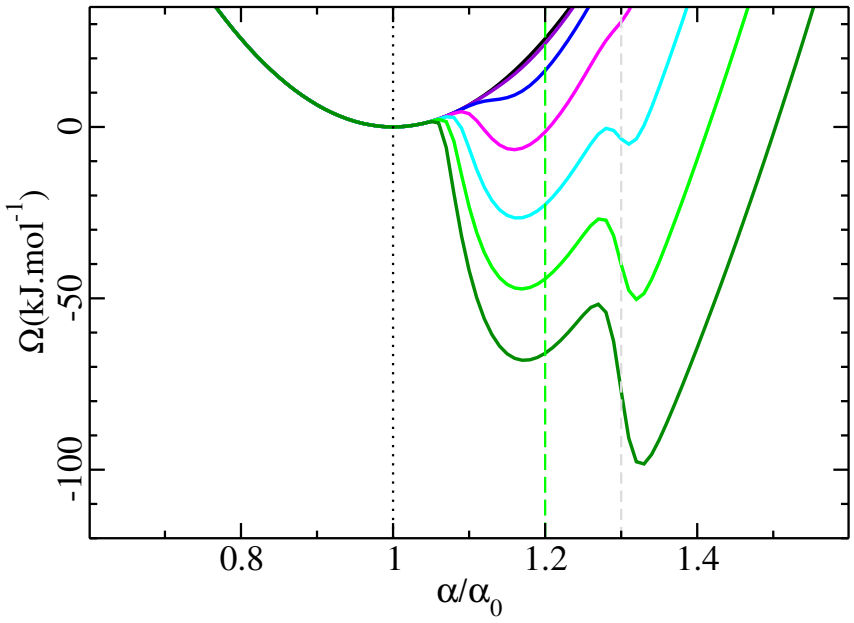


FIGURE 5.12 – Profil du potentiel osmotique en fonction de l'angle d'ouverture α pour des pression croissantes en gaz, dans le cas d'une réorganisation du fluide pour $\alpha/\alpha_{MCS} = 1{,}3$.

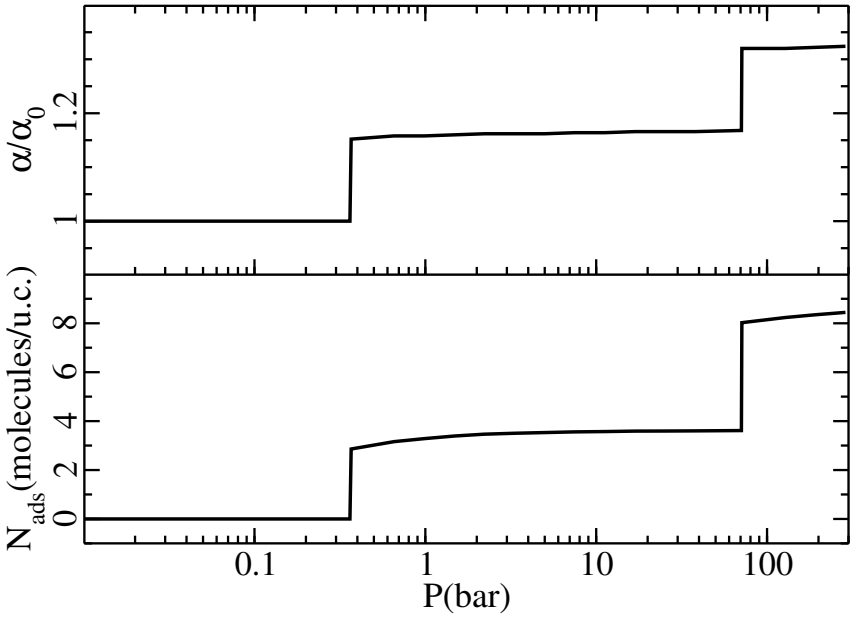


FIGURE 5.13 – Evolution de l'angle d'ouverture des pores en fonction de la pression en gaz dans le cas d'une réorganisation du fluide (en haut), et l'isotherme d'adsorption correspondante (en bas).

On voit donc que l'existence d'un palier dans la courbe $N_{max}(\alpha)$ donne lieu à une transition structurale supplémentaire induite par l'adsorption, qui n'existe pas dans le

matériau vide. Plusieurs structures intermédiaires du matériau peuvent donc être stabilisées par la réorganisation du fluide dans le volume poreux au cours de l'adsorption. Ce phénomène peut ainsi expliquer certains résultats expérimentaux, notamment l'isotherme d'adsorption en 5 étapes observée dans l'étude de l'adsorption de N_2 dans le CoBDP [19, 101].

5.4 Applications

Le modèle thermodynamique analytique développé dans ce chapitre permet décrire différents comportements et phénomènes se produisant au cours de l'adsorption dans les matériaux nanoporeux flexibles. Je montre dans cette section comment utiliser ce formalisme pour interpréter un certain nombre de résultats expérimentaux tirés de la littérature.

5.4.1 Interprétation du phénomène de "gate opening"

La transition structurale entre la structure du matériau relaxé, non-poreuse, et une structure déformée par la présence de molécules, décrite dans le cas 2 de la section 2, est un phénomène rencontré expérimentalement dans de nombreux matériaux. C'est le cas en particulier dans les réseaux interpénétrés dont le volume poreux dépend de la présence ou non d'adsorbat au sein de la structure. Cette transition, souvent appelée *gate opening* a été notamment étudiée théoriquement par le groupe de Miyahara [78, 79].

Je me suis intéressé plus spécifiquement à deux exemples de matériaux présentant un phénomène de *gate opening*, le Cu(4,4'-bipy)$(dhbc)_2$ [21] et RPM3-Zn [105]. Dans les deux cas, j'ai utilisé les données expérimentales de l'adsorption de quelques gaz pour valider notre méthode (représentés sur la figure 5.14). Le phénomène de *gate-opening* se produit quand le solide doit significativement modifier sa structure et augmenter le volume poreux accessible pour accommoder des molécules d'adsorbat. L'amplitude de la déformation nécessaire est a priori dépendante de la taille des dites molécules. En utilisant plusieurs adsorbats de taille variée, on peut donc évaluer la différence d'énergie libre du matériau entre la structure non poreuse et la structure déformée pour chaque adsorbat, et en déduire le profil d'énergie libre du matériau en fonction du paramètre d'ordre.

En effet, à la pression d'équilibre, la contribution du potentiel thermodynamique osmotique due à l'adsorption compense parfaitement la pénalité d'énergie libre qu'induit

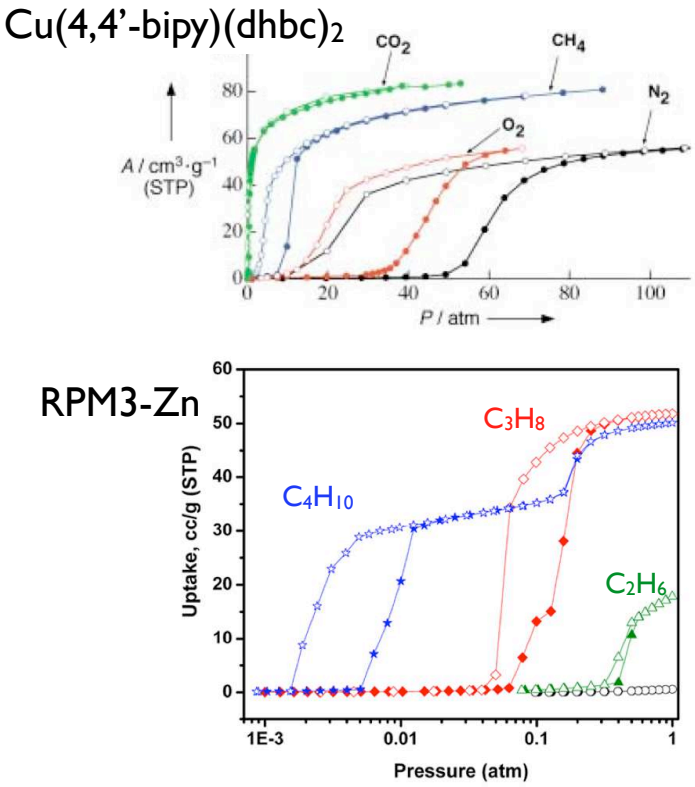


FIGURE 5.14 – Isothermes d'adsorption mesurées expérimentalement de différents gaz dans deux matériaux poreux flexibles.

la déformation élastique du matériau. Pour le Cu(4,4'-bipy)$(dhbc)_2$, l'adsorption de N_2, CH_4, O_2 et CO_2 provoque l'ouverture brusque de la structure à température ambiante et à des pressions de P = 40 ± 10 bar, P = 10 ± 3 bar, P = 31 ± 6 bar et P < 2 bar respectivement. On peut alors calculer l'évolution de ΔF_{gate} en fonction du rayon cinétique de la molécule adsorbée (voir tableau 5.1).

Cu(4,4'-bipy)$(dhbc)_2$		
	Rayon cinétique (Å)	ΔF_{host} (kJ/mol)
CO_2	2.8 Å	—
O_2	2.8 Å	3.9 ± 0.6
N_2	3.0 Å	3.85 ± 0.45
CH_4	4.0 Å	4.35 ± 0.75

TABLE 5.1 – Différence d'énergie libre entre le matériau vide et la structure dilatée du *Most Confortable State* pour plusieurs adsorbats dans le Cu(4,4'-bipy)$(dhbc)_2$.

Les adsorbats considérés sont cependant de taille trop similaire, dans ce cas, et l'incertitude est donc trop importante pour pouvoir conclure clairement sur l'évolution de l'énergie libre en fonction de la taille de l'adsorbat. En revanche, les données sur l'adsorption de CH_4, C_2H_6, C_3H_8 et C_4H_{10} dans le RPM3-Zn conduisent à une dépendance de ΔF_{host} vis-à-vis de la longueur de l'alcane adsorbé beaucoup plus claire étant donné l'incertitude de la détermination (voir tableau 5.2). Les résultats sont donc cohérents et conformes à nos attentes, c'est-à-dire que la différence d'énergie libre entre les deux structures augmente avec la taille de l'adsorbat et donc l'amplitude de la déformation.

	RPM3-Zn	
	Rayon cinétique	ΔF_{gate} (kJ/mol)
CH_4	4.0 Å	—
C_2H_6	4.4 Å	5.2 ± 0.9
C_3H_8	4.9 Å	6.6 ± 1.7
C_4H_{10}	5.1 Å	13.7 ± 4.7

TABLE 5.2 – Différence d'énergie libre entre le matériau vide et la structure dilatée du *Most Confortable State* pour plusieurs adsorbats dans le RPM3-Zn.

Ces résultats corroborent nos hypothèses sur la nature de la transition du premier ordre entre une structure non-poreuse et une structure d'autant plus déformée et énergiquement pénalisée que l'adsorbat est grand. Ce comportement se retrouve dans de nombreux matériaux poreux, que ce soient des matériaux composés de sous-réseaux interpénétrés se déplaçant l'un par rapport à l'autre, ou des matériaux lamellaires, composés de couches pouvant s'écarter pour accueillir des molécules. Le modèle thermodynamique proposé peut donc rendre compte de tous ces processus, à partir du moment où l'on peut définir un paramètre d'ordre décrivant la déformation du solide.

5.4.2 Multi–stabilité du matériau vide

Jusqu'à présent, j'ai appliqué le modèle thermodynamique à l'adsorption dans des matériaux poreux ne présentant qu'une seule structure métastable à pression nulle (i.e. en l'absence d'adsorption). Il existe cependant dans la littérature des exemples de matériaux dits multi-stables qui possèdent plusieurs structures métastables vides. Un exemple de ce type de matériau est évidemment la famille des MIL-53, qui présente dans les cas les plus simples, MIL-53(Al) et MIL-53(Ga) par exemple, deux phases métastables distinctes à

pression nulle.

J'ai pris en compte cette bi-stabilité dans mon modèle en introduisant dans l'équation 5.3 une expression de l'énergie libre du matériau présentant deux minima locaux. Pour un tel système, on identifie plusieurs comportements, qui dépendent essentiellement de deux paramètres :

- La phase la plus stable. Les cas où il s'agit de la phase la plus dense (plus faible volume poreux) sont indiqués par la lettre A, ceux où il s'agit de la phase la moins dense (plus grand volume poreux) sont indiqués par la lettre B,
- La position du *most confortable state*. On identifie trois possibilités : soit la structure MCS est plus petite que la phase dense du matériau vide (1), soit elle est plus grande tout en restant proche de la phase dense du matériau (2), soit enfin elle est significativement plus grande et est ainsi plus proche de la phase la moins dense du matériau vide (3).

Les six cas possibles sont schématisés dans la figure 5.15. Nous discuterons dans la suite de quelques cas présentant un comportement pertinent pour l'interprétation des résultats expérimentaux de la littérature. En particulier, on s'intéressera aux cas A2 et B2 qui correspondent à la plupart des adsorbats dans les matériaux de la famille MIL-53.

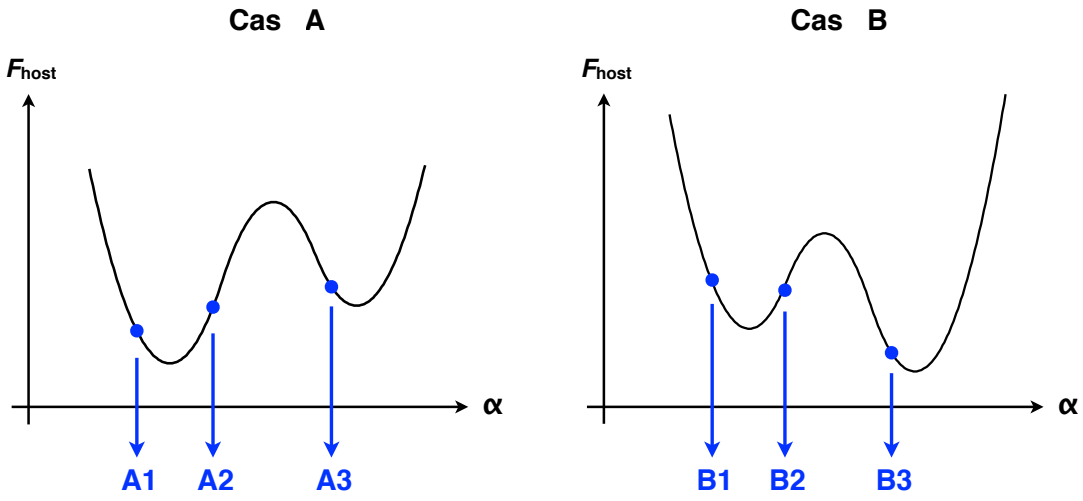


FIGURE 5.15 – Six comportements possibles de l'adsorption dans un matériau bistable selon la phase la plus stable à pression nulle et la position de la structure du *most confortable state* α_{MCS}.

