

THÈSE

Pour obtenir le grade de
Docteur

Délivré par **Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier**

Préparée au sein de l'école doctorale Sciences Chimiques
Et de l'unité de recherche UMR-5253, MACS

Spécialité : **Chimie-Physique Théorique**

Présentée par **Thibault TERCENIO**

**Etude de l'adsorption des COVs dans les MOFs par une
approche complémentaire théorie-expérience**

Soutenue le 19/12/2013 devant le jury composé de

M. Edoardo GARRONNE, Senior Professor, Turin

Rapporteur

M. Bogdan KUCHTA, PRi, MADIREL, Marseille

Rapporteur

Mme. Dorothee BERTHOMIEU, DR2, ENSCM, Montpellier

Examineur

M. Philippe TRENS, PRi, ENSCM, Montpellier

Directeur de thèse

Table des matières

Introduction générale	1
Etat de l'art	7
1 Les composés organiques volatils	9
1.1 Définition des COV	9
1.2 Source et nature des COVs	10
1.3 Les Effets	11
1.4 Techniques de traitement des COVs	11
2 L'adsorption	12
2.1 Définition	12
2.2 Adsorption chimique et adsorption physique	13
2.2.1 Adsorption physique	13
2.2.2 Adsorption chimique	14
2.2.3 Différence adsorption chimique et physique	14
2.3 Isotherme d'adsorption	15
2.4 Modèle d'adsorption	17
2.4.1 Langmuir	17
2.4.2 Modèle de Brunauer-Emmet-Teller (BET)	18
3 Les matériaux poreux	18
3.1 Définition	18
3.2 Matériaux pour l'adsorption des COVs	20
3.2.1 Charbon actif pour adsorber les COVs	20
3.2.2 Les zeolites pour l'adsorption des COVs	23
4 Metal Organic Framework	27
4.1 Structure des MOFs	27
4.2 Design des MOFs	30
4.2.1 Principe de synthèse réticulaire	30
4.2.2 Synthèse isoréticulaire	30
4.2.3 Modification post-synthétique (PSM)	32
4.2.4 MOFs multi variantes (MTV)	32
4.2.5 Un design précis ?	33
4.3 Applications des MOFs	33
4.3.1 Stockage de gaz	33

4.3.2	Séparation/Purification de gaz	34
4.3.3	Catalyse	35
4.4	L'adsorption dans les MOFs	36
4.4.1	Optimisation de l'adsorption pour des applications de stockage	36
4.4.2	Sélectivité selon la taille moléculaire	37
4.4.3	Sélectivité par nature chimique de la surface de l'adsorbant	38
4.4.4	Effets de l'adsorption sur les MOFs	41
4.4.5	Pour les COVs ?	43
5	Conclusions du chapitre	45
5.1	Interactions adsorbat/adsorbants	45
5.2	Interactions mises en jeu lors de l'adsorption	46
6	Références bibliographiques	49
Méthodes		53
1	Méthodes théoriques	55
1.1	Différences entre méthode quantique et classique	55
1.1.1	Méthodes quantiques	55
1.1.2	Méthodes classiques	56
1.2	Méthodes ab-initio	56
1.2.1	Méthode Hartree-Fock	56
1.2.2	Corrélation	57
1.2.3	Récupérer la corrélation statique : calculs multi-référence	57
1.2.4	Récupérer la corrélation dynamique : calculs post Hartree Fock	58
1.2.5	Succès et limites des méthodes Ab-initio	59
1.3	Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)	60
1.3.1	Principe	60
1.3.2	Différentes Fonctionnelles pour différents terme d'échange-corrélation	61
1.3.3	Succès et limites de la DFT pour modéliser les interactions	63
1.3.4	Méthodes DFT avec Dispersion ajoutée	64
1.3.5	DFT+U	66
1.3.6	Implémentation de la DFT : VASP et Gaussian	66
1.3.7	Propriétés évaluables par approche quantique	68
1.3.8	Méthode Monte-Carlo	68
1.3.9	Champs de force	72
1.3.10	Propriétés évaluables par approche classique	74
1.4	Quelle méthode pour quel type d'interaction?	74
2	Méthodes expérimentales	75

2.1	Etude des phénomènes d'adsorption	75
2.1.1	Gravimétrie d'adsorption	75
2.1.2	Manométrie d'adsorption d'azote	77
2.2	Spectroscopie dans le domaine de l'infrarouge (IR)	77
2.2.1	Principe	77
2.2.2	Spectroscopie Diffuse Reflectance Infra-red (DRIFT)	78
2.2.3	Dispositif expérimental pour étudier l'adsorption	79
2.3	Diffraction des rayons X	80
2.4	Spectroscopie dans le domaine Ultraviolet-Visible	81
3	Choix des méthodes dans ce travail de thèse	82
3.1	Méthodes utilisées pour la partie I	82
3.2	Méthodes utilisées dans la partie II	83
4	Références bibliographiques	85
Partie I : Adsorption d'alcane linéaires dans les MOFs		87
1	Adsorbables	90
2	Adsorbats : UiO-66, MIL-125, MIL-47	90
2.1	MIL-47	90
2.1.1	Structure	90
2.1.2	Description géométrique de la porosité	92
2.2	MIL-125	92
2.2.1	Structure	92
2.2.2	Description géométrique de la porosité	94
2.3	UiO-66(Zr)	96
2.3.1	Structure	96
2.3.2	Description géométrique de la porosité	97
3	Stratégie et méthode	99
3.1	Méthode pour modéliser l'adsorption	99
3.2	Méthode pour estimer le changement conformationnel de l'alcane	99
3.2.1	Angles dièdres	99
3.2.2	Méthode 'Bout-bout'	100
3.3	Stratégie	101
4	Comparaison de l'adsorption dans MIL-125, MIL-47 et UiO 66	102
4.1	Isothermes d'adsorption simulés	102
4.2	Comparaison des isothermes simulés et expérimentaux de la littérature	104
4.3	Calcul des enthalpies d'adsorption	106

5	Etude de l'influence de l'adsorption sur la conformation des alcanes	108
5.1	Comparaison des conformations des alcanes adsorbés dans les différents MOFs	109
5.2	Critère pour avoir un repliement	111
6	Sites préférentiel d'adsorption dans les MOFs	113
6.1	MIL-47	113
6.2	MIL-125	114
6.3	UIO-66	115
6.3.1	Répartition selon les cages	115
6.3.2	Dissociation du comportement des cages [Oh] et [Td]	117
7	Etude de l'influence de la taille de la molécule adsorbée sur la sélectivité du site d'adsorption	118
8	Etude de l'influence de la modification de la structure du SBU (UIO-66)	123
8.1	Hydroxylation	123
8.2	Effet sur l'adsorption	124
9	Etude de l'influence de la modification du ligand organique	126
9.1	Comparaison du MIL-125 et du MIL-125-NH ₂	126
9.2	Comparaison de UIO-66-DH et UIO-66-DH-NH ₂	129
9.3	Effet de la fonctionnalisation	134
10	Modification structurale induite par l'adsorption	137
10.1	Introduction	137
10.2	Effet de la rotation des cycles aromatiques sur l'adsorption	138
10.3	La rotation est-t-elle énergétiquement possible?	141
10.4	Point de vue expérimental	143
11	Conclusion	143
12	Références bibliographiques	147
Partie II : Adsorption de l'acétone dans le Cu-BTC		149
1	L'acétone	151
1.1	Choix de l'acétone	151
1.2	Caractérisation expérimentale	152
1.3	Caractérisation théorique	154
2	Adsorbant : Cu-BTC.	155
2.1	Structure du Cu-BTC	155
2.2	Caractéristiques	156

2.3	Récapitulation bibliographique de l'application du Cu-BTC comme adsorbant	157
3	Modèles représentant la structure du Cu-BTC	158
3.1	Calcul périodique	159
3.2	Calcul non périodique	159
3.3	Calcul classique	160
4	Caractérisation de l'adsorbant Cu-BTC	160
4.1	Caractérisation expérimentale	160
4.1.1	Diffraction des rayons X (DRX)	160
4.1.2	Spectroscopie IR (DRIFT)	162
4.1.3	Spectroscopie UV (DRUV)	164
4.1.4	Adsorption d'azote	165
4.2	Caractérisation théorique	167
4.2.1	Diffractogramme des rayons X simulé	167
4.2.2	Paramètres géométriques des différents modèles	168
4.2.3	Spectre IR	168
4.2.4	Ordre de charge	170
4.2.5	État de spin	171
5	Stratégies et méthodes pour étudier l'adsorption	173
5.1	Stratégie expérimentale	173
5.2	Stratégie théorique par l'approche quantique	173
5.3	Stratégie théorique par l'approche classique	175
6	Modélisation de la porosité et choix des sites d'adsorption potentiels	176
6.1	Identifier les sites d'adsorption	176
6.2	Construction du modèle géométrique	176
6.3	Avantages du modèle géométrique	179
7	Etape 0 : choix des sites d'adsorption possibles	180
7.1	Choix des sites d'adsorption	180
7.2	Choix de l'orientation de départ de la molécule d'acétone	181
7.2.1	Angles d'Euler	181
7.2.2	En pratique	182
8	Adsorption de l'acétone modélisée par des méthodes quantiques	182
8.1	Etape I : adsorption par approche non périodique	182
8.1.1	Influence de la dispersion sur un site d'adsorption physique	182
8.1.2	Influence de la dispersion sur le site acide de Lewis	183
8.1.3	Adsorption sur les sept sites sélectionnés	185
8.2	Etape II : adsorption par approche périodique	187

8.2.1	Energies d'adsorption dans les sept sites sélectionnés	188
8.2.2	Fréquences de vibration dans les sept sites sélectionnés	188
8.2.3	Modifications structurales durant l'adsorption	189
8.2.4	Effet de l'état de spin sur l'adsorption de l'acétone	191
8.3	Comparaison de l'approche périodique et non périodique	193
8.3.1	Différences entre l'adsorption dans le système périodique et non périodique	193
8.3.2	Validation de la stratégie utilisée	195
9	Caractérisation de l'adsorption par des mesures expérimentales	198
9.1	Caractérisation de l'adsorption par gravimétrie	198
9.2	Caractérisation de l'adsorption par spectroscopie UV	199
9.3	Caractérisation de l'adsorption par IR	200
9.3.1	Influence de l'adsorption sur les vibrations caractéristiques de l'acétone	200
9.3.2	Influence de l'adsorption sur les vibrations caractéristiques du Cu-BTC	203
9.4	Stabilité du matériau	205
9.4.1	DRX	205
9.4.2	DRIFT multicycles	206
10	Adsorption de l'acétone modélisée par des méthodes classiques	207
11	Nature des interactions entre le MOF et l'acétone	209
11.1	Acétone adsorbée sur le site acide de Lewis	210
11.2	Acétone adsorbée sur les six autres sites	212
12	Comparaison des fréquences de vibration de l'acétone calculées et mesurées	212
12.1	Attributions des sites d'adsorption observés en DRIFT	212
12.2	Etude semi-quantitative	214
13	Conclusions	216
14	Références bibliographiques	219
	<i>Conclusions et perspectives</i>	223

Introduction générale

Depuis l'avènement de l'ère industrielle et de la production de masse, de plus en plus de produits sont fabriqués à partir de ressources naturelles. Cette transformation a connu de grandes avancées et bouleversements, notamment grâce aux progrès dans le domaine de la chimie qui permettent de produire la quasi-totalité des objets qui nous entourent à l'heure actuelle avec rapidité et efficacité. Cependant, même si la recherche est faite enfin de produire avec le meilleur rendement et la meilleure sélectivité, il est extrêmement rare (pour ne pas dire impossible) qu'une réaction chimique se fasse sans qu'elle ne donne lieu à des produits secondaires non désirés.

Chaque jour, des millions de composés chimiques non désirés sont ainsi produits par les industries au niveau mondial sous forme solide, liquide ou gazeuse. Bien qu'il soit assez simple de récupérer ceux sous forme solide ou liquide, il est bien plus complexe de contrôler les émissions gazeuses.

Selon la loi Européenne, les composés organiques qui possèdent à température ambiante une pression de vapeur de 0,01 kPa à une température de 293,15K sont définis comme Composés Organiques Volatiles (COVs). Dans cette définition, on entend par composé organique tout composé contenant au moins du carbone et un ou plusieurs éléments parmi hydrogène, halogènes, oxygène, soufre, phosphore, silicium ou azote. De par cette définition ils englobent une très large gamme de composés, présentant différents groupes fonctionnels qui font toute la richesse de la chimie. Une multitude d'études ont révélé l'impact, plus ou moins direct, de ces COVs sur la santé. De nombreuses techniques ont donc été développées afin de limiter les rejets de COVs dans l'environnement.

Parmi ces techniques, l'adsorption présente l'avantage d'être une méthode non destructive et permet donc le piégeage des COVs au sein de matériaux afin de pouvoir les traiter, les condenser ou même les réutiliser par la suite. Industriellement, cette capture est réalisée à l'heure actuelle majoritairement sur les charbons actifs, qui présentent l'avantage d'être peu onéreux mais souffrent d'un manque de sélectivité, d'un manque de stabilité à la régénération. Face à ces défauts, de nombreuses recherches ont été effectuées pour substituer les charbons actifs. Parmi ceux là on peut citer les silices mésoporeuses ou les zéolites.

Parallèlement à ces études, les Metal Organic Frameworks (MOFs) ont été récemment développés (depuis les années 90) en tant que matériaux adsorbants. Leur nature hybride, à la fois organique et inorganique, ainsi que leurs structures bien définies en font une alternative particulièrement séduisante pour l'adsorption de gaz. L'aspect original et de plus en plus développé des MOFs vient du design que l'on peut en faire afin d'obtenir certaines propriétés. Ainsi, ces matériaux s'illustrent notamment avec brio dans le stockage de l'hydrogène, la capture de CO₂ ou la purification de gaz. Cependant, bien que de très nombreuses publications traitent de l'adsorption dans les MOFs, seulement une faible part d'entre eux traite des COVs en général, et pas seulement de petites molécules comme CH₄, CO₂ ou H₂. Il est nécessaire d'avoir une compréhension précise de l'adsorption et des phénomènes physiques qui la régissent.

L'objectif de cette thèse est d'étudier l'adsorption des COVs sur les MOFs afin de comprendre précisément les mécanismes physiques qui gouvernent ce phénomène.

Pour cela, une stratégie pluri disciplinaire a été adoptée, à la fois théorique (quantique et classique) et expérimentale. De par la diversité des COVs existants, il est nécessaire de comprendre les phénomènes physiques différents gouvernant l'adsorption de ces molécules dans les MOFs. Par conséquent, cette thèse tente de découpler les effets, en étudiant d'abord l'adsorption de molécules apolaires (alcane) puis l'adsorption de molécules polaires (acétone) afin de tenter de construire une image plus générale de l'adsorption des COVs dans les MOFs.

De façon plus précise, la thèse se développe selon les points suivants :

La **partie Etat de l'art** présentera dans un premier temps le phénomène d'adsorption, puis les matériaux utilisés et étudiés pour l'adsorption comme les charbons actifs, les zéolites et les MOFs. Les MOFs représentent une nouvelle alternative de matériau adsorbants et seront décrits de manière générale en faisant ressortir leurs spécificités structurales qui font l'objet de leurs design et en font des matériaux particulièrement riches en applications. Enfin, seront déduits de toutes ces recherches, les principaux phénomènes physiques gouvernants l'adsorption au niveau moléculaire et électronique.

La **partie méthodes** va décrire les méthodes utilisées à la fois expérimentales (DRIFT, XRD, gravimétrie,...) et théoriques (méthodes quantiques Ab-initio, DFT, classique Monte-Carlo). L'objectif de cette partie est en même temps de décrire les méthodes utilisées dans ce travail de thèse mais aussi, et surtout, d'explicitier ce que chaque méthode peut apporter du point de vue de la compréhension du phénomène d'adsorption et des interactions mises en jeu au niveau moléculaire et électronique.

La **partie I** traitera de l'adsorption de molécules apolaires (d'alcanes) au sein de trois MOFs sélectionnés pour leurs ligands organiques identiques (mais des parties inorganiques et topologies différentes) UIO-66, MIL-125 et MIL-47 par une approche classique de type Monte-Carlo. Cette approche permet d'avoir accès à des informations précises et quantifiées sur la position des alcanes et la conformation qu'ils adoptent au sein du MOF. Un pan important de cette exploration portera sur l'élucidation du comportement différentiel des alcanes en adsorption selon leur taille. D'autre part, l'étude comparée de l'adsorption d'alcanes dans ces trois MOFs permettra de déduire l'influence des propriétés structurales (taille des cages, formes,...) sur l'adsorption des alcanes. Finalement, il sera étudié dans cette partie l'influence de la modification de ces structures (au niveau organique ou inorganique) sur l'adsorption.

La **partie II** portera sur l'étude de l'adsorption de molécules polaires du groupe des cétones (l'acétone) par une approche à la fois théorique et expérimentale. Dans cette partie l'adsorbant choisi, le Cu-BTC, présente une chimie de surface variée dû à la présence d'acide de Lewis après traitement thermique, contrairement aux MOFs de la partie I. Les premiers points abordés concerneront la description, la caractérisation et une modélisation originale de la porosité du Cu-BTC. Tandis que l'objectif final de cette partie est, par une étude quantique couplée à des données expérimentales (DRIFT, gravimétrie, ...), d'avoir une vue détaillée des sites d'adsorption de l'acétone, ainsi que de leur énergie associée.

Etat de l'art

Ce chapitre présente l'état de l'art de chaque thème développé dans ce travail de thèse. Tout d'abord, Nous présenterons brièvement les composés organiques volatiles (COVs). Ensuite, nous nous intéresserons au phénomène d'adsorption en général, et des différents facteurs qui le gouvernent. Dans une troisième partie, nous définirons les différents matériaux poreux existants. Dans cette partie, nous détaillerons brièvement les matériaux les plus utilisés industriellement pour l'adsorption (charbons actifs et zéolites). Enfin, la quatrième partie visera à faire une description des Metal Organic Framework (MOFs), en mettant en valeur la variété de leurs propriétés. Ainsi, nous verrons qu'ils trouvent de nombreuses applications potentielles, et notamment comme matériau adsorbant.

L'objectif de cette partie est de dégager les différents facteurs, et propriétés du solide, gouvernant l'adsorption au travers des travaux antérieurs réalisés.

1 Les composés organiques volatils

1.1 Définition des COV

Selon la loi Européenne, les composés organiques qui possèdent à température ambiante une pression de vapeur saturante de 0.01 kPa à une température de 293.15K sont définis comme Composés Organiques Volatiles (COVs).

Le terme composé organique est également défini dans la loi Européenne par : tout composé contenant au moins du carbone et un ou plusieurs éléments parmi hydrogène, halogènes, oxygène, soufre, phosphore, silicium ou azote.

Le terme pression de vapeur saturante désigne la pression à laquelle la phase gazeuse d'une substance est en équilibre avec sa phase liquide dans un système fermé. La pression de vapeur saturante reflète la facilité avec laquelle les molécules peuvent passer de l'état liquide à l'état gazeux, et est donc directement reliée à la volatilité de la substance.

De par cette définition, de très nombreux composés peuvent entrer dans la catégorie de COVs : alcanes, hydrocarbures halogénés, cétones, hydrocarbures aromatiques, alcools... Tous ces composés ont des propriétés chimiques différentes qui font toute la richesse de la chimie organique.

1.2 Source et nature des COVs

Les sources des émissions de COVs sont tout aussi variées que la nature des molécules qui constituent cette catégorie. De nombreuses classifications existent, mais celle selon les secteurs économiques donne une idée plus précise de l'origine des COVs (Figure 1).

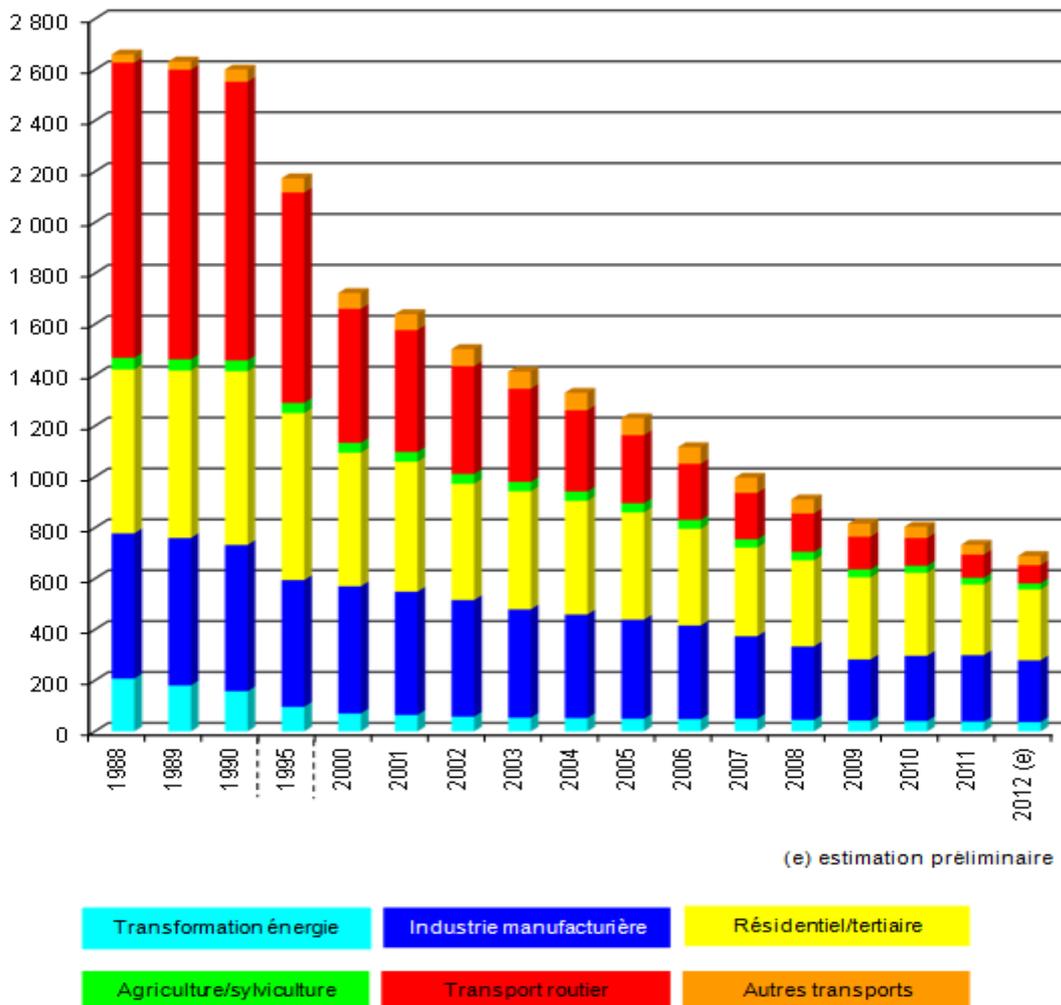


Figure 1 : Emissions atmosphériques des COVs (méthane non inclus) par secteur en France métropolitaine en kt __ Source CITEPA (Avril 2013)

Nous pouvons voir que de nombreux efforts ont été faits dans ce domaine. Depuis 1990, les émissions de COVs dans l'atmosphère ont été divisées par trois. Cette diminution est notamment due à une spectaculaire diminution des COVs émis par les transports routiers. Cependant, les émissions des autres secteurs sont restées relativement inchangées.

1.3 Les Effets

Les COVs sont volatiles, ce qui leur confère la caractéristique de pouvoir facilement se disperser au gré du vent dans la plupart des milieux de vie. Ils sont également produits chaque jour en quantité très importante. De par cette omniprésence, il est devenu nécessaire d'étudier leurs effets directs sur la santé mais également leurs effets indirects sur l'environnement.

Plusieurs études tendent à montrer les effets toxiques des COVs sur la santé et la qualité de vie.¹⁻³ Ils peuvent être irritants pour les voies respiratoires, provoquer des maux de têtes, des irritations cutanées, une odeur nauséabonde, et sont potentiellement cancérigènes. Outre les effets directs sur la santé, les COVs peuvent réagir dans l'atmosphère^{4, 5} et ainsi avoir des effets indirects sur l'environnement. Les COVs sont notamment impliqués dans la production d'ozone⁶, et donc potentiellement dans le réchauffement climatique.

1.4 Techniques de traitement des COVs

Afin de limiter l'impact des COVs sur la santé et l'environnement, de nombreuses techniques ont été développées (Figure 2). Ces techniques peuvent être réparties en deux grandes catégories : d'une part les procédés destructifs (qui vont transformer les COVs en d'autres produits moins toxique et/ou moins volatiles), et d'autre part les procédés non destructifs (qui vont jouer sur les propriétés physiques des COVs afin de les recondenser, adsorber...).

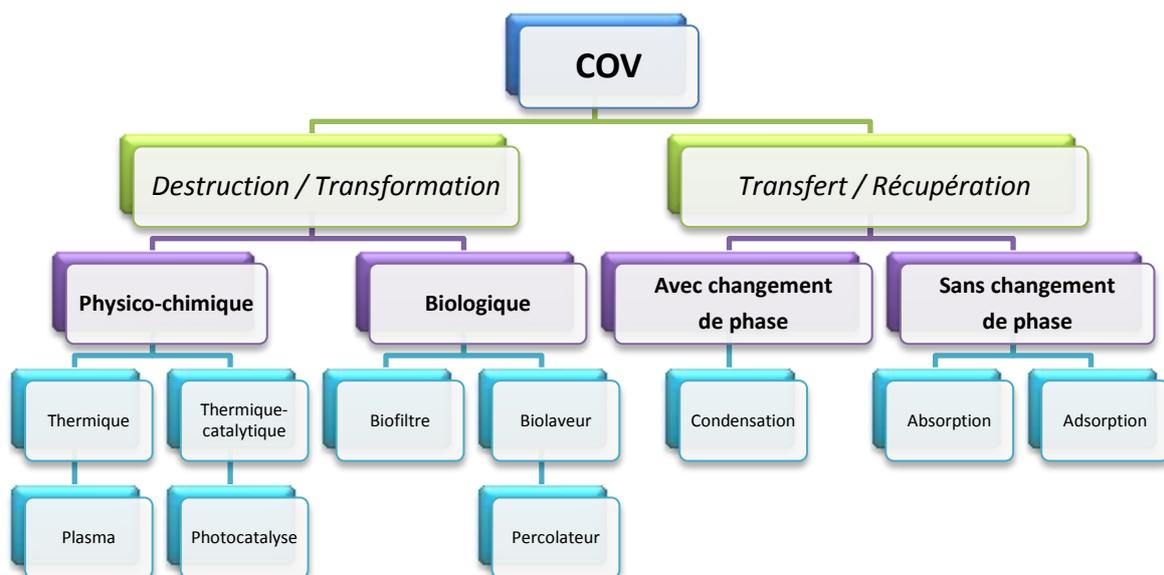


Figure 2 : Principaux procédés de traitement utilisés pour la réduction des COV dans les émissions gazeuses canalisées

Tous ces procédés sont très largement décrits dans la littérature.⁷⁻¹⁰ Dans le cadre de cette thèse, seul le procédé non destructif d'adsorption sera développé. Cette technique a pour avantage de pouvoir capturer les COVs et d'en faire une revalorisation ultérieure.

2 L'adsorption

2.1 Définition

L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules de la phase fluide (gaz ou liquide) appelés **adsorbats** ou **adsorbables**, se fixent sur la surface des solides, appelés **adsorbants**.

Naturellement, ou sous l'action d'un stimulus externe, les molécules adsorbées peuvent retourner dans la phase de fluide. Ce processus inverse est appelée désorption.

Ces deux phénomènes sont perpétuellement en concurrence, mais si l'on attend suffisamment longtemps il peut s'établir un équilibre dynamique, i.e. un rapport constant entre les molécules qui s'adsorbent et celles qui se désorbent.

L'adsorption est un processus exothermique, car les molécules de la phase fluide permettent de diminuer l'énergie superficielle des solides en se fixant à leur surface. Ce surplus d'énergie est donc évacué par rayonnement thermique vers l'extérieur du système. Cela peut provoquer une élévation locale de la température, avant que le système ne dissipe cette chaleur et ne tende vers un équilibre thermodynamique à pression et température fixée. Industriellement, cette chaleur peut même affecter l'efficacité à long terme de l'équipement chargé de l'adsorption. En fait, loin d'être seulement un inconvénient, ce dégagement d'énergie peut servir à caractériser un phénomène d'adsorption en lui associant une certaine énergie d'adsorption.