Cas A2

Pour reprendre la terminologie employée dans la littérature pour les matériaux de la famille MIL-53, nous appellerons la phase métastable du matériau vide la plus dense *np* (pour *narrow pore*), et la moins dense *lp* (pour *large pore*). Le cas considéré ici correspond à la situation où la phase la plus dense est aussi la plus stable à pression nulle, c'est-à-dire $F^{np}_{host} < F^{lp}_{host}$. La structure du *most confortable state* quant à elle correspond à un paramètre d'ordre α_{MCS} qui vérifie $\alpha^0_{np} < \alpha_{MCS} < \alpha^0_{lp}$, c'est-à-dire que la phase *np* est trop "fermée" pour adsorber.

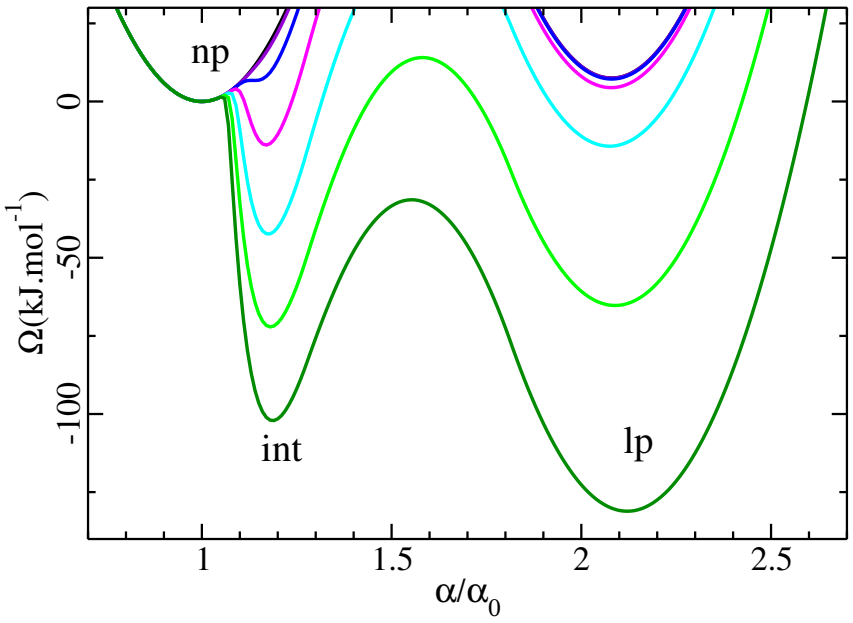


FIGURE 5.16 – Profils du potentiel osmotique Ω en fonction de l'angle d'ouverture α de la structure pour des pressions en gaz croissantes dans le cas d'un matériau bi-stable dont la structure la plus dense est aussi la plus stable à pression nulle (cas A2).

Au cours de l'adsorption, on observe plusieurs transitions successives du premier ordre. À basse pression, un phénomène de *gate opening* se produit entre une structure *np* vide et une structure déformée proche du *most confortable state* que nous nommerons *int* (pour "intermédiaire"). À plus haute pression, on observe une seconde transition structurale permettant d'aboutir à la structure *lp* (déformée par l'adsorption) dont le volume poreux permet d'accommoder plus de molécules.

Cas B2

Il s'agit du cas symétrique, où la phase *lp* est cette fois la plus stable en absence d'adsorbat : $F^{np}_{host} > F^{lp}_{host}$. Au cours de l'adsorption, on assiste tout d'abord à une contraction

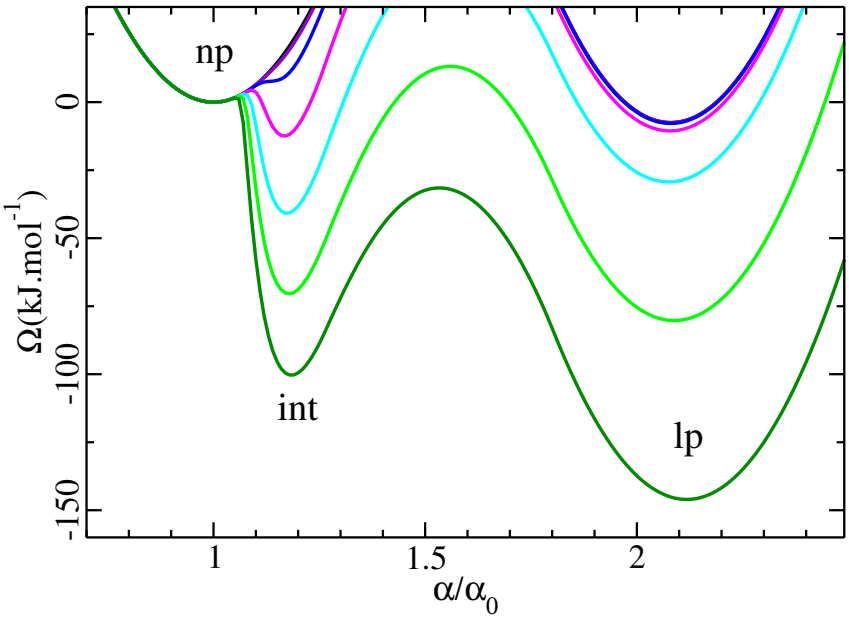


FIGURE 5.17 – Profils du potentiel osmotique Ω en fonction de l'angle d'ouverture α de la structure pour des pressions en gaz croissantes dans le cas d'un matériau bi-stable dont la structure la moins dense est aussi la plus stable à pression nulle (cas B2).

de la phase *lp* dans le domaine élastique, pour optimiser les interactions entre les molécules adsorbées et le solide. Puis, à une pression plus importante, le système subit une transition structurale vers une phase *np* déformée, c'est-à-dire la phase *int*. Enfin, à haute pression, le matériau subit la transition inverse vers la phase *lp*.

Ce processus correspond à ce qui a été décrit dans les chapitres précédents, i.e. la respiration induite par l'adsorption. Cependant, la transition se fait en réalité entre la phase *lp* et une phase *int*, et la phase *np* n'est jamais observée au cours de l'adsorption. En effet, la structure du matériau vide *np* est moins stable que la structure *lp* à pression nulle, et lorsque la première transition se produit, la structure déformée *int* est déjà plus stable que la structure vide *np*. La double transition structurale induite par l'adsorption implique donc une phase différente de celle du matériau vide.

On observe par ailleurs que les barrières d'énergie correspondant aux transitions *np*→*int* et *int*→*np* sont significativement plus faibles que celles correspondant aux transitions *np*→*lp* et *np*→*lp*. Les phénomènes d'hystérèses seront donc *a priori* nettement plus visible pour ces dernières transitions.

On remarque aussi que l'on peut obtenir des isothermes sensiblement identiques, mais

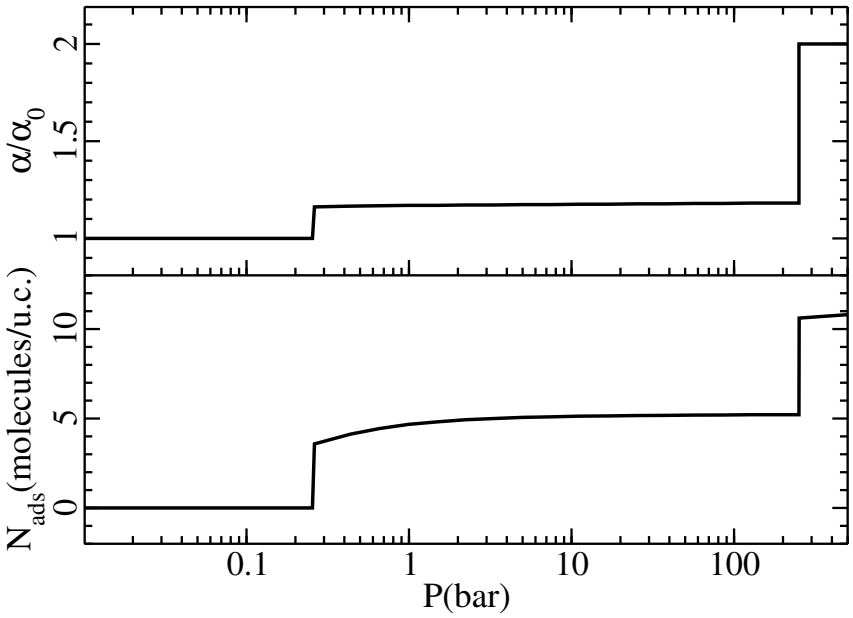


FIGURE 5.18 – Évolution de l'angle d'ouverture des pores α en fonction de la pression en gaz P dans le cas A2 (en haut), et l'isotherme d'adsorption correspondante (en bas)

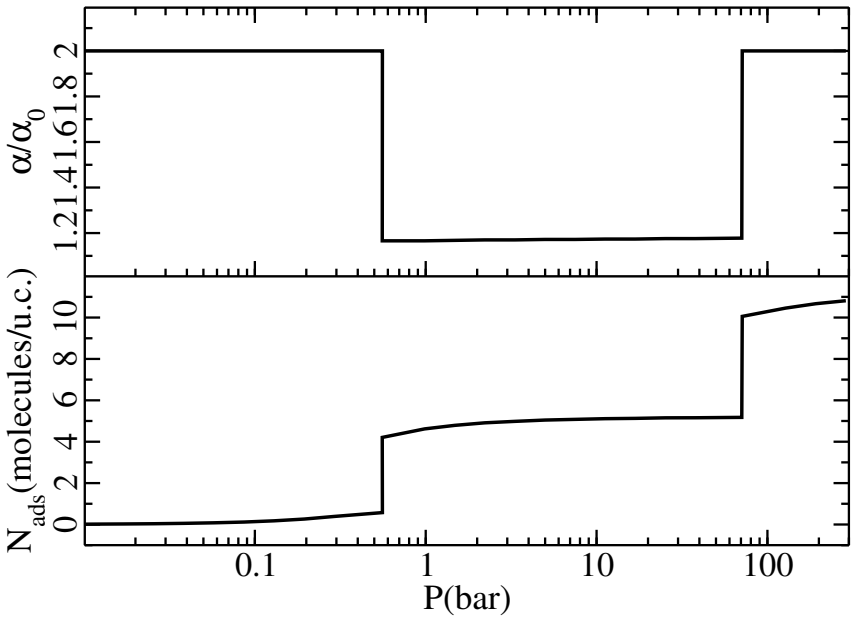


FIGURE 5.19 – Évolution de l'angle d'ouverture des pores α en fonction de la pression en gaz P dans le cas B2 (en haut), et l'isotherme d'adsorption correspondante (en bas)

impliquant des transitions structurales tout à fait différentes. Ainsi, si les deux cas A2 et B2 conduisent aux mêmes types d'isothermes d'adsorption, les phénomènes physiques et les conséquences structurales sont bien distinctes : *np*→*int*→*lp* d'une part, *lp*→*int*→*lp*

de l'autre (voir figure **??**). Les deux isothermes sont très proches, car le matériau adsorbe peu dans la phase *lp* à basse pression.

5.4.3 Interprétation des résultats expérimentaux sur la famille MIL-53

Les matériaux de la famille MIL-53 sont des solides poreux flexibles qui présentent deux phénomènes distincts au cours de l'adsorption, la double transition structurale entre deux phases métastables, et la flexibilité locale autour des structure cristallographiques d'équilibre du matériau vide. La littérature sur le sujet est imposante, et le nombre de structures de matériaux de cette famille, dans des conditions thermodynamiques différentes et en présence d'adsorbats variés, est colossale [20, 63, 64, 69, 106–129]. Je rapporte dans la figure 5.20 une importante série de données expérimentales : les volumes des mailles élémentaires des structures cristallographiques des type MIL-53(M) (où M = Al, Cr, Fe, Ga, Sc et V) vides ou en présence d'adsorbat.

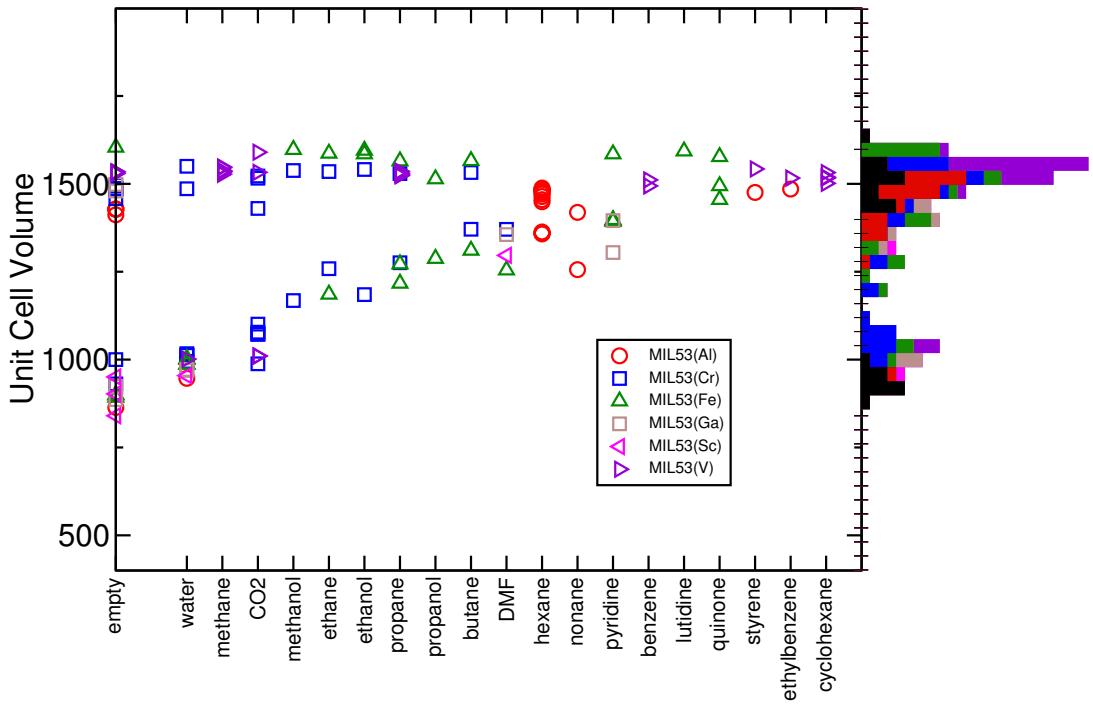


FIGURE 5.20 – Données expérimentales du volume de la maille élémentaire de matériaux de la famille des MIL-53 pour plusieurs métaux, adsorbats, et conditions thermodynamiques. Chaque couleur correspond à un métal. L'histogramme total des volumes est projeté sur l'axe vertical. Références expérimentales : [20, 63, 64, 69, 106–129].

Dans cette figure, les molécules adsorbées sont rangées selon leur taille, qui influence significativement la déformation du matériau au cours de l'adsorption. Aucun paramètre ne décrivant rigoureusement la taille d'une molécule non sphérique et son aptitude à pénétrer dans des pores de forme bien spécifique, les molécules ont été triées de façon plus ou moins arbitraire (manuellement) pour comprendre qualitativement les tendances.

On remarque que si les volumes expérimentaux des structures vides sont principalement compris dans deux domaines (940–1000 Å^3 et 1400–1600 Å^3), les structures observées en présence d'adsorbats décrivent un continuum entre les phases les plus denses et les structures les plus ouvertes. Lorsque la taille des adsorbats augmente, le volume de la phase la plus dense augmente sensiblement tandis que celui de la phase ouverte reste dans un domaine proche de la structure vide. Pour les molécules les plus volumineuses, on note que seule la structure ouverte est observée. Ces tendances sont en parfait accord avec les résultats du modèle thermodynamique. En particulier, je présente dans la figure 5.21 le domaine de volumes (ou d'angle d'ouverture de la structure) visités au cours de l'adsorption (dans un domaine de pression de 0–100 bar) pour des molécules de taille différentes, d'après le modèle thermodynamique décrit à la section précédente.

Pour les adsorbats les plus petits, l'angle d'ouverture de la structure reste très proche des valeurs des structures vides. Pour des adsorbats de taille plus importante ($0.6 < \alpha_{MCS}/\alpha_0 < 0.8$), les deux phases se déforment pour accommoder au mieux les molécules et se rapprocher de la structure du *most comfortable state*. Dans le cas de la phase *lp*, cela se traduit par une contraction du solide, alors que cela correspond à une dilatation de la phase *np* engendrant la phase *int*. Pour les molécules les plus imposantes, seule la phase *lp* est observée.

Il est intéressant de remarquer que la flexibilité locale autour des structures d'équilibre du matériau vide, et les transitions structurales de large amplitude, sont en fait très liées. Initialement, le matériau est dans la phase ouverte *lp*. Lors de l'adsorption des premières molécules, le matériau tend à adapter sa structure pour maximiser les interactions entre l'adsorbat et le solide. Cela induit tout d'abord une contraction locale de la structure, puis une transition structurale vers une phase plus dense. L'origine des deux phénomènes est donc la même : le système tend à converger vers la structure du *most confortable state*, au prix de pénalités en terme d'énergie libre du matériau. Cependant, les conséquences en terme de structure sont à des échelles différentes dans les deux cas. De même pour les pressions les plus importantes, le matériau subit une dilatation progressive pour augmen-

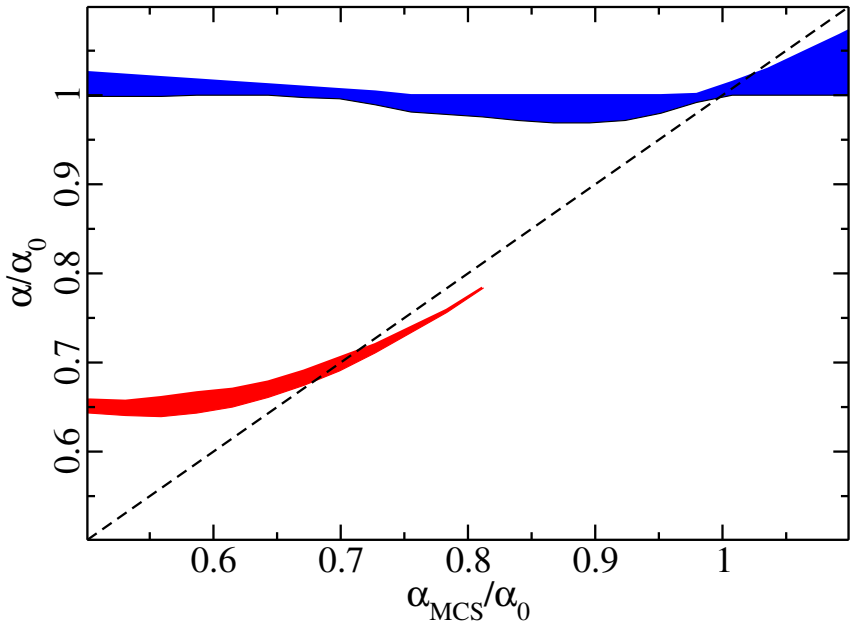


FIGURE 5.21 – Évolution du domaine d'angle d'ouverture visité par les états métastable au cours de l'adsorption entre 0 et 100 bar, en fonction de la structure optimale pour l'adsorption α_{MCS}/α_0. Les domaines correspondant aux phases *np* et *lp* sont respectivement en rouge et en bleu, la ligne en pointillé correspond à une adéquation parfaite entre la structure et l'adsorbat $\alpha_{MCS} = \alpha_0$.

ter le volume poreux et une transition structurale vers la phase la moins dense. Les deux effets sont dus à la propension du système à maximiser le volume poreux accessible pour accommoder le plus grand nombre de molécules, mais l'amplitude des déformations est différente.

Le phénomène de respiration et les déformations locales de chaque phase sont tous deux induits par l'adsorption de molécules. Cependant, pour les molécules les plus imposantes, c'est-à-dire celles qui ne peuvent pas rentrer dans les pores de la phase la plus dense, même après déformation, la forme ouverte est la seule forme stable observée, et la forme fermée est seulement une structure métastable (c'est le cas B3 mentionné dans la section 4.2). Le phénomène de respiration couplé à des déformations locales de la structure devient alors un comportement standard de contraction/dilatation induit par l'adsorption, sans transition de phase.

La phénoménologie prédite par le modèle est donc en excellent accord avec les tendances observées pour les résultats expérimentaux. On peut remarquer que changer le

métal dans la structure ne change a priori pas les propriétés d'adsorption, mais influe directement sur le profil d'énergie libre du matériau vide, et en particulier la position du minima et les propriétés élastiques. Cela modifie significativement le comportement du matériau en présence d'adsorption, en particulier l'existence ou non d'une transition de *gate–opening*, ou le domaine de stabilité de la phase *int* et les pressions de transition.

5.4.4 Cas de l'adsorption d'eau dans la MIL-53(Ga)

Le modèle thermodynamique permet donc d'interpréter qualitativement le comportement des matériaux de la famille des MIL-53 soumis à l'adsorption de gaz. Mais il est permet également de rendre compte d'effets plus spécifiques et offre un cadre théorique pour interpréter la plupart des résultats expérimentaux d'adsorption dans les matériaux poreux.

Je m'intéresse dans cette section à un matériau plus spécifique, la MIL-53(Ga) [67]. Si le comportement de ce matériau correspondant globalement au comportement des autres matériaux de la famille MIL-53 (voir chapitre 3), on a entre autre montré que la température d'équilibre entre les deux structures du matériau vide est beaucoup plus haute que dans le cas de la MIL-53(Al) (environ 400-500 K). À température ambiante, la MIL-53(Ga) est donc stable dans sa structure fermée (cas A), contrairement à la MIL-53(Al) dont la structure ouverte est stable à partir de 200 K (cas B).

Je montre dans la figure 5.22 les isothermes d'adsorption d'eau à 298 et 323 K dans la MIL-53(Ga) mesurées par l'équipe de J.P Bellat. Ces isothermes présentent une allure assez inédite et peuvent être séparées en trois domaines. Le premier correspond à une

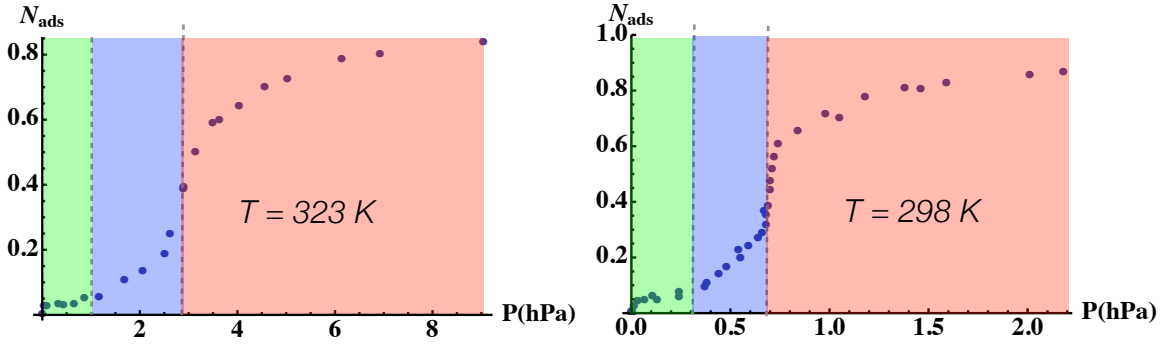


FIGURE 5.22 – Isothermes expérimentales d'adsorption d'eau dans la MIL-53(Ga) à 298 K et 323 K. On identifie les trois domaines mentionnés dans le texte.

adsorption de surface, le matériau dans sa structure fermée relaxée n'adsorbant pas de molécules d'eau. On observe ensuite une évolution linéaire de la quantité adsorbée, ce qui suggère une ouverture partielle de la structure (int_1). Enfin, un saut dans l'isotherme d'adsorption laisse supposer l'existence d'une transition de phase vers une structure dilatée int_2.

Pour justifier cette hypothèse d'une ouverture en deux étapes de la structure du matériau, initialement dans une structure non–adsorbante np, on applique une nouvelle fois le modèle thermodynamique en modifiant le profil de N_{max} pour rendre compte des observations et hypothèses formulées précédemment. En particulier, la quantité adsorbée dans la phase fermée np (l'angle d'ouverture α est alors de 36°) est nulle. Une augmentation de l'angle d'ouverture du matériau laisse tout d'abord la possibilité d'adsorber quelques molécules (0,25 molécules d'eau par maille élémentaire, conformément aux isothermes expérimentales), puis lorsque l'angle d'ouverture atteint la valeur correspondant à la structure dilatée int_2, la quantité adsorbée remonte à 1 molécule par maille élémentaire, ce qui correspond ici aussi aux données expérimentales. Ce profil de N_{max} étant défini (courbe rouge sur la figure 5.23), on peut alors utiliser le modèle pour calculer en particulier les isothermes d'adsorption (voir figure 5.23).

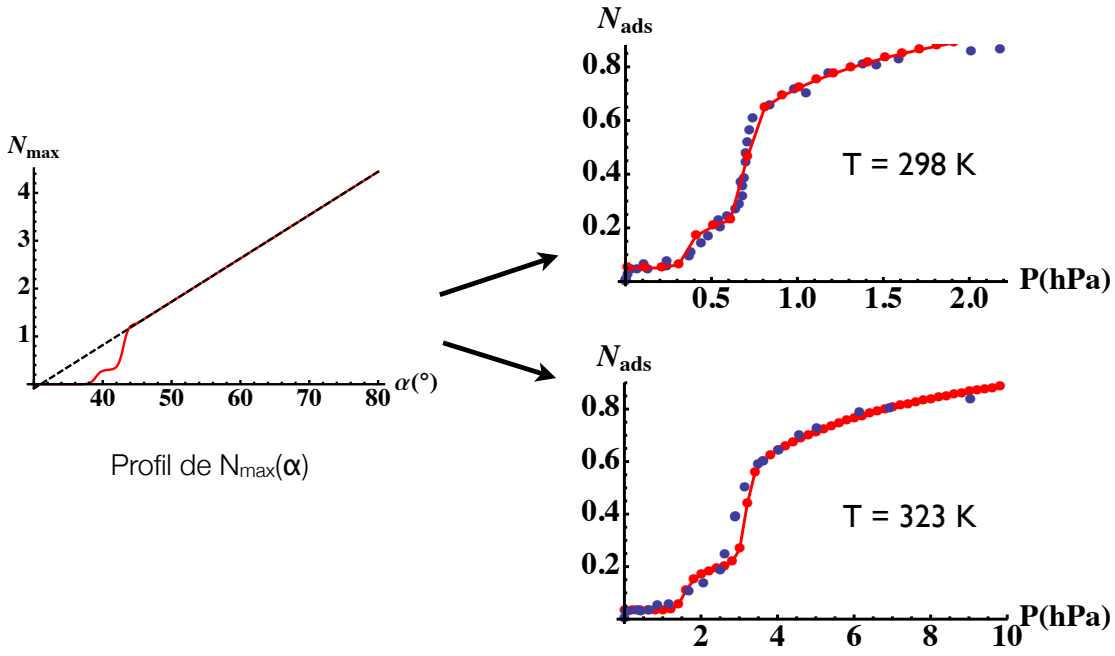


FIGURE 5.23 – Profil de N_{max} utilisé (gauche) pour calculer l'isotherme d'adsorption (droite, rouge) théorique. Les points expérimentaux sont en bleu.

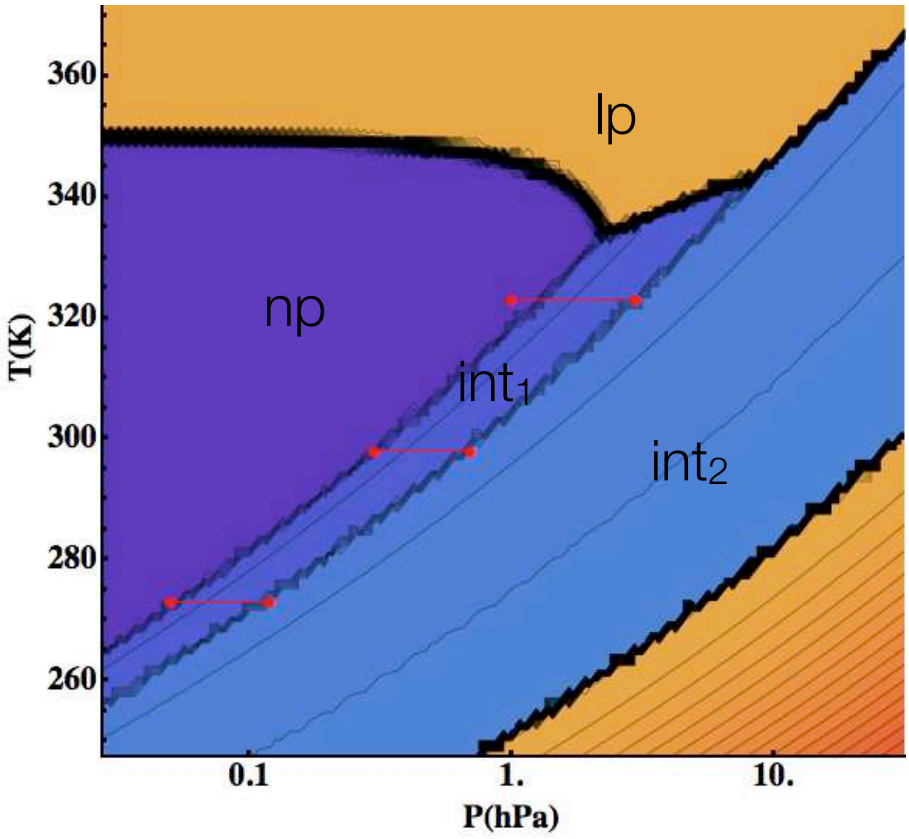


FIGURE 5.24 – Courbes d'"iso–ouverture" (contours de valeurs de α) du matériau en fonction de la pression en eau et de la température. En violet, on identifie le domaine de stabilité de de la structure fermée. En bleu foncé et en bleu clair, on identifie respectivement les domaines de stabilité des phases int_1 et int_2. En orange, le domaine de stabilité de la phase ouverte *lp*. En rouge, on reporte les domaines où la phase int_1 est observée expérimentalement (isothermes et diffractions des rayons X).