Selon le type d'interactions mises en jeu, deux types d'adsorption sont distinguées dans la littérature : l'adsorption chimique et l'adsorption physique.

2.2 Adsorption chimique et adsorption physique

2.2.1 Adsorption physique

L'adsorption physique met en jeu des interactions de faible énergie appelées forces de Van der Waals. Ces interactions faibles sont grandement décrites dans la littérature et peuvent être classées selon trois catégories :

- les forces de Keesom

$$E_{Keesom} = -\frac{1}{r^6} \left[\frac{\mu_1^2 \cdot \mu_2^2}{3(4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0)^2 \cdot k_B \cdot T} \right]$$

Ces forces s'exercent entre deux dipôles permanents, et font donc intervenir dans leur équation le moment dipolaire de chaque molécule (μ_1 et μ_2). Elles interviennent donc lors de l'interaction de deux molécules polaires.

- les forces de Debye

$$E_{Debye} = -\frac{1}{r^6} \left[\frac{\mu_1^2 \cdot \alpha_2 + \mu_2^2 \cdot \alpha_1}{(4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0)^2} \right]$$

Ces forces s'exercent entre un dipôle permanent et un dipôle induit. En terme électronique, un dipôle permanent peut déformer un nuage électronique afin d'induire un dipôle. Ces forces peuvent intervenir dans le cas de l'interaction d'une molécule polaire avec une molécule polaire ou apolaire. Ce phénomène dépend donc du moment dipolaire d'une molécule (μ) et de la polarisabilité d'une autre (α).

- les forces de London

$$E_{London} = -\frac{1}{r^6} \left[\frac{3}{4} \cdot \frac{h \cdot \nu \cdot \alpha_1 \cdot \alpha_2}{(4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0)^2} \right]$$

Ces forces s'exercent entre dipôles instantanés. Ces dipôles apparaissent car le nuage électronique présent autour de chaque noyau peut se déformer au cours du temps bien qu'il n'y ait aucun moment dipolaire, les électrons peuvent ainsi avoir de façon instantanée une répartition non homogène autour de noyau. Ces interactions sont donc fonctions de la

polarisabilité des atomes, i.e. de la capacité d'un nuage électronique à se déformer sous l'effet d'un champ électrique. Ces forces s'exercent donc entre toutes molécules, qu'elles soient polaires ou apolaires.

Ces interactions sont dites faibles car elles mettent en jeu des énergies d'adsorption généralement inférieures à 50 kJ/mol. De plus, ces interactions sont non directives. De par ces propriétés, l'adsorption physique est généralement réversible.

2.2.2 Adsorption chimique

L'adsorption chimique est, quant à elle, basée sur les interactions fortes. En effet, un échange d'électrons a lieu entre la surface de l'adsorbant et l'adsorbat. Ce type d'adsorption peut donc altérer les propriétés de l'adsorbat et de l'adsorbant (activation de molécules en catalyse). Ce mode d'adsorption est donc souvent caractérisé par des énergies d'adsorption supérieures à 100kJ/mol (de l'ordre des liaisons covalentes) et peut ainsi conduire jusqu'à la dissociation des adsorbats, ce qui rend ce phénomène irréversible. D'autre part, l'adsorption chimique est spécifique de certains sites spécifiques d'adsorption avec lesquels l'adsorbat peut établir une liaison. Pour cette raison l'adsorption chimique ne peut se faire qu'en mono-couche, puisque les sites d'adsorption de la surface ne sont pas accessibles à une éventuelle deuxième couche.

2.2.3 Différence adsorption chimique et physique

L'adsorption chimique correspond à la formation de liaisons covalentes avec la surface. Il existe un potentiel associé à la formation de cette liaison. Une bonne approximation de ce type de système est un potentiel de Morse¹¹. L'avantage de celui-ci est qu'il permet de prendre en compte l'anharmonicité d'un système diatomique. L'adsorption chimique est caractérisée par des distances d'équilibre entre la surface et l'adsorbat d'environ 1,5 Å (de l'ordre de la liaison chimique).

L'adsorption physique correspond à l'interaction entre la surface et les espèces par interactions vdW. Les forces de London présentes dans ce potentiel sont particulièrement bien modélisées par un potentiel de type Lennard-Jones. Ce potentiel possède également une composante attractive (en $1/r^6$) et une composante répulsive (en $1/r^{12}$). La composante attractive en $1/r^6$ est déduite des expressions des forces de vdW précédemment citées (Keesom, London, Debye). Cette dépendance décrit l'interaction de dipôles en rotation ($1/r^3$

pour l'interaction de dipôles non en rotation). La composante en $1/r^{12}$ est empirique et représente la répulsion électronique. Le potentiel Lennard-Jones est caractérisé par de plus grandes distances d'équilibre (de l'ordre de 3,5Å).

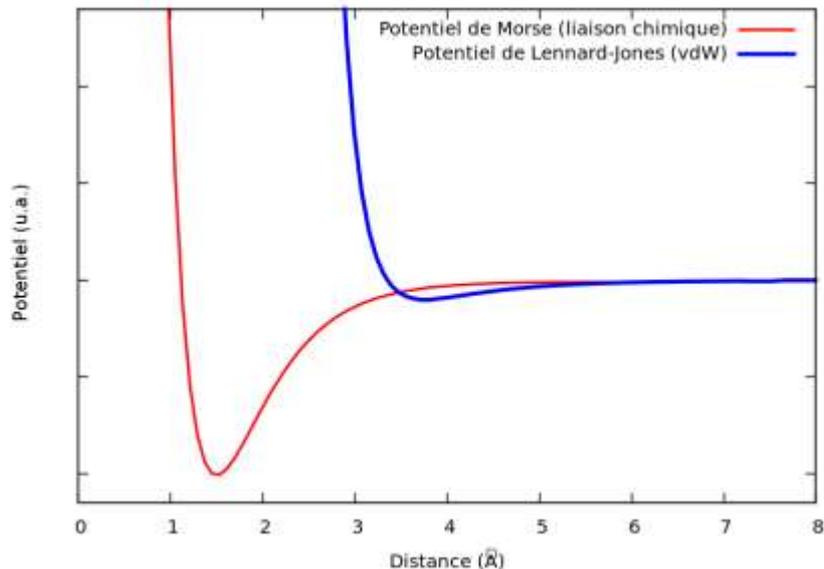


Figure 3 : Comparaison du potentiel de Morse modélisant des liaisons chimiques dans le cas de l'adsorption chimique (rouge), et du potentiel de Lennard-Jones utilisé pour modéliser les interactions VdW dans le cas de l'adsorption physique (bleu). L'écart entre les deux courbes est en réalité plus marqué, mais est réduit par souci de clarté.

Bien que les deux potentiels (Figure 3) présentent des composantes attractives et répulsives, les interactions de vdW sont (dans le cas d'une molécule diatomique) environ cent fois moins énergétiques que les liaisons covalentes. D'autre part, la distance d'équilibre des interactions vdW est plus élevée que celle observée pour des liaisons covalentes.

2.3 Isotherme d'adsorption

Le phénomène d'adsorption induit des changements dans certaines grandeurs physiques. Ainsi, il est possible de quantifier l'adsorption en enregistrant soit des variations de masse (par gravimétrie), soit de volume (volumétrie). A partir de ces mesures, on obtient un graphe appelé isotherme d'adsorption. Une isotherme d'adsorption décrit l'évolution des quantités adsorbées en fonction de la pression de gaz P , à température constante T . En 1985, L'IUPAC a établi une classification des isothermes de physisorption selon leur comportement en six grandes catégories (Figure 4). Ceux-ci reflètent des comportements idéaux, mais la réalité est bien souvent un mélange de ces cas idéaux.

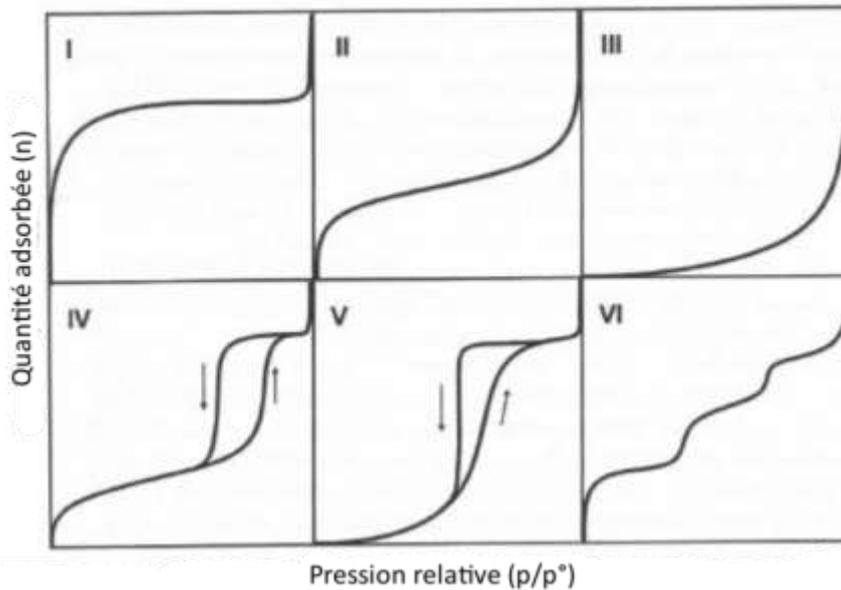


Figure 4 : classification des isothermes d'adsorption selon IUPAC

Type I : Cette isotherme d'adsorption est caractérisé par l'existence d'un palier de saturation de l'adsorbant malgré l'augmentation de la pression. Cet isotherme est obtenue avec des adsorbants de type microporeux qui se remplissent.

Type II : Cette isotherme d'adsorption est caractérisée par une augmentation progressive de la quantité adsorbée en fonction de la pression relative. Cette isotherme est obtenue avec des adsorbants non poreux ou macroporeux. Cette isotherme est caractéristique d'une adsorption multicouche, où la couche adsorbée s'épaissit de façon progressive.

Type III : Cette isotherme d'adsorption est caractérisée par une pente à l'origine très faible, et se différencie ainsi de l'isotherme de type II. Ce changement de courbure est interprété par des interactions adsorbant/adsorbables sont faibles, comme par exemple le cas de l'adsorption d'eau sur une surface hydrophobe.

Type IV : Cette isotherme d'adsorption est caractérisée par une augmentation progressive de la quantité adsorbée (comme dans le type II) à basse pression relative, puis un palier de saturation de taille variable à haute pression relative. De plus la partie haute pression ne coïncide pas entre l'adsorption et la désorption. Ce phénomène est appelé hystérésis et se produit lors d'une condensation capillaire de l'adsorbat au sein du matériau. Cette isotherme d'adsorption est obtenue lors de l'adsorption dans des matériaux mésoporeux.

Type V : Cette isotherme suit la même tendance que l'isotherme de type IV, mais se différencie par la pente à l'origine faible. Il se produit aussi la condensation capillaire, mais le comportement à faible pression dénote d'une interaction adsorbant/adsorbable faible.

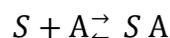
Type VI : Cette isotherme est caractérisée par l'existence de paliers successifs. Cette isotherme est observée dans le cas de surfaces énergétiquement homogène, sur lesquelles les couches adsorbées se forment les unes après les autres.

2.4 Modèle d'adsorption

Afin d'expliquer et décrire les phénomènes d'adsorption (i.e. l'évolution de la quantité adsorbée en fonction de la pression relative), une multitude de modèles mathématiques dépendant de différents paramètres ont été proposés. Ces paramètres mathématiques sont en fait le reflet des approximations physiques que l'on fait dans chaque modèle. Il existe une multitude de modèles différents, mais deux sont particulièrement importants et utilisés : Langmuir et BET.

2.4.1 Langmuir

Historiquement, le modèle de Langmuir¹² a été le premier proposé en 1916. Il est également le plus simple modèle d'adsorption. D'un point de vue physique, il considère l'adsorption d'un gaz parfait (i.e. aucune interaction adsorbant/adsorbant) sur une surface idéale S. Il est également fait l'approximation que l'adsorption se fait sur des sites d'adsorption indépendants et équivalents. Cette équation est dérivée facilement à partir de l'équilibre :



D'un point de vue mathématique, ce modèle suit l'équation suivante :

$$\theta = \frac{\alpha \cdot P}{1 + \alpha \cdot P} \quad \left\{ \begin{array}{l} \theta \text{ taux de recouvrement de la surface} \\ P \text{ Pression} \\ \alpha \text{ constante reflétant} \\ \text{l'affinité adsorbants/adsorbant} \end{array} \right.$$

Équation 1 : Taux de recouvrement de la surface en fonction de la pression selon le modèle de Langmuir.

Ce modèle est donc approprié pour décrire l'adsorption chimique mais est également connu pour bien décrire l'adsorption des matériaux microporeux. L'adsorption décrite par ce

modèle atteint un pallier de saturation lorsque tout les sites de la surface sont occupés par des adsorbats. On obtient ainsi une adsorption en monocouche.

2.4.2 Modèle de Brunauer-Emmet-Teller (BET)

Le modèle BET¹³ peut être considéré comme une extension du modèle de Langmuir. Physiquement, ce modèle prend en compte l'adsorption en multicouches qui n'interagissent pas entre elles. Ainsi chaque couche peut être considérée dans le modèle de Langmuir.

D'un point de vue mathématique, le modèle BET suit l'équation suivante :

$$\theta = \frac{C \cdot P/P_0}{1 + (C - 2) \cdot P/P_0 + (C - 1)(P/P_0)^2}$$

{	θ	<i>taux de recouvrement de la surface</i>
	P	<i>Pression</i>
	P_0	<i>Pression de vapeur saturante</i>
	C	<i>constante reflétant l'affinité adsorbants/adsorbat</i>

Équation 2 : Taux de recouvrement de la surface en fonction de la pression selon le modèle BET.

Ce modèle est donc approprié pour décrire les isothermes d'adsorbants non poreux ou ayant peu d'affinité avec l'adsorbat ainsi que les adsorbants mésoporeux. On peut également déduire facilement de ce système une surface S_{BET} .

3 Les matériaux poreux

3.1 Définition

Les matériaux poreux sont des matériaux qui présentent des cavités (appelées pores) au sein de leur structure. Quelque soit la forme ou la taille de leurs pores, ces matériaux peuvent développer de très grandes surfaces spécifiques (i.e. surface interne accessible par unité de masse), et se démarquent ainsi des matériaux massifs dont on ne peut utiliser que la surface. Cette grande surface spécifique devient un avantage certain lorsqu'on met le matériau en contact avec une autre phase, liquide ou gazeuse, puisqu'on maximise ainsi les interfaces solide/liquide ou solide/gaz respectivement. Les interfaces sont connues en physique pour toujours posséder des propriétés bien particulières (surface de l'eau, bulle de savon, ...). Les matériaux poreux sont donc très utilisés dans des domaines comme l'adsorption ou la catalyse, qui sont des domaines qui nécessitent des contacts entre deux espèces chimiques différentes. En maximisant les contacts entre solide/gaz ou solide/liquide on peut s'attendre

à avoir une quantité adsorbée dans un matériau plus importante, ou une conversion catalytique plus grande (en mettant de côté les aspects cinétiques). Il n'est donc pas surprenant de trouver les matériaux poreux dans des applications comme la purification de produits ou de gaz, la séparation de mélanges de gaz, le stockage de gaz ou la catalyse hétérogène.

Les matériaux poreux ayant des structures très variées, il a été nécessaire de les classer les uns par rapport aux autres. Il existe plusieurs types de classification, qui sont plus ou moins adéquates selon les propriétés étudiées.

Une **première classification** de ces matériaux peut être faite selon la taille de leurs pores. Selon la définition de IUPAC :

- *matériaux microporeux* : taille des pores inférieure à 2 nm
- *matériaux mésoporeux* : taille des pores comprise entre 2 et 50 nm
- *matériaux macroporeux* : taille des pores comprise entre 50 et 1000 nm

Il existe aussi le terme nano-poreux.

Une **deuxième classification** des matériaux peut être faite selon la régularité de leur structure, on distingue ainsi :

- *les matériaux cristallins* présentent des atomes espacés de manière périodique et ordonnée dans l'espace, ce qui leur confère des propriétés particulières pour la diffraction des rayons X. Ainsi, selon l'Union Internationale de Cristallographie, tout solide dont le diffractogramme est essentiellement discret est un cristal. (par exemple, les MOFs et les zéolites). Leur porosité est donc bien définie, avec polydispersité de tailles de pores faible et des pores qui possèdent des formes géométrique bien définie.
- *les matériaux Amorphes* qui présentent des structures désordonnées, i.e. aucun ordre à moyenne ou longue distance. Au sein de cette très large famille, on peut citer les charbons actifs, les verres de silice, les xérogels ou aérogels. Ils présentent une large polydispersité de tailles de pores, et la forme de leurs pores est inconnue.

Une **troisième classification** peut-être faite selon la composition chimique de ces matériaux poreux, on peut ainsi distinguer :

- *les matériaux organiques*. Ils sont essentiellement à base de structure de carbone. Un exemple de tels matériaux sont les Covalent Organic Framework (COFs)
- *les matériaux inorganiques*. Ils regroupent à la fois des matériaux à base de métaux ou semi conducteurs (silicium), des matériaux à base de mélanges binaires métalliques (CuMn) et des matériaux à base d'oxyde métalliques (silice). Ces matériaux, profitant de tout le savoir accumulé en chimie inorganique, sont particulièrement utilisés dans le domaine de la catalyse.
- *les hybrides*, ayant des parties organiques et des parties inorganiques. Ils regroupent essentiellement les MOFs, les ZIFs

Comme présenté dans l'introduction, cette thèse s'intéresse à la possibilité d'utiliser les MOFs comme nouveau adsorbants pour les COVs. Le cadre de travail de cette thèse se limitera donc à l'étude de l'adsorption au sein des MOFs, qui sont des matériaux cristallins hybrides microporeux (se démarquant ainsi des zéolites qui sont des matériaux cristallins inorganiques microporeux et des charbons actifs qui sont des matériaux organiques amorphes).

3.2 Matériaux pour l'adsorption des COVs

Les matériaux poreux possédant une large surface interne et de grands pores comme les charbons actifs ^{14 15}, ou les zéolites ^{16 17} sont les adsorbants les plus fréquemment utilisés industriellement afin d'avoir une grande capacité d'adsorption des COVs.

3.2.1 Charbon actif pour adsorber les COVs

3.2.1.1 Structure des charbons actifs

Les charbons actifs sont les matériaux les plus utilisés industriellement pour effectuer l'adsorption des COVs. Les raisons qui expliquent cela sont assez simples. D'une part, les charbons actifs sont utilisés et connus depuis très longtemps. Ils sont également très simples à obtenir à partir de matières premières naturelles très riches en carbone comme le bois, le charbon, les noix de coco... Leur fabrication se fait en deux étapes.

Une première étape de calcination à haute température des matières premières qui va avoir l'effet d'enrichir le matériau en carbone en évacuant les hétéroatomes présents naturellement (oxygène, hydrogène). Durant cette étape, les atomes de carbones se regroupent en feuillets aromatiques.

Une seconde étape d'activation qui a l'effet d'améliorer le pouvoir adsorbant de ces matériaux en éliminant les structures carbonées désorganisées. Cette étape est soit une activation physique en chauffant à haute température sous atmosphère oxydante ou non, soit une activation chimique en utilisant des oxydants forts.

De part leur méthode de fabrication, ces matériaux sont peu onéreux, et représentent donc un investissement raisonnable pour les entreprises tout en ayant en général une bonne efficacité. Ces matériaux poreux possèdent des surfaces spécifique, qui selon la matière première dont ils sont issus ou l'activation choisie peuvent varier de 400 à 2500 m²/g. Cependant, la distribution de taille de pores de ces matériaux est dispersée puisqu'il n'y a pas de contrôle direct de la taille des pores (aucun template ou autre contrainte). La structure de ces matériaux est essentiellement constituée de carbone sous forme de feuillets hexagonaux de carbone analogues à ceux du graphite (Figure 5). L'espace qui sépare les cristallites graphitiques décrit la microporosité du matériau.¹⁸ Seulement une part très faible de la structure qui définit la porosité contient des groupes chimiques chargés qui pourraient permettre l'adsorption chimique. La part d'adsorption chimique est donc négligeable dans ces matériaux, le mécanisme d'adsorption peut donc être principalement décrit par de l'adsorption physique par les forces de vdW qui s'exercent entre les carbones du charbon actif (surface apolaire) et l'adsorbat.

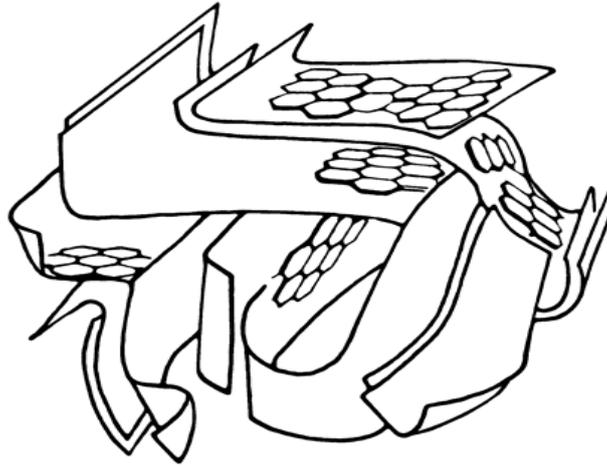


Figure 5 : Vision d'artiste de la structure d'un charbon actif, les feuillets représentent les feuillets graphitiques de carbone, la porosité est formée par les interstices entre eux ¹⁸

Même si de nombreuses publications tentent de relier la polarité des COVs et les propriétés des charbons actifs (comme la surface spécifique) à l'adsorption dans les charbons actifs, on ne peut en déduire que des tendances générales. Toutefois d'autres publications ont tenté d'isoler plus précisément d'autres paramètres qui gouvernent l'adsorption. Il a été montré que l'enthalpie d'adsorption dépend à la fois de la nature du COV et du type de charbon actif utilisé, ainsi que de la concentration de COV injecté¹⁹. En recoupant l'étude de différents COVs (avec des groupes chimiques différents, polaires ou apolaires) avec différents charbons actifs, Giraudet et al²⁰ ont pu créer une base de données qui regroupe à la fois des énergies d'adsorption, et les principales caractéristiques des adsorbats et des charbons actifs utilisés. Ils ont ainsi pu appliquer une analyse statistique sur cette base de données suivant deux méthodes : la régression multi-linéaire et les réseaux neuroniques. Les deux modèles donnent des résultats similaires pour calculer l'enthalpie d'adsorption avec des erreurs de moins de 10% par rapport à la valeur expérimentale. En outre, ces modèles permettent d'isoler cinq variables particulièrement importantes : la polarisabilité, l'enthalpie de vaporisation, le potentiel d'ionisation et la tension de surface du COV ainsi que le rayon moyen des micropores. Il faut noter que la polarité des COVs n'a pas été retenue, et les auteurs en déduisent donc que l'adsorption est entièrement décrite par les forces de dispersion au travers de la polarisabilité.

Cette étude remarquable permet donc d'avoir une première vision du mécanisme : dans les charbons actifs, l'adsorption physique des COVs est clairement dominée par les forces de

dispersion. Cela permet de pouvoir prédire quels matériaux auront la meilleure affinité pour tel ou tel charbon actif. Toutefois, ce modèle statistique, par nature, ne permet de décrire qu'un ensemble de données, il ne permet pas de dire telle molécule s'adsorbera à tel ou tel site particulier ou encore d'observer les modifications locales qu'il peut y avoir. Ce modèle ne prend pas en compte la forme des pores, qui n'est d'ailleurs pas une chose aisée à déterminer de façon précise dans les charbons actifs qui ne possèdent généralement pas une porosité bien définie.

3.2.2 Les zeolites pour l'adsorption des COVS

Les zéolites, aluminosilicates, sont très largement utilisées comme catalyseurs acides dans de nombreux procédés industriels comme le craquage, l'isomérisation, l'alkylation d'hydrocarbures, la synthèse d'alcools, cétones...^{21 22 23}.

3.2.2.1 Structure des zéolites

Les zéolites sont des structures microporeuses cristallines. Contrairement aux charbons actifs, leur structure possède des tailles et des formes bien définies. Leur réseau cristallin consiste en un assemblage d'unité tétraédrique (appelée unité primaire), où un atome de silicium ou d'aluminium est au centre et 4 oxygènes sont sur les sommets de ce tétraèdre. Ces unités tétraédriques s'associent entre elles par l'atome d'oxygène pour former un nombre limité de formes géométrique (appelées unités secondaires). L'association de ces unités donne lieu à une multitude de zéolites, présentant des tailles de pores différentes. Leur porosité est décrite en termes de taille, de forme et de connectivité de leurs réseaux poreux. La caractérisation de la porosité des zéolites est arrivée à un tel point de maturation que, récemment, First et al²⁴ ont même développé un logiciel accessible en ligne pouvant trouver tous les canaux, cavités, fenêtres de façon algorithmique d'une structure zéolitique.

On peut trouver, au sein des zéolites, différents rapports Si/Al en substituant Si^{4+} par Al^{3+} . Cette substitution de Si par Al induit un défaut de charge. Ce taux de substitution ne peut être supérieur à 50% car la charge portée par l'aluminium empêche toute formation de liaison Al-O-Al au niveau électronique. Cette observation est connue sous le nom de règle de Lowenstein. Toutefois, même si le rapport Si/Al d'une zéolite est bien connu, la localisation particulière des atomes d'aluminium est difficile à connaître car le signal DRX de Si et Al sont très peu différents.

Afin de respecter la neutralité de la structure, le défaut de charge créé par la présence des Al est compensé par des cations extra-charpentes (K^+ , Na^+ ,...). Ces cations sont facilement échangeables par échange ionique et sont responsables de propriétés acido-basiques de Lewis ou Bronsted ainsi que des propriétés catalytiques des zéolites. Ces propriétés font d'ailleurs des zéolites un bon candidat pour la purification de l'eau²⁵, ou en échangeant par des métaux de transition pour faire de la catalyse²⁶. De plus, de par leur structure bien définie donnant lieu à des tailles de pores particulières et la nature des atomes la constituant, les zéolites sont très utilisées pour l'adsorption et la séparation de mélange. Une application majeure des zéolites à l'heure actuelle est celle de tamis moléculaire qui laisse passer certaines molécules et en piègent d'autres, selon le rapport entre la taille des fenêtres et canaux qui composent la zéolite et des molécules que l'on fait passer à travers.

3.2.2.2 Adsorption dans les zéolites désaluminées

Afin d'éviter les réactions catalytiques parasites, on peut choisir de travailler avec des zéolites totalement silicées, ce qui réduit considérablement leur réactivité.

Les zéolites désaluminées (DAY) ne contiennent plus de charges, et deviennent par conséquent hydrophobes. Chandak et al ont étudié l'adsorption des COVS dans des HSZ²⁷, afin de les séparer de l'air. Ils en concluent que ces zéolites hydrophobes ont une capacité d'adsorption de 60 à 150% supérieur aux silicalites, dû à leur porosité, et que le mécanisme d'adsorption se fait essentiellement par physisorption. Ce qui paraît logique si on considère que les sites d'adsorption préférentiels pour faire de la chimisorption sont les sites chargés.

Monneyron et al ont adsorbé des COVs sur des zéolites hautement silicées (HSZ)²⁸. La sélectivité pour l'adsorption dans ces matériaux dépend essentiellement de la cristallinité du réseau, de la volatilité du l'adsorbable, de la fraction molaire initiale dans la phase gaz, et du taux de remplissage. Mais le moment dipolaire de la molécule n'est en tout cas pas le facteur qui gouverne l'adsorption. Le comportement des zéolites hautement silicées vis-à-vis de l'adsorption peut être rapproché à celui des charbons actifs, mais la différence est que l'on a une structure bien définie.

3.2.2.3 Adsorption des COVs dans les zéolites acides

Pires et al ont réalisé l'adsorption de quatre VOCs (methanol, propanone, trichloroethylene, trichloroethane) dans des zéolites Y¹⁷, qui donne lieu à des isothermes de type 1, typique

pour une adsorption dans un milieu microporeux. Il est également étudié l'effet de la charge : en échangeant les cations extracharpentes, seule la charge est modifiée, le volume du pore est quasiment inchangé. Ce changement de charge influence énormément l'adsorption des VOCs et notamment ceux possédant un grand moment dipolaire.