On peut également extrapoler le comportement du matériau sur un plus large domaine de température. En utilisant la procédure décrite dans le chapitre 3, on peut en effet évaluer les paramètres de Langmuir sur un intervalle de température. Cela nous permet entre autres de déterminer, en fonction des conditions thermodynamiques de température et de pression, quelle sera la structure stable du matériau. On peut ensuite comparer le diagramme de phase ainsi obtenu avec les données expérimentales, et plus spécifiquement le domaine de stabilité de la phase int_1. Ces résultats sont reportés dans la figure 5.24. On remarque un excellent accord entre l'approche thermodynamique et les résultats expérimentaux, notre méthode nous permettant donc de comprendre et d'interpréter le comportement de la MIL-53(Ga) en présence d'eau.

5.5 Conclusions

Le modèle thermodynamique dans l'ensemble osmotique développé dans ce chapitre permet donc de comprendre et d'interpréter le comportement des matériaux poreux flexibles au cours de l'adsorption, en particulier les déformations élastiques et les transitions structurales qu'ils subissent. En cela, il représente une avancée importante sur les modèles thermodynamiques basés sur l'ensemble sous-osmotique et qui ne décrivent pas les déformations locales (élastiques) du matériau. Le profil d'énergie libre en fonction d'un paramètre d'ordre décrivant le mode de flexibilité du solide peut être calculé sur la base d'hypothèses simples et génériques sur les propriétés d'adsorption du matériau.

On peut en particulier mettre en avant la stabilisation d'une structure déformée par l'adsorption dans un solide flexible non poreux. Les réorganisations possibles du fluide adsorbé peuvent en outre engendrer une ou plusieurs autres structures stables.

La méthode se base sur des hypothèses simples, en particulier le type de l'isotherme et la modification du volume poreux lors de la déformation du solide, et est donc applicable à de nombreux matériaux et adsorbats, et permet d'expliquer la plupart des comportement liés au couplage entre adsorption et flexibilité. En particulier, toutes les structures observées dans les matériaux de la famille des MIL-53 autre que les phases vides *np* et *lp* sont stabilisées par l'adsorption, et ne sont pas des structures métastables du matériau vide.

Chapitre 6

Tension induite par l'adsorption

J'ai développé au cours de ma thèse, et décrit dans les chapitres précédents, un certains nombre d'outils permettant de comprendre et d'interpréter la thermodynamique des processus d'adsorption couplée à des déformations locales et des transitions de phases. En particulier, l'application de ces méthodes au modèle simple des matériaux de la famille MIL-53 a permis d'obtenir une interprétation complète des différents phénomènes induits par l'adsorption. Cependant, ces approches ne prennent pas en compte le mécanisme des transitions induites par l'adsorption, et aucune considération sur la stabilité ou l'instabilité mécanique des différentes phases n'a été réalisée pour le moment.

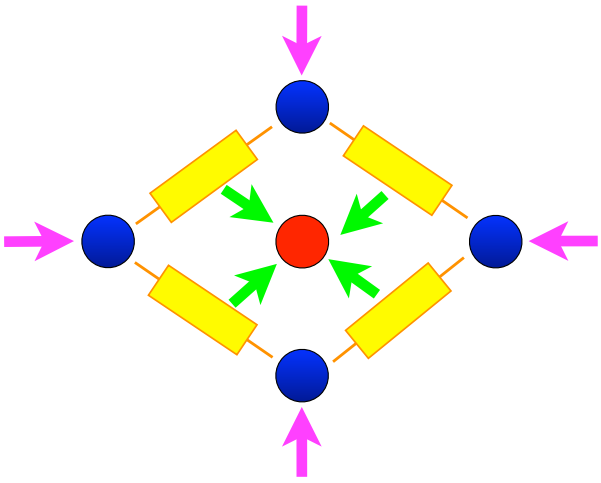


FIGURE 6.1 – Représentation schématique du stress d'adsorption σ_a dû à la présence de particules dans les cavités (en vert), et d'un stress mécanique lié à une contrainte physique extérieure σ (en magenta).

On présentera ici une interprétation mécanique de l'influence de l'adsorption sur la

structure de l'adsorbant fondée sur l'introduction d'une contrainte mécanique, ou stress, induite par la présence d'adsorbat dans les pores. Ce stress d'adsorption est d'une nature très similaire à une contrainte physique exercée sur le système, mais provient de la présence de particules au sein des pores du solide (voir figure 6.1). Ces considérations me permettront de confirmer une nouvelle interprétation du phénomène d'hystérèse observé lors d'un cycle d'adsorption–désorption dans un matériau présentant des transitions de phases, en prenant en compte les effets mécaniques et les considérations thermodynamiques. Ce modèle basé sur le stress avait été proposé par le groupe en 2010, et j'ai pu le confirmer sur la base de simulations moléculaires. [87, 95]

6.1 Modèle analytique de stress d'adsorption

Le modèle analytique décrit dans cette section relie la contrainte physique induite par l'adsorption avec l'isotherme d'adsorption. En effet, le stress d'adsorption σ_a peut être exprimé en tant que dérivée du potentiel thermodynamique Ω_f du fluide adsorbé par rapport au volume V de la maille élémentaire du système, à température T et potentiel chimique μ fixés :

$$\sigma_a = \left(\frac{\partial \Omega_f}{\partial V}\right)_{T,\mu} \tag{6.1}$$

Cette description scalaire du stress est valable dans le cas de géométries et topologies simples des pores, et le stress d'adsorption scalaire est interprété comme la composante normale par rapport à l'interface pore–solide du tenseur de stress. Dans des cas plus complexes, et en particulier les matériaux très anisotropes du point de vue mécanique (comme la MIL-53 [88]), cette interprétation n'est plus valide. On doit alors réintroduire un objet tensoriel, et les dérivées du grand potentiel par rapport aux modes de déformation anisotrope du solide. Cependant, cette quantité scalaire représente efficacement l'amplitude des forces induites par l'adsorption sur la structure, et reste utile à l'interprétation mécanique de l'influence de l'adsorbat sur la structure du solide. Je reviendrai sur une formulation tensorielle dans la section suivante.

Dans la plupart des cas, les déformations induites par l'adsorption restent d'amplitude restreinte, et l'on se place dans le domaine élastique linéaire du matériau. On peut alors écrire, en introduisant une constante élastique effective K et la déformation volumétrique $\epsilon = \Delta V/V$:

$$\sigma_a = K \cdot \epsilon \tag{6.2}$$

Pour les transitions structurales de plus grande amplitude, comme la respiration des matériaux de la famille des MIL-53 par exemple, cette approximation n'est plus valable, et la relation linéaire entre le stress et la déformation n'est plus vérifiée. Une des hypothèses du modèle consiste à considérer qu'à la limite de la transition, le stress atteint un seuil critique (*stress threshold*) que la structure ne peut supporter. Le seuil associé à une fermeture du matériau, comme la transition *lp*→*np* du phénomène de respiration, est *a priori* négatif, et celui associé à une ouverture, tel que la transition *np*→*lp*, est positif.

Nous avons vu précédemment que l'isotherme d'adsorption d'un fluide simple peut souvent être décrite par une équation de Langmuir :

$$N_{ads}(P) = \frac{K_H \cdot P}{1 + K_H P / N_{max}} \tag{6.3}$$

où K_H est la constante de Henry, et N_{max} est la quantité maximale d'adsorbat. En introduisant cette forme analytique de l'isotherme d'adsorption, on peut utiliser les relations fondamentales de la thermodynamique, et le potentiel thermodynamique du fluide adsorbé s'écrit :

$$\Omega(P) = -RT\ N_{max} \ln\Big(1 + K_H P / N_{max}\Big) \tag{6.4}$$

En combinant les équation 6.1 et 6.4, on peut alors écrire :

$$\begin{aligned} \sigma(P) &= RT\left(\frac{dN_{max}}{dV}\Big(\ln(1 + K_H P/N_{max}) - \big(\frac{K_H P/N_{max}}{1 + K_H P/N_{max}}\big)\Big)\right. \\ &+ \left.\frac{dK_H}{dV} \cdot \Big(\frac{p}{1 + K_H P/N_{max}}\Big)\right) \end{aligned} \tag{6.5}$$

À partir des paramètres de l'isotherme de Langmuir, et de leur dérivées par rapport au volume, on peut donc calculer le stress d'adsorption en fonction de la pression.

6.2 Théorème du viriel et calcul numérique du tenseur de stress

Le calcul numérique et la définition microscopique du tenseur de contrainte ont été très longuement étudiés dans le passé, et c'est encore aujourd'hui un sujet assez controversé

dans le sens où il existe plusieurs expressions pour le tenseur de stress, et les travaux unifiant et reliant les différentes approches sont encore récents [130, 131]. Une des définitions les plus couramment utilisées en simulation moléculaire est obtenue à partir du théorème du viriel et se décompose en deux parties :

$$\boldsymbol{\sigma}_{ij} = \frac{1}{V} \sum_{\alpha} \Big(- m_\alpha v_\alpha^i \cdot v_\alpha^j + \sum_{\beta \neq \alpha} r_{\alpha-\beta}^i \cdot F_{\alpha-\beta}^j \Big) \tag{6.6}$$

où i et j représentent les directions de l'espace, α et β les particules du système, v_α^i la vitesse de la particule α dans la direction i, $r_{\alpha-\beta}^i$ la distance entre les particules α et β projetée dans la direction i, et $F_{\alpha-\beta}^i$ la force exercée par la particule β sur la particule α, projetée sur la direction i.

L'expression précédente doit être moyennée sur l'ensemble des configurations issues d'une simulation moléculaire pour être équivalente aux autres formulations continues du stress, en particulier le stress de Cauchy. Dans notre cas, les simulations Monte Carlo ne permettant pas d'accéder aux vitesses des différentes particules, la moyenne sur le terme cinétique du tenseur de stress est analytique, et on peut écrire :

$$\boldsymbol{\sigma}_{ij} = \frac{1}{V} \sum_{\alpha} \Big(- n_d RT \delta_{ij} + \sum_{\beta \neq \alpha} r_{\alpha-\beta}^i \cdot F_{\alpha-\beta}^j \Big) \tag{6.7}$$

où n_d est le nombre de degrés de liberté (par exemple, pour N particules ponctuelles, $n_d = N$), T la température du système, et δ_{ij} est un delta de Kronecker. On remarque en particulier que la composante cinétique de tenseur de stress est exclusivement diagonale.

6.3 Applications

6.3.1 Stress d'adsorption dans le modèle de MIL-53

La connaissance de la densité d'états dans l'ensemble osmotique présentée dans le chapitre 4 permet en principe de calculer toutes les observables du système. En particulier, les paramètres nécessaires au modèle analytique de stress, les constantes de Henry de l'isothermes d'adsorption, les quantités maximales d'adsorbat dans chaque structure, ainsi que leur dérivée par rapport au volume, sont aisément accessibles. En pratique, on calcule tout simplement les isothermes d'adsorption à 300 K dans les deux structures (ouverte et fermée), et dans des structures légèrement déformées par rapport à l'équilibre, pour calculer numériquement tous les paramètres par différences finies. Les paramètres

ainsi obtenus sont précisés dans le tableau 6.2 pour chacune des structures considérées.

	Structure *lp*	Structure *np*
V (Å^3)	1930	1354
K_H (bar^{-1})	2,8	174,7
$\frac{dK_H}{dV}$ (Å^{-3}.bar^{-1})	0,0898	5,25
N_{max} (particules.mol^{-1})	11,9	4,88
$\frac{dN_{max}}{dV}$ (particules.mol^{-1}.Å^{-3})	0,28	0,0062

FIGURE 6.2 – Paramètres du modèle analytique de stress calculés à l'aide de la densité d'états osmotique.

Ces informations sont suffisantes pour calculer l'évolution du stress dans chaque structure en fonction de la pression en suivant l'équation 6.7 (voir figure 6.3). On remarquera que la méthode de la densité d'états permet de s'affranchir de l'ajustement paramétrique qui était nécessaire dans la publication d'origine [87] pour déterminer en particulier la dérivée des paramètres de Langmuir.

À pression faible, le système se trouve dans la phase ouverte *lp*. Lors de l'adsorption des premières molécules, le stress tend à contracter la structure, ce qui se traduit par une diminution de la valeur du stress volumétrique. Lorsque cette valeur dépasse un certain seuil défini ici arbitrairement, la phase devient instable, et le système subit une première transition structurale vers une forme plus dense *np*. Lorsque l'on continue à augmenter la pression, l'adsorption dans la phase fermée tend à réouvrir le système, et la valeur du stress augmente, jusqu'à ce que le système subisse une seconde transition structurale vers la phase *lp*.

Lors de la désorption, le système est stable dans la phase ouverte *lp* à haute pression. Lorsque la pression diminue, le stress induit par l'adsorption diminue, le nombre de particules dans les pores diminuant, et cette évolution tend à refermer la structure lorsque le stress atteint le seuil critique. La pression diminuant encore, le nombre de particule dans la phase *np* diminue. Contrairement à ce qui est attendu, le stress continue de diminuer jusqu'aux pressions les plus faibles. Cette observation correspond au fait que les premières molécules adsorbées dans la structure la plus dense tendent à ouvrir les pores pour mieux s'y accommoder.

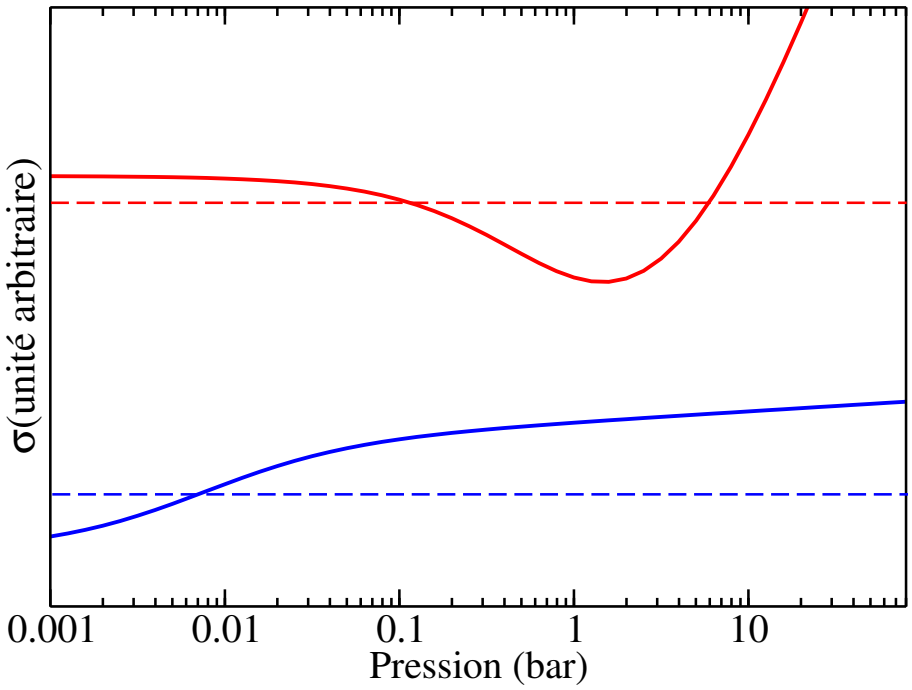


FIGURE 6.3 – Évolution du stress volumétrique pour les phases ouverte (rouge) et fermée (bleu), en unités arbitraires, en fonction de la pression. Les droites en pointillées correspondent aux seuils critiques.