Yen et Jeng ²⁹ ont effectué expérimentalement l'adsorption de vapeurs de methyl-Ethyl Ketone MEK (une concentration de 100-1500 ppm) sur des Zeolithes Y et ZSM-5 ayant des rapports Si/Al allant de 5 à 31. Dans cette étude il a été trouvé que la zéolite Y était plus efficace que ZSM-5 afin d'enlever les MEK de l'air. Sur les mêmes matériaux, Monneyron et al. ²⁸ ont effectué l'adsorption de vapeurs, seules ou en mélange, de toluène ou de 1,4-dioxane et ont conclu que l'adsorbable avec la plus grande masse moléculaire s'adsorbe préférentiellement, sauf dans le cas d'un mélange MEK-toluène, où il a été attribué que le toluène est exclus pour des raisons stériques.

Pires et al ³⁰ ont étudié l'effet de la déalumination de la zéolite Na-Y sur l'adsorption de MEK à 298K, et ont montré qu'une augmentation de la déalumination diminue la quantité de MEK adsorbée, ce qui semble montrer que les cations Sodium favorisent l'adsorption de MEK. Uguina et al. ³¹ ont étudié la désorption de MEK sur des lits de Silicalite et charbon actif : la régénération pour la Silicalite s'effectue à des températures de 90-170°C, alors que dans le cas du charbon actif la température de régénération est de 150-240°C. Ceci semble indiquer qu'au sein de la silicalite les interactions de dispersion sont dominantes, mais qu'au sein de zéolites acides les interactions électrostatiques sont dominantes, dus à la présence de sites acides.

Quelque soit la zéolithe aluminosilicée étudiée, les propriétés d'adsorption sont intimement liées à la localisation des cations extracharpentes et de leur accessibilité pour les molécules adsorbées. Cependant, la localisation de ces cations extracharpentes n'est pas connue avec précision.

Une fois les COVs adsorbés au sein d'un matériau, on peut choisir de les dégrader en réalisant leur oxydation. Cette oxydation peut être de nature thermique mais présente les désavantages d'être non seulement d'être couteuse en énergie mais aussi de produire d'autres polluants.

On peut cependant tirer parti du fait que la répartition des charges commande l'adsorption des COVS, car ce sont les sites avec l'énergie d'interaction la plus forte. Cette interaction est si forte qu'elle peut permettre dans certains cas de faire à ces sites de l'oxydation catalytique. Ainsi, certains chercheurs ont réalisé l'oxydation catalytique des COVs au sein des zéolites.^{32 33 34}

Toutefois, cette approche n'est valable que si l'on souhaite dégrader les COVs. Sur un plan économique, il est sûrement plus avantageux de faire seulement l'adsorption/séparation des COVs afin de pouvoir les réutiliser par la suite. Ainsi, nous préférons une simple adsorption par les forces de dispersion, chose qui n'est pas forcément simple à obtenir au sein d'une zéolithe très chargée.

3.2.2.4 La compréhension de l'adsorption dans les zéolites

Les zéolites, du fait du potentiel particulier agissant sur les molécules en son sein, est parfois considérée comme un solvant solide. De toutes les études réalisées sur les zéolites ressort deux effets principaux : celui de la forme de la porosité et celui de la nature chimique de la surface de la zéolite.

Le premier effet a été particulièrement étudié dans les travaux de Derouane qui établissent de manière qualitative les effets que peuvent avoir différentes formes de porosité sur les adsorbats, i.e. un effet de confinement. De ses recherches est ressortie l'importance de la courbure de la porosité sur les interactions vdW qu'il existe avec l'adsorbat. Un exemple simple (Figure 6) illustrant ces travaux est de considérer une adsorbat sphérique dans un pore sphérique :

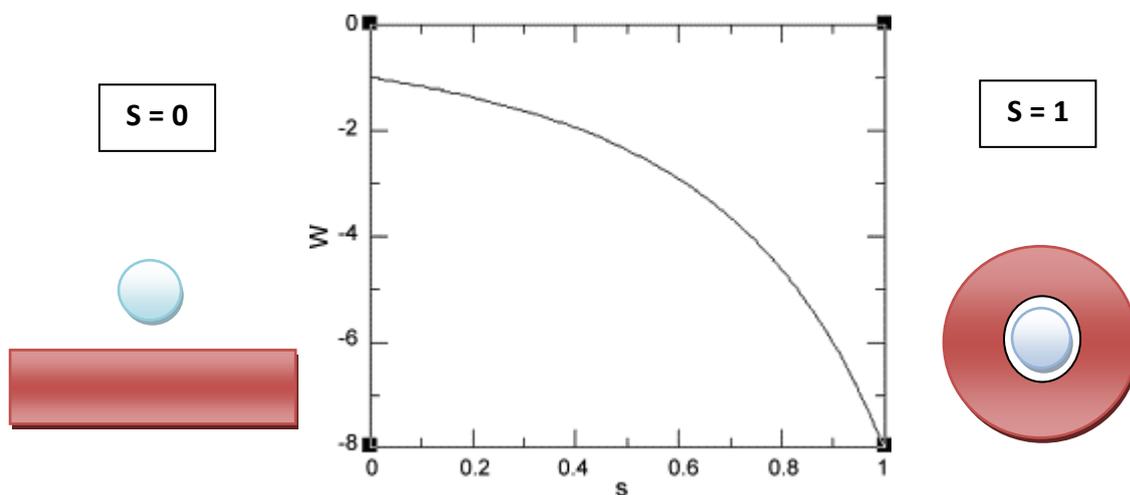


Figure 6 : Premier modèle du confinement en considérant des molécules et des pores sphériques. W est l'énergie due aux interactions vdW, et peut être augmentée par un facteur 8 en passant d'une surface plane à un pore sphérique de la même taille que l'adsorbat.

De ce modèle simple, on peut voir que l'énergie dues aux interactions vdW W de la porosité sur le MOF peut augmenter par un facteur 8 lorsque l'adsorbat est de la même taille que le pore. Le confinement est donc un effet qui n'est pas à négliger lorsqu'on traite de l'adsorption. Cet effet est toujours à l'œuvre, quelque soit les molécules, mais n'est pas toujours l'effet dominant si certains sites de la zéolite sont particulièrement actifs.

Le deuxième effet est celui de la nature chimique de la surface de l'adsorbant et donc, dans le cas des zéolites alumino-silicées, de l'acidité de la structure, i.e. la position des Al^{3+} .

4 Metal Organic Framework

Né aux débuts des années 90, les MOFs connaissent un engouement de plus en plus important de la part de la communauté scientifique.

4.1 Structure des MOFs

L'assemblage entre entités organiques chargées négativement (ligands polydentes) et unités inorganiques chargées positivement, appelées dans le domaine des MOFs, Secondary Building Units (SBUs), résulte en une structure hybride neutre poreuse : les MOFs (Figure 7).

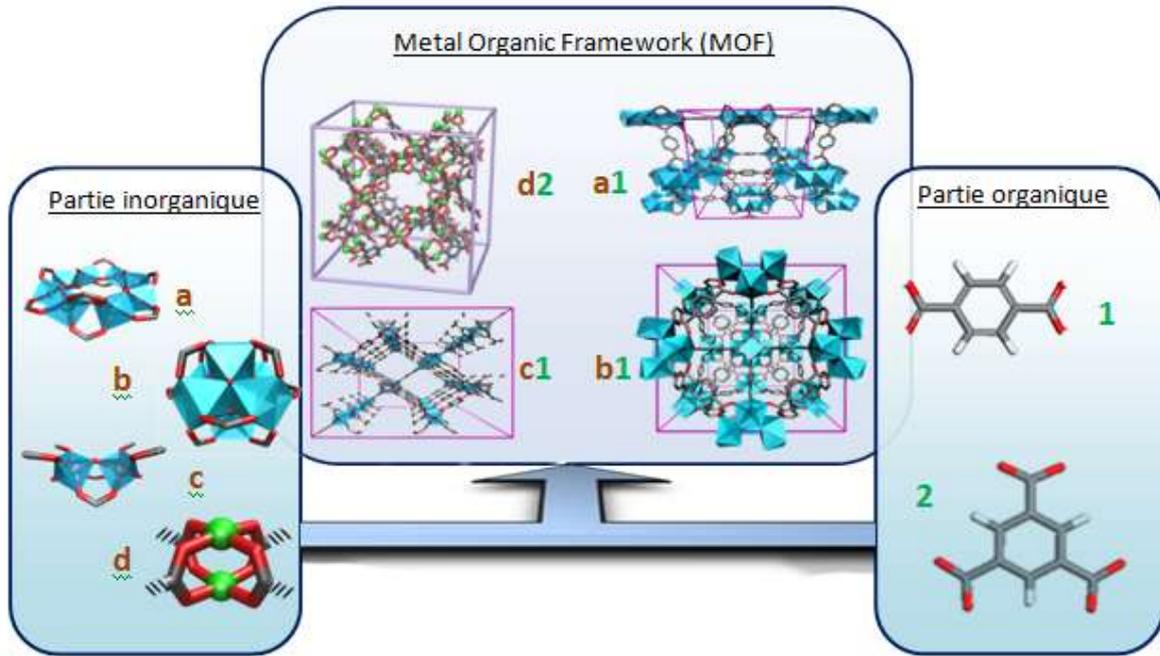


Figure 7 : Représentation de quelques MOFs et de leurs constituants.

La partie inorganique est constituée d'un ou plusieurs cations métalliques, organisées en formes géométriques bien définies au sein d'un cluster d'oxyde métallique. Ce cation métallique est issu d'un métal de transition et apporte donc avec lui des propriétés intrinsèques spécifiques par sa couche d'électronique.

Afin d'assurer des liaisons fortes entre le ligand organique et les SBUs inorganiques, le ligand organique doit posséder au moins une charge ou un doublet non liant. C'est pour cette raison que les ligands organiques sont souvent des acides (carboxyliques, sulfoniques...)

De part la combinaison de SBUs et ligand organiques (Figure 8), il existe donc un très grand nombre de MOFs.

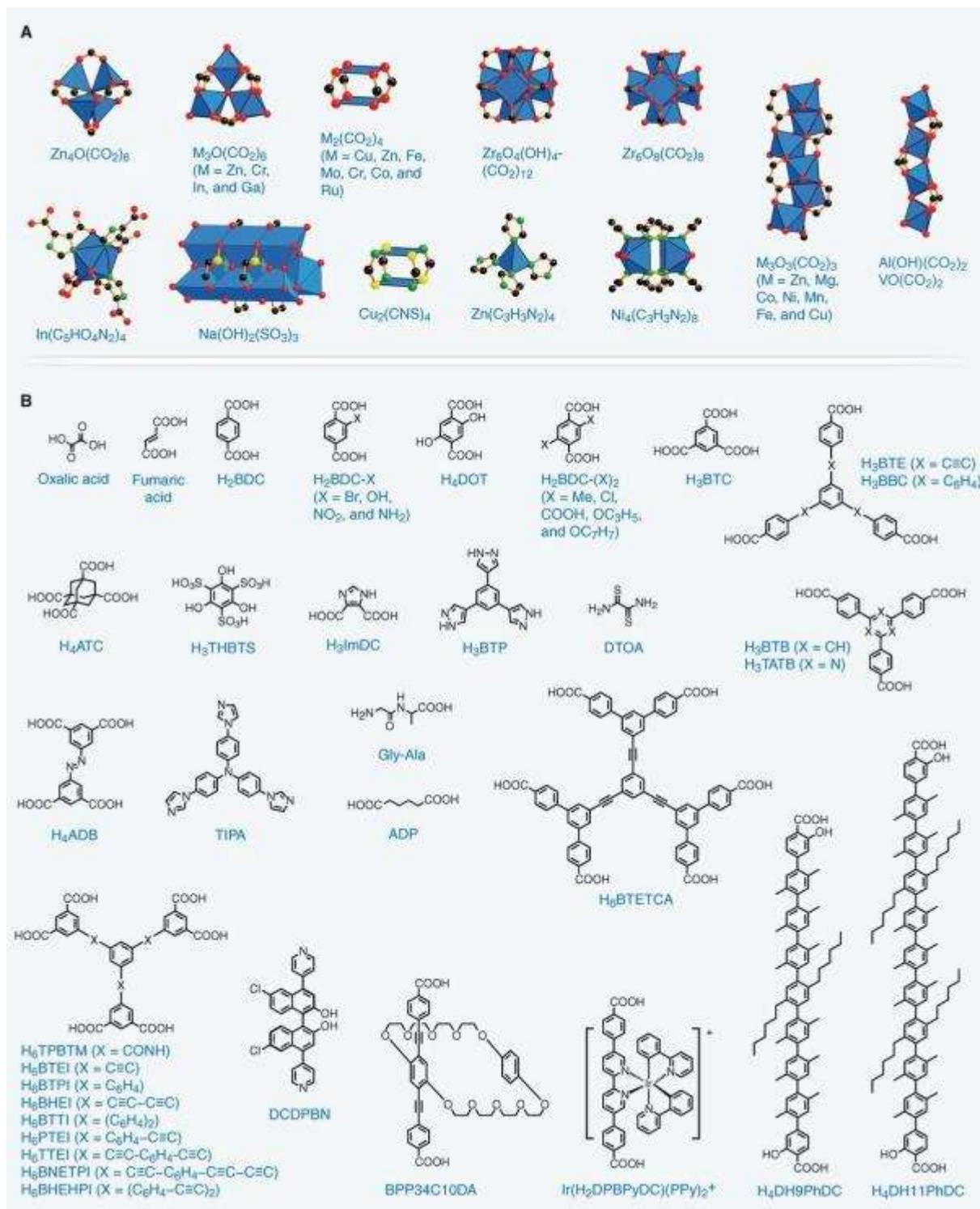


Figure 8 : Exemples de Secondary Building Units SBU (A) et ligands organiques (B) utilisés pour synthétiser des MOFs. Code couleur : C (noir), O (rouge), N (vert), S (jaune), P (violet), ions métalliques (polyèdres bleus). Les hydrogènes ne pas présentés pour plus de clarté³⁵

D'autre part les MOFs possèdent des caractéristiques qui en font des matériaux poreux particulièrement intéressants :

Nature : hybride, à la fois inorganique et organique

Surface spécifique : très grande, de 1000 à 10000 m²/g actuellement

Stabilité thermique : quelques centaines de degrés

Variété : plus de 20000 MOFs répertoriés

4.2 Design des MOFs

La préparation, la caractérisation et l'étude des MOFs s'étant grandement développées, de plus en plus de scientifiques espèrent développer le concept de *design* pour les MOFs à son paroxysme.³⁶ C'est-à-dire avoir un contrôle total sur la structure du MOF obtenu, en vue d'obtenir des propriétés bien particulières. De part le choix immense de ligands organiques et de SBUs, il est maintenant possible de faire le *design* d'un MOF. Cette partie décrit brièvement les avancées les plus significatives dans ce domaine.

4.2.1 Principe de synthèse réticulaire

Le principe de synthèse réticulaire peut être décrit comme le procédé d'assemblage de SBU rigides bien définis par des liaisons fortes afin de former des réseaux ordonnés prédéterminés. Le point important de ce type de synthèse est la notion de blocs qui possèdent des géométries rigide bien définies qui restent inchangées au cours de la construction d'un MOF. Ainsi, la synthèse réticulaire se démarque des synthèses classiques de chimie organique où les constituants ne conservent pas leur intégrité et ne peuvent donc être considérés comme des blocs. Ce principe est à lui seul à l'origine de la grande expansion du domaine de la synthèse des MOFs. Cette approche a permis d'identifier à la fois un petit nombre de SBUs avec des structures rigides ayant des formes géométriques bien définies (octaèdre, paddlewheel, ...) ³⁷, et également d'identifier des topologies de réseaux bien particulières.

4.2.2 Synthèse isoréticulaire

En se basant sur le principe géométrique de construction à partir des SBUs, il est possible de synthétiser des MOFs en changeant la taille et la nature de la structure, sans pour autant changer sa topologie. Ce principe est connu comme le principe de synthèse isoréticulaire³⁸ (Figure 9). Ce principe a émergé avec l'IRMOF-1, également baptisé MOF-5, qui a donné une

série de 16 MOFs cubiques (IRMOF1-16) possédant différents ligands organiques mais présentant la même topologie baptisée **qom**. Dans cette famille, le volume du plus grand IRMOF-16 est multiplié par 8 par rapport au plus petit Zn₄O(fumarate). Depuis cette étude, de nombreuses recherches se basant sur le principe de synthèse iso-réticulaire ont vu le jour³⁸⁻⁴¹.

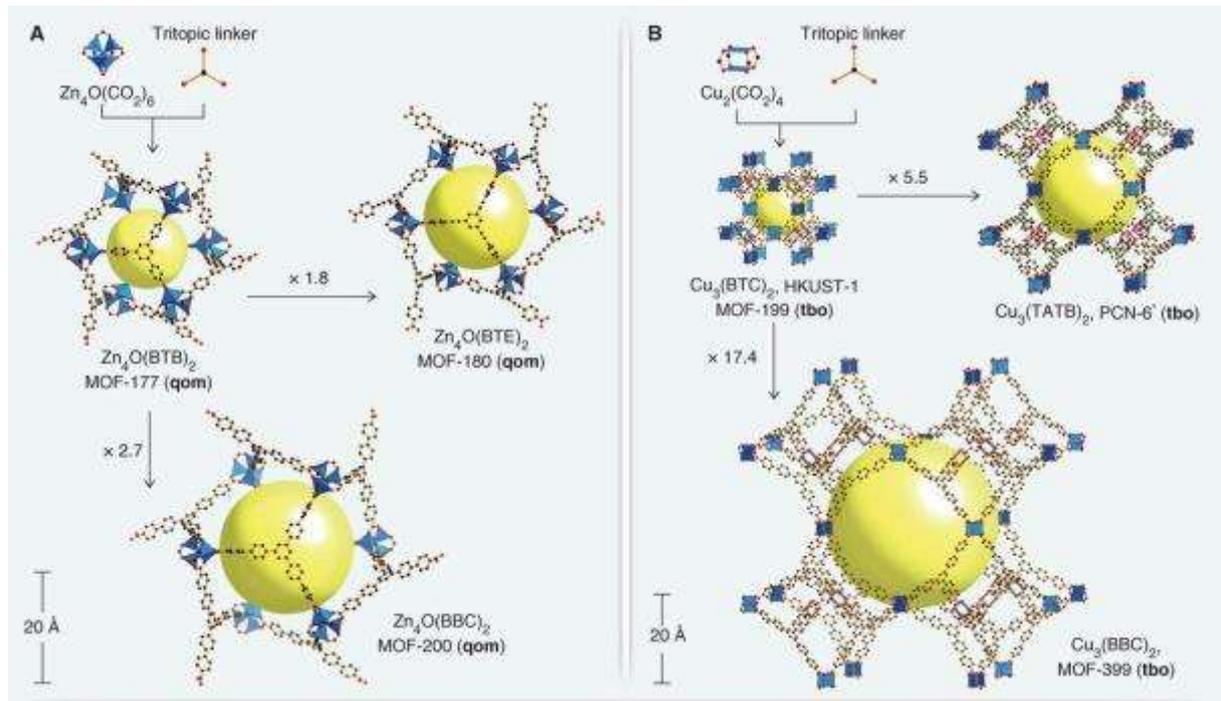


Figure 9 : Représentation de trois MOFs construits par le principe de synthèse isoréticulaire, de la famille du MOF-5 (A) ou de HKUST-1 (B)³⁵

Un autre exemple particulièrement marquant est la synthèse isoréticulaire de MOF basé sur la topologie **tbo** du HKUST-1⁴² [Cu₃(BTC)₂] où BTC=benzene-1,3,5-tricarboxylate. Il est formé par des clusters d'oxydes de cuivre nommés paddlewheel [Cu₂(CO₂)₄] et ligands organiques tri-pontants. De nombreux dérivés ont été fabriqués en changeant les BTC par d'autres ligands organiques plus grands. Parmi ceux là, le MOF-399, formé de ligands BBC, est le plus grand en présentant un volume de maille 17,4 fois plus grand que HKUST-1. Le MOF-399 présente la densité la plus faible de tous les MOFs existants auparavant avec une valeur de 0,126 g/cm³.⁴³

D'autre part, il est également possible de garder la même topologie du MOF en changeant le métal au sein du SBU. Ainsi, après la découverte de HKUST-1, divers groupes ont synthétisé des MOFs isostructuraux basés sur Zn(II), Fe(II), Cr(II) et Ru(II)⁴⁴⁻⁴⁸.

Ce principe, de synthèse iso-réticulaire, a donc notamment débouché sur la découverte de MOFs possédant de très grands pores, mais également sur des MOFs possédant la même topologie tout en possédant des cations métalliques différents.

4.2.3 Modification post-synthétique (PSM)

Il est également possible, une fois la synthèse réalisée, de fonctionnaliser et/ou de modifier les MOFs à différents niveaux. On peut considérer qu'il existe trois modifications de ce type : l'activation pour évacuer des molécules de solvants coordonnées à un métal, la fonctionnalisation du ligand organique et la fonctionnalisation de la partie SBU après activation. Cette stratégie est baptisée modification post-synthèse de la structure des MOFS (PSM)^{49, 50}.

L'un des MOFs les plus connus pour lequel on effectue une activation pour évacuer des molécules de solvant est HKUST-1. En fin de synthèse du matériau, chaque Cu(II) (dans la partie inorganique) est lié à une molécule d'eau. Un traitement thermique de l'ordre de 150 °C dans HKUST-1 permet d'enlever ces molécules d'eau, et donc d'offrir de nouveaux sites acides de Lewis.⁵¹

Une fois les molécules de solvant enlevées par l'activation, le métal insaturé présent au sein du SBU est disponible pour la coordination d'autres molécules comme des amines ou des groupements hydroxy.^{52, 53} La modification PSM peut également intervenir au niveau des oxygènes présents autour du métal. Ainsi, Meilikhov et al. ont greffé des groupements ferrocènes sur le MIL-53(Al) sur les oxygènes pontant les ions métalliques⁵⁴.

Un autre de type de fonctionnalisation est la fonctionnalisation du ligand organique. La première étude de ce type a été reportée en 2000 sur le MOF POST-1⁵⁵. La modification PSM, effectuée par Seo et al.⁵⁵, consiste en l'alkylation des fonctions pyridil par des groupements iodométhane ou iodohexane. Cette fonctionnalisation résulte en des ions pyridinium alkylés. Depuis, ce domaine s'est largement développé et des bibliothèques de réactions organiques permettant de fonctionnaliser la structure ont vu le jour.^{50, 56}

4.2.4 MOFs multi variantes (MTV)

Usuellement, la structure d'un MOF ne comporte qu'un seul type de ligand organique. Cependant, Deng et al.⁵⁷ ont synthétisé pour la première fois en 2010 un MOF possédant

différents ligands organiques. Ce type de structure a été baptisé mof multi-variant (MTV-MOF). A la différence de la PSM, le processus d'incorporation des différents ligands organiques a lieu durant la synthèse du MOF. Cette avancée permet d'apporter plusieurs fonctions organiques au sein du matériau.

Cette stratégie a permis à Deng et al. de synthétiser 18 MTV-MOF-5.⁵⁷ Le ligand organique du MOF-5 est normalement un ligand bi-pontant BDC. Dans cette étude les ligands BDC ont été fonctionnalisés par des fonctions comme NH₂, Br, NO₂, C₄H₄... Une des structures isolée contient même jusqu'à huit groupements fonctionnels différents, tout en ayant conservé la topologie du MOF-5 dont elle est issue.

4.2.5 Un design précis ?

Toutes ces avancées ont rendu possible le contrôle à la fois de la structure des MOFs (taille et forme des pores) et de la chimie composant sa surface (haute densité de sites actifs, sites préférentiels pour certaines molécules). Ainsi, on peut parler de *design* des MOFs : il est possible de former un MOF en vue d'obtenir certaines propriétés spécifiques. Cependant, une question reste entière : quelles propriétés sont les plus adéquates pour telles ou telles applications ?

4.3 Applications des MOFs

Dans cette partie, les applications potentielles principales envisagées par la recherche sur les MOFs sont présentées^{35, 58, 59}. Très loin d'être un catalogue exhaustif, cette partie présente les principales applications envisagées.

4.3.1 Stockage de gaz

L'hydrogène est un vecteur de transport de l'énergie idéal qui possède une enthalpie de combustion pratiquement trois fois plus grande (120MJ/kg) que celle de l'essence (44,5 MJ/kg)⁶⁰. Outre l'avantage énergétique, un système basé sur l'hydrogène possède l'avantage d'obtenir une énergie verte puisque le produit secondaire majoritaire est l'eau. Toutefois, le principal obstacle à ce type de technologie est la faible densité de l'hydrogène qui à des conditions normales de pression et de température se présente à l'état gazeux. Même à l'état liquide l'hydrogène présente une densité de seulement 70,8 kg/m³ à une température de 20,23 K, et cela ne représente qu'un dixième de la densité de l'essence d'environ 700 kg/m³⁶⁰. Afin de rendre cette technologie viable économiquement, de

nombreuses études⁶⁰⁻⁶² ont été menées sur différents matériaux adsorbants afin de pouvoir stocker de plus grandes quantités dans un plus petit volume. Aux Etats-Unis, cette recherche fait l'objet d'un développement intensif et des capacités de stockage sont régulièrement fixées par le département de l'énergie (DOE). Actuellement le but à atteindre d'ici 2015 est de 5,5 wt% et 40 g/L à des températures de -40°C à 60°C sous une pression inférieure à 100 bar.

Les MOFs semblent être de bons candidats pour relever le défi. En effet, ils présentent une grande surface spécifique qui peut potentiellement adsorber de grandes quantités d'hydrogène. La première étude a été effectuée par Rosi et al. en 2003 sur le MOF-5⁶³. Depuis, plus de 150 MOFs ont été testés pour le stockage de l'hydrogène⁶⁴ et de très nombreuses revues sur le sujet ont vu le jour^{65, 66}. Bien que les objectifs du DOE soient difficiles à atteindre, la technologie de stockage de l'hydrogène dans les MOFs semble de plus en plus prometteuse et fait déjà l'objet d'un prototype de voiture chez Mercedes-Benz nommé le F125.

Plusieurs recherches ont également été menées sur le méthane. Le méthane est une source d'énergie alternative, à l'hydrogène ou à l'essence. Le premier exemple d'adsorption de méthane dans un MOF a été fait en 2000 avec le MOF $\text{CuSiF}_6(\text{BPY})_2$ ⁶⁷. La quantité de méthane adsorbée dans ce MOF était de 104 mg/g à une pression de 36 bar et 298 K. Par la suite, des recherches ont été menées et ont amené cette capacité d'adsorption jusqu'à 476 mg/g dans le MOF-210 à une température de 298K sous une pression de 80 bars.⁶⁸ Cette quantité correspond à plus du double de la quantité que l'on pourrait adsorber sans MOF dans un container sous pression.

4.3.2 Séparation/Purification de gaz

Une des grandes applications des MOFs en général est la séparation de mélanges⁶⁹. En effet, les capacités des MOFs à pouvoir séparer des mélanges comme CO_2/N_2 , CO_2/CH_4 , CO_2/CO , $\text{CO}_2/\text{C}_2\text{H}_4$, $\text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_2\text{H}_4$, ou des mélanges d'hydrocarbures ont été examinés au travers de différents travaux.^{70 71 72 73 74}

L'étude de la séparation de gaz s'est énormément concentrée sur l'étude de la séparation de CO_2 vis-à-vis d'autres gaz. Le choix du CO_2 a été fait dans le cadre de la protection de l'environnement et du réchauffement climatique. En effet, le CO_2 est connu comme une des

molécules principales étant à l'origine de l'effet de serres et est paradoxalement produite en quantités massives par les industries et la circulation automobile. Il est vital de réduire l'impact de l'effet de serres sur l'environnement et donc de trouver des moyens afin de réduire ces émissions de CO₂ en les capturant. Actuellement, des matériaux adsorbants à base de carbone sont utilisés sur les sites les plus polluants. Ils présentent l'avantage d'être peu coûteux mais cependant peu sélectifs. Dans cette optique, les MOFs ont été proposés comme matériaux pouvant adsorber sélectivement le CO₂ par rapport à des molécules de taille similaires qu'il n'est pas évident de séparer avec les matériaux carbonés.

Leur séparation repose sur des effets fins, toutes les molécules n'interagissant que par des interactions de VdW, le confinement joue alors un rôle prépondérant dans les enthalpies d'adsorption. Une illustration est la séparation de CO₂ CH₃ H₂⁷⁵ dans le MOF-5.

4.3.3 Catalyse

La catalyse est également une application de plus en plus développée au sein des MOFs.⁷⁶ La catalyse nécessite des sites particuliers (sites actifs) possédant des structures électroniques particulières. Celle-ci est réalisée selon deux approches différentes dans les MOFs : soit utiliser la structure comme catalyseur ou réactif, soit incorporer des catalyseurs au sein des pores pour profiter de l'effet de confinement.

Les atomes présents à l'intérieur de la structure du MOF peuvent parfois servir de catalyseurs. De nombreuses réactions ont été effectuées, mais certaines ont servi de réaction de référence. C'est par exemple le cas de l'oxydation du CO en CO₂⁷⁷ ou de la condensation de Knoevenagel^{78, 79}. Par ces réactions tests, on peut juger de l'efficacité des MOFs comme catalyseurs. Ils se révèlent dans certains cas de bien meilleurs catalyseurs que les zéolites⁷⁶.

Les MOFs peuvent être également utilisés comme matrice pour accueillir des molécules hôtes actives pour la catalyse. Une parfaite illustration d'une telle application a été effectuée, par Alkordi et al., en adsorbant des metallo porphyrines au sein des cavités du rho-ZMOF⁸⁰. Les metalloporphyrines sont connues pour effectuer la catalyse acide de l'oxydation des alcanes ou de l'époxydation des alcènes, mais sont également peu stables. L'incorporation de celles-ci dans les MOF permet de les protéger, et donc de les stabiliser.

4.4 L'adsorption dans les MOFs

Toutes les applications des MOFs reposent sur l'interaction adsorbat/MOF, et donc sur le phénomène d'adsorption. Pour le stockage de gaz, on cherche à avoir les interactions les plus fortes possibles entre l'adsorbat et le MOF tout en ayant une adsorption réversible. Cette adsorption réversible permet de stocker des adsorbats, et de le restituer dans son intégralité relativement facilement lors de l'utilisation. Tandis que pour les applications de séparation de gaz, on va tenter de maximiser non seulement la quantité adsorbée mais aussi la sélectivité pour un adsorbat ou un autre.

Cette partie tente de dégager les principales propriétés qui peuvent intervenir lors du phénomène d'adsorption dans les MOFs. Bien qu'il ait été réalisé une quantité astronomique d'articles sur les MOFs, la très grande majorité d'entre eux traitent la synthèse de nouveaux MOFs ou de l'adsorption de petites molécules telles que CO₂, CH₄, ou H₂^{81 82 59}. Cependant, peu d'entre eux se sont intéressés à l'adsorption de molécules organiques plus grosses, tant sur le volet théorique que le volet expérimental.⁸³

4.4.1 Optimisation de l'adsorption pour des applications de stockage

Afin de maximiser le stockage de petites molécules dans les MOFs, deux paramètres doivent être pris en compte : la surface spécifique et la force de l'interaction adsorbat/adsorbants.

4.4.1.1 Augmenter la surface spécifique

L'augmentation de la surface spécifique permet d'accueillir plus de molécules à sa surface. Ce paramètre est particulièrement important dans les applications de stockage. En effet, plus il est possible de stocker de molécules dans le matériau, plus le volume occupé par le dispositif de stockage sera restreint. Les matériaux possédant les plus grandes surfaces spécifiques sont donc particulièrement recherchés. Il est possible de démultiplier la surface spécifique en réduisant la taille des pores. Cet aspect du design des MOFs a fait l'objet d'un intérêt particulier dans les études de stockage de l'hydrogène, et est continuellement abordé aux travers des différents travaux sur les MOFs^{84, 85}.

4.4.1.2 Augmenter l'interaction adsorbat/adsorbant

Toutefois, cette propriété seule ne suffit pas à juger de l'efficacité d'un MOF pour le stockage. En effet, les surfaces spécifiques des MOFs sont souvent déduites d'adsorption effectuées à 77K et ne reflètent donc pas la quantité adsorbée à température ambiante. Ce

point a été particulièrement crucial dans le développement du stockage de l'hydrogène. Ainsi, les recherches se sont concentrées vers l'optimisation de l'interaction H₂/MOF : plus l'enthalpie d'adsorption est grande, plus la quantité adsorbée à température ambiante sera importante. C'est à ce point qu'il est intéressant de bien identifier le type d'interaction qui sont mises en œuvre entre H₂ et le MOF. La molécule de H₂ est apolaire et de petite taille, elle interagit donc, en mode d'adsorption physique, par des interactions de dispersion faibles avec la structure, reflétées par de faibles enthalpies d'adsorption entre 2,26 et 3,5 kJ/mol pour le MOF-5⁸⁶. Au vu de la faiblesse des interactions de l'interaction qu'il existe entre H₂ et les atomes organiques du MOF (C,O,H), il n'est pas étonnant qu'en général la fonctionnalisation du ligand organique n'ait que peu d'effet sur l'enthalpie d'adsorption⁸⁷. En général, car la plupart des fonctionnalisations du ligand organique ne changent pas la nature de l'interaction entre H₂ et le MOF. Cependant, une étude théorique de DFT prenant en compte les effets de dispersion met en avant que remplacer les H par des F pourrait changer l'enthalpie d'adsorption de 5,50 à 10,39 kJ/mol. Ce changement se justifie par un changement de nature de l'interaction entre H₂ et la surface. Dans la même logique, il a été suggéré que les MOFs présentant des métaux insaturés après traitements post-synthétique pourraient également augmenter l'enthalpie d'adsorption de H₂.^{88, 89} En effet, deux MOFs présentant des métaux insaturés, Ni-MOF-74 et Zn₃(BDC)₃[Cu(Pyen)], ont permis d'atteindre des valeurs d'enthalpie d'adsorption de H₂ de 12,9kJ/mol et 15,1 kJ/mol respectivement^{90, 91}. Le défaut de cette approche est la présence des sites d'adsorption forts seulement sur les SBUs et non sur la totalité de la surface du MOF, limitant ainsi ces valeurs d'enthalpies d'adsorption aux premières molécules adsorbées. Afin de palier à ce défaut, une voie semble particulièrement adaptée : l'imprégnation par des métaux. Cette méthode a été suggérée par des méthodes théoriques afin d'augmenter l'enthalpie d'adsorption de H₂ et pourrait même satisfaire les objectifs fixés par le DOE⁹².

4.4.2 Sélectivité selon la taille moléculaire

La taille des molécules adsorbées est un point particulièrement important. Il est estimé par diverses méthodes, dont le diamètre vdW ou le diamètre cinétique. L'effet de tamis moléculaire se présente lorsque des molécules de forme et tailles particulières peuvent rentrer à l'intérieur des canaux et pores de l'adsorbant, alors que d'autres molécules de taille différentes sont exclues. Ce principe est celui de la plupart des adsorptions séparatives

dans les matériaux microporeux possédant une porosité uniforme. Il est donc nécessaire de limiter la taille du pore selon les molécules dont on souhaite la séparation. Pour cela, plusieurs voies sont envisageables dans les MOFs.

4.4.2.1 Longueur ligands organiques

Un des principaux facteurs contrôlant la structure des MOFs est la longueur du ligand. Un ligand court va avoir tendance à donner une structure présentant des canaux étroits ou des structures avec des grands pores et de petites fenêtres. Ces types de structures semblent donc idéals pour s'adapter à des petites molécules. Cette stratégie a été adoptée dans un MOF de formate de manganèse.⁹³ Le fait d'avoir un ligand court a permis de limiter l'ouverture des pores à des tailles très petites et ainsi de séparer N₂ et H₂ ou encore un mélange CO₂/CH₄.⁷¹

4.4.2.2 Ligands volumineux

Une autre voie possible est d'utiliser des ligands organiques présentant un encombrement stérique important afin de réduire la taille (diamètre et volume) des pores. Cette voie est bien illustrée par un MOF microporeux de zinc dénommé PCN-13⁹⁴. Le ligand organique le constituant est le ligand 9,10-anthracenedicarboxylate. Dû au volume occupé par ce ligand, les pores sont restreints à des tailles d'environ 3,5 Å. Les pores ainsi obtenus permettent le passage de H₂ ou O₂, mais ne permettent pas le passage de N₂ ou CO.

4.4.2.3 Interpénétration

Lorsque les ligands organiques utilisés sont long, il peut y avoir le phénomène d'interpénétration, c'est-à-dire l'interpénétration de deux structures l'une dans l'autre, un peu comme deux anneaux d'une chaîne. L'interpénétration est une méthode bien connue dans les MOFs, et permet d'obtenir des tailles de pores très fines. Elle peut ainsi être utilisée afin de séparer par exemple le CO₂ de molécules plus petites (N₂, CH₄, Ar, H₂)⁹⁵.

4.4.3 Sélectivité par nature chimique de la surface de l'adsorbant

Afin d'optimiser les processus d'adsorption ou de séparation il est possible dans les MOFs de modifier la surface chimique. Pour cela plusieurs voies ont été envisagées : soit par les propriétés intrinsèques des SBUs inorganiques et des ligands organiques qui le constituent, soit en faisant des modifications post-synthétiques en greffant des groupements fonctionnels.

4.4.3.1 Influence du centre métallique non-saturé

Les MOFs sont constitués d'une partie inorganique SBU contenant un métal. Comme expliqué dans la partie 4.2.3, certains MOFs peuvent présenter après un traitement (de nature chimique ou thermique) des métaux insaturés, disponibles pour l'adsorption. Ces métaux insaturés ont des propriétés bien particulières vis-à-vis de l'adsorbat⁹⁶ et peuvent dans certains cas mettre en jeu leurs électrons pour faire de l'adsorption chimique⁹⁷.

4.4.3.2 Influence de la nature du centre métallique

La plupart des MOFs présentent des centres métalliques entièrement saturés (inaccessibles aux adsorbats). Ainsi, dans le cas de centres métalliques saturés, le changement de la nature du centre métallique n'a que peu d'effet si elle ne change pas la topologie du MOF. Une des seules exceptions à ceci est le MIL-53. En effet, il présente des quantités adsorbées bien différentes selon la nature du centre métallique⁹⁸. Ces différences sont expliquées par des volumes de cavité variables (cet effet sera explicité dans la partie 4.4.4).

En revanche, la modification de la nature du centre métallique dans des MOFs présentant des centres métalliques non saturés peut avoir une grande influence. En effet, les adsorbats ayant une interaction directe avec les centres métalliques sont donc affectés par la nature de ce centre. Wei et al.⁹⁹ ont étudié une série de MOF isostructuraux $M_2(\text{dhtp})$ avec $M = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$ pour l'adsorption d'hydrogène. Ils mesurent des enthalpies d'adsorption variant de 8,5 kJ/mol à 12,9 kJ/mol dans l'ordre suivant : Zn, Mn, Mg, Co, Ni. Cette tendance est confirmée par des calculs basés sur la DFT, qui ne prennent donc pas en compte l'énergie de dispersion. Ils concluent ainsi que l'adsorption dans cette série est due aux forces d'attraction électrostatiques. Les mêmes auteurs ont également réalisé l'adsorption de méthane dans la même série de matériaux¹⁰⁰. Ils mesurent des quantités adsorbées variant de 149 à 190 $\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3$ dans cette série, et des enthalpies d'adsorption élevées. Ils attribuent, tout comme pour l'hydrogène, l'influence de la nature du métal aux interactions électrostatiques entre H_2 et le centre métallique. Wade et al. ont étudié l'adsorption du CO_2 dans une série, analogue du HKUST-1, $M_3(\text{BTC})_2$ avec $M = (\text{Cr}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Mo}, \text{Ru})$ ¹⁰¹. Ils observent également des différences d'enthalpies d'adsorption et de quantités adsorbées selon la nature du centre métallique.

L'influence de la nature du centre métallique semble également pouvoir porter sur les interactions magnétiques. En effet, Zhang et al¹⁰² constatent des différences d'interactions magnétiques sur une série de MOF-74 avec différents centre métalliques.

4.4.3.3 Influence de la modification du SBU

Un avantage des métaux insaturés est que l'on peut facilement y coordonner des molécules, soit pour l'adsorption comme décrit précédemment, soit pour modifier la surface. En utilisant les vastes connaissances en chimie de coordination, on peut ainsi coordonner des molécules présentant des groupes fonctionnels différents, résultant sur des propriétés de surface différentes.

La fonctionnalisation par des alkyls amines a permis à Demessence et al⁵³ d'améliorer l'adsorption de CO₂ dans un MOF présentant des cuivres insaturés. Pour cela, un traitement postsynthétique a été effectué afin de coordonner l'éthylènediamine sur le MOF H₃[(CuCl)₃(BTTn)₈](Cu-BTTn). Bien que cette fonctionnalisation ait entraîné une diminution de la surface spécifique, le MOF permet d'adsorber une quantité de CO₂ à basse pression plus importante que son homologue non fonctionnalisé. L'enthalpie d'adsorption du CO₂ dans ce matériau reflète également la très grande affinité qu'il y'a entre eux, avec une valeur de 90kJ/mol.

Un autre exemple est la modification après synthèse du MOF Zn₂(bttb)(DMF)₂ (bttb = 4,4',4'',4'''-benzene-1,2,4,5-tetracyltetrazabenzate) en échangeant les molécules de solvants par des ligands très polaires py-CF₃.⁵² Après avoir effectué une première étape d'activation pour enlever les molécules de solvant présentes en fin de synthèse et obtenir des métaux insaturés, la deuxième étape consiste en la coordination des ligands aux ions métalliques. Le MOF ainsi obtenu a montré des selectivités CO₂/N₂ et CO₂/CH₄ plus grande que le MOF dont il est issu. Les auteurs de cet article expliquent cette augmentation de sélectivité par une combinaison à la fois des groupes CF₃ très polaires qui présentent donc des interactions plus fortes avec le CO₂ qu'avec N₂ ou CH₄, mais aussi par la taille des pores qui a été réduite du fait de la grande taille de ce nouveau ligand.

4.4.3.4 Influence de la modification post-synthétique du ligand organique

Il est également possible de modifier la chimie de surface du MOF au niveau des ligands organiques. Profitant des larges connaissances de chimie organique, cette voie a été

particulièrement explorée, notamment pour la capture du CO₂.¹⁰³ Parmi les nombreux exemples, on peut citer la fonctionnalisation par des bases de Lewis qui vont avoir des interactions avec le CO₂ qui joue le rôle d'acide de Lewis. Neofotistou et al ont réalisé dans le MOF UoC-10 une fonctionnalisation avec un groupement sulfone. Ceci a permis de montrer une adsorption sélective du CO₂ par rapport aux CH₄, H₂ et N₂.¹⁰⁴ L'affinité des amines pour le CO₂ étant une chose bien connue en chimie, de nombreuses études ont été réalisées en fonctionnant le ligand organique par des amines afin d'améliorer l'adsorption du CO₂ par les MOFs. Ainsi, le NH₂-MIL-53(Al) a présenté une sélectivité plus élevée que son homologue non-fonctionnalisé pour l'adsorption de CO₂ par rapport à CH₄.¹⁰⁵ Les mêmes tendances ont été observées dans plusieurs autres MOFs, comme le NH₂-MIL-101¹⁰⁶ ou le [Ni₂(NH₂-bdc)₂(dabco)]¹⁰⁷, qui présentent des affinités plus élevées pour le CO₂ par rapport aux MOFs originels dont ils sont issus. La fonctionnalisation par des amides¹⁰⁸ a également permis une meilleure adsorption du CO₂.

4.4.3.5 Influence de l'insertion de sels métalliques

Par un traitement post-synthétique il est possible d'insérer à l'intérieur de la porosité des sels métalliques. Cette approche a permis de modifier la surface afin d'améliorer l'adsorption de CO₂. Bloch et al¹⁰⁹ ont montré que la sélectivité de l'adsorption de CO₂ par rapport à N₂, sous des conditions typiques de flux de gaz, augmente de 2.8 dans le MOF-253 à 12 dans les MOF-253_{0.97}Cu(BF₄)₂. Ce dernier a été obtenu par traitement post-synthétique du MOF-253 avec du Cu(BF₄)₂. Ces auteurs font l'hypothèse que l'insertion des sels métalliques crée des dipôles électriques sur la surface du MOF, ce qui permet une interaction plus forte avec le CO₂. Afin de vérifier cette hypothèse, l'enthalpie d'adsorption du CO₂ a été mesurée et a augmenté de 23 à 30 kJ/mol par l'adsorption des sels de Cu(BF₄)₂.

4.4.4 Effets de l'adsorption sur les MOFs

La structure des MOFs peut parfois se montrer flexible. Le phénomène de respiration¹¹⁰ découvert dans le MIL-53 en est une parfaite illustration.¹¹¹ Sous l'effet de l'adsorption de molécules, la porosité peut plus ou moins s'ouvrir. Ce phénomène a été mesuré, par Llewellyn et al, par diffraction des rayons X avec et sans adsorbats (Figure 10).

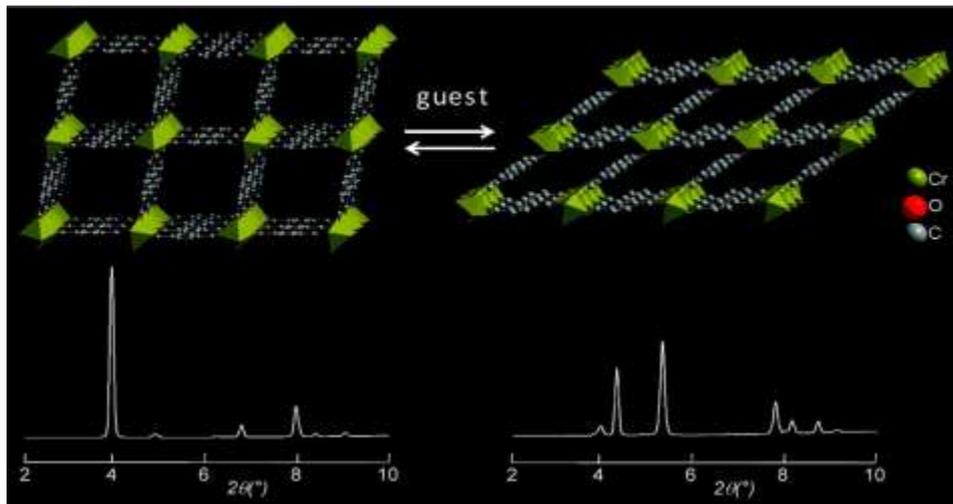


Figure 10 : structures cristallographiques avant et après adsorption du MIL-53(Cr) et leur signaux DRX correspondants¹¹²

Ce changement de structures sous l'effet de l'adsorbat demande de l'énergie et ne peut donc pas se faire si les molécules adsorbées ne présentent pas assez d'interactions avec le MOF (Figure 11).

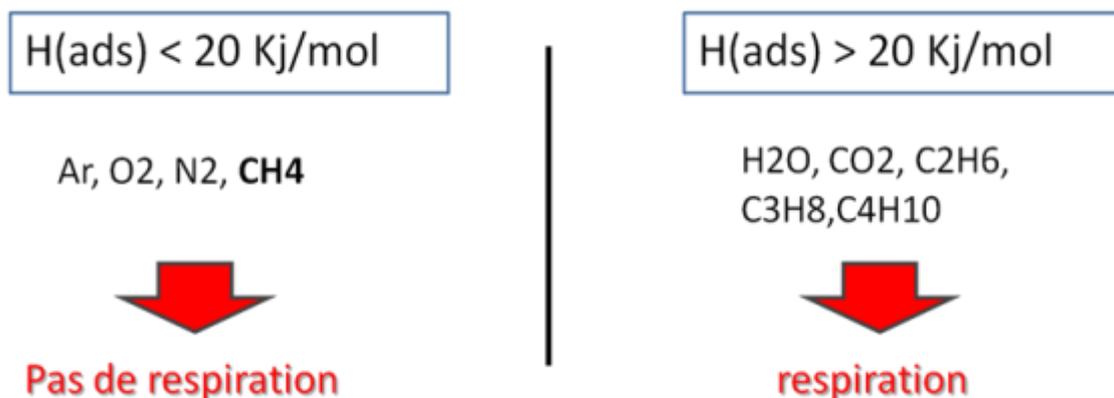


Figure 11 : Enthalpie d'adsorption nécessaire pour initier le phénomène de respiration dans le MIL-53(Cr)

Ce phénomène de respiration a également un effet sur l'adsorption puisque le volume disponible change brusquement, la quantité adsorbée ne suit plus un isotherme classique de type Langmuir mais présente un saut, comme illustré sur la Figure 12 pour C_4H_{10} .

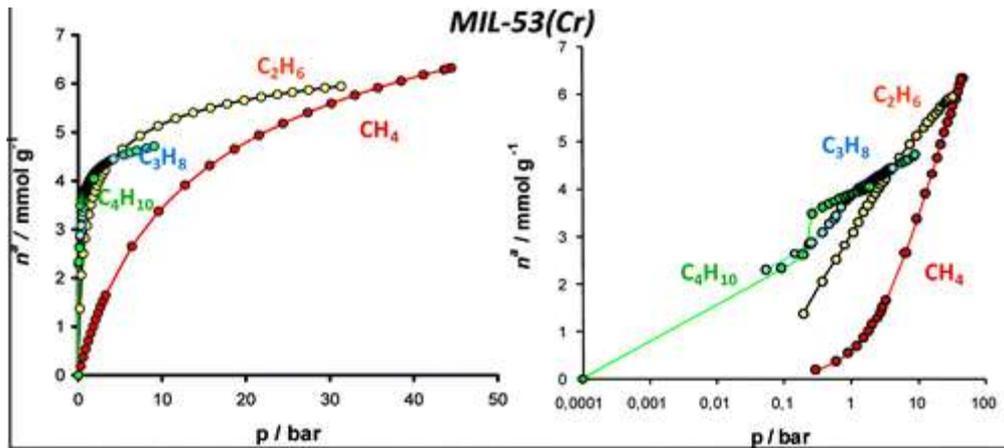


Figure 12 : isothermes d'adsorption des alcanes possédant de un à quatre carbones dans le MIL-53.¹¹³ Le phénomène de respiration se manifeste par un saut brusque ou un simple point d'inflexion de quantité adsorbée dans C2H6, C3H8 et C4H10.

4.4.5 Pour les COVs ?

Les MOFs, de par leur nature, possèdent toujours des métaux au sein de leur structure. Cependant dans la plupart des MOFs, les sites métalliques ont leur sphère de coordination remplie par des ligands (métaux saturés), par conséquent les charges portées par le métal ne sont pas accessibles pour effectuer de l'adsorption.

Pour la séparation d'hydrocarbures, la sélectivité repose à la fois sur l'augmentation de l'interaction avec la longueur, et sur la taille des particules adsorbées.¹¹⁴ Pan et al.¹¹⁴ ont découvert le premier MOF capable de séparer les oléfines et les alcanes possédant de un à quatre carbones de tous les alcanes ramifiés ou non possédant cinq carbones ou plus (Figure 13).

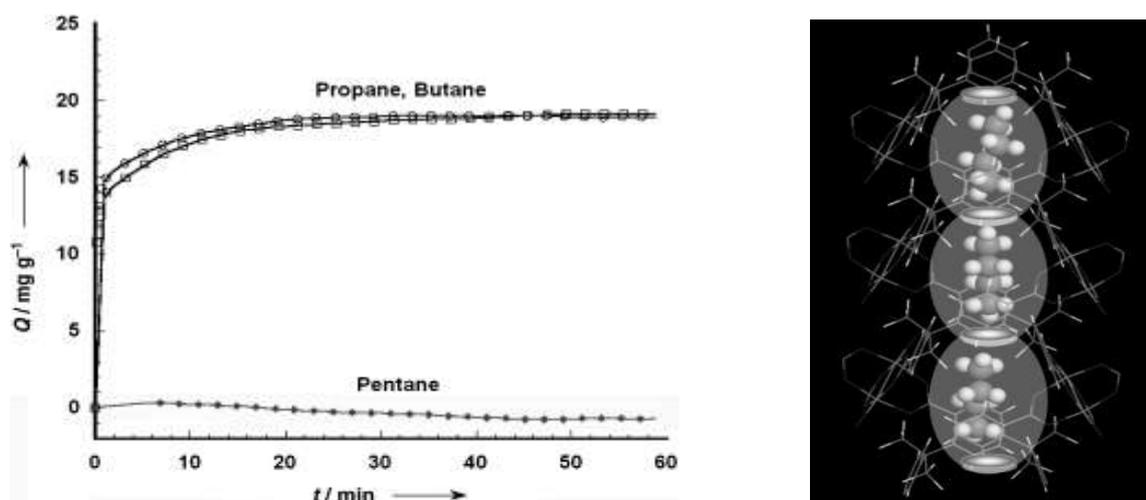


Figure 13 : Adsorption sélective selon la taille moléculaire. Le pentane est très peu adsorbé par le MOF alors que le propane et le butane sont adsorbés

Parmi les rares études réalisées dans ce domaine, deux ont été réalisées sur le MIL-101¹¹⁵¹¹⁶. Le MIL-101 possède une surface Langmuir de 5870m²/g et un volume poreux de 1.58cm³/g. Pour l'acétone, le benzène, le toluène, l'éthylbenzène, les xylènes, l'adsorption a été interprétée comme un mécanisme de remplissage de pore. D'autre part, l'autre étude concerne l'adsorption de n-hexane, toluène, méthanol, butanone, dichlorométhane, et n-butylamine suivant un modèle de type Dubinin-Astakhov avec les énergies caractéristique de 5.70 (méthanol) à 9.13 kJ.mol⁻¹ (n-butylamine), l'exposant Astakhov de 0.50 (n-butylamine) à 3.03 (n-hexane), et une capacité d'adsorption limite de 0.08 (n-hexane) à 12.8 (n-butylamine) mmol.g⁻¹. La détermination des exposants Astakhov et des chaleurs isostériques d'adsorption mettent en lumière l'hétérogénéité énergétique au sein du MIL-101, reflétant une distribution de sites énergétiquement différents, le rôle des métaux étant prépondérant dans le mécanisme d'adsorption. Il est à noter que dans les deux études réalisées, les capacités d'adsorption reportées sont supérieures à toutes celles dans les zéolites ou les charbons actifs.

Luebbers et al ont effectué l'adsorption de 30 COVS dans le MOF-5 et l'a étudié par chromatographie gazeuse inverse (ICG)¹¹⁷. Il tente de lier des descripteurs de la molécule avec les tendances observées pour l'adsorption, l'ambition affirmée de l'auteur étant de donner une base pour un travail approfondi de l'adsorption des COVs, qui n'a été que très peu abordée dans les MOFs. Il utilise le modèle Abraham linear free-energy relationship. De ce modèle il déduit que les molécules apolaires suivent bien les tendances que l'on peut

anticiper. En revanche le comportement à l'équilibre des molécules polaires n'est pas bien corrélé avec les propriétés moléculaires des adsorbats (i.e. pression de vapeur saturante, déformation de polarisabilité), ce qui laisse place à de futures recherches afin de mieux comprendre le mécanisme d'interaction entre le MOF-5 et les COVs polaires. De ce travail est également déduit que les interactions hydrogènes jouent un rôle prépondérant dans l'adsorption des COVs, ainsi qu'un effet de taille pour les plus gros COVs étudiés.

5 Conclusions du chapitre

Ce chapitre a permis de mettre en lumière quelles sont les principales propriétés recherchées dans les MOFs pour une certaine application et quel est l'avantage d'avoir des structures dont on peut faire le *design*. Les propriétés que l'on recherche dépendent clairement de la molécule que l'on souhaite adsorber et séparer, et de ses interactions avec le MOF. Cette notion d'interaction joue un rôle prépondérant dans l'étude de l'adsorption. Cette partie développe cette notion d'interaction d'un point de vue électronique.