Cette évolution monotone du stress induit par l'adsorption perturbe intrinsèquement l'interprétation purement mécanique du phénomène de respiration induite par l'adsorption. En effet, il parait difficile de justifier et d'interpréter, sur la seule base du stress volumétrique, la deuxième transition se produisant au cours de la désorption. Je proposerai une interprétation complète du processus, appuyée sur des considérations d'ordre thermodynamique, dans la section 6.3.3.

6.3.2 Calcul numérique du tenseur de stress

Disposant d'une méthode numérique pour calculer les différentes composantes du tenseur de stress, et du modèle simple de MIL-53, j'ai effectué des simulations moléculaires de Monte Carlo dans l'ensemble Grand Canonique, d'adsorption dans les phases ouverte *lp* et fermée *np* rigides. Les détails de la modélisation et du système sont décrits dans le chapitre 3. En calculant au cours de la simulation chaque composante du tenseur de stress, et en moyennant sur l'ensemble des configurations, on peut reconstruire l'évolution du tenseur de stress en fonction de la pression en gaz.

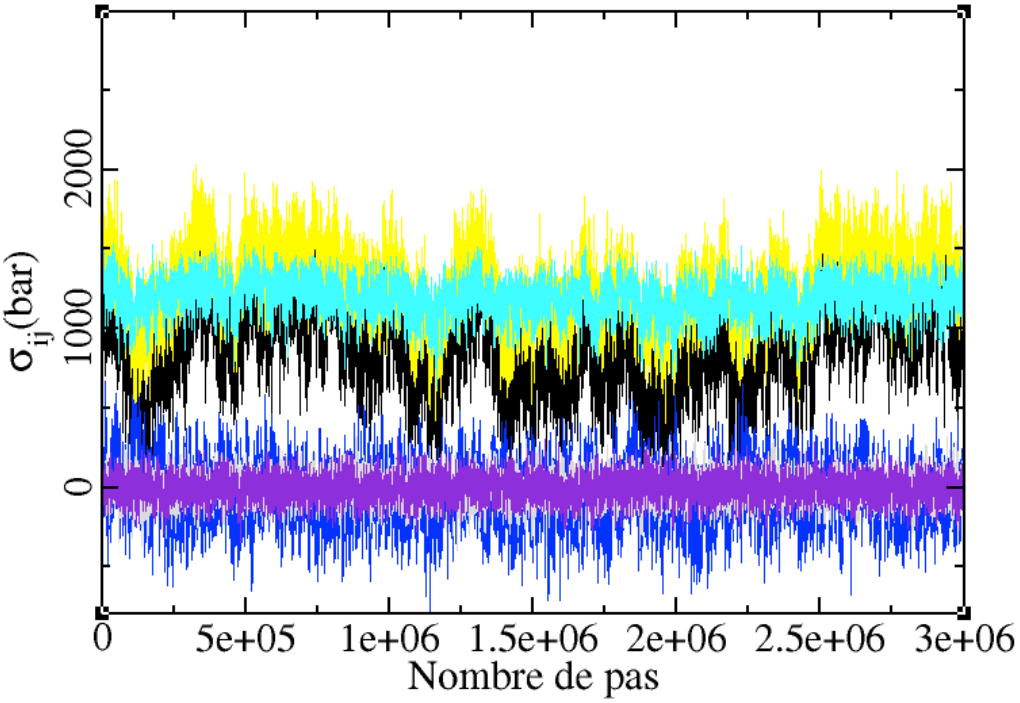


FIGURE 6.4 – Évolution des composantes du tenseur de stress en fonction du nombre de pas Monte Carlo, pour une pression de 1 bar et une température de 300 K dans la phase ouverte. En gris, violet et bleu sont représentés les composantes hors diagonales, en noir, jaune et cyan les composantes diagonales.

Il est important de remarquer que les fluctuations des composantes du tenseur de stress sont d'amplitude extrêmement large (voir figure 6.4). La convergence vers l'équilibre est donc particulièrement longue, et l'incertitude numérique sur les valeurs obtenues a été systématiquement vérifiée. Une autre remarque intéressante correspond à la nature essentiellement diagonale du tenseur de stress. Les composantes hors diagonales sont en effet nulles, aux incertitudes numériques près, contrairement à la partie diagonale du tenseur de stress. Cela signifie que les axes (x,y,z) sont *de facto* les axes normaux du système. On présente dans la figure 6.5 deux composantes diagonales qui tendent à modifier la structure du matériau, i.e. les composantes xx et yy.

Dans la phase ouverte, on observe un comportement tout à fait standard avec un stress d'adsorption négatif pour des pressions faibles, ce qui correspond à un matériau tendant à se contracter pour mieux accommoder les premières molécules. On remarque qu'à haute pression, la composante selon x, c'est-à-dire selon la petite diagonale du pore, est plus négative que la composante selon y. Pour des pressions plus importante, les deux

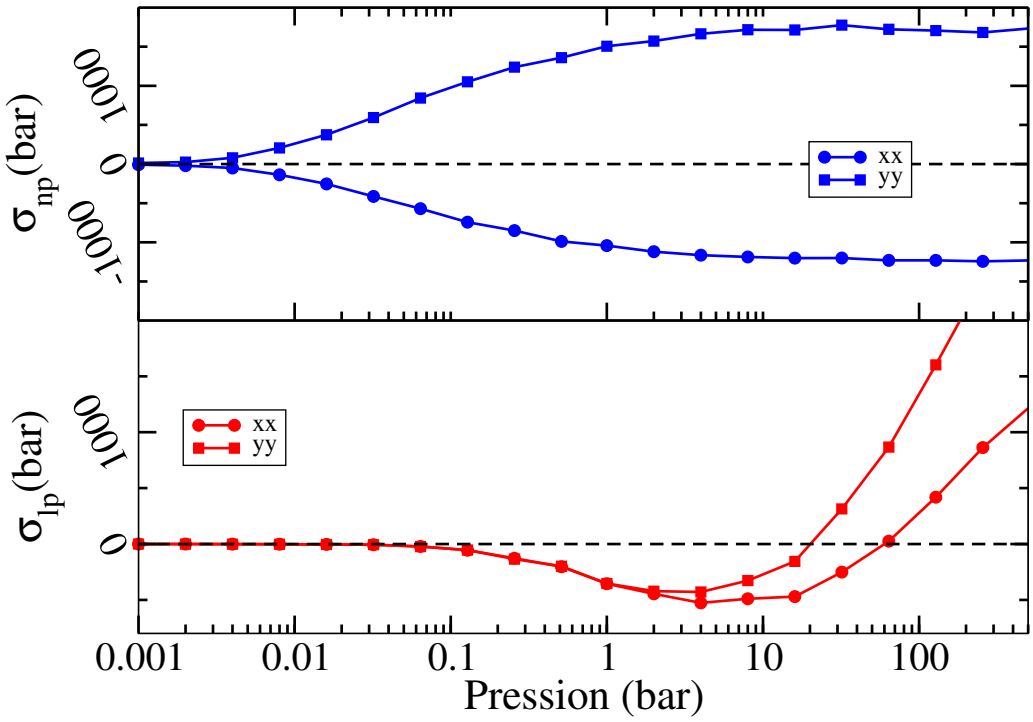


FIGURE 6.5 – Évolution des composantes xx et yy du tenseur de stress en fonction de la pression, dans les structure ouverte (bleu) et fermée (rouge).

composantes augmentent et deviennent positives, ce qui correspond à une adsorption qui tend à dilater le système.

Pour la phase fermée, le comportement est sensiblement différent. L'évolution des deux composantes en fonction de la pression est monotone, et ne présente pas le comportement attendu et usuel de diminution puis augmentation. De plus, la composante selon x est positive dès les premières molécules adsorbées, tandis que la composante selon y est négative tout au long de l'adsorption. L'influence de l'adsorption sur la structure est donc fortement anisotrope, et les molécules adsorbées tendent à augmenter le paramètre de maille selon x, et diminuer celui selon y. Cela correspond effectivement au mode de flexibilité attendu pour ce matériau, et l'adsorption dans cette phase tend mécaniquement à ouvrir la structure.

Pour interpréter l'influence mécanique de l'adsorption sur l'ouverture ou la fermeture de la structure, il convient d'introduire une nouvelle quantité. La définition thermodynamique du tenseur de stress en tant que dérivée du grand potentiel par rapport aux déformations du solide permet en effet de définir la composante du stress correspondant

à une déformation de l'angle d'ouverture du matériau.

$$\sigma_\alpha = \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \epsilon_\alpha}\right) \tag{6.8}$$

où ϵ_α est la déformation selon l'angle d'ouverture des pores. On peut relier cette quantité aux composantes tensorielles précédentes par la relation suivante :

$$\sigma_\alpha = \left(\sigma_{xx} \cdot \sin(\alpha/2)^2 - \sigma_{yy} \cos(\alpha/2)^2\right) / \cos(\alpha) \tag{6.9}$$

Cette quantité σ_α décrit directement l'influence de la présence de molécules sur la structure du solide et l'angle d'ouverture des pores. On trace son évolution en fonction de la pression dans la figure 6.6. On trace sur la même figure la quantité issue de l'analyse de densité d'états généralisée, qui nous permet de calculer le stress directement avec l'équation 6.1. On vérifie que les deux méthodes sont équivalentes, et aboutissent aux mêmes résultats, aux incertitudes numériques près (dues en parties aux fluctuations importantes du stress lors de la simulation, et à la détermination numérique de la dérivé par différence finie). On remarque que l'adsorption dans la structure ouverte se décompose en deux parties. Une première où l'adsorption tend à refermer la structure, et donc à diminuer l'angle d'ouverture α, et une seconde, à plus haute pression, où la quantité plus importante d'adsorbat au sein des pores tend à ouvrir les cavités pour augmenter le volume poreux. La situation est sensiblement différente dans la structure fermée, où les premières molécules adsorbées tendent déjà à ouvrir la structure.

6.3.3 Interprétation mécanique du phénomène d'hystérèse

On dispose maintenant d'une compréhension claire de l'influence de l'adsorption d'un point de vue mécanique. En combinant ces résultats aux considérations thermodynamiques développées dans le chapitre 4, on peut obtenir une interprétation cohérente d'un point de vue mécanique et thermodynamique du phénomène d'hystérèse observé lors d'un cycle d'adsorption–désorption. On présente dans la figure 6.7 l'évolution des barrières d'énergie libre des deux transitions *lp*→*np* et *np*→*lp* tirées de l'analyse de la densité d'états, et l'évolution de la composante de stress σ_α.

On peut ainsi définir des seuils critiques pour la barrière d'énergie et pour le stress qui permettent d'interpréter les hystérèses. Pour les pressions les plus faibles, la structure ouverte *lp* correspond à l'état stable du système. Lors de l'adsorption, on stabilise progressivement la phase fermée, le stress tend à refermer la structure, tandis que la barrière d'énergie de la transition diminue. À l'équilibre thermodynamique, la barrière d'énergie est trop importante, et le système est mécaniquement stable. La première transition ne se

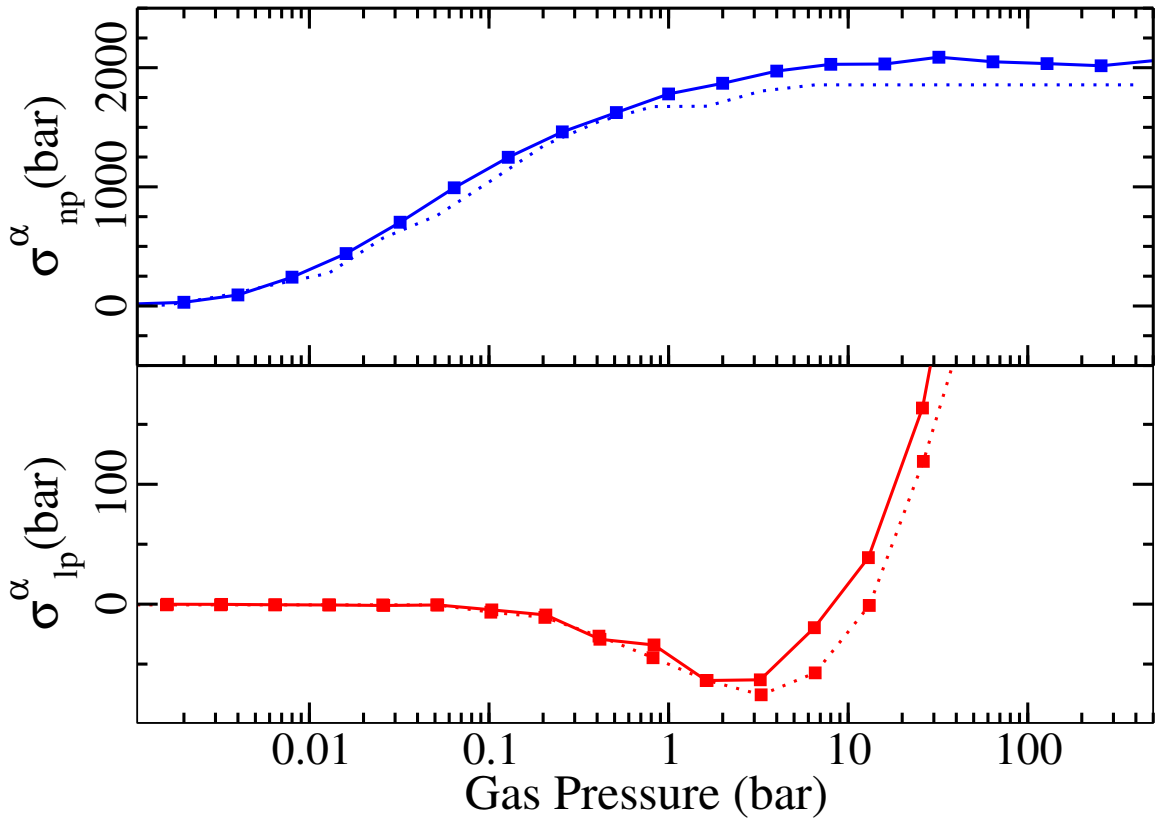


FIGURE 6.6 – Évolution de la composante α du tenseur de stress en fonction de la pression, dans les structure ouverte (rouge) et fermé (bleu). En pointillé, les résultats issus de la méthode de densité d'états généralisée.

produit que lorsque la barrière d'énergie atteint le seuil critique et que la structure devient mécaniquement instable, c'est-à-dire que le stress passe sous le seuil critique. Après cette transition, le système se trouve dans la phase fermée *np* instable mécaniquement, mais stable thermodynamiquement. Lorsque l'on atteint la pression d'équilibre correspondant à la deuxième transition structurale, la situation est plus complexe. L'instabilité mécanique du système peut provoquer une deuxième transition structurale à la pression d'équilibre, mais la barrière d'énergie est au-delà du seuil critique et empêche *a priori* toute transition. Vraisemblablement, le système fera un compromis entre l'instabilité mécanique et la présence de barrières d'énergie, et la pression de transition sera intermédiaire entre la limite de stabilité mécanique et thermodynamique.

Lors de la désorption, l'interprétation est tout à fait similaire. Si la première transition *lp*→*np* peut s'expliquer en terme mécanique et thermodynamique, la deuxième transition correspondrait à un compromis entre l'instabilité mécanique et thermodynamique.

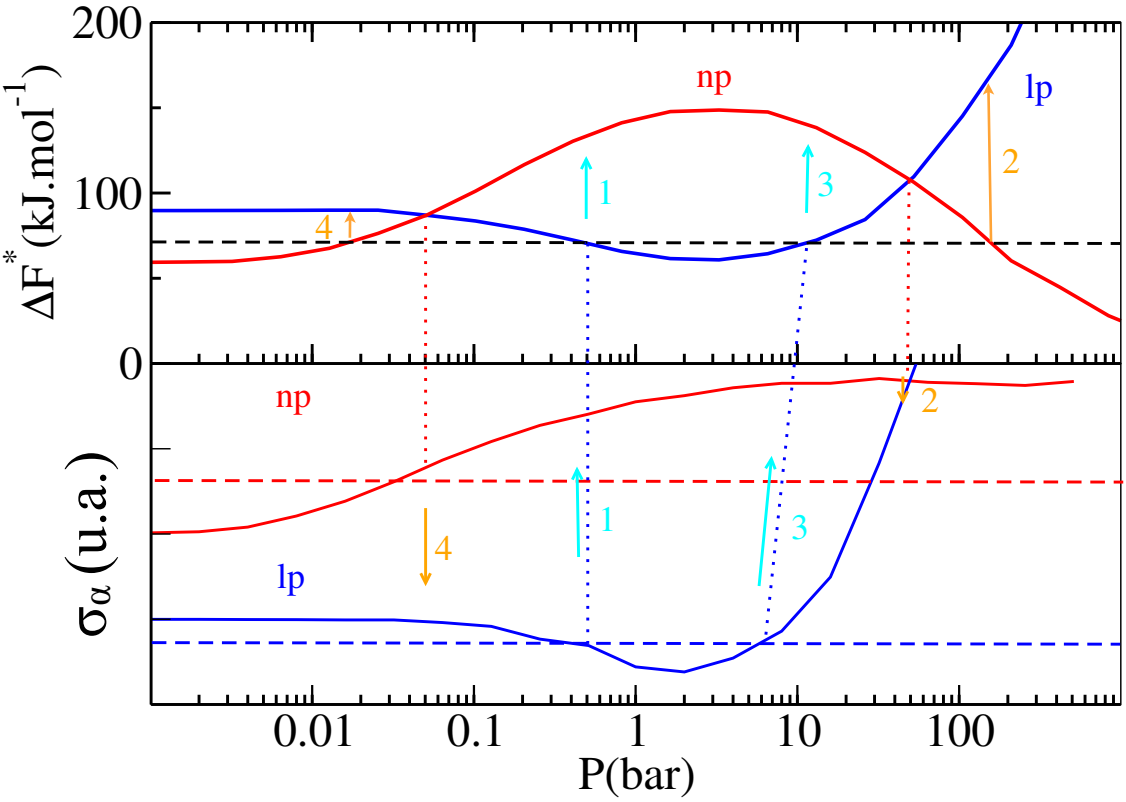


FIGURE 6.7 – Évolution de la composante α du tenseur de stress en fonction de la pression, dans les structure ouverte (rouge) et fermée (bleu), en unité arbitraire (en bas), et évolution de la barrière d'énergie libre des transitions d'ouverture et de fermeture de la structure en fonction de la pression (en haut). Les transitions structurales sont notées par les flèches orange (pour l'ouverture) et cyan (pour la fermeture), et numérotées selon leur ordre d'apparition dans un cycle d'adsorption puis de désorption. Les droites en pointillées correspondent aux seuils critiques.

6.4 Conclusions

J'ai donc proposé dans ce chapitre une interprétation cohérente du processus de respiration induite par l'adsorption, à partir de considérations sur le mécanisme physique et sur la thermodynamique du système. Les différentes méthodes permettant de calculer le stress mécanique, la formulation analytique fondée sur les isothermes d'adsorption, la dérivation directe du potentiel thermodynamique à l'aide du calcul de densité d'états généralisée, et le calcul numérique basé sur une expression issue du théorème du viriel, amènent qualitativement aux mêmes résultats, aux incertitudes numériques près. On décrit ainsi le comportement du matériau au cours d'un cycle d'adsorption–désorption, en expliquant au passage l'existence de deux hystérèses. L'interprétation mécanique se com-

bine avec les considérations thermodynamiques pour aboutir à une explication claire de l'ensemble du processus.

Conclusions

L'objectif de cette thèse était de développer un cadre théorique et des méthodes de simulation moléculaire adaptées à l'étude de l'adsorption dans les matériaux nanoporeux flexibles. Cette problématique est d'une importance grandissante de part l'attrait de la communauté scientifique pour les matériaux hybrides organiques–inorganiques. J'ai ainsi travaillé principalement sur deux aspects : le développement d'une méthode de simulation moléculaire permettant de calculer la densité d'états dans l'ensemble osmotique, et l'établissement d'un modèle analytique thermodynamique.

La méthode de calcul de densité d'états généralisée dans l'ensemble osmotique permet ainsi, à l'aide de simulations Monte Carlo non-boltzmaniennes, d'obtenir efficacement le profil de densité d'états et d'énergie libre dans l'ensemble osmotique, en évitant tout problème de convergence vers l'équilibre thermodynamique. Cette connaissance permet de calculer toutes les observables thermodynamiques dans l'ensemble osmotique. En particulier, on peut décrire la dynamique de la structure et les déformations de la charpente au cours de l'adsorption. On peut aussi expliquer les phénomènes d'hystérèses, observés lors d'un cycle d'adsorption–désorption dans un matériau présentant une transition de phase, à partir de considérations simples sur les barrières d'énergie libre. Cette méthode est parfaitement générale, et applicable à tous les systèmes poreux flexibles, et permet de calculer toutes les observables expérimentales dans l'ensemble osmotique.

Le modèle thermodynamique dans l'ensemble osmotique qui a été développé permet d'expliquer et d'interpréter, à partir de considérations simples et d'observations génériques sur l'adsorption dans les matériaux poreux flexibles, la plupart des phénomènes couplant adsorption et flexibilité. En particulier, les comportements standard de contraction–dilatation au cours de l'adsorption, et les phénomènes de *gate opening*, sont parfaitement expliqués dans un même cadre théorique. J'ai également pu montrer que la réorganisation du fluide au sein du matériau est susceptible de stabiliser des nouvelles structures du matériau. La stabilisation de nouvelles phases du matériau déformé implique alors l'existence

de transitions du premier ordre au cours de l'adsorption. Le modèle permet en particulier d'interpréter certains résultats expérimentaux, et ainsi d'améliorer la compréhension des processus impliqués, comme nous l'avons montré sur quelques exemples.

Enfin, en plus de ces considérations purement thermodynamiques, j'ai mis en place plusieurs méthodes permettant de calculer la contrainte physique exercée sur le matériau par la présence de particules au sein de la structure, ou stress d'adsorption. Les différentes méthodes (dérivation du grand potentiel à l'aide de la densité d'états généralisée, modèle analytique de stress fondé sur la simulation des isothermes d'adsorption et calcul numérique du tenseur de stress à partir du théorème du viriel) fournissent les mêmes résultats aux incertitudes numériques près, chaque méthode corroborant l'autre. L'interprétation en termes mécaniques des phénomènes d'adsorption couplés à la flexibilité des matériaux rejoint alors les considérations thermodynamiques issues du calcul de densité d'états osmotique et du modèle thermodynamique pour compléter la compréhension des phénomènes d'adsorption dans les matériaux flexibles.

Les méthodes développées au cours de cette thèse se sont donc révélées très utiles et efficaces pour l'étude et la compréhension de l'adsorption dans les matériaux nanoporeux flexibles. Les perspectives de ces travaux sont donc nombreuses, en particulier en termes d'applications. L'objectif étant de développer de nouvelles méthodes, j'ai principalement travaillé sur un système modèle simple de MIL-53. Si les considérations faites sur la phénoménologie de l'adsorption dans les matériaux flexibles sont valables pour la majorité des systèmes, et permettent en effet d'interpréter des résultats expérimentaux, il serait très intéressant d'appliquer ces méthodes à des systèmes moléculaires plus réalistes. Il faut alors disposer de champs de forces décrivant à la fois la dynamique et les déformations du solide, ainsi que les propriétés d'adsorption. On peut par ailleurs envisager d'étendre le domaine d'application de ces méthodes à d'autres types de systèmes qui couplent adsorption de particules et flexibilité de la structure. On peut penser notamment aux argiles, mais aussi aux systèmes biologiques, en particulier les sites actifs d'une enzyme.

Bibliographie

[1] J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. M. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing, and K. K. Unger. «Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report).» *Pure Appl. Chem.*, **66**(1994) 1739.

[2] M. Jeffroy *Simulation moléculaire des propriétés des zéolithes cationiques : Propriétés thermodynamiques et propriétés structurales ?* Thèse, Université Paris 11 (2010).

[3] O. M. Yaghi, H. Li, M. Eddaoudi, and M. O'Keeffe. «Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework.» *Nature*, **402**(1999) 276.

[4] S. Kitagawa, R. Kitaura, and S.-I. Noro. «Functional Porous Coordination Polymers.» *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**(2004) 2334.

[5] D. J. Tranchemontagne, J. L. Mendoza-Cortés, M. O'Keeffe, and O. M. Yaghi. «Secondary building units, nets and bonding in the chemistry of metal–organic frameworks.» *Chem. Soc. Rev.*, **38**(2009) 1257.

[6] N. L. Rosi, J. Kim, M. Eddaoudi, B. Chen, M. O'Keeffe, and O. M. Yaghi. «Rod Packings and Metal-Organic Frameworks Constructed from Rod-Shaped Secondary Building Units.» *J. Am. Chem. Soc.*, **127**(2005) 1504.

[7] A. C. Sudik, A. P. Côté, and O. M. Yaghi. «Metal-Organic Frameworks Based on Trigonal Prismatic Building Blocks and the New "acs" Topology.» *Inorg. Chem.*, **44**(2005) 2998.

[8] Z. Wang and S. M. Cohen. «Modulating Metal-Organic Frameworks To Breathe : A Postsynthetic Covalent Modification Approach.» *J. Am. Chem. Soc.*, **131**(2009) 16675.

[9] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe, and O. M. Yaghi. «Systematic Design of Pore Size and Functionality in Isoreticular MOFs and Their Application in Methane Storage.» *Science*, **295**(2002) 469.

[10] Y.-Q. Lan, H.-L. Jiang, S.-L. Li, and Q. Xu. «Mesoporous Metal-Organic Frameworks with Size-tunable Cages : Selective CO_2 Uptake, Encapsulation of Ln^{3+} Cations for Luminescence, and Column-Chromatographic Dye Separation.» *Adv. Mater.*, **23**(2011) 5015.

[11] Q.-R. Fang, D.-Q. Yuan, J. Sculley, J.-R. Li, Z.-B. Han, and H.-C. Zhou. «Functional Mesoporous Metal-Organic Frameworks for the Capture of Heavy Metal Ions and Size-Selective Catalysis.» *Inorg. Chem.*, **49**(2010) 11637.

[12] S. Horike, S. Shimomura, and S. Kitagawa. «Soft porous crystals.» *Nature Chem*, **1**(2009) 695.

[13] R. Matsuda, R. Kitaura, S. Kitagawa, Y. Kubota, T. C. Kobayashi, S. Horike, and M. Takata. «Guest Shape-Responsive Fitting of Porous Coordination Polymer with Shrinkable Framework.» *J. Am. Chem. Soc.*, **126**(2004) 14063.

[14] X.-L. Hong, Y.-Z. Li, H. Hu, Y. Pan, J. Bai, and X.-Z. You. «Synthesis, Structure, Luminescence, and Water Induced Reversible Crystal-to-Amorphous Transformation Properties of Lanthanide(III) Benzene-1,4-dioxylacetates with a Three-Dimensional Framework.» *Crystal Growth & Design*, **6**(2006) 1221.

[15] F.-X. Coudert, A. Boutin, M. Jeffroy, C. Mellot-Draznieks, and A. H. Fuchs. «Thermodynamic Methods and Models to Study Flexible Metal-Organic Frameworks.» *ChemPhysChem*, **12**(2011) 247.

[16] D. Fairen-Jimenez, S. A. Moggach, M. T. Wharmby, P. A. Wright, S. Parsons, and T. Düren. «Opening the Gate : Framework Flexibility in ZIF-8 Explored by Experiments and Simulations.» *J. Am. Chem. Soc.*, **133**(2011) 8900.

[17] K. S. Park. «From the Cover : Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks.» *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **103**(2006) 10186.

[18] C. Serre, C. Mellot-Draznieks, S. Surble, N. Audebrand, Y. Filinchuk, and G. Ferey. «Role of Solvent-Host Interactions That Lead to Very Large Swelling of Hybrid Frameworks.» *Science*, **315**(2007) 1828.

[19] F. Salles, G. Maurin, C. Serre, P. L. Llewellyn, C. Knöfel, H. J. Choi, Y. Filinchuk, L. Oliviero, A. Vimont, J. R. Long, and G. Férey. «Multistep N_2 breathing in the metal-organic framework co(1,4-benzenedipyrazolate).» *J. Am. Chem. Soc.*, **132**(2010) 13782.

[20] C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, M. Noguès, G. Marsolier, D. Louër, and G. Férey. «Very large breathing effect in the first nanoporous chromium(III)-based so-

lids : MIL-53 or Cr(III)(OH)·{O_2C-C_6H_4-CO_2}·{HO_2C-C_6H_4-CO_2H}$_x$·H_2O_y.» *J. Am. Chem. Soc.*, **124**(2002) 13519.

[21] R. Kitaura, K. Seki, G. Akiyama, and S. Kitagawa. «Porous Coordination Polymer Crystals with Gated Channels Specific for Supercritical Gases.» *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**(2003) 428.

[22] IUPAC Recommendations *Pure Appl. Chem.* **1994**, 66, 1739.

[23] Y. Kubota, M. Takata, R. Matsuda, R. Kitaura, S. Kitagawa, and T. C. Kobayashi. «Metastable Sorption State of a Metal–Organic Porous Material Determined by In Situ Synchrotron Powder Diffraction.» *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**(2006) 4932.

[24] R. Matsuda, R. Kitaura, S. Kitagawa, Y. Kubota, R. V. Belosludov, T. C. Kobayashi, H. Sakamoto, T. Chiba, M. Takata, Y. Kawazoe, and Y. Mita. «Highly controlled acetylene accommodation in a metal–organic microporous material.» *Nature*, **436**(2005) 238.

[25] M. Creutz. «Microcanonical Monte Carlo Simulation.» *Phys. Rev. Lett.*, **50**(1983) 1411.

[26] H. C. Andersen. «Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature.» *J. Chem. Phys.*, **72**(1980) 2384.

[27] S. Nosé. «A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods.» *J. Chem. Phys.*, **81**(1984) 511.

[28] S. Nosé. «A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble.» *Molecular Physics*, **100**(2002) 191.