5.1 Interactions adsorbat/adsorbants

Certains chercheurs, comme Kiselev, ont remarqué très tôt le point central que jouent les interactions dans les phénomènes d'adsorption. Il est par ailleurs l'auteur du premier livre dans le domaine de la chromatographie solide-gaz. Kiselev a ainsi établi une classification du type d'interaction selon le type d'adsorbat et d'adsorbants¹¹⁸, en se basant sur leurs caractéristiques électroniques. Cette classification est reprise dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Classification de l'interaction selon le type d'adsorbants et d'adsorbats selon Kiselev

				ADSORBANTS		
				I	II	III
Type	→	↓	Propriétés	→		
		↓	(exemples)			
				Sans ions ou groupes actifs	charges positives localisées	charges négatives localisées
				(surface avec des groupes saturés)	(Groupes OH acides, cations)	(Esters, nitriles, carbonyles et anions)
ADSORBATS	A	Symétrie sphérique	(Gaz inerte, hydrocarbures saturés)	Interactions non-spécifiques gouvernés par les forces de dispersion		
	B	Densité électronique localement concentrée, soit sur des liaisons, soit sur des paires libres	(N ₂ , hydrocarbures insaturés, aromatiques, esters, cétones...)	Interactions non-spécifiques	Interactions non-spécifiques et interactions spécifiques	
	C	Charges positives localisés	(composés organo métalliques)			
	D	charges positives et densité électronique localisée	(molécules avec OH ou NH)			

5.2 Interactions mises en jeu lors de l'adsorption

De par la variété de composés chimiques qui peuvent être considérés comme des COVs, et également du nombre de MOFs existants, l'adsorption de COVs dans les MOFs est un phénomène complexe donnant lieu à de nombreux systèmes COV/MOF différents dépendant à priori de très nombreux paramètres. Cependant, quelque soit la combinaison COV/MOF, si on regarde au niveau électronique, les interactions mises en jeu sont toujours les mêmes.

Un MOF est formé par des liaisons covalentes ou iono-covalentes fortes. Un COV est formé également de liaisons covalentes. L'interaction des COV et des MOF se fait majoritairement par les forces de dispersion. Les forces de ces liaisons et interactions sont classées dans la Figure 14.

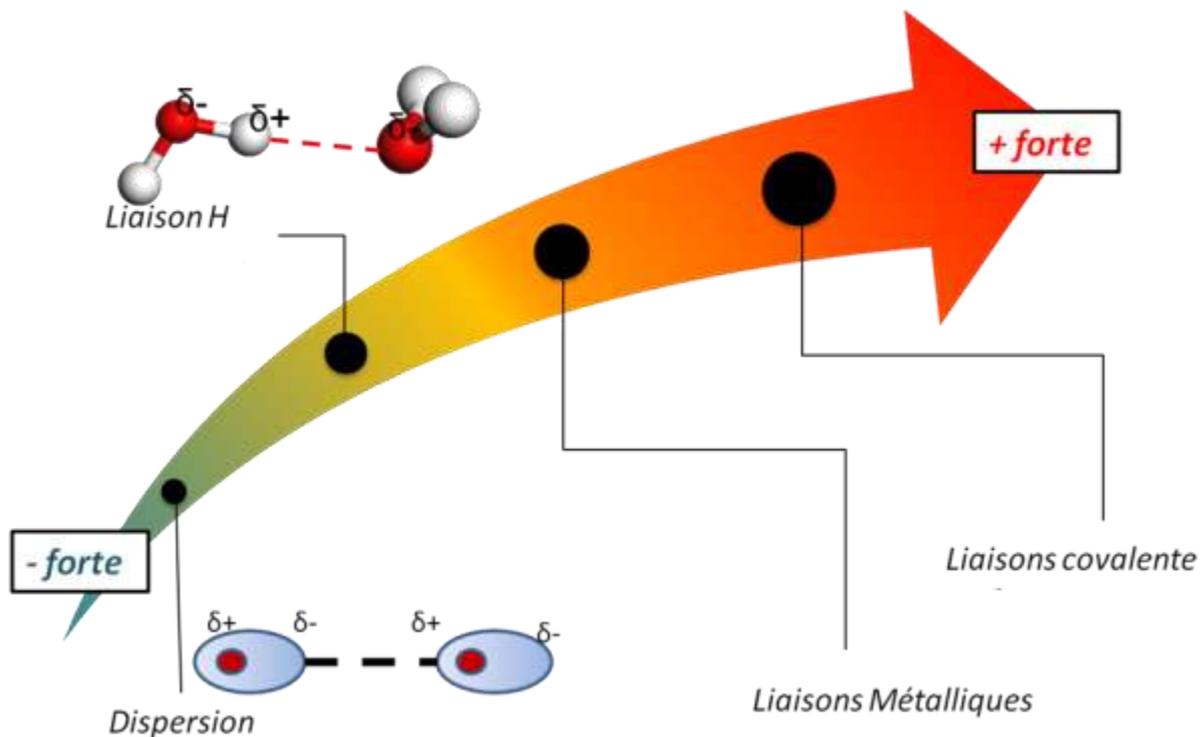


Figure 14 : types d'interactions et de liaisons présents dans les systèmes MOFs-COVs

Les interactions sont donc un point central dans l'étude des phénomènes d'adsorption puisqu'elle contrôle les différentes affinités qu'il peut y avoir entre composés. Pour cette raison, l'étude des interactions et de leurs effets à la fois sur le MOF et le COV seront au cœur de ce travail de thèse. Dans la partie suivante sont exposés les points clés des méthodes expérimentales et théoriques qui permettront à la fois de bien comprendre la nature des interactions mises en jeu ainsi que leurs effets sur le MOF et l'adsorbat.

6 Références bibliographiques

1. P. Irigaray, J. A. Newby, R. Clapp, L. Hardell, V. Howard, L. Montagnier, S. Epstein and D. Belpomme, *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 2007, **61**, 640-658.
2. P. Wolkoff, C. K. Wilkins, P. A. Clausen and G. D. Nielsen, *Indoor Air*, 2006, **16**, 7-19.
3. J. Lewtas, *Mutation Research/Reviews in Mutation Research*, 2007, **636**, 95-133.
4. R. G. Derwent, in *Volatile Organic Compounds in the Atmosphere*, eds. R. E. Hester and R. M. Harrison, The Royal Society of Chemistry, Editon edn., 1995, vol. 4, pp. 1-16.
5. R. Atkinson and J. Arey, *Chemical Reviews*, 2003, **103**, 4605-4638.
6. T. M. Butler, M. G. Lawrence, D. Taraborrelli and J. Lelieveld, *Atmospheric Environment*, 2011, **45**, 4082-4090.
7. F. Gironi and V. Piemonte, *Chemical Engineering Journal*, 2011, **172**, 671-677.
8. P. Cloirec, *Rev Environ Sci Biotechnol*, 2012, **11**, 381-392.
9. W.-B. Li and H. Gong, *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2010, **26**, 885-894.
10. A. M. Vandembroucke, R. Morent, N. De Geyter and C. Leys, *J. Hazard. Mater.*, 2011, **195**, 30-54.
11. P. M. Morse, *Physical Review*, 1929, **34**, 57-64.
12. I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, 1916, **38**, 2221-2295.
13. S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 309-319.
14. D. Das, V. Gaur and N. Verma, *Carbon*, 2004, **42**, 2949-2962.
15. M. Lordgooei, M. J. Rood and M. Rostam-Abadi, *Environ. Sci. Technol.*, 2000, **35**, 613-619.
16. V. R. Choudhary and K. Mantri, *Langmuir*, 2000, **16**, 7031-7037.
17. J. Pires, A. Carvalho and M. B. de Carvalho, *Microporous Mesoporous Mat.*, 2001, **43**, 277-287.
18. H. F. Stoeckli, *Carbon*, 1990, **28**, 1-6.
19. F. Delage, P. Pré and P. Le Cloirec, *Environ. Sci. Technol.*, 2000, **34**, 4816-4821.
20. S. Giraudet, P. Pré, H. Tezel and P. Le Cloirec, *Carbon*, 2006, **44**, 2413-2421.
21. H. H. Mooiweer, K. P. Dejong, B. Kraushaarczarnetzki, W. H. J. Stork and B. C. H. Krutzen, *SKELETAL ISOMERIZATION OF OLEFINS WITH THE ZEOLITE FERRIERITE AS CATALYST*, Elsevier Science Publ B V, Amsterdam, 1994.
22. J. Houžvička and V. Ponec, *Catalysis Reviews*, 1997, **39**, 319-344.
23. C. Avelino, *J. Catal.*, **216**, 298-312.
24. E. L. First, C. E. Gounaris, J. Wei and C. A. Floudas, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 17339-17358.
25. S. Wang and Y. Peng, *Chemical Engineering Journal*, 2010, **156**, 11-24.
26. A. Corma, *J. Catal.*, 2003, **216**, 298-312.
27. M. V. Chandak and Y. S. Lin, *Environ. Technol.*, 1998, **19**, 941-948.
28. P. Monneyron, M.-H. Manero and J.-N. Foussard, *Environ. Sci. Technol.*, 2003, **37**, 2410-2414.
29. S. H. Yen and F. T. Jeng, *J. Environ. Sci. Health Part A-Environ. Sci. Eng. Toxic Hazard. Subst. Control*, 1997, **32**, 2087-2100.
30. J. Pires, A. Carvalho, P. Veloso and M. B. de Carvalho, *Journal of Materials Chemistry*, 2002, **12**, 3100-3104.
31. M. A. Uguina, J. L. Sotelo, J. A. Delgado, J. M. Gómez and L. I. Celemín, *Separation and Purification Technology*, 2005, **42**, 91-99.
32. E. M. Cordi and J. L. Falconer, *J. Catal.*, 1996, **162**, 104-117.
33. R. K. Sharma, B. Zhou, S. Tong and K. T. Chuang, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1995, **34**, 4310-4317.
34. J. J. Spivey, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1987, **26**, 2165-2180.
35. H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Science*, 2013, **341**.
36. R. L. Martin and M. Haranczyk, *Crystal Growth & Design*, 2013, **13**, 4208-4212.
37. O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi and J. Kim, *Nature*, 2003, **423**, 705-714.

38. M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Science*, 2002, **295**, 469-472.
39. J. Liu, B. Lukose, O. Shekhah, H. K. Arslan, P. Weidler, H. Gliemann, S. Brase, S. Grosjean, A. Godt, X. Feng, K. Mullen, I.-B. Magdau, T. Heine and C. Woll, *Sci. Rep.*, 2012, **2**.
40. T. Sagara, J. Klassen, J. Ortony and E. Ganz, *The Journal of Chemical Physics*, 2005, **123**, -.
41. J. A. Greathouse and M. D. Allendorf, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, **112**, 5795-5802.
42. S. S.-Y. Chui, S. M.-F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen and I. D. Williams, *Science*, 1999, **283**, 1148-1150.
43. H. Furukawa, Y. B. Go, N. Ko, Y. K. Park, F. J. Uribe-Romo, J. Kim, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 9147-9152.
44. J. Lu, A. Mondal, B. Moulton and M. J. Zaworotko, *Angewandte Chemie International Edition*, 2001, **40**, 2113-2116.
45. L. Xie, S. Liu, C. Gao, R. Cao, J. Cao, C. Sun and Z. Su, *Inorg. Chem.*, 2007, **46**, 7782-7788.
46. M. Kramer, U. Schwarz and S. Kaskel, *Journal of Materials Chemistry*, 2006, **16**, 2245-2248.
47. L. J. Murray, M. Dinca, J. Yano, S. Chavan, S. Bordiga, C. M. Brown and J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 7856-7857.
48. O. Kozachuk, K. Yussenko, H. Noei, Y. Wang, S. Walleck, T. Glaser and R. A. Fischer, *Chemical Communications*, 2011, **47**, 8509-8511.
49. Z. Wang and S. M. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 12368-12369.
50. K. K. Tanabe and S. M. Cohen, *Chemical Society Reviews*, 2011, **40**, 498-519.
51. W. Qiu, Y. Wang, C. Li, Z. Zhan, X. Zi, G. Zhang, R. Wang and H. He, *Chinese Journal of Catalysis*, 2012, **33**, 986-992.
52. Y.-S. Bae, O. K. Farha, J. T. Hupp and R. Q. Snurr, *Journal of Materials Chemistry*, 2009, **19**, 2131-2134.
53. A. Demessence, D. M. D'Alessandro, M. L. Foo and J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 8784-8786.
54. M. Meilikhov, K. Yussenko and R. A. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 9644-9645.
55. J. S. Seo, D. Whang, H. Lee, S. I. Jun, J. Oh, Y. J. Jeon and K. Kim, *Nature*, 2000, **404**, 982-986.
56. S. M. Cohen, *Chemical Reviews*, 2011, **112**, 970-1000.
57. H. Deng, C. J. Doonan, H. Furukawa, R. B. Ferreira, J. Towner, C. B. Knobler, B. Wang and O. M. Yaghi, *Science*, 2010, **327**, 846-850.
58. S. Shimomura, S. Bureekaew and S. Kitagawa, in *Molecular Networks*, ed. M. W. Hosseini, Springer Berlin Heidelberg, Editon edn., 2009, vol. 132, pp. 96-106.
59. G. Ferey, *Chemical Society Reviews*, 2008, **37**, 191-214.
60. A. W. C. van den Berg and C. O. Arean, *Chemical Communications*, 2008, 668-681.
61. L. Schlapbach and A. Züttel, *Nature*, 2001, **414**, 353-358.
62. L. J. Murray, M. Dinca and J. R. Long, *Chemical Society Reviews*, 2009, **38**, 1294-1314.
63. N. L. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoudi, D. T. Vodak, J. Kim, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Science*, 2003, **300**, 1127-1129.
64. D. Zhao, D. Yuan and H.-C. Zhou, *Energy & Environmental Science*, 2008, **1**, 222-235.
65. M. Dincă and J. R. Long, *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, **47**, 6766-6779.
66. X. Lin, J. Jia, P. Hubberstey, M. Schroder and N. R. Champness, *Crystengcomm*, 2007, **9**, 438-448.
67. S.-i. Noro, S. Kitagawa, M. Kondo and K. Seki, *Angewandte Chemie International Edition*, 2000, **39**, 2081-2084.
68. H. Furukawa, N. Ko, Y. B. Go, N. Aratani, S. B. Choi, E. Choi, A. Ö. Yazaydin, R. Q. Snurr, M. O'Keeffe, J. Kim and O. M. Yaghi, *Science*, 2010, **329**, 424-428.
69. J.-R. Li, J. Sculley and H.-C. Zhou, *Chemical Reviews*, 2011.
70. L. Bastin, P. S. Barcia, E. J. Hurtado, J. A. C. Silva, A. E. Rodrigues and B. Chen, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, **112**, 1575-1581.
71. D. N. Dybtsev, H. Chun, S. H. Yoon, D. Kim and K. Kim, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **126**, 32-33.

72. L. Alaerts, C. E. A. Kirschhock, M. Maes, M. A. van der Veen, V. Finsy, A. Depla, J. A. Martens, G. V. Baron, P. A. Jacobs, J. F. M. Denayer and D. E. De Vos, *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, **46**, 4293-4297.
73. V. Finsy, H. Verelst, L. Alaerts, D. De Vos, P. A. Jacobs, G. V. Baron and J. F. M. Denayer, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 7110-7118.
74. L. Pan, B. Parker, X. Huang, D. H. Olson, Lee and J. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 4180-4181.
75. Q. Yang and C. Zhong, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, **110**, 17776-17783.
76. A. Corma, H. García and F. X. Llabrés i Xamena, *Chemical Reviews*, 2010, **110**, 4606-4655.
77. R.-Q. Zou, H. Sakurai, S. Han, R.-Q. Zhong and Q. Xu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 8402-8403.
78. J. Gascon, U. Aktay, M. D. Hernandez-Alonso, G. P. M. van Klink and F. Kapteijn, *J. Catal.*, 2009, **261**, 75-87.
79. Y. K. Hwang, D.-Y. Hong, J.-S. Chang, S. H. Jung, Y.-K. Seo, J. Kim, A. Vimont, M. Daturi, C. Serre and G. Férey, *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, **47**, 4144-4148.
80. M. H. Alkordj, Y. Liu, R. W. Larsen, J. F. Eubank and M. Eddaoudi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 12639-12641.
81. D. Farrusseng, C. c. Daniel, C. Gaudillère, U. Ravon, Y. Schuurman, C. Mirodatos, D. Dubbeldam, H. Frost and R. Q. Snurr, *Langmuir*, 2009, **25**, 7383-7388.
82. G. Calleja, J. A. Botas, M. Sanchez-Sanchez and M. G. Orcajo, *Int. J. Hydrog. Energy*, 2010, **35**, 9916-9923.
83. T. K. Trung, P. Trens, N. Tanchoux, S. Bourrelly, P. L. Llewellyn, S. Loera-Serna, C. Serre, T. Loiseau, F. o. Fajula and G. r. Férey, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 16926-16932.
84. H. K. Chae, D. Y. Siberio-Perez, J. Kim, Y. Go, M. Eddaoudi, A. J. Matzger, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Nature*, 2004, **427**, 523-527.
85. R. L. Martin and M. Haranczyk, *Chemical Science*, 2013, **4**, 1781-1785.
86. S. Bordiga, J. G. Vitillo, G. Ricchiardi, L. Regli, D. Cocina, A. Zecchina, B. Arstad, M. Bjorgen, J. Hafizovic and K. P. Lillerud, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 18237-18242.
87. J. L. C. Rowsell and O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 1304-1315.
88. M. P. Suh, H. J. Park, T. K. Prasad and D.-W. Lim, *Chemical Reviews*, 2011, **112**, 782-835.
89. B. Chen, N. W. Ockwig, A. R. Millward, D. S. Contreras and O. M. Yaghi, *Angewandte Chemie International Edition*, 2005, **44**, 4745-4749.
90. B. Chen, X. Zhao, A. Putkham, K. Hong, E. B. Lobkovsky, E. J. Hurtado, A. J. Fletcher and K. M. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 6411-6423.
91. M. Kandiah, M. H. Nilsen, S. Usseglio, S. Jakobsen, U. Olsbye, M. Tilset, C. Larabi, E. A. Quadrelli, F. Bonino and K. P. Lillerud, *Chemistry of Materials*, 2010, **22**, 6632-6640.
92. S. S. Han and W. A. Goddard, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 8422-8423.
93. H. Kim, D. G. Samsonenko, M. Yoon, J. W. Yoon, Y. K. Hwang, J.-S. Chang and K. Kim, *Chemical Communications*, 2008, 4697-4699.
94. S. Ma, X.-S. Wang, C. D. Collier, E. S. Manis and H.-C. Zhou, *Inorg. Chem.*, 2007, **46**, 8499-8501.
95. S. Yang, X. Lin, W. Lewis, M. Suyetin, E. Bichoutskaia, J. E. Parker, C. C. Tang, D. R. Allan, P. J. Rizkallah, P. Hubberstey, N. R. Champness, K. Mark Thomas, A. J. Blake and M. Schröder, *Nat Mater*, 2012, **11**, 710-716.
96. Q. Yang and C. Zhong, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, **110**, 655-658.
97. A. O. z. r. Yazaydin, A. I. Benin, S. A. Faheem, P. Jakubczak, J. J. Low, R. R. Willis and R. Q. Snurr, *Chemistry of Materials*, 2009, **21**, 1425-1430.
98. L. Hamon, C. Serre, T. Devic, T. Loiseau, F. Millange, G. Férey and G. De Weireld, *Journal of the American Chemical Society*, 2009, **131**, 8775-+.
99. W. Zhou, H. Wu and T. Yildirim, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 15268-15269.
100. H. Wu, W. Zhou and T. Yildirim, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 4995-5000.
101. C. R. Wade and M. Dinca, *Dalton Transactions*, 2012, **41**, 7931-7938.
102. Q. Zhang, B. Li and L. Chen, *Inorg. Chem.*, 2013, **52**, 9356-9362.

103. J.-R. Li, Y. Ma, M. C. McCarthy, J. Sculley, J. Yu, H.-K. Jeong, P. B. Balbuena and H.-C. Zhou, *Coordination Chemistry Reviews*, 2011, **255**, 1791-1823.
104. E. Neofotistou, C. D. Malliakas and P. N. Trikalitis, *Chemistry – A European Journal*, 2009, **15**, 4523-4527.
105. S. Couck, J. F. M. Denayer, G. V. Baron, T. Rémy, J. Gascon and F. Kapteijn, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 6326-6327.
106. P. Serra-Crespo, E. V. Ramos-Fernandez, J. Gascon and F. Kapteijn, *Chemistry of Materials*, 2011, **23**, 2565-2572.
107. B. Arstad, H. Fjellvåg, K. Kongshaug, O. Swang and R. Blom, *Adsorption*, 2008, **14**, 755-762.
108. B. Zheng, J. Bai, J. Duan, L. Wojtas and M. J. Zaworotko, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **133**, 748-751.
109. E. D. Bloch, D. Britt, C. Lee, C. J. Doonan, F. J. Uribe-Romo, H. Furukawa, J. R. Long and O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 14382-14384.
110. K. Uemura, R. Matsuda and S. Kitagawa, *Journal of Solid State Chemistry*, 2005, **178**, 2420-2429.
111. C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, M. Nogues, G. Marsolier, D. Louer and G. Ferey, *Journal of the American Chemical Society*, 2002, **124**, 13519-13526.
112. P. L. Llewellyn, G. Maurin, T. Devic, S. Loera-Serna, N. Rosenbach, C. Serre, S. Bourrelly, P. Horcajada, Y. Filinchuk and G. Ferey, *Journal of the American Chemical Society*, 2008, **130**, 12808-12814.
113. P. L. Llewellyn, P. Horcajada, G. Maurin, T. Devic, N. Rosenbach, S. Bourrelly, C. Serre, D. Vincent, S. Loera-Serna, Y. Filinchuk and G. Ferey, *Journal of the American Chemical Society*, 2009, **131**, 13002-13008.
114. L. Pan, D. H. Olson, L. R. Ciemnomolonski, R. Heddy and J. Li, *Angewandte Chemie International Edition*, 2006, **45**, 616-619.
115. K. Yang, Q. Sun, F. Xue and D. Lin, *J. Hazard. Mater.*, 2011, **195**, 124-131.
116. C.-Y. Huang, M. Song, Z.-Y. Gu, H.-F. Wang and X.-P. Yan, *Environ. Sci. Technol.*, 2011, **45**, 4490-4496.
117. M. T. Luebbers, T. Wu, L. Shen and R. I. Masel, *Langmuir*, 2010, **26**, 11319-11329.
118. A. V. Kiselev, *Discussions of the Faraday Society*, 1965, **40**, 205-218.

Méthodes

Nous avons vu dans la partie précédente que le phénomène d'adsorption a pour origine les interactions inter-électroniques. Les systèmes MOFs-COVs sont complexes et regroupent à eux seuls tous les types d'interactions possibles. Nous avons également observé que les liaisons au sein d'un solide sont classifiées suivant quatre catégories : liaisons covalentes, liaisons ioniques, liaisons métalliques et interactions de dispersion.

L'objectif de cette partie est de dégager quelles méthodes semblent adéquates pour traiter particulièrement certaines interactions, tant du point de vue expérimental que théorique. L'ambition de cette partie est de donner les clés des méthodes utilisées, concernant la modélisation des phénomènes d'adsorption, sans en faire une revue exhaustive.

1 Méthodes théoriques

Dans cette partie nous présentons les méthodes théoriques utilisées ou en lien avec les travaux effectués au cours de cette thèse.

1.1 Différences entre méthode quantique et classique

Il est possible de modéliser les systèmes soit à un niveau quantique, soit à un niveau classique. Dans cette thèse, les deux approches ont été utilisées. Cette partie propose donc de présenter brièvement ces deux grandes voies, en précisant leurs avantages et limites.

1.1.1 Méthodes quantiques

Les **méthodes quantiques** modélisent l'interaction des électrons. Toutes ces méthodes passent toutes par la résolution de l'équation de Schrödinger.

$$H \Psi = E \Psi$$

La fonction d'onde décrit l'état du système électronique. Toutes les interactions inter-électroniques sont contenues dans l'opérateur Hamiltonien H. Il existe donc une multitude d'hamiltoniens différents selon la modélisation que l'on souhaite obtenir. En faisant agir cet opérateur sur la fonction d'onde, il est possible d'obtenir l'énergie du système. Dans les méthodes quantiques, il est possible de trouver deux grandes sous-classes de méthodes : les méthodes Ab-initio et les méthodes basées sur des fonctionnelles de la densité électronique (DFT). Nous détaillerons un peu plus ces classes dans les parties suivantes.

Les méthodes quantiques décrivant explicitement les électrons, sont des méthodes idéales pour modéliser tous les phénomènes directement liés à la densité électronique (par exemple la polarisabilité). En revanche, le traitement explicite des électrons mènent à des systèmes possédant de très nombreux degrés de liberté. Le temps de calcul s'en retrouve décuplé et ne permet que de traiter que des systèmes possédant quelques centaines d'atomes au maximum. Pour cette raison, il est par exemple difficile de traiter des systèmes biologiques en suivant l'approche quantique.

1.1.2 Méthodes classiques

Les **méthodes classiques** traitent de l'interaction des atomes, sans traiter explicitement les électrons. Pour cette raison, ces méthodes sont également nommées mécanique moléculaire. Ces méthodes sont basées sur les lois de la physique classique, i.e. la mécanique de Newton. Les interactions entre les atomes sont décrites au sein d'un champ de force. Celui-ci impose certains potentiels bien spécifiques entre les atomes. Par exemple, les liaisons covalentes entre atomes sont souvent décrites par des potentiels harmoniques. Dans ce type de modélisation, une manière imagée de percevoir les choses est de présenter des boules (atomes) liés entre eux par des ressorts (liaisons chimiques).

1.2 Méthodes ab-initio

Les méthodes ab-initio, comme leur nom l'indique, sont une classe de méthodes quantiques dont les termes ne sont paramétrés ni sur l'expérience, ni sur des calculs plus précis. Elles sont bâties à partir des lois physiques fondamentales sans ajout d'autres postulats.

1.2.1 Méthode Hartree-Fock

La résolution exacte de l'équation de Schrödinger pour un système à plus d'un électron n'est pas possible de façon exacte. Pour cela, la méthode Hartree-Fock est une méthode de résolution approchée de l'équation de Schrödinger. Elle est connue pour être le 'niveau 0' des calculs quantiques, i.e. la plus simple pour résoudre l'équation de Schrödinger.

$$\hat{F} \phi_i = \epsilon_i \phi_i$$

Avec F qui est l'opérateur de Fock.

Dans la méthode Hartree Fock, c'est l'opérateur de Fock qui agit sur la fonction d'onde. Cet opérateur est par nature mono électronique, ce qui veut dire que chaque électron ressent un champ moyen dû à tous les autres électrons.

1.2.2 Corrélation

En réalité, les mouvements des électrons ne sont pas indépendants les uns des autres. En mécanique quantique, on dit que la probabilité de présence d'un électron est corrélée à la probabilité de présence des autres électrons. De façon imagée, nous pouvons voir la corrélation comme présentée dans la Figure 15.

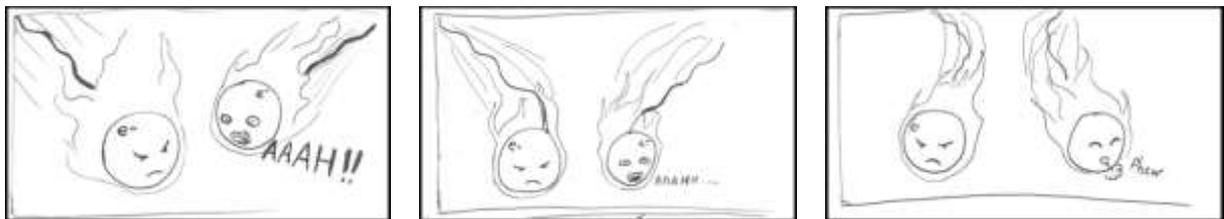


Figure 15 : Représentation schématique de la corrélation électronique.

Ce phénomène de corrélation trouve son origine dans deux composantes :

- Les électrons sont des particules chargées négativement, et ont donc tendance à se repousser. On appelle cet effet 'le trou de Coulomb'.
- Leur nature de fermion empêche les électrons possédant un même spin d'être au même endroit (principe d'exclusion de Pauli). On appelle cet effet 'le trou de Fermi'.

Dans la littérature, il est usuellement fait la distinction entre deux types de corrélation : la **corrélation dynamique** et la **corrélation statique**.