[29] R. M. Shroll and D. E. Smith. «Molecular dynamics simulations in the grand canonical ensemble : Application to clay mineral swelling.» *J. Chem. Phys.*, **111**(1999) 9025.

[30] S. Boinepalli and P. Attard. «Grand canonical molecular dynamics.» *J. Chem. Phys.*, **119**(2003) 12769.

[31] H. Eslami and F. Müller-Plathe. «Molecular dynamics simulation in the grand canonical ensemble.» *J. Comput. Chem.*, **28**(2007) 1763.

[32] J. K. Brennan and W. G. Madden. «Phase Coexistence Curves for Off-Lattice Polymer-Solvent Mixtures : Gibbs-Ensemble Simulations.» *Macromolecules*, **35**(2002) 2827.

[33] F. A. Escobedo. «Tracing coexistence lines in multicomponent fluid mixtures by molecular simulation.» *J. Chem. Phys.*, **110**(1999) 11999.

[34] B. J. Banaszak, R. Faller, and J. J. de Pablo. «Simulation of the effects of chain architecture on the sorption of ethylene in polyethylene.» *J. Chem. Phys.*, **120**(2004) 11304.

[35] E. Johansson, K. Bolton, D. N. Theodorou, and P. Ahlström. «Monte Carlo simulations of equilibrium solubilities and structure of water in n-alkanes and polyethylene.» *J. Chem. Phys.*, **126**(2007) 224902.

[36] B. Mehlig, D. Heermann, and B. Forrest. «Hybrid Monte Carlo method for condensed-matter systems.» *Phys. Rev. B*, **45**(1992) 679.

[37] A. Ghoufi, D. Morineau, R. Lefort, I. Hureau, L. Hennous, H. Zhu, A. Szymczyk, P. Malfreyt, and G. Maurin. «Molecular simulations of confined liquids : An alternative to the grand canonical Monte Carlo simulations.» *J. Chem. Phys.*, **134**(2011) 074104.

[38] F.-X. Coudert, C. Mellot-Draznieks, A. H. Fuchs, and A. Boutin. «Prediction of Breathing and Gate-Opening Transitions Upon Binary Mixture Adsorption in Metal-Organic Frameworks.» *J. Am. Chem. Soc.*, **131**(2009) 11329.

[39] M. Jeffroy, A. H. Fuchs, and A. Boutin. «Structural changes in nanoporous solids due to fluid adsorption : thermodynamic analysis and Monte Carlo simulations.» *Chem. Commun.*, **28**(2008) 3275.

[40] W. C. Swope. «A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules : Application to small water clusters.» *J. Chem. Phys.*, **76**(1982) 637.

[41] L. Verlet. «Computer "Experiments" on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules.» *Phys. Rev.*, **159**(1967) 98.

[42] D. Frenkel, B. Smit, and M. A. Ratner. «Understanding Molecular Simulation : From Algorithms to Applications.» *Phys. Today*, **50**(1997) 66.

[43] A. F. Voter. *Introduction to the kinetic Monte Carlo method*. Springer, Dordrecht (2005).

[44] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, and E. Teller. «Equation of State Calculations by Fast Computing Machines.» *J. Chem. Phys.*, **21**(1953) 1087.

[45] N. Desbiens, I. Demachy, A. H. Fuchs, H. Kirsch-Rodeschini, M. Soulard, and J. Patarin. «Water Condensation in Hydrophobic Nanopores.» *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**(2005) 5310.

[46] D. M. Heyes. «Electrostatic potentials and fields in infinite point charge lattices.» *J. Chem. Phys.*, **74**(1981) 1924.

[47] P. L. Llewellyn, G. Maurin, T. Devic, S. Loera-Serna, N. Rosenbach, C. Serre, S. Bourrelly, P. Horcajada, Y. Filinchuk, and G. Férey. «Prediction of the Conditions for Breathing of Metal Organic Framework Materials Using a Combination of X-ray Powder Diffraction, Microcalorimetry, and Molecular Simulation.» *J. Am. Chem. Soc.*, **130**(2008) 12808.

[48] F. Millange, C. Serre, N. Guillou, G. Férey, and R. I. Walton. «Structural Effects of Solvents on the Breathing of Metal–Organic Frameworks : An In Situ Diffraction Study.» *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**(2008) 4100.

[49] A. Boutin, M.-A. Springuel-Huet, A. Nossov, A. Gédéon, T. Loiseau, C. Volkringer, G. Férey, F.-X. Coudert, and A. H. Fuchs. «Breathing Transitions in MIL-53(Al) Metal-Organic Framework Upon Xenon Adsorption.» *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**(2009) 8314.

[50] F. Salles, H. Jobic, A. Ghoufi, P. L. Llewellyn, C. Serre, S. Bourrelly, G. Férey, and G. Maurin. «Transport Diffusivity of CO2 in the Highly Flexible Metal-Organic Framework MIL-53(Cr).» *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**(2009) 8335.

[51] C. Volkringer, T. Loiseau, N. Guillou, G. Férey, E. Elkaïm, and A. Vimont. «XRD and IR structural investigations of a particular breathing effect in the MOF-type gallium terephthalate MIL-53(Ga).» *Dalton Trans.*, **12**(2009) 2241.

[52] Q. Ma, Q. Yang, A. Ghoufi, G. Férey, C. Zhong, and G. Maurin. «Guest dependent pressure behavior of the flexible MIL-53(Cr) : A computational exploration.» *Dalton Trans.*, **41**(2012) 3915.

[53] Y. Liu, J.-H. Her, A. Dailly, A. J. Ramirez-Cuesta, D. A. Neumann, and C. M. Brown. «Reversible Structural Transition in MIL-53 with Large Temperature Hysteresis.» *J. Am. Chem. Soc.*, **130**(2008) 11813.

[54] T. K. Trung, P. Trens, N. Tanchoux, S. Bourrelly, P. L. Llewellyn, S. Loera-Serna, C. Serre, T. Loiseau, F. Fajula, and G. Férey. «Hydrocarbon Adsorption in the Flexible Metal Organic Frameworks MIL-53(Al, Cr).» *J. Am. Chem. Soc.*, **130**(2008) 16926.

[55] S. Bourrelly, B. Moulin, A. Rivera, G. Maurin, S. Devautour-Vinot, C. Serre, T. Devic, P. Horcajada, A. Vimont, G. Clet, M. Daturi, J.-C. Lavalley, S. Loera-Serna, R. Denoyel, P. L. Llewellyn, and G. Férey. «Explanation of the Adsorption of Polar Vapors in the Highly Flexible Metal Organic Framework MIL-53(Cr).» *J. Am. Chem. Soc.*, **132**(2010) 9488.

[56] S. Bourrelly, P. L. Llewellyn, C. Serre, F. Millange, T. Loiseau, and G. Férey. «Different Adsorption Behaviors of Methane and Carbon Dioxide in the Isotypic Nanoporous Metal Terephthalates MIL-53 and MIL-47.» *J. Am. Chem. Soc.*, **127**(2005) 13519.

[57] C. Serre, S. Bourrelly, A. Vimont, N. Ramsahye, G. Maurin, P. Llewellyn, M. Daturi, Y. Filinchuk, O. Leynaud, P. Barnes, and G. Férey. «An Explanation for the Very Large Breathing Effect of a Metal–Organic Framework during CO2 Adsorption.» *Adv. Mater.*, **19**(2007) 2246.

[58] D. S. Coombes, F. Corà, C. Mellot-Draznieks, and R. G. Bell. «Sorption-Induced Breathing in the Flexible Metal Organic Framework CrMIL-53 : Force-Field Simulations and Electronic Structure Analysis.» *J. Phys. Chem. C*, **113**(2009) 544.

[59] F. Salles, S. Bourrelly, H. Jobic, T. Devic, V. Guillerm, P. Llewellyn, C. Serre, G. Ferey, and G. Maurin. «Molecular Insight into the Adsorption and Diffusion of Water in the Versatile Hydrophilic/Hydrophobic Flexible MIL-53(Cr) MOF.» *J. Phys. Chem. C*, **115**(2011) 10764.

[60] S. Devautour-Vinot, G. Maurin, F. Henn, C. Serre, and G. Férey. «Water and ethanol desorption in the flexible metal organic frameworks, MIL-53 (Cr, Fe), investigated by complex impedance spectrocopy and density functional theory calculations.» *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**(2010) 12478.

[61] A. Ghoufi and G. Maurin. «Hybrid Monte Carlo Simulations Combined with a Phase Mixture Model to Predict the Structural Transitions of a Porous Metal-Organic Framework Material upon Adsorption of Guest Molecules.» *J. Phys. Chem. C*, **114**(2010) 6496.

[62] G. Chaplais, A. Simon-Masseron, F. Porcher, C. Lecomte, D. Bazer-Bachi, N. Bats, and J. Patarin. «IM-19 : a new flexible microporous gallium based-MOF framework with pressure- and temperature-dependent openings.» *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **11**(2009) 5241.

[63] J. P. S. Mowat, V. R. Seymour, J. M. Griffin, S. P. Thompson, A. M. Z. Slawin, D. Fairen-Jimenez, T. Dueren, S. E. Ashbrook, and P. A. Wright. «A novel structural form of MIL-53 observed for the scandium analogue and its response to temperature variation and CO2 adsorption.» *Dalton Trans.*, **41**(2012) 3937.

[64] J. P. S. Mowat, S. R. Miller, A. M. Z. Slawin, V. R. Seymour, S. E. Ashbrook, and P. A. Wright. «Synthesis, characterisation and adsorption properties of microporous scandium carboxylates with rigid and flexible frameworks.» *Micropor. Mesopor. Mater.*, **142**(2011) 322.

[65] G. Férey and C. Serre. «Large breathing effects in three-dimensional porous hybrid matter : facts, analyses, rules and consequences.» *Chem. Soc. Rev.*, **38**(2009) 1380.

[66] A. Boutin, F.-X. Coudert, M.-A. Springuel-Huet, A. V. Neimark, G. Férey, and A. H. Fuchs. «The Behavior of Flexible MIL-53(Al) upon CH_4 and CO_2 Adsorption.» *J. Phys. Chem. C*, **114**(2010) 22237.

[67] A. Boutin, D. Bousquet, A. U. Ortiz, F.-X. Coudert, A. H. Fuchs, A. Ballandras, G. Weber, I. Bezverkhyy, J.-P. Bellat, G. Ortiz, G. Chaplais, J.-L. Paillaud, C. Marichal, H. Nouali, and J. Patarin. «Temperature-Induced Structural Transitions in the Gallium-Based MIL-53 Metal–Organic Framework.» *J. Phys. Chem. C*, **117**(2013) 8180.

[68] I. Beurroies, M. Boulhout, P. L. Llewellyn, B. Kuchta, G. Férey, C. Serre, and R. Denoyel. «Using Pressure to Provoke the Structural Transition of Metal-Organic Frameworks.» *Angewandte Chemie International Edition*, **49**(2010) 7526.

[69] T. Devic, P. Horcajada, C. Serre, F. Salles, G. Maurin, B. Moulin, D. Heurtaux, G. Clet, A. Vimont, J.-M. Greneche, B. Le Ouay, F. Moreau, E. Magnier, Y. Filinchuk, J. Marrot, J.-C. Lavalley, M. Daturi, and G. Ferey. «Functionalization in Flexible Porous Solids : Effects on the Pore Opening and the Host-Guest Interactions.» *J. Am. Chem. Soc.*, **132**(2010) 1127.

[70] F.-X. Coudert, M. Jeffroy, A. H. Fuchs, A. Boutin, and C. Mellot-Draznieks. «Thermodynamics of Guest-Induced Structural Transitions in Hybrid Organic-Inorganic Frameworks.» *J. Am. Chem. Soc.*, **130**(2008) 14294.

[71] L. Hamon, P. L. Llewellyn, T. Devic, A. Ghoufi, G. Clet, V. Guillerm, G. D. Pirngruber, G. Maurin, C. Serre, G. Driver, W. v. Beek, E. Jolimaître, A. Vimont, M. Daturi, and G. Férey. «Co-adsorption and Separation of CO_2 ?CH_4 Mixtures in the Highly Flexible MIL-53(Cr) MOF.» *J. Am. Chem. Soc.*, **131**(2009) 17490.

[72] A. Ghoufi, A. Subercaze, Q. Ma, P. Yot, Y. Ke, I. Puente-Orench, T. Devic, V. Guillerm, C. Zhong, C. Serre, G. Férey, and G. Maurin. «Comparative Guest, Thermal, and Mechanical Breathing of the Porous Metal Organic Framework MIL-53(Cr) : A Computational Exploration Supported by Experiments.» *J. Phys. Chem. C*, **116**(2012) 13289.

[73] R. Swendsen and J.-S. Wang. «Nonuniversal critical dynamics in Monte Carlo simulations.» *Phys. Rev. Lett.*, **58**(1987) 86.

[74] U. Wolff. «Collective Monte Carlo Updating for Spin Systems.» *Phys. Rev. Lett.*, **62**(1989) 361.

[75] B. Berg and T. Neuhaus. «Multicanonical ensemble : A new approach to simulate first-order phase transitions.» *Phys. Rev. Lett.*, **68**(1992) 9.

[76] B. A. Berg. «Multicanonical recursions.» *J. Stat. Phys.*, **82**(1996) 323.

[77] R. H. Swendsen and J.-S. Wang. «Replica Monte Carlo Simulation of Spin-Glasses.» *Phys. Rev. Lett.*, **57**(1986) 2607.

[78] S. Watanabe, H. Sugiyama, H. Adachi, H. Tanaka, and M. T. Miyahara. «Free energy analysis for adsorption-induced lattice transition of flexible coordination framework.» *J. Chem. Phys.*, **130**(2009) 164707.

[79] H. Sugiyama, S. Watanabe, H. Tanaka, and M. T. Miyahara. «Adsorption-Induced Structural Transition of an Interpenetrated Porous Coordination Polymer : Detailed Exploration of Free Energy Profiles.» *Langmuir*, **28**(2012) 5093.

[80] F. Wang and D. Landau. «Determining the density of states for classical statistical models : A random walk algorithm to produce a flat histogram.» *Phys. Rev. E*, **64**(2001).

[81] F. Wang and D. Landau. «Efficient, Multiple-Range Random Walk Algorithm to Calculate the Density of States.» *Phys. Rev. Lett.*, **86**(2001) 2050.

[82] M. Shell, P. Debenedetti, and A. Panagiotopoulos. «Generalization of the Wang-Landau method for off-lattice simulations.» *Phys. Rev. E*, **66**(2002) 056703.

[83] S. Sinha and S. K. Roy. «Performance of Wang–Landau algorithm in continuous spin models and a case study : Modified XY-model.» *Phys. Lett. A*, **373**(2009) 308.

[84] F. Cailliez, M. Trzpit, M. Soulard, I. Demachy, A. Boutin, J. Patarin, and A. H. Fuchs. «Thermodynamics of water intrusion in nanoporous hydrophobic solids.» *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **10**(2008) 4817.

[85] N. Desbiens *Simulation moléculaire de l'adsorption d'eau dans des zéolithes hydrophobes* Thèse, Université Paris 11 (2006).

[86] G. Y. Gor and A. V. Neimark. «Adsorption-Induced Deformation of Mesoporous Solids.» *Langmuir*, **26**(2010) 13021.