1.2.3 Récupérer la corrélation statique : calculs multi-référence

La **corrélation statique** tient un rôle particulièrement important lorsqu'un seul déterminant (i.e. configuration électronique) ne suffit pas à représenter la fonction d'onde d'un système. Dans certains cas (par exemple pour des états excités bas en énergie, ou des ruptures de liaisons), il peut exister des états possédant une énergie quasi dégénérée avec l'état fondamental. Dans de telles situations, le fait de ne considérer qu'un seul déterminant (méthode HF, DFT, MP2...) mène à des conclusions qualitativement fausses. Par conséquent, on ne peut négliger aucun de ces états pour décrire la physique du système. Afin de récupérer cette énergie de corrélation statique, des méthodes dites 'multi-référence' ont été

développées^{1, 2}. Elles prennent en compte plusieurs configurations électroniques de référence au sein de la fonction d'onde.

La **corrélacion statique** est donc la traduction de la validité de l'état fondamental comme référence. Cet aspect de la corrélation n'a donc, a priori, pas de liens avec la déformation instantanée des nuages électroniques (i.e. la dispersion).

1.2.4 Récupérer la corrélation dynamique : calculs post Hartree Fock

La **corrélacion dynamique** n'intervient que pour effectuer une légère correction de l'énergie sur un état de référence déjà bien adapté pour le système. Les calculs Post-HF sont nés afin de retrouver l'énergie de corrélation non présente au niveau Hartree-Fock. Parmi les méthodes post H-F, il existe les méthodes d'interactions de configuration (IC), les méthodes coupled-cluster, ou les théories perturbatives de type Moller-Plesset.

Sans rentrer dans les détails, considérons les méthodes d'interaction de configuration³ afin d'illustrer notre propos. Les méthodes d'interactions de configuration consistent à décrire la fonction d'onde en une combinaison linéaire de déterminants bâtis à partir d'un état de référence. A partir de cet état de référence (par exemple HF), on peut construire d'autres configurations électroniques en effectuant seulement une seule excitation électronique, c'est-à-dire en faisant passer un électron d'une orbitale occupée à une orbitale virtuelle (S). De la même manière, on peut construire des nouvelles configurations doublement excitées par rapport à l'état fondamental (D) (Figure 16).

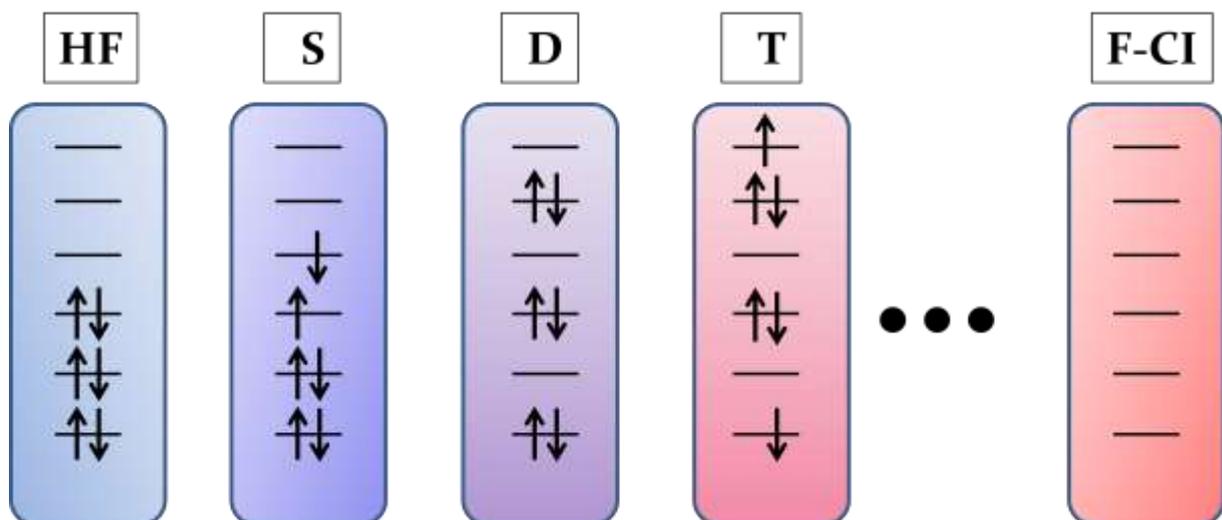


Figure 16 : Configuration électronique au niveau de calcul Hartree-Fock et des exemples de configurations électroniques excitées (S pour simple, D pour double, T pour triple, F-CI pour Full-CI)

Si l'on regarde les configurations électroniques simplement excitées (S), l'électron excité occupe une nouvelle orbitale, alors que l'orbitale dont il est issu est toujours occupée par un électron. Ces excitations représentent donc une polarisation des orbitales (légèrement plus étendues spatialement).⁴ En revanche les doubles excitations peuvent impliquer l'excitation de deux électrons, et ainsi vider une orbitale pour en occuper une autre. Les orbitales occupées n'étant plus les mêmes, l'inclusion des di-excitations vont grandement changer la densité électronique Ψ^2 . Physiquement, l'inclusion de ces états excités reflète donc des changements instantanés dans la densité électronique. Les triples excitations peuvent être donc vues comme une simple excitation sur une forme déjà doublement excitée. Les triples excitations permettent donc à la densité électronique de s'adapter aux configurations électroniques doublement excitées.

1.2.5 Succès et limites des méthodes Ab-initio

Les liaisons organiques covalentes, dans leurs positions d'équilibre, sont bien modélisées dès le niveau Hartree-Fock. Hors de la position d'équilibre, les dissociations de liaisons nécessitent la corrélation statique (cas de la dissociation de H_2), c'est-à-dire l'inclusion de plusieurs états de référence.

Pour la modélisation des liaisons organométalliques, l'importance de la corrélation statique est également primordiale. En effet, ces liaisons sont bien souvent de nature iono-covalente. Les configurations électroniques intervenant dans la part ionique et covalente étant différentes, il est important d'avoir plusieurs états de référence.

Les interactions de dispersion ont pour origine la polarisation instantanée des nuages électroniques. L'inclusion des di-excitations au niveau post-HF permet à la fonction d'onde d'imiter ce phénomène physique. Toutefois, cette représentation est incomplète tant que les triples excitations ne sont pas incluses (il manque les orbitales permettant de s'adapter aux doubles excitations). Pour cette raison, les calculs MP2, prenant les di-excitations en compte par perturbation, sont une approximation de l'énergie de dispersion. Les liaisons hydrogènes sont particulièrement bien modélisées par MP2 car elles incluent à la fois des interactions électroniques et de dispersion. D'autre part, à cause de ces raisons, il n'est pas étonnant que les calculs CC-SD(T) (Coupled Cluster avec simple, double, et triple excitations)

soient bien souvent pris comme référence. La **corrélation dynamique** est donc celle qui est absolument nécessaire afin d'obtenir l'énergie de dispersion.

Cependant, même le plus simple des calculs post-HF, i.e. un calcul perturbatif au second ordre Moller-Plesset (MP2), s'avère en pratique infaisable sur des systèmes périodiques aussi gros que les MOFs avec les moyens de calcul actuels^{5 6}. Pour cette raison, certains groupes de recherche effectuent des calculs post-HF, non pas sur la maille entière, mais sur des modèles représentatifs du système, i.e. des clusters d'oxydes métalliques coupés habilement dans la structure⁷. Cependant cette approche semble paradoxale : elle présente l'avantage de bien décrire les interactions de dispersion entre les molécules, mais ne permet pas de modéliser tous les atomes interagissant à longue-portée.

1.3 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

Les méthodes DFT reposent toutes sur une fonctionnelle de la densité électronique. Elles sont actuellement les méthodes quantiques les plus utilisées afin de modéliser les propriétés physiques et chimiques. Ce succès est dû à leur coût en temps de calcul amoindri par rapport aux méthodes ab-initio post-HF, et une précision plus importante que la méthode HF.

1.3.1 Principe

La fonction d'onde électronique d'un système à n électrons dépend à la fois de $3n$ variables pour les coordonnées spatiales, et de n variable pour l'état de spin. Afin de réduire le nombre de dimensions de ce problème, il est possible de se baser sur la densité électronique.

Les origines de la théorie de la fonctionnelle de la densité remontent aux travaux d'Hohenberg et Kohn, qui ont défini deux théorèmes fondamentaux. Leur premier théorème démontre qu'il existe une densité électronique unique correspondant à l'état fondamental, et que l'on peut définir toutes les propriétés à partir de cette densité électronique. Leur deuxième théorème prouve que l'énergie apparaît comme une fonctionnelle de la densité. Ainsi, pour tout potentiel extérieur, la densité qui minimise cette fonctionnelle est la densité électronique exacte de l'état fondamental.

L'autre idée fondamentale de la DFT a été proposée par Kohn et Sham. Ils proposent de remplacer le problème des électrons en interactions par des électrons indépendants

évoluant dans un potentiel externe effectif. Cette approximation permet d'aboutir aux équations de Kohn et Sham mono-électroniques :

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2m} + V_{\text{ext}} + V_h + V_{\text{XC}} \right] \phi_i = \epsilon_i \phi_i$$

Le premier terme correspond à l'énergie cinétique des électrons. Le deuxième terme correspond au potentiel électrostatique généré par les noyaux. Le troisième terme V_h correspond au potentiel électrostatique généré par tous les autres électrons et est appelé potentiel de Hartree. Le dernier terme est appelé terme d'échange-corrélation.

1.3.2 Différentes Fonctionnelles pour différents terme d'échange-corrélation

Ecrive telle quelle, la DFT est une méthode exacte. Cependant, la forme analytique exacte du terme d'échange-corrélation reste inconnue. De nombreux chercheurs ont donc consacré, et consacrent toujours, leurs recherches afin d'en faire une approximation la plus précise possible. Afin de décrire ces différents niveaux d'approximations, il est souvent utilisé l'image de l'échelle de Jacob que je reprends ici (Figure 17).

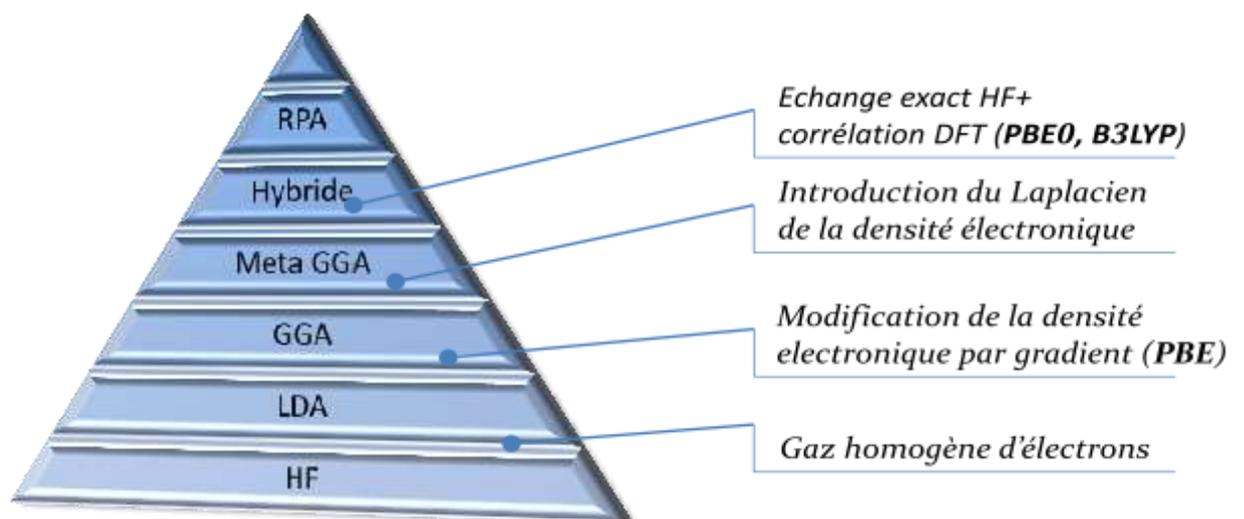


Figure 17 : Différentes approximations du terme d'échange-corrélation. Le haut de cette pyramide représente le but à atteindre : le terme d'échange-corrélation exact

1.3.2.1.1 LDA

L'approximation appelée Local Density Approximation (LDA) consiste à dire que le terme d'échange-corrélation dépend uniquement de la densité électronique :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}[\rho(r)] dr$$

Le principal défaut de cette méthode est de considérer qu'en un petit volume autour d'un point la densité électronique est la même que celle en ce point. Cette approximation ne peut donc pas modéliser des milieux où il y'a de grandes variations de densités électroniques

1.3.2.1.2 GGA

L'approximation appelée Generalized Gradient Approximation (GGA) corrige en partie le principal défaut de la LDA en introduisant un gradient de la densité électronique, traduisant ainsi des milieux non uniforme de densité électronique. Parmi les méthodes GGA, on peut citer la fonctionnelles PBE qui sera utilisée dans cette thèse.

L'approximation GGA décrit donc bien les systèmes, puisqu'elle prend en compte les variations de la densité électronique sous forme d'un gradient. Cependant cela reste une approximation relativement grossière, puisque la densité électronique réelle ne varie pas en suivant un gradient.

1.3.2.1.3 Meta GGA

Afin d'aller au-delà des méthodes GGA, des fonctionnelles appelées meta-GGA ont été développées. Ces fonctionnelles ne font plus varier la densité électronique en suivant un gradient mais en utilisant le Laplacien de la densité électronique. Cela permet une plus grande souplesse dans la prise en compte des variations non monotones de la densité électronique.

1.3.2.1.4 Hybride

Les fonctionnelles hybrides sont une évolution supplémentaire en terme de précision des calculs par rapports aux classes de fonctionnelles précédemment citées. Elles partent de l'idée que le terme d'échange-corrélation contient à la fois une information sur l'échange et la corrélation. Or, l'échange est exactement connu dans les méthodes Hartree-Fock. Les fonctionnelles hybrides sont donc un subtil mélange entre l'échange issu d'Hartree Fock et

un terme d'échange corrélation issu de la DFT. Ces fonctionnelles sont à l'heure actuelle les plus utilisées, avec notamment la fonctionnelle B3LYP.

1.3.2.1.5 Au delà ?

Plusieurs voies sont envisagées afin d'aller au-delà des fonctionnelles hybrides. Une des voies principales est d'utiliser un terme d'échange-corrélation de nature totalement non local. Pour cela, la méthode nommée Random Phase Approximation (RPA)⁸, développées originellement pour l'interaction des bosons, semble particulièrement prometteuse.

1.3.3 Succès et limites de la DFT pour modéliser les interactions

Les liaisons organiques covalentes dans leur positions d'équilibre sont bien décrites dès les plus bas niveaux de la DFT.

En revanche, les liaisons organométalliques ne sont qu'approximativement bien décrite dans le cadre de la DFT. Ce défaut tire son origine du fait que les métaux de transition soient des systèmes dits fortement corrélés. Quelque soit le niveau de calcul DFT, un aspect de cette erreur de la DFT provient du fait qu'elle est une méthode basée sur un seul déterminant de référence. Un autre aspect est celui dit de self-interaction error. Cette erreur provient du fait que l'on ne connaît pas exactement l'échange (contrairement à Hartree-Fock). Dans cette optique, les fonctionnelles hybrides (possédant une partie d'échange Hartree-Fock) semblent être un bon compromis. Dans le cas d'un atome possédant de nombreux électrons, la self-interaction error entraîne une répulsion coulombienne trop forte entre ces électrons. Ainsi, les électrons ont tendance à être trop délocalisés quelque soit le niveau de calcul considéré. Par conséquent, la répartition à la fois des charges, et des états magnétiques s'en retrouve faussée. Toutefois, en restant conscient de ces limites, la DFT reste une relativement bonne approximation des longueurs des liaisons organométalliques, mais se montre imprécise dans la détermination des propriétés magnétiques.

Cependant, bien que l'énergie d'échange d'un groupe d'électrons puisse être évaluée en théorie exactement, l'énergie de corrélation ne peut l'être. La DFT présente le même défaut qu'un calcul HF, on ne considère qu'une seule configuration électronique. Ainsi dans les systèmes gouvernés par la corrélation électronique, la DFT classique est incapable de le décrire très précisément. Deux exemples de systèmes où la corrélation électronique joue un rôle prédominant sont d'une part les structures électroniques de matériaux à forte

corrélation électronique (notamment les matériaux magnétiques), et d'autre part les interactions à longue portée entre les atomes.

Les interactions de dispersion proviennent de la déformation instantanée des nuages électroniques. Ces aspect n'est pas clairement traité dans la très grande majorité des fonctionnelles DFT (qui ont été construites avant tout pour reproduire les liaisons chimiques)

L'union entre la corrélation électronique et les interactions longue-portée a été étudiée depuis les années 30 par London. Il réalisa que même si en moyenne aucun moment dipolaire n'est mesuré (i.e. une molécule apolaire), les oscillations électroniques temporaires conduisent à la formation d'un moment dipolaire éphémère. Ce dipôle instantané peut induire un autre dipôle en distordant la densité électronique d'un autre atome. L'existence de ces deux dipôles crée une interaction instantanée. C'est cette déformation possible instantanée des nuages électroniques qui est à l'origine des forces de dispersion entre deux molécules apolaires. Il s'en suit que si les mouvements des électrons ne sont pas bien corrélés entre eux, cette déformation des nuages électroniques n'est pas bien reproduite.

1.3.4 Méthodes DFT avec Dispersion ajoutée

Il est bien connu que la fonctionnelle DFT la plus utilisée, i.e. B3LYP, ne prends pas bien en compte la dispersion. Ou, il serait plus exact de dire que le terme d'échange-corrélation n'a pas été construit de façon à reproduire de façon satisfaisante toutes les interactions à longue portée d'un système, puisque l'objectif était de bien reproduire les liaisons chimiques.

Dans les sous paragraphes suivants sont décrites les deux grandes voies actuellement utilisées afin de rajouter cette dispersion manquante au sein des méthodes DFT : DFT+D et DFT-vdW.

1.3.4.1 DFT+D

La méthode DFT+D tire ses origines depuis les articles de Yang et al. qui ont défini un potentiel de paire pour modéliser la dispersion au sein de la DFT⁹. Elle a été récemment développée par Grimme^{10, 11}, et peut être assimilée à une méthode QM/MM. En effet, on ajoute, a posteriori, des termes d'interactions inter-atomiques dont le potentiel varie en $1/r^6$ (Edisp) à un calcul DFT habituel. Ces termes en $1/r^6$ sont construits de la même manière que les termes d'interactions issus des champs de force utilisés en mécanique classique.

$$E_{DFT-D} = E_{KS-DFT} + E_{Disp}$$

Dans toutes les versions de la DFT-D, ces termes sont des termes empiriques qui ont été paramétrés pour reproduire des résultats expérimentaux ou Ab-initio. Cependant, selon la version D2 ou D3, le terme E_{disp} change de forme :

$$E_{disp}^{D2} = -S_6 \sum_{A \neq B} \frac{C_6^{AB}}{r_{AB}^6} f_{damping}(r_{AB})$$

$$E_{disp}^{D3} = - \sum_{n=6,8} S_n \sum_{A \neq B} \frac{C_n^{AB}}{r_{AB}^n} f_{damping}(r_{AB}, S_n)$$

Le développement des termes de dispersion peut être effectué selon différents ordre. Un premier ordre donne des termes en $1/r_6$ alors qu'un deuxième ordre apporte des termes en $1/r_8$. Pour des raisons d'implémentation, nous n'utiliserons que la DFT+D sous la forme DFT+D2.

Dans la même idée, il est également possible de tirer des termes d'interaction de paire directement à partir de calculs plus précis comme MP2 ou des calculs CC-SD(T) directement sur le système étudié. Bludsky et al. ont ainsi nommé cette méthode DFT/CCSD(T).^{12, 13} Plus récemment, cette méthode a permis à Grajciar et al. d'étudier l'adsorption de l'eau¹⁴ ou du CO₂¹⁵ dans le MOF Cu-BTC avec une précision inégalée. Cette méthode se distingue de la DFT+D de Grimme en gagnant en précision, mais nécessite en revanche de faire des calculs CC-SD(T) pour chaque système étudié. D'autre part, comme le soulignent les auteurs, cette méthode est limitée par la taille du système étudié qui doit être faisable en CC-SD(T) et oblige à étudier de petits clusters.

1.3.4.2 DFT-vdW

L'approche vdW, développé par Dion et al.¹⁶, part d'une idée de base différente. En effet, l'interaction de dispersion manquant dans la DFT, ils proposent de la rajouter directement au sein de la DFT, dans le terme d'échange corrélation :

$$E_{XC} = E_X^{GGA} + E_C^{GGA} + E_C^{non-local}$$

Cette approche semble particulièrement effective dans l'étude de systèmes régis par les interactions vdW¹⁷, et semble même décrire les interactions de dispersion plus précisément

que la méthode DFT+D¹⁸. Toutefois, cette méthode présente un coût de calcul légèrement supérieur à la méthode DFT+D. Par la contrainte de la taille des systèmes étudiés dans ce travail de thèse, nous utiliserons donc la méthode DFT+D.

1.3.5 DFT+U

DFT+U est une approche permettant de corriger l'erreur de self-interaction. L'idée sous-jacente à cette méthode est d'ajouter un terme visant à diminuer la répulsion électronique sur les atomes présentant de nombreux électrons (métaux de transition).^{19, 20} Ce terme U est en fait issu du modèle de Hubbard. Celui-ci décrit des fermions qui sont en interactions suivant un terme U seulement lorsqu'ils se trouvent sur un même site. Ce terme peut être directement dérivé à partir de calculs ab-initio très précis.

Dans le cadre de cette thèse, cette méthode ne sera envisagée seulement si l'état de spin semble avoir une influence sur l'adsorption de molécules dans les MOFs.

1.3.6 Implémentation de la DFT : VASP et Gaussian

Bien que VASP et Gaussian soient basés sur la DFT, son implémentation est différente dans ces deux programmes. Ces choix d'implémentation sont notamment orientés en fonction de leurs applications : Gaussian est principalement utilisé pour l'étude de systèmes moléculaires, VASP est utilisé pour l'étude de systèmes périodiques. Cette partie expose très brièvement les différences d'implémentation.

1.3.6.1 Description de la structure et du potentiel externe

Dans Gaussian, la structure est décrite soit par les coordonnées cartésiennes ou les coordonnées internes. A ce système électronique est associée une fonction d'onde, et un hamiltonien.

Dans VASP, la structure est définie, dans une maille élémentaire, par les coordonnées fractionnaires. Cela permet, en effectuant des translations de la maille élémentaire d'étudier des systèmes infinis. La périodicité de ce réseau cristallin implique également une périodicité dans l'espace réciproque. Les calculs dans VASP sont donc effectués dans l'espace réciproque. Plus précisément, les calculs ne sont pas effectués dans tout l'espace réciproque, mais sont limités à la première zone de Brillouin.

D'autre part, la périodicité des atomes du réseau implique une périodicité du potentiel externe au sein de l'hamiltonien. Sans rentrer dans les détails, le théorème de Bloch permet de définir une fonction d'onde mono-électronique comme le produit d'une onde plane par une fonction possédant la même périodicité que le réseau.

1.3.6.2 Description de la fonction d'onde par les fonctions de base

Théoriquement, la fonction d'onde devrait être développée sur une base infinie. Malheureusement, cela n'est pas possible en pratique et introduit la notion de complétude de base. Ainsi, une base comprenant peu de fonctions de bases mènera à des résultats erronés. En revanche, une base comprenant un nombre de fonctions très important mènera à de bons résultats, mais impliquera des temps de calculs astronomiques.

Dans Gaussian, la fonction d'onde est développée sur une base de fonctions gaussiennes. Les bases les plus complètes utilisent plusieurs gaussiennes afin de décrire chaque orbitale. Il est également possible d'ajouter dans ces bases des fonctions diffuses (ayant un rayon plus grand) ou de polarisation (favorisant une direction).

Dans VASP, la fonction d'onde est développée sur une base d'ondes planes. Ce choix découle directement de la définition de la fonction d'onde périodique donnée dans le théorème de Bloch. La complétude de la base est assurée en imposant un cut-off des ondes planes possédant une énergie cinétique supérieure à une certaine valeur, limitant ainsi le nombre d'ondes planes. Cette valeur est généralement fixée par des tests préliminaires où l'on observe une énergie totale du système stable en augmentant le nombre d'ondes planes. Dans le cas des métaux de transition, la description en ondes planes est problématique pour décrire des densités électroniques particulièrement concentrées. Nous utiliserons donc la méthode *Projector Augmented Wavefunction* (PAW)²¹, qui est une approche similaire à un pseudo-potentiel : les électrons de cœur ne sont plus explicitement pris en compte dans tous les calculs DFT.

1.3.6.3 Spin

Dans Gaussian, si l'on travaille dans le formalisme *unrestricted* (UHF ou UDFT), l'état de spin du système ainsi que sa charge doit être fixé en début de chaque calcul.

Dans VASP, si l'on décide de ne pas travailler sur un matériau avec un moment magnétique nul, il faut utiliser l'option ISPIN qui permet la relaxation du spin. Il est possible de

contraindre cette relaxation en fixant la différence entre la population de spin alpha et celle de spin beta afin de converger sur état de spin particulier.

1.3.7 Propriétés évaluables par approche quantique

L'approche quantique permet d'évaluer toutes les propriétés d'origine électronique. On peut ainsi évaluer les charges partielles, le moment magnétique de spin, les fréquences de vibration, les énergies de formation, le potentiel d'ionisation, les énergies de dissociation... Dans le cadre de l'adsorption, nous nous intéresserons à la fois aux propriétés structurales, aux propriétés électroniques (charge et spin), ainsi qu'aux fréquences de vibration.

Les propriétés structurales sont directement tirées à la fin d'un calcul lorsqu'un minimum énergétique est localisé (forme la plus stable). Si l'on a suffisamment confiance en la méthode utilisée, il est ainsi possible de tirer tous les paramètres géométriques à la fois du MOF et de l'adsorbat. On peut ainsi constater les modifications structurales, et tenter de les expliquer par la suite par des arguments électroniques (orbitales, charges,...).

Il existe de très nombreuses façons d'estimer les charges partielles atomiques. Cependant, les charges et spins dans les calculs quantiques sont très souvent dérivés de l'analyse de population de Mulliken. Celle-ci est directement basée sur les termes de la matrice densité. Cependant, la partition entre atomes n'est pas une chose, et amène les charges de Mulliken à être surestimées. Au cours de cette thèse, nous utiliserons la méthode CHELPG²² afin de dériver les charges. Les charges partielles dérivées de cette méthode sont calculées afin de reproduire le potentiel électrostatique en plusieurs points autour d'une molécule.

Les fréquences de vibration peuvent être calculées par la méthode des différences finies dans l'approximation harmonique. Dans cette méthode, chaque atome est déplacé dans les trois directions de l'espace. On peut donc estimer la forme de la surface d'énergie potentielle localement, et donc estimer les fréquences de vibration.

1.3.8 Méthode Monte-Carlo

On utilise la méthode dite 'Monte Carlo'. A noter que cette méthode n'est pas seulement utilisée en chimie théorique mais dans bien d'autres domaines, comme les jeux de hasard (d'où elle tire d'ailleurs son nom). Dans tous les cas, elle consiste à isoler certaines variables afin d'en calculer une autre.

Dans le contexte de la modélisation moléculaire, le but est de générer aléatoirement un grand nombre de configurations afin d'évaluer les grandeurs physiques qui nous intéressent. La mécanique statistique nous permet de déduire de tous ces micro-états, la valeur de l'observable macroscopique.

1.3.8.1 Algorithme de Métropolis

La difficulté principale de la thermodynamique statistique est d'échantillonner l'espace des phases de façon adéquate, ou autrement dit de générer les configurations (micro-états) représentatives du système à l'équilibre thermodynamique. L'algorithme de Métropolis génère des configurations suivant une chaîne de Markov (où une configuration C_{i+1} ne dépend que de la configuration précédente C_i) et permet d'échantillonner l'espace des phases en suivant une loi de probabilité. Originellement, Cet algorithme a été développé pour effectuer un échantillonnage suivant la distribution de Boltzmann²³ (dans l'ensemble canonique) et a ensuite été étendu à tout type de distribution par Hastings²⁴, et est donc souvent appelé algorithme de Métropolis-Hastings.

Le but de l'algorithme consiste à trouver une configuration C_{i+1} à partir d'une configuration C_i , et se décompose dans les étapes suivantes :

- On choisit une configuration C_i
- On génère ensuite une nouvelle configuration C_{essai} en effectuant des changements (rotation, translation...) de la configuration C_i . On calcule l'énergie de cette nouvelle configuration
- Comparaison de la probabilité de la configuration d'essai et de l'ancienne configuration. Deux cas se présentent alors : Pessai Configuration essai acceptée
- Règle d'acceptation de la configuration C_{essai} avec une probabilité d'acceptation $acc_{(i \rightarrow essai)}$:

$$acc_{(i \rightarrow essai)} = \exp[-\beta(E_{essai} - E_i)] \quad \text{si } E_{essai} > E_i$$

$$acc_{(i \rightarrow essai)} = 1 \quad \text{si } E_{essai} \leq E_i$$

- Finalement, d'après la probabilité d'acceptation,

Soit la configuration d'essai est acceptée, on met $C_{i+1} = C_{essai}$

Soit la configuration d'essai n'est pas acceptée, on met $C_{i+1} = C_i$

On peut recommencer cet algorithme autant de fois qu'on le désire en prenant comme C_i de départ la C_{i+1} du pas d'avant.

En résumé, cet algorithme peut être vu comme des essais de déplacements aléatoires dans l'espace des phases, qui sont parfois acceptés ou refusés.

1.3.8.2 Ensemble statistiques

Dans le domaine de la thermodynamique statistique, selon les grandeurs fixées, on dit que l'on travaille dans différents ensembles statistiques. Gibbs a ainsi défini l'ensemble microcanonique, canonique, et grand canonique. Ces différents ensembles statistiques reflètent tous les micro-états accessibles pour un système, et donc des situations physiques différentes.

Dans l'ensemble microcanonique, ou ensemble NVE, le nombre de particules N , le volume V et l'Energie du système E sont fixés. Les seuls micro-états accessibles dans cet ensemble sont donc ceux à équivalent $N V$ et E . Cet ensemble est donc l'ensemble adéquat pour décrire un système isolé.

L'ensemble canonique, ou ensemble NVT, le nombre de particules N , le volume V et la température sont fixés. Cela permet d'accéder à d'avantage de micro-états que dans l'ensemble microcanonique car on fixe seulement l'énergie moyenne du système grâce à la température. D'un point de vue thermodynamique, cet ensemble permet de décrire un système qui peut échanger de l'énergie avec un réservoir.

L'ensemble grand canonique, ou ensemble μVT , est celui où la température T , le volume B , le potentiel chimique μ sont les variables indépendantes. D'un point de vue thermodynamique, cet ensemble statistique permet de décrire un système qui peut échanger de l'énergie et des particules avec un réservoir.

Afin d'étudier l'adsorption de molécules, l'ensemble Grand-Canonique est particulièrement adéquat car c'est le potentiel chimique que l'on maintient constant, et on peut donc changer le nombre de particules présentes dans le système. En reliant le potentiel chimique à la fugacité on peut ainsi par simulation avoir accès à différents points d'un isotherme

d'adsorption. Toutes les simulations classiques de cette thèse vont donc être effectuées dans l'ensemble Grand Canonique.

1.3.8.3 Configurational Bias Monte Carlo (CBMC)

Cependant, bien que la méthode Grand Canonical Monte Carlo soit en général très efficace pour de petites molécules (CH₃, CO₂), lorsque l'on traite de l'adsorption de longues chaînes flexibles, l'exploration de l'espace configurationnel entier s'avère très longue, voire même impossible. Afin de palier à ce problème, une nouvelle méthode a été développée par Siepmann²⁵ : Configurational bias Monte Carlo (CBMC). Comme l'indique son nom, elle consiste à biaiser l'espace configurationnel accessible. Au lieu de simplement tirer les dés comme l'on fait dans la méthode Monte-Carlo originelle, on va utiliser un jeu de dés pipés. Dans la méthode CBMC, on construit la molécule unité par unité en biaisant à chaque fois l'espace configurationnel. Pour cela on utilise le Rosenbluth weight²⁶, qui, comme sa traduction l'indique, est un poids afin de pondérer les probabilités de l'espace configurationnel.

Supposons l'étude de l'adsorption d'une molécule à 4 atomes dans un MOF. (Figure 18) La porosité accessible est symbolisé par l'espace en blanc, l'espace occupé par les atomes du MOF est en rouge foncé, chaque atome inséré est en vert.



Figure 18 : Approche Configurational Bias Monte Carlo pour une molécule à quatre atomes

La première étape consiste en l'insertion d'un atome au hasard. C'est dans l'étape "Test d'insertion du 2^{ème} atome" qu'intervient le biais : les conformations qui auraient le 2^{ème} atome dans le MOF ou trop près des murs du MOF sont pénalisées (flèches rouges) tandis que la conformation où le 2^{ème} atome est bien dans la porosité est favorisée. Pour cela on introduit un poids (Rosenbluth Weight) pour les différentes configurations.

1.3.9 Champs de force

En mécanique quantique, on considère explicitement chaque électron, ce qui peut s'avérer extrêmement lourd pour peu que le système dépasse la dizaine d'atomes (surtout si des métaux de transition sont impliqués). Dans le cadre de la mécanique moléculaire, les électrons ne sont pas traités explicitement : on considère que l'énergie ne dépend que de la position des noyaux. De façon simpliste, on dit souvent que l'on modélise les atomes par des boules, et les liaisons par des ressorts.

Mais comment faire ressembler ce système à la réalité ? C'est là qu'intervient le champ de force, qui va être chargé de décrire toutes les interactions entre atomes. Ces interactions inter-atomique sont modélisées par des potentiels. Le champ de force doit être judicieusement choisi afin de bien reproduire la surface d'énergie potentielle. De manière générale, un champ de force a la forme fonctionnelle suivante peut être divisé en une composante intra-moléculaire et inter-moléculaire :

$$E_{totale} = E_{intra} + E_{inter}$$

Avec :

$$E_{intra} = E_{liaisons} + E_{angles} + E_{dièdres}$$

$$E_{inter} = E_{Coulomb} + E_{vdW}$$

Chaque type d'interaction est modélisé par des potentiels différents. A titre d'exemple, pour décrire les liaisons on utilise souvent un potentiel harmonique. Ceci modélise assez bien les liaisons mais empêche les méthodes de mécanique classique de pouvoir décrire la réactivité chimique (i.e. la rupture de liaison).

Il existe une très grande variété de champs de force, chacun étant fait pour reproduire une propriété physique ou une autre. Sans le détailler ici, certains sont dits champs de force polarisables.

1.3.9.1 Champs de force pour l'adsorbat

Au cours de ce travail de thèse, nous avons utilisé le champ de force TraPPE²⁷ (*Transferable Potentials for Phase Equilibria*). Ce champ de force est judicieusement paramétré sur les changements d'état des molécules et leur équilibre de phase expérimentaux. Ce champs de

force semble donc tout à fait adéquat pour traiter les phénomènes d'adsorption, qui ont pour origine le passage des molécules entre la phase gaz et la phase adsorbée. De plus, ce champ de force étant paramétrés pour les changements d'état on peut s'attendre à ce que les interactions adsorbats-adsorbats en phase liquide ou gaz soient relativement bien représentées. Le champ de force TraPPE a d'ailleurs déjà fait ses preuves pour l'étude de systèmes adsorbants dans les MOFs²⁸.

Au sein de la classe des champs de force TraPPE, il existe deux catégories différentes : une traitant chaque atome explicitement (champs de force EA), une traitant de groupes d'atomes (UA). Dans cette étude, nous avons adopté le champ de force TraPPE-UA afin de décrire les adsorbats. Ainsi, dans la partie I, nous utilisons ce champs de force pour modéliser les alcanes, c'est-à-dire qu'on découpe la molécule en plusieurs blocs de quelques atomes. On considère que l'alcane est un enchainement de blocs CH₂, avec à chaque extrémité des blocs CH₃. Cette approximation fait gagner un considérable temps de calcul tout en aillant démontré son efficacité dans bien des systèmes.

1.3.9.2 Champs de force pour modéliser le MOF

Il existe une très grande variété de champs de force différents. Ils sont normalement paramétrés pour des systèmes similaires afin de reproduire des propriétés particulières. Cependant, la très grande majorité des champs de force n'ont pas été construits pour reproduire les propriétés des MOFs. Pour cette raison, de plus en plus de groupes tentent de développer de nouveaux champs de force (pouvant modéliser par exemple la flexibilité des MOFs).

Toutefois, dans ce travail nous n'avons pas modélisé les interactions par des champs de force spécifiques aux MOFs. Nous avons utilisé des champs de force génériques, qui, bien qu'ils ne soient pas forcément les plus précis, ont l'avantage de pouvoir traiter la plupart des cas existants. Ainsi dans ce travail, nous avons utilisé le champ de force DREIDING afin de modéliser les interactions de la partie organique. Ce champ de force est particulièrement utilisé dans la modélisation des molécules organiques. En revanche, la partie métallique n'est pas paramétrée au sein de ce champ de force. Ainsi, nous avons utilisé le champs de force *Universal Forcefield* (UFF) pour paramétrer les atomes métalliques.

1.3.10 Propriétés évaluable par approche classique

Dans le cadre de cette thèse, nous nous intéressons seulement aux phénomènes d'adsorption. L'approche classique par Monte-Carlo permet d'évaluer toutes les propriétés qui peuvent être déduites de statistiques. Il faut cependant rester prudent sur ces conclusions car elles dépendent directement du champ de force que l'on choisit.

Les simulations dans l'ensemble statistique Grand-canonique permettent de simuler les isothermes d'adsorption. Il est ainsi possible d'accéder aux quantités adsorbées, mais également aux sites préférentiels d'adsorption.

La méthode de Widom²⁹ permet également d'accéder à l'enthalpie d'adsorption à un taux de recouvrement de la surface nul. Cette méthode repose sur l'insertion d'une molécule fantôme, on peut ainsi évaluer l'énergie liée à l'adsorption de cette molécule.

Si on utilise pour les molécules adsorbées un champ de force flexible, on peut également étudier les changements de conformations des adsorbats. Dans cette étude, le choix du champ de force est primordial afin de ne pas mener à des conclusions erronées. Pour cette raison, le champ de force TraPPE a été choisi car il a été fait pour reproduire les équilibres de phase liquide/gaz.

1.4 Quelle méthode pour quel type d'interaction?

Les systèmes MOF-COV regroupent tous les types d'interaction possibles : liaisons covalentes, liaisons organométalliques, liaisons métalliques et interactions de dispersion ; ainsi que des types d'interaction intermédiaires, tel que les liaisons hydrogène. Les parties précédentes ont décrit brièvement les différentes méthodes existantes afin de modéliser les systèmes. Cette partie reprend les conclusions des parties précédentes afin de clarifier quel niveau de calcul est nécessaire afin de décrire chaque type d'interaction. La figure regroupe à la fois les types d'interactions présents dans les systèmes MOF-COV et les niveaux de calculs pouvant les reproduire (Figure 19).

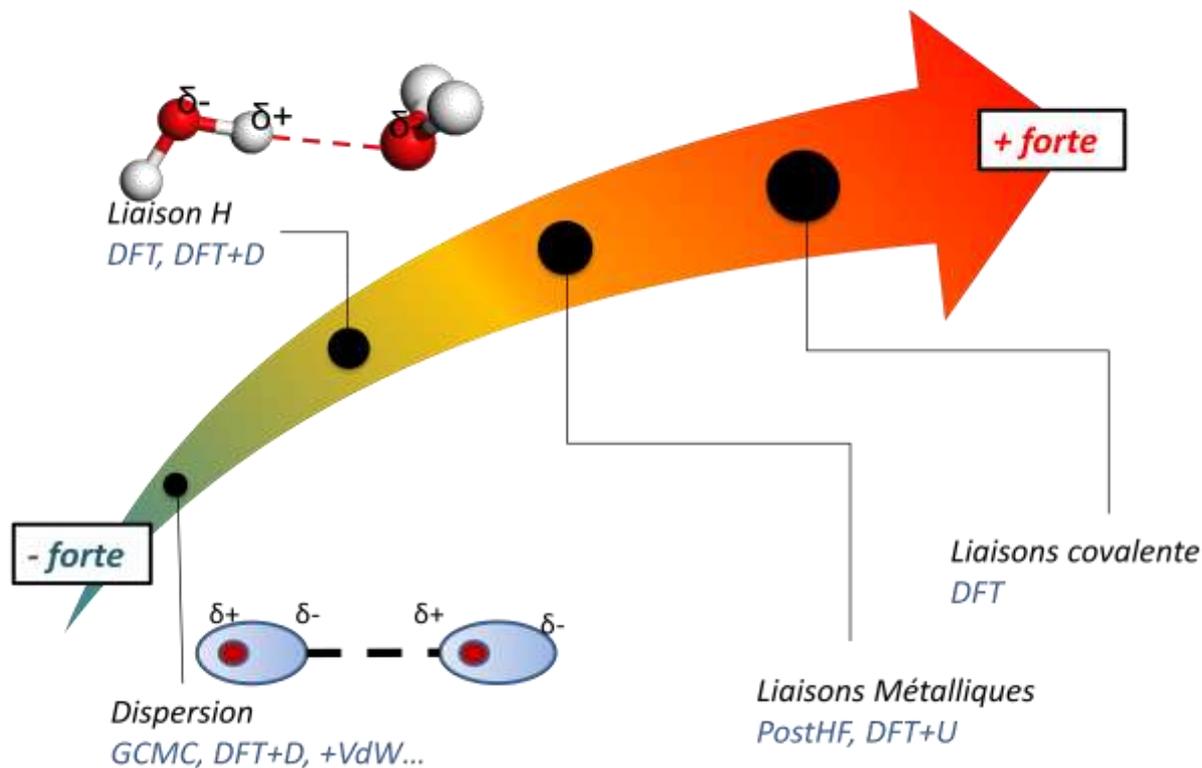


Figure 19 : Représentation des différentes interactions présentes dans les systèmes MOF-COV classées selon leur force. Pour chaque type sont données les méthodes théoriques permettant de bien les modéliser.

2 Méthodes expérimentales

Cette partie présente les différentes méthodes expérimentales utilisées dans cette thèse. Les méthodes expérimentales choisies sont des méthodes dont les résultats peuvent être également évalués théoriquement. Chaque méthode est présentée brièvement afin de faire ressortir quelles informations on peut obtenir à partir de chaque technique.

2.1 Etude des phénomènes d'adsorption

2.1.1 Gravimétrie d'adsorption

Lorsqu'une molécule s'adsorbe sur un matériau, la masse du système total augmente. Ainsi, en gravimétrie d'adsorption, on mesure la quantité adsorbée par pesée de l'échantillon soumis à une vapeur d'adsorbat.

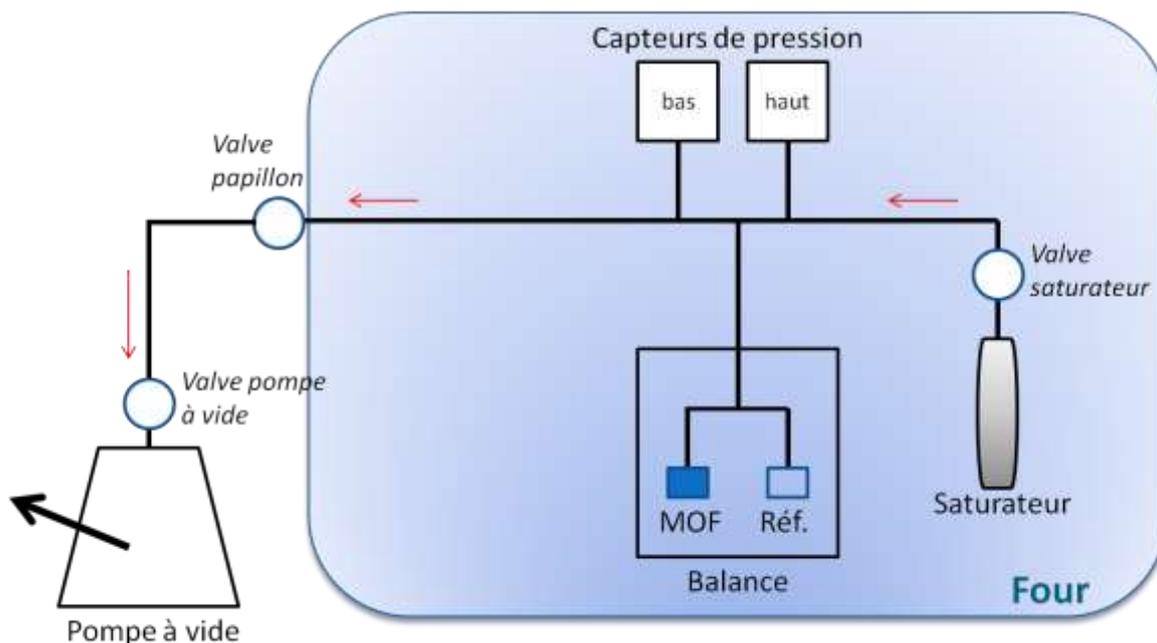


Figure 20 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour la gravimétrie d'adsorption.

Le dispositif expérimental (Figure 20) que nous avons utilisé était déjà construit au laboratoire, et est déjà décrit dans la littérature^{30, 31}. Dans ce dispositif, les variations de masse sont mesurées par une balance magnétique SETARAM, avec une sensibilité supérieure à 0,05 μg . La balance comporte deux bras reliés à deux creusets identiques. L'un des creusets est occupé par environ 25 mg d'échantillon, alors que l'autre creuset sert de référence et permet de pouvoir compenser la poussée d'Archimède qui s'exerce sur le creuset.

Afin de pouvoir tracer des isothermes d'adsorption, nous devons connaître à la fois la quantité adsorbée mais aussi la pression. C'est pour cette raison que sont installés des capteurs de pressions : un couvrant une plage de 1-10 Torr et un autre de 1-1000 Torr. Ces deux capteurs permettent de pouvoir mesurer la pression relative d'équilibre de la phase gaz pour différentes gammes de pression.

Les isothermes d'adsorption sont tracées à partir des masses adsorbées mesurées à différentes pressions relatives. La variation de pression relative est assurée par la pompe à vide. En effet, à la fois la balance et les capteurs de pression sont placés à l'intérieur d'une rampe à vide reliée à une pompe à vide. Celle-ci permet de faire chuter la pression, et d'atteindre des pressions absolues de l'ordre de 10^{-4} Torr. En ouvrant la valve à l'entrée du saturateur, il est alors possible d'introduire dans le dispositif des vapeurs d'acétone. En

contrôlant le temps d'ouverture de cette valve, on peut ainsi contrôler la pression relative d'acétone en phase gaz présente au sein de la rampe à vide. Pour chaque pression, nous attendons que l'équilibre thermodynamique soit atteint entre la phase adsorbée et la phase gaz.

Avant chaque manipulation, chaque échantillon subit un traitement thermique à 150°C sous vide moyen pendant quatre heures. L'ampoule contenant l'adsorbat est dégazé en isolant l'ampoule du reste de la balance avec la pompe à vide.

2.1.2 Manométrie d'adsorption d'azote

Lorsqu'une molécule s'adsorbe sur un matériau, elle quitte la phase gaz pour entrer dans la phase adsorbée. Si le volume est constant, on pourra alors constater une baisse de la pression du gaz jusqu'à ce que la pression d'équilibre soit atteinte. Ainsi, en manométrie d'adsorption, on mesure la quantité adsorbée par la différence de pression entre la pression initiale (due à l'introduction d'adsorbat) et la pression atteinte à l'équilibre, à température et volume constants.

L'azote ne présente pas d'interactions spécifiques avec la surface des MOFs. Il constitue donc une bonne sonde des propriétés texturales du matériau. Il est possible de déduire de ces mesures d'adsorption d'azote la surface spécifique du matériau en se basant sur le modèle BET, ou encore le volume micro-poreux par alpha-s plot.

Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote à 77K sont enregistrées sur un appareil Micromeritics TRISTAR. Préalablement aux mesures d'adsorption d'azote, il est nécessaire d'effectuer un traitement thermique de l'échantillon afin d'enlever les molécules adsorbées. Dans le cadre de cette thèse, le Cu-BTC est chauffé pendant cinq heures à 150°C sous vide. Ce traitement permet à la fois d'enlever les molécules adsorbées mais également les molécules d'eau coordonnées au Cu(II).

2.2 Spectroscopie dans le domaine de l'infrarouge (IR)

2.2.1 Principe

Cette spectroscopie met en jeu des photons possédant une longueur d'onde dans le domaine du moyen infrarouge (de 400 à 4000 cm^{-1}). Les photons dans cette gamme énergétique permettent des transitions vers les niveaux vibrationnels et rotationnels.

La fréquence associée à chaque bande de vibration dépend à la fois de la force de la liaison et de la nature des atomes mis en jeu. Ainsi, toutes les liaisons C=O vibrent à des fréquences proches. Il existe de nombreuses tables d'IR regroupant les différentes zones qui correspondent aux bandes de vibration de groupements spécifiques. L'intensité d'une bande dépend de la variation du moment dipolaire qu'engendre la vibration associée à cette bande. Ainsi, des élongations totalement symétriques ne seront pas des vibrations actives en IR.

Par conséquent, l'IR est souvent utilisé afin de caractériser les groupements chimiques présents au sein d'une molécule. Selon les bandes observées, on peut conclure de la présence de liaisons C=C, C-H, O-H et ainsi caractériser des molécules organiques. D'autre part, la fréquence d'une vibration peut être affectée par les groupements présents autour de lui. Ainsi, la vibration C=O d'un carboxylate et d'une cétone ne sera pas exactement présente dans les mêmes fréquences.

2.2.2 Spectroscopie Diffuse Reflectance Infra-red (DRIFT)

Habituellement, la spectroscopie infrarouge s'intéresse au rayonnement transmis après qu'il ait traversé un matériau adsorbant. Cependant, un matériau granulaire comme une poudre de MOF absorbe une partie trop importante du rayonnement. Par conséquent, aucun signal n'est transmis au détecteur si on fait passer un rayonnement à travers la poudre.

Pour cette classe de matériaux, il a été développé une méthode dite de réflexion diffuse (DRIFT). Dans cette technique, le faisceau ne traverse plus directement au travers de l'échantillon mais est reflété par la surface de cet échantillon (Figure 21). Le signal n'est donc plus mesuré en transmittance mais en réflectance. Cette technique est particulièrement adaptée à l'étude des poudres car elles vont réfléchir le rayon incident dans différentes directions. Ces rayons réfléchis par la surface sont reçus sur un détecteur (après passage par des miroirs). La méthode DRIFT requiert donc seulement que la surface puisse réfléchir le faisceau.

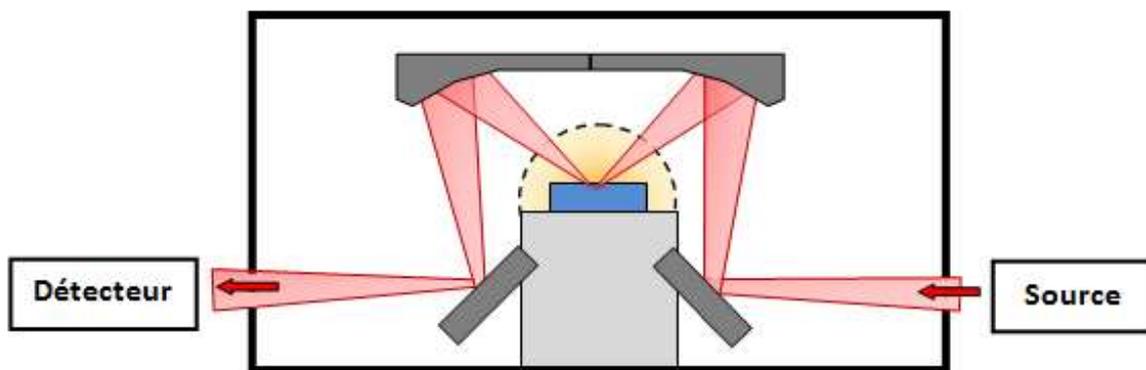


Figure 21 : Schéma de la cellule DRIFT.

Code couleur : faisceau IR en rouge, cellule DRIFT isolée de l'extérieur en orange, miroirs en gris foncé, échantillon en bleu.

2.2.3 Dispositif expérimental pour étudier l'adsorption

Afin de pouvoir étudier l'adsorption de façon précise, nous avons bâti un dispositif expérimental autour de la cellule DRIFT précédemment décrite. Ce montage (Figure 22) a pour but de pouvoir effectuer des mesures DRIFT in-situ durant l'adsorption pour différentes pressions relatives d'acétone en contact avec le MOF.

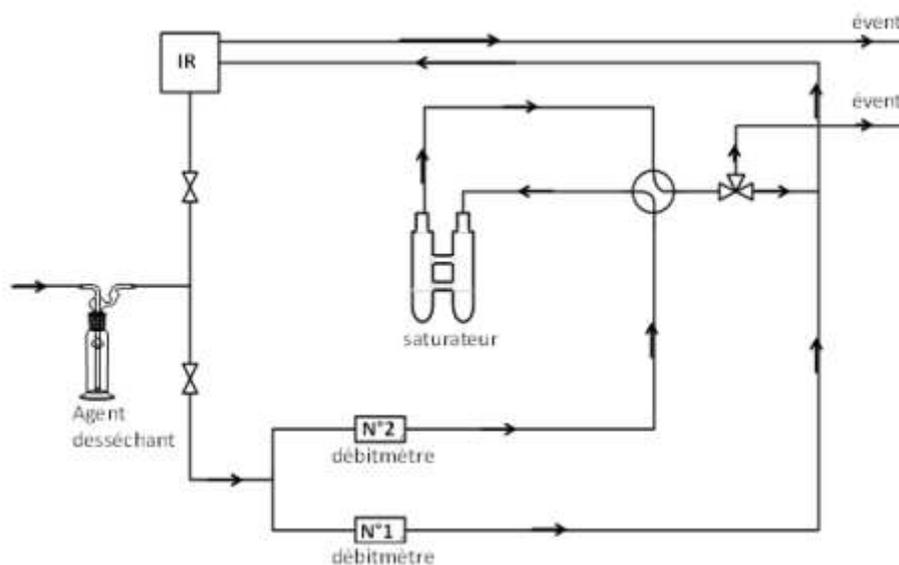


Figure 22 : Schéma du dispositif expérimental pour effectuer des mesures IR de l'adsorption in-situ

Tout le dispositif expérimental est balayé par un flux d'azote. Les tubulures sont en Téflon, et présentent donc l'avantage de résister à de nombreux gaz, dont l'acétone. D'autre part, ces tubes sont transparents et permettent de voir si il y'a des phénomènes de condensation.

La vanne 4-voies permet d'éviter un passage par le saturateur. La vanne 3-voies permet de sortir directement à l'évent sans passer par la cellule DRIFT (utile pour dégazer le liquide placé dans le saturateur).

Le montage est constitué de deux lignes différentes : la N°1 qui apporte un flux de N₂ contrôlé par le débitmètre N°1, et la N°2 qui apporte un flux de N₂, contrôlé par le débitmètre N°2, chargé en vapeur de gaz issue du saturateur. Ces deux lignes se rejoignent avant la cellule DRIFT. Cette disposition particulière permet de diluer la quantité de vapeur (apportée par la ligne N°2) grâce au N₂ apporté par la ligne N°1. Ainsi, il est possible de diviser la quantité d'acétone apporté à la cellule DRIFT par une valeur de l'ordre de 100. Afin ce pouvoir atteindre des pressions relatives encore plus basses, on peut également modifier la température du saturateur. En effet, la vapeur issue du saturateur est à la pression de vapeur saturante correspondant à la température à laquelle il se trouve. La seule limite de ce dispositif est donc la température de solidification du liquide présent dans le saturateur. Dans nos manipulations, le saturateur est plongé dans un Dewar rempli d'un mélange acétone/éthanol/eau auquel on ajoute continuellement de l'azote liquide sous agitation. La température du saturateur est mesurée en permanence par un thermocouple et permet de déduire que l'erreur que l'on a sur la température que l'on souhaite maintenir est de +/- 0,3°C.

En jouant à la fois sur la température du saturateur et le rapport de débit des deux lignes, on peut accéder à une large gamme des valeurs de pression relative de l'adsorbat. Ainsi, la quantité désirée d'acétone est apporté à la cellule DRIFT. Celle ci est maintenue à température constante par un thermocouple relié à un chauffage situé juste sous l'échantillon.