[87] A. V. Neimark, F.-X. Coudert, A. Boutin, and A. H. Fuchs. «Stress-Based Model for the Breathing of Metal-Organic Frameworks.» *J. Phys. Chem. Lett.*, **1**(2010) 445.

[88] A. Ortiz, A. Boutin, A. Fuchs, and F. Coudert. «Anisotropic Elastic Properties of Flexible Metal-Organic Frameworks : How Soft are Soft Porous Crystals ?» *Phys Rev Lett*, **109**(2012) 195502.

[89] A. U. Ortiz, A. Boutin, A. H. Fuchs, and F.-X. Coudert. «Metal–organic frameworks with wine-rack motif : What determines their flexibility and elastic properties ?» *J. Chem. Phys.*, **138**(2013) 174703.

[90] C. Triguero, F.-X. Coudert, A. Boutin, A. H. Fuchs, and A. V. Neimark. «Mechanism of Breathing Transitions in Metal–Organic Frameworks.» *J. Phys. Chem. Lett.*, **2**(2011) 2033.

[91] F.-X. Coudert, C. Mellot-Draznieks, A. H. Fuchs, and A. Boutin. «Double Structural Transition in Hybrid Material MIL-53 upon Hydrocarbon Adsorption : The Thermodynamics Behind the Scenes.» *J. Am. Chem. Soc.*, **131**(2009) 3442.

[92] F.-X. Coudert. «The osmotic framework adsorbed solution theory : predicting mixture coadsorption in flexible nanoporous materials.» *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**(2010) 10904.

[93] A. Boutin, S. Couck, F.-X. Coudert, P. Serra-Crespo, J. Gascon, F. Kapteijn, A. H. Fuchs, and J. F. Denayer. «Thermodynamic analysis of the breathing of amino-functionalized MIL-53(Al) upon CO2 adsorption.» *Microporous Mesoporous Mater.*, **140**(2011) 108.

[94] A. U. Ortiz, M.-A. Springuel-Huet, F.-X. Coudert, A. H. Fuchs, and A. Boutin. «Predicting Mixture Coadsorption in Soft Porous Crystals : Experimental and Theoretical Study of CO_2/CH_4 in MIL-53(Al).» *Langmuir*, **28**(2012) 494.

[95] A. V. Neimark, F.-X. Coudert, C. Triguero, A. Boutin, A. H. Fuchs, I. Beurroies, and R. Denoyel. «Structural Transitions in MIL-53 (Cr) : View from Outside and Inside.» *Langmuir*, **27**(2011) 4734.

[96] C. Triguero, F.-X. Coudert, A. Boutin, A. H. Fuchs, and A. V. Neimark. «Understanding adsorption-induced structural transitions in metal-organic frameworks : From the unit cell to the crystal.» *J. Chem. Phys.*, **137**(2012) 184702.

[97] F. Salles, A. Ghoufi, G. Maurin, R. G. Bell, C. Mellot-Draznieks, and G. Férey. «Molecular Dynamics Simulations of Breathing MOFs : Structural Transformations of MIL-53(Cr) upon Thermal Activation and CO.» *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**(2008) 8487.

[98] A. Ghoufi, G. Maurin, and G. Férey. «Physics Behind the Guest-Assisted Structural Transitions of a Porous Metal-Organic Framework Material.» *J. Phys. Chem. Lett.*, **1**(2010) 2810.

[99] D. Bousquet, F.-X. Coudert, and A. Boutin. «Free energy landscapes for the thermodynamic understanding of adsorption-induced deformations and structural transitions in porous materials.» *J. Chem. Phys.*, **137**(2012) 044118.

[100] P. L. Llewellyn, P. Horcajada, G. Maurin, T. Devic, N. Rosenbach, S. Bourrelly, C. Serre, D. Vincent, S. Loera-Serna, Y. Filinchuk, and G. Férey. «Complex Adsorption of Short Linear Alkanes in the Flexible Metal-Organic-Framework MIL-53(Fe).» *J. Am. Chem. Soc.*, **131**(2009) 13002.

[101] H. J. Choi, M. Dinca, and J. R. Long. «Broadly Hysteretic H.» *J. Am. Chem. Soc.*, **130**(2008) 7848.

[102] C. O. Ania, E. García-Pérez, M. Haro, J. J. Gutiérrez-Sevillano, T. Valdés-Solís, J. B. Parra, and S. Calero. «Understanding Gas-Induced Structural Deformation of ZIF-8.» *J. Phys. Chem. Lett.*, **3**(2012) 1159.

[103] P. I. Ravikovitch and A. V. Neimark. «Density functional theory model of adsorption deformation.» *Langmuir*, **22**(2006) 10864.

[104] P. Kowalczyk, A. Ciach, and A. V. Neimark. «Adsorption-Induced Deformation of Microporous Carbons : Pore Size Distribution Effect.» *Langmuir*, **24**(2008) 6603.

[105] N. Nijem, H. Wu, P. Canepa, A. Marti, K. J. Balkus, Jr., T. Thonhauser, J. Li, and Y. J. Chabal. «Tuning the Gate Opening Pressure of Metal-Organic Frameworks (MOFs) for the Selective Separation of Hydrocarbons.» *J. Am. Chem. Soc.*, **134**(2012) 15201.

[106] K. Barthelet, J. Marrot, D. Riou, and G. Ferey. «A breathing hybrid organic-inorganic solid with very large pores and high magnetic characteristics.» *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**(2001) 281.

[107] V. Finsy, C. E. A. Kirschhock, G. Vedts, M. Maes, L. Alaerts, D. E. De Vos, G. V. Baron, and J. F. M. Denayer. «Framework Breathing in the Vapour-Phase Adsorption and Separation of Xylene Isomers with the Metal-Organic Framework MIL-53.» *Chem. Eur. J.*, **15**(2009) 7724.

[108] R. I. Walton, A. S. Munn, N. Guillou, and F. Millange. «Uptake of Liquid Alcohols by the Flexible Fe-III Metal-Organic Framework MIL-53 Observed by Time-Resolved In Situ X-ray Diffraction.» *Chem. Eur. J.*, **17**(2011) 7069.

[109] F. Millange, N. Guillou, M. E. Medina, G. Ferey, A. Carlin-Sinclair, K. M. Golden, and R. I. Walton. «Selective Sorption of Organic Molecules by the Flexible Porous Hybrid Metal-Organic Framework MIL-53(Fe) Controlled by Various Host-Guest Interactions.» *Chem. Mater.*, **22**(2010) 4237.

[110] G. de Combarieu, M. Morcrette, F. Millange, N. Guillou, J. Cabana, C. P. Grey, I. Margiolaki, G. Ferey, and J. M. Tarascon. «Influence of the Benzoquinone Sorption on the Structure and Electrochemical Performance of the MIL-53(Fe) Hybrid Porous Material in a Lithium-Ion Battery.» *Chem. Mater.*, **21**(2009) 1602.

[111] C. Volkringer, T. Loiseau, N. Guillou, G. Ferey, E. Elkaim, and A. Vimont. «XRD and IR structural investigations of a particular breathing effect in the MOF-type gallium terephthalate MIL-53(Ga).» *Dalton Trans.*, **12**(2009) 2241.

[112] Q. Ma, Q. Yang, A. Ghoufi, G. Ferey, C. Zhong, and G. Maurin. «Guest dependent pressure behavior of the flexible MIL-53(Cr) : A computational exploration.» *Dalton Trans.*, **41**(2012) 3915.

[113] M. Vougo-Zanda, J. Huang, E. Anokhina, X. Wang, and A. J. Jacobson. «Tossing and Turning : Guests in the Flexible Frameworks of Metal(III) Dicarboxylates.» *Inorg. Chem.*, **47**(2008) 11535.

[114] P. L. Llewellyn, G. Maurin, T. Devic, S. Loera-Serna, N. Rosenbach, C. Serre, S. Bourrelly, P. Horcajada, Y. Filinchuk, and G. Ferey. «Prediction of the conditions for breathing of metal organic framework materials using a combination of X-ray powder diffraction, microcalorimetry, and molecular simulation.» *J. Am. Chem. Soc.*, **130**(2008) 12808.

[115] X. Wang, J. Eckert, L. Liu, and A. J. Jacobson. «Breathing and Twisting : An Investigation of Framework Deformation and Guest Packing in Single Crystals of a Microporous Vanadium Benzenedicarboxylate.» *Inorg. Chem.*, **50**(2011) 2028.

[116] Y. Liu, J.-H. Her, A. Dailly, A. J. Ramirez-Cuesta, D. A. Neumann, and C. M. Brown. «Reversible structural transition in MIL-53 with large temperature hysteresis.» *J. Am. Chem. Soc.*, **130**(2008) 11813.

[117] T. K. Trung, P. Trens, N. Tanchoux, S. Bourrelly, P. L. Llewellyn, S. Loera-Serna, C. Serre, T. Loiseau, F. Fajula, and G. Ferey. «Hydrocarbon Adsorption in the Flexible Metal Organic Frameworks MIL-53(Al, Cr).» *J. Am. Chem. Soc.*, **130**(2008) 16926.

[118] S. Bourrelly, B. Moulin, A. Rivera, G. Maurin, S. Devautour-Vino, C. Serre, T. Devic, P. Horcajada, A. Vimont, G. Clet, M. Daturi, J.-C. Lavalley, S. Loera-Serna, R. Denoyel, P. L. Llewellyn, and G. Ferey. «Explanation of the Adsorption of Polar Vapors in the Highly Flexible Metal Organic Framework MIL-53(Cr).» *J. Am. Chem. Soc.*, **132**(2010) 9488.

[119] G. Chaplais, A. Simon-Masseron, F. Porcher, C. Lecomte, D. Bazer-Bachi, N. Bats, and J. Patarina. «IM-19 : a new flexible microporous gallium based-MOF framework with pressure- and temperature-dependent openings.» *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **11**(2009) 5241.

[120] N. Rosenbach, Jr., A. Ghoufi, I. Deroche, P. L. Llewellyn, T. Devic, S. Bourrelly, C. Serre, G. Ferey, and G. Maurin. «Adsorption of light hydrocarbons in the flexible

MIL-53(Cr) and rigid MIL-47(V) metal-organic frameworks : a combination of molecular simulations and microcalorimetry/gravimetry measurements.» *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**(2010) 6428.

[121] T. Whitfield, X. Wang, L. Liu, and A. Jacobson. «Metal-organic frameworks based on iron oxide octahedral chains connected by benzenedicarboxylate dianions.» *Solid State Sci.*, **7**(2005) 1096.

[122] M. Maes, F. Vermoortele, L. Alaerts, S. Couck, C. E. A. Kirschhock, J. F. M. Denayer, and D. E. De Vos. «Separation of Styrene and Ethylbenzene on Metal-Organic Frameworks : Analogous Structures with Different Adsorption Mechanisms.» *J. Am. Chem. Soc.*, **132**(2010) 15277.

[123] A. Lyubchyk, I. A. A. C. Esteves, F. J. A. L. Cruz, and J. P. B. Mota. «Experimental and Theoretical Studies of Supercritical Methane Adsorption in the MIL-53(Al) Metal Organic Framework.» *J. Phys. Chem. C*, **115**(2011) 20628.

[124] C. Serre, S. Bourrelly, A. Vimont, N. A. Ramsahye, G. Maurin, P. L. Llewellyn, M. Daturi, Y. Filinchuk, O. Leynaud, P. Barnes, and G. Ferey. «An explanation for the very large breathing effect of a metal-organic framework during CO2 adsorption.» *Adv. Mater.*, **19**(2007) 2246.

[125] P. L. Llewellyn, S. Bourrelly, C. Serre, Y. Filinchuk, and G. Ferey. «How hydration drastically improves adsorption selectivity for CO2 over CH4 in the flexible chromium terephthalate MIL-53.» *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**(2006) 7751.

[126] F. Millange, N. Guillou, R. I. Walton, J.-M. Greneche, I. Margiolaki, and G. Fereya. «Effect of the nature of the metal on the breathing steps in MOFs with dynamic frameworks.» *Chem. Commun.*, **39**(2008) 4732.

[127] N. Guillou, F. Millange, and R. I. Walton. «Rapid and reversible formation of a crystalline hydrate of a metal-organic framework containing a tube of hydrogen-bonded water.» *Chem. Commun.*, **47**(2011) 713.

[128] T. Loiseau, C. Serre, C. Huguenard, G. Fink, F. Taulelle, M. Henry, T. Bataille, and G. Ferey. «A rationale for the large breathing of the porous aluminum terephthalate (MIL-53) upon hydration.» *Chem. Eur. J.*, **10**(2004) 1373.

[129] H. Leclerc, T. Devic, S. Devautour-Vinot, P. Bazin, N. Audebrand, G. Ferey, M. Daturi, A. Vimont, and G. Clet. «Influence of the Oxidation State of the Metal Center on the Flexibility and Adsorption Properties of a Porous Metal Organic Framework : MIL-47(V).» *J. Phys. Chem. C*, **115**(2011) 19828.

[130] M. Zhou. «A new look at the atomic level virial stress : on continuum-molecular system equivalence.» *Proceedings of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, **459**(2003) 2347.

[131] A. K. Subramaniyan and C. Sun. «Continuum interpretation of virial stress in molecular simulations.» *Int. J. Solids Struct.*, **45**(2008) 4340.

Résumé

Modélisation de l'adsorption dans les matériaux nanoporeux flexibles

Les matériaux hybrides organiques–inorganiques présentent des propriétés d'adsorption et de flexibilité inédites. Le couplage entre ces deux aspects joue un rôle important dans le comportement de ces matériaux soumis à l'adsorption d'un fluide. Cette thèse a pour but de développer des méthodes adaptées à l'étude de ces systèmes physico–chimiques.

Je présente dans un premier temps une approche fondée sur le calcul de la densité d'états généralisée dans l'ensemble osmotique. Cette méthode permet d'obtenir efficacement toutes les observables thermodynamiques du système, en particulier les isothermes d'adsorption, les déformations de la structure induites par l'adsorption, et l'hystérèse observée lors d'un cycle d'adsorption–desorption.

Dans une seconde partie, un modèle analytique thermodynamique a été développé pour rationaliser, interpréter et comprendre le comportement des matériaux nanoporeux flexibles au cours de l'adsorption. Cette approche nous permet, à l'aide de données expérimentales, d'obtenir un grand nombre d'informations sur le système physico–chimique.

Abstract

Modeling adsorption in flexible nanoporous materials

Metal Organic Frameworks exhibit new and fascinating adsorption properties and flexibility. The coupling between those two aspect plays an important role to explain their behavior under adsorption of a fluid. This thesis aims at providing methods that are adapted to the study of these physical systems.

In a first part, I present a method based on the calculation of a generalized density of states in the osmotic ensemble. This method enables us to efficiently obtain all thermodynamical quantities, and most specifically adsorption isotherms, adsorption–induced structural deformations, as well as the hysteresis observed during an adsorption–desorption cycle.

In the second part, a analytical thermodynamical model has been developed to understand the behavior of flexible nanoporous materials under adsorption. This approach enables us in particular to derive a large number of informations from experimental datas.