2.3 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une technique primordiale dans la résolution des structures, ainsi que dans l'identification qualitative et quantitative de composés cristallins.

Cette technique est fondée sur la diffraction des rayons X sur la matière. La diffraction est le résultat des interférences de tous les rayons diffusés par chaque atome constituant un composé. L'interférence entre les rayons (ou ondes) diffusés peut être constructive ou

destructive, et donc donner un signal ou non. Ainsi, on peut obtenir un diffractogramme en balayant tous les angles selon lesquels sont diffusés les rayons.

En 1912, L. W. Bragg a étudié la diffraction des rayons X dans des matériaux cristallins. Il a constaté que l'intensité du rayonnement diffracté dépend de la distance entre les plans réticulaires et de l'angle θ . Grâce à ses travaux, Bragg a établi une relation (Loi de Bragg) entre l'angle observé (θ), la longueur d'onde du rayonnement de la source de rayon X (λ) et des plans inter-réticulaires possédant des indices de Miller h, k, l (d_{hkl}) :

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta$$

Pour que la diffraction des rayons X soit détectable, deux conditions sont requises : (1) l'espacement entre les couches atomiques du matériau analysé doit être proche de la longueur d'onde du rayonnement. (2) les atomes doivent être régulièrement espacés.

L'analyse de diffraction des rayons X est effectuée des petits angles vers les grands angles. Le rayonnement diffracté est recueilli par un détecteur mobile. Ainsi, il est possible d'obtenir un diffractogramme regroupant l'intensité du rayonnement diffracté en fonction de l'angle θ ou 2θ . La diffraction des rayons X peut être effectuée soit sur des poudres, soit sur des mono-cristaux. Dans le cadre de cette thèse, ce sont des poudres de MOF qui ont été analysées.

Cette technique permet d'obtenir de nombreuses informations sur la structure des matériaux comme la distance inter-réticulaire, les indices de Miller des plans, la dimension de la maille élémentaire et la symétrie du réseau, l'intensité des réflexions, l'identification de composés cristallins, l'analyse d'un mélange de phases cristallines ou de la détermination de la taille des cristaux à partir de la largeur des pics.

2.4 Spectroscopie dans le domaine Ultraviolet-Visible

Cette spectroscopie met en jeu des photons possédant une longueur d'onde dans le domaine de l'ultraviolet (200-400 nm) ou du visible (400-800nm). Les photons dans ce domaine du spectre électromagnétique peuvent être adsorbés par des ions ou molécules. L'énergie associée à ces photons permet d'effectuer des transitions électroniques entre les orbitales occupées et inoccupées pour atteindre un état excité.

La position des bandes sur le spectre UV-visible est directement liée à l'écart énergétique associés à ces transitions. L'intensité des bandes observées dépend à la fois de la concentration de l'espèce absorbante mais également du coefficient d'extinction molaire. Ce dernier est lié aux règles de sélection (Laporte et spin) qui autorisent la transition (intensité forte) ou non (intensité faible).

La spectroscopie UV-visible donne donc une information sur la structure électronique du point de vue orbitaire. Dans le cadre de cette thèse, elle sera utilisée afin de mieux comprendre l'environnement autour du métal de transition composant le MOF.

3 Choix des méthodes dans ce travail de thèse

3.1 Méthodes utilisées pour la partie I

La partie I de cette thèse va traiter de l'adsorption d'alcanes dans trois MOFs différents. Selon la classification de Kiselev³², les alcanes n'interagissent avec les surfaces qu'avec les interactions de dispersion. Les méthodes pouvant modéliser ce phénomène sont donc soit les méthodes ab-initio post-HF, soit les méthodes DFT avec dispersion ajoutée, soit les méthodes classiques. Toutefois, les méthodes ab-initio ne permettent pas de modéliser des systèmes aussi gros que les MOFs. Les méthodes DFT avec dispersion ajoutée semblent être un bon choix, même si le nombre d'atomes constituant la maille élémentaire d'un MOF est de l'ordre de quelques centaines et entre donc dans les limites de la DFT. Cette approche peut être notamment utile pour observer l'effet de l'adsorption sur les MOFs au niveau électronique. Cependant, mis à part quelques cas très spécifiques³³ (phénomène de respiration), il ne semble pas que l'adsorption d'alcanes influence la structure du MOF. Pour l'adsorption d'alcanes, il est en revanche nécessaire de bien reproduire les interactions de Dispersion entre le MOF et l'alcane, et d'autre part les changements de conformation de l'alcane. Pour cette partie, les méthodes classiques, basées sur des champs de force adéquats, semblent donc particulièrement adaptées. Elles nous permettront d'accéder à la fois aux isothermes d'adsorption simulés, aux enthalpies d'adsorption, mais également à des informations géométriques sur la conformation de l'adsorbat. Pour cette partie, nous comparerons nos résultats avec ceux existants dans la littérature.

3.2 Méthodes utilisées dans la partie II

La partie II va traiter de l'adsorption d'acétone dans un MOF (Cu-BTC) présentant des sites d'adsorption sur des métaux non-saturés mais également des sites d'adsorption au sein de la porosité. Dans ce cas, une méthode pouvant à la fois modéliser les interactions électroniques mais aussi les interactions de dispersion est nécessaire. D'autre part, les structures de l'adsorbant et de l'adsorbant pourraient être modifiées. Il est donc important de pouvoir traiter ces deux phénomènes avec précision. Les méthodes post-HF semblent les meilleures, mais sont en pratique inapplicables pour des systèmes de taille si importante. Pour ces raisons, nous utiliserons dans la partie II la méthode DFT+D pour modéliser l'adsorption de l'acétone dans le Cu-BTC. La méthode DFT+D, étant une méthode quantique, nous permet non seulement d'accéder aux structures, mais également à des phénomènes électroniques, comme les charges, les fréquences de vibration... L'étude des fréquences de vibration de la molécule adsorbée semble être une méthode de choix pour étudier l'adsorption, puisqu'on peut à la fois l'obtenir par les méthodes quantiques et l'expérience.

4 Références bibliographiques

1. H. J. Werner and P. J. Knowles, *The Journal of Chemical Physics*, 1988, **89**, 5803-5814.
2. H. J. Werner and W. Meyer, *The Journal of Chemical Physics*, 1980, **73**, 2342-2356.
3. C. D. Sherrill and H. F. Schaefer Iii, in *Advances in Quantum Chemistry*, eds. J. R. S. M. C. Z. Per-Olov Löwdin and B. Erkki, Academic Press, Editon edn., 1999, vol. Volume 34, pp. 143-269.
4. R. Bastardis, *thèse*, 2007.
5. C. Pisani, M. Busso, G. Capecchi, S. Casassa, R. Dovesi, L. Maschio, C. Zicovich-Wilson and M. Schutz, *J. Chem. Phys.*, 2005, **122**.
6. C. Pisani, L. Maschio, S. Casassa, M. Halo, M. Schütz and D. Usvyat, *J. Comput. Chem.*, 2008, **29**, 2113-2124.
7. S. Amirjalayer, M. Tafipolsky and R. Schmid, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 15133-15139.
8. X. Ren, P. Rinke, C. Joas and M. Scheffler, *J Mater Sci*, 2012, **47**, 7447-7471.
9. Q. Wu and W. Yang, *The Journal of Chemical Physics*, 2002, **116**, 515-524.
10. S. Grimme, *J. Comput. Chem.*, 2004, **25**, 1463-1473.
11. S. Grimme, *J. Comput. Chem.*, 2006, **27**, 1787-1799.
12. O. Bludský, M. Rubeš, P. Soldán and P. Nachtigall, *The Journal of Chemical Physics*, 2008, **128**, -.
13. M. Rubes, J. Kysilka, P. Nachtigall and O. Bludsky, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 6438-6444.
14. L. Grajciar, O. Bludsky and P. Nachtigall, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2010, **1**, 3354-3359.
15. L. Grajciar, A. D. Wiersum, P. L. Llewellyn, J. S. Chang and P. Nachtigall, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 17925-17933.
16. M. Dion, H. Rydberg, E. Schröder, D. C. Langreth and B. I. Lundqvist, *Physical Review Letters*, 2005, **95**, 109902.
17. J.-H. Lee, Y.-K. Choi, H.-J. Kim, R. H. Scheicher and J.-H. Cho, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, **117**, 13435-13441.
18. M. K. Rana, H. S. Koh, J. Hwang and D. J. Siegel, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, **116**, 16957-16968.
19. A. I. Liechtenstein, V. I. Anisimov and J. Zaanen, *Physical Review B*, 1995, **52**, R5467-R5470.
20. S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. J. Humphreys and A. P. Sutton, *Physical Review B*, 1998, **57**, 1505-1509.
21. P. E. Blöchl, *Physical Review B*, 1994, **50**, 17953-17979.
22. C. M. Breneman and K. B. Wiberg, *J. Comput. Chem.*, 1990, **11**, 361-373.
23. N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller and E. Teller, *The Journal of Chemical Physics*, 1953, **21**, 1087-1092.
24. W. K. HASTINGS, *Biometrika*, 1970, **57**, 97-109.
25. J. I. Siepmann, *Molecular Physics*, 1990, **70**, 1145-1158.
26. M. N. Rosenbluth and A. W. Rosenbluth, *The Journal of Chemical Physics*, 1955, **23**, 356-359.

27. J. M. Stubbs, J. J. Potoff and J. I. Siepmann, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004, **108**, 17596-17605.
28. D. Farrusseng, C. c. Daniel, C. Gaudillère, U. Ravon, Y. Schuurman, C. Mirodatos, D. Dubbeldam, H. Frost and R. Q. Snurr, *Langmuir*, 2009, **25**, 7383-7388.
29. B. Widom, *The Journal of Chemical Physics*, 1963, **39**, 2808-2812.
30. P. Trens, N. Tanchoux and P.-M. Papineschi, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2011, **381**, 92-98.
31. N. Tanchoux, P. Trens, D. Maldonado, F. Di Renzo and F. Fajula, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2004, **246**, 1-8.
32. A. V. Kiselev, *Discussions of the Faraday Society*, 1965, **40**, 205-218.
33. T. K. Trung, P. Trens, N. Tanchoux, S. Bourrelly, P. L. Llewellyn, S. Loera-Serna, C. Serre, T. Loiseau, F. o. Fajula and G. r. Férey, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 16926-16932.

Partie I : Adsorption d'alcane linéaires dans les MOFs

(UiO-66, MIL-125, MIL-47)

Les alcanes sont constitués exclusivement de liaisons C-C et de liaisons C-H. Celles-ci sont particulièrement fortes et donc difficiles à briser. L'énergie contenue dans ces liaisons est d'ailleurs utilisée tous les jours comme source d'énergie dans les moteurs des voitures à essence. De plus, de par leur simplicité, les alcanes pourraient être une matière première idéale et à faible coût pour fabriquer tous les produits organiques que nous connaissons en chimie. Mais leur réactivité relative est un véritable mur à ces applications et fait d'ailleurs de l'activation d'alcanes un sujet à part entière en catalyse¹. D'autre part, la plupart des alcanes possèdent une grande volatilité et appartiennent donc à la catégorie des Composés Organiques Volatiles (COVs). Leur réactivité relative empêche ces COVs d'avoir un rôle majeur dans la formation d'ozone. Ils sont donc beaucoup moins impliqués dans le phénomène de réchauffement climatique que d'autres gaz. Toutefois, cela signifie aussi que les alcanes émis, lors de leur combustion incomplète dans les moteurs², restent dans l'atmosphère et ne sont pas facilement dégradés. Par conséquent, ils peuvent être potentiellement ingérés. Leur aspect toxique, irritant et potentiellement cancérigène en font un problème inquiétant.

Tout comme les autres COVs, les alcanes peuvent être adsorbés dans plusieurs matériaux poreux tels que les zéolites ou les charbons actifs. Les charbons actifs sont des matériaux adsorbants efficaces tout en étant peu onéreux, mais sont peu sélectifs. Les zéolites sont utilisées comme tamis moléculaires.³ Dans ce cas, la sélectivité est basée sur la taille des molécules. Cependant, le niveau de design atteint dans les MOFs semble en faire des matériaux adsorbants particulièrement intéressants.⁴ Il est actuellement possible de pouvoir avoir un contrôle très précis de la surface et donc de la taille et la forme exacte des cavités⁴ (notamment par des traitements post-synthèse⁵). Potentiellement, Cela permet de faire des adsorptions sélectives de certains alcanes.⁶

L'objectif de cette partie est double. Il vise d'une part à déterminer quelles propriétés structurales améliorent l'adsorption d'alcanes de taille spécifique. D'autre part, cette recherche porte sur l'étude des changements de conformation que peut subir un alcane à l'intérieur du milieu confiné des MOFs.

1 Adsorbables

Cette partie traite de l'adsorption d'alcane linéaires dans les MOFs. Les alcanes, n'étant composés que de liaisons C-H et C-C, sont des molécules apolaires. Ils appartiennent donc à la catégorie A d'adsorbant. La classification de Kiselev met en valeur que, quelque soit la nature chimique de l'adsorbant, ce type d'adsorbat établissent seulement des interactions non spécifiques de dispersion avec la surface.

Dans toute l'étude réalisée, on notera C_n les alcanes linéaires avec n le nombre de carbones qui composent cet alcane. Si on se réfère aux pressions de vapeur saturante à 20°C des alcanes (Tableau 2), seuls ceux possédant un nombre de carbones $n=1$ à 12 sont des COVs (avec une pression de vapeur saturante de plus de 10 Pa)

Tableau 2 : Pressions de vapeurs saturantes à 20 °C des différents alcanes étudiés

Alcane	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9
Psat (kPa) A 20°C	>50000	3780	833	208	58	18	5	1,47	1,33

Cette étude porte principalement sur les alcanes de C6 à C9 appartenant à la catégorie des COVs. Cependant, l'étude a été élargie aux alcanes allant de C2 à C20. Cela permet d'étudier de façon plus détaillée l'influence du confinement sur les alcanes selon leur taille.

2 Adsorbats : UIO-66, MIL-125, MIL-47

MIL-47, MIL-125 et UIO-66 ont été les trois MOFs choisis pour cette étude. Ils possèdent des porosités avec des formes et des tailles différentes mais sont tous les trois construits à partir du même ligand organique BDC (benzene-dicarboxylate) bi-pontant. Les interactions des alcanes avec les parties organiques sont donc équivalentes et on pourra ainsi mettre en valeur les changements dus à la forme. Dans cette partie sont présentés les MOFs et leur principales caractéristiques, ainsi qu'une vision géométrique de leur porosité.

2.1 MIL-47

2.1.1 Structure

Le MIL-47 a été découvert par Barthelet et al⁷, et postérieurement par Alaerts et al⁸. Chaque Secondary Building Unit (SBU) est formé par des ions V^{4+} dont la coordination octaédrique

est occupée par des oxygènes. Deux oxygènes sur les six sont pontants avec d'autres ions V^{4+} , les quatre autres établissant des liaisons avec les ligands organiques. Le MIL-53 est un MOF iso-structural du MIL-47. Seule la nature des ions métalliques au sein des SBUs diffère. Il est à noter que bien que le MIL-47 et le MIL-53 possèdent la même topologie, une différence notable est la présence des groupements hydroxy pontant les ions métalliques dans le MIL-53 alors que dans le MIL-47 ce sont des groupements oxo. Les ligands organiques qui le constituent sont des ligands BDC. (Figure 23)

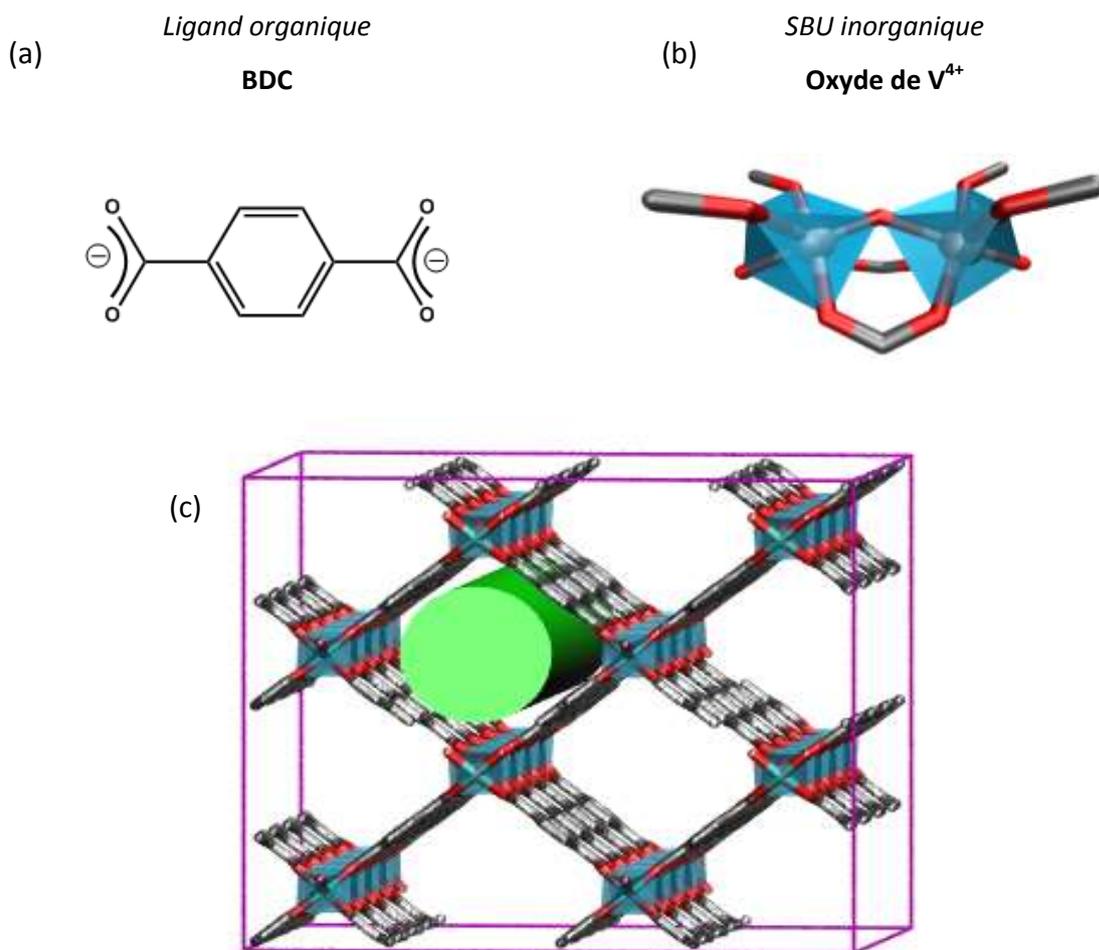


Figure 23 : Vue d'un ligand organique (a) et d'un SBU inorganique (b) constituant le MIL-47 et de sa structure en perspective (c).

Code couleur : carbone en gris | oxygènes en rouge | Polyèdres bleus autour de l'atome métallique V | le cylindre vert représente un canal du MIL-47

L'adsorption d'azote à 77K dans le MIL-47 révèle un isotherme de type I avec une surface spécifique d'environ 1500 m²/g. D'autre part, contrairement au MIL-53, le MIL-47 est rigide

et ne se déforme pas en présence d'adsorbat. Une étude récente a cependant révélé qu'il est possible de déformer sa structure, montrant ainsi un phénomène similaire au MIL-53, en appliquant une pression mécanique.⁹ Sa porosité est décrite par des tunnels d'espace accessible traversant le matériau de part en part, appelés dans la littérature canaux.

Les recherches principales menées à sur le MIL-47 concernent : la séparation de mélange CO_2/CH_4 ^{10, 11} où il montre des résultats proches de HKUST-1, la catalyse de la réaction de désulfuration oxydante de composés hétérocycliques aromatiques sulfurés¹², ou encore le stockage de l'hydrogène¹³. Ces applications profitent de la porosité en canaux, qui entraîne des caractéristiques diffusionnelles bien spécifiques.

2.1.2 Description géométrique de la porosité

D'un point de vue géométrique, la porosité de cette structure peut être vue comme un empilement de parallélépipèdes. Les sommets de ces parallélépipèdes modélisent les centres métalliques V^{4+} . Cette description géométrique ne modélise pas le volume accessible mais sert seulement d'outil afin de faciliter la visualisation. Ces parallélépipèdes ont une largeur de 16 Å, une hauteur de 14 Å, et une longueur équivalente à celle du MOF. (Figure 24)

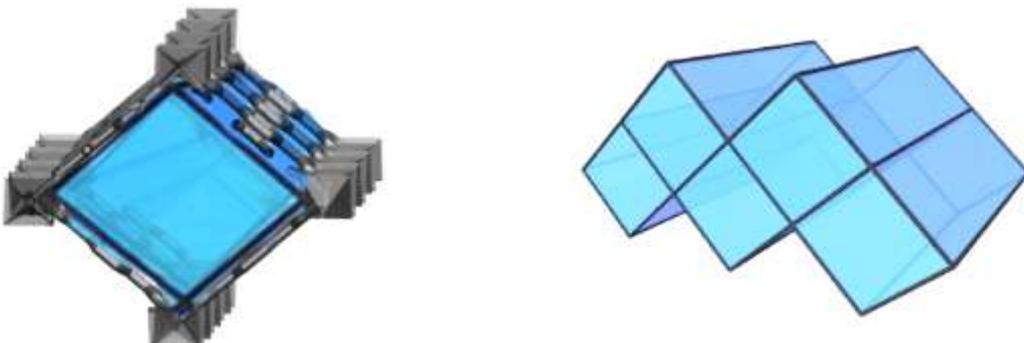


Figure 24 : Représentation géométrique de la porosité : d'un seul canal avec les atomes du MOF qui le délimite (à gauche), et de l'empilement qu'ils constituent (à droite).

Code couleur : atomes du MOF en gris | parallélépipèdes modélisant la porosité en bleu.

2.2 MIL-125

2.2.1 Structure

Le MIL-125 a été synthétisé par Dan-Hardi et al¹⁴ par voie solvo-thermale. Il est constitué d'unité inorganique de Ti^{4+} $\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{OH})_4$ et de ligands organiques BDC. Chaque SBU est lié à

douze ligands organiques BDC (Figure 25). L'arrangement quasi-cubique de ces SBU pontés entre eux par des ligands organiques, constitue la structure du MIL-125.

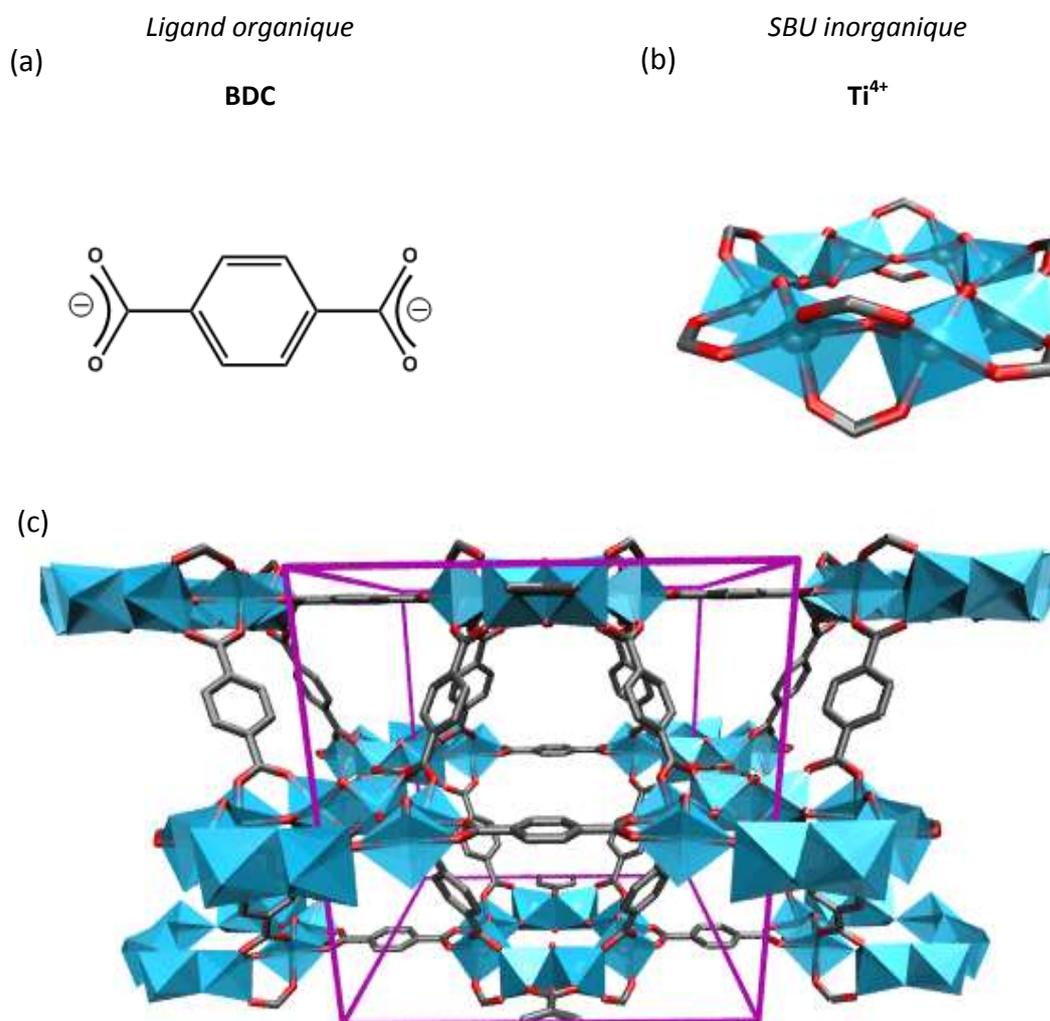


Figure 25 : Vue d'un ligand organique (a) et d'un SBU inorganique (b) constituant le MIL-125 et de sa structure en perspective (c). Les hydrogènes sont omis pour plus de clarté.

Code couleur : carbone en gris | oxygène en rouge | Polyèdres bleus autour de l'atome métallique de titane.

Dan Hardi et al ont estimé le diamètre des deux cavités accessibles à 12,55 et 6,13 Å, en prenant en compte le rayon de vdW du carbone (1,7 Å). L'ouverture des fenêtres entre ces deux cavités est estimée entre 5-7 Å. Les expériences d'adsorption d'azote ont permis d'estimer une surface spécifique à partir du modèle BET de 1550 m²/g et un volume microporeux de 0,65 cm³/g. Concernant sa stabilité thermique, la DRX couplée à la thermogravimétrie ont permis d'estimer à 360 °C la destruction de la structure. Les auteurs

constatent également une transition de phase pour des températures de 290-350°C qu'ils attribuent au départ des groupements hydroxyles sur la structure.¹⁴

Le MIL-125 ayant été synthétisé récemment, peu d'études ont été réalisées sur ce matériau. Zlotea et al. ont mesuré l'adsorption d'hydrogène sur le MIL-125 et son homologue fonctionnalisé par des groupements NH₂ (NH₂-MIL-125) à 77K et 4 MPa¹⁵. Ils constatent une baisse de masse adsorbée dans le NH₂-MIL-125 (passant de 3,4 à 2,5 wt%). Ils attribuent cette baisse à la diminution de la surface spécifique (dû à la présence des groupements NH₂). Vermoortele et al. ont montré que le NH₂-MIL-125 a une sélectivité élevée du p-xylène parmi un mélange d'isomères en phase liquide¹⁶. Dans la même ligne, Moreira et al. ont étudié l'influence de la présence d'ethylbenzene sur la sélectivité pour le p-xylène par des méthodes HPLC¹⁷. Ils en concluent que le MIL-125 reste sélectif du p-xylène seulement pour de faibles concentrations d'ethylbenzène. Outre les capacités de séparation, le MIL-125 a également été utilisé en catalyse. McNamara et al. l'ont utilisé lors de la désulfuration oxydante de composés aromatiques sulfurés (benzothiophene et thiophene).¹² D'autre part, Kim et al ont réalisé une étude très complète à la fois de l'adsorption et de la catalyse du MIL-125 et du NH-2MIL-125.¹⁸ Ils montrent que le matériau fonctionnalisé présente une meilleure affinité pour l'eau que le MIL-125. La fonctionnalisation permet également de séparer efficacement le CO₂ de N₂ (>27 :1), ainsi que l'isoprène du 2-methyl butane avec une sélectivité de 9,6.

2.2.2 Description géométrique de la porosité

D'un point de vue géométrique, on peut simplifier la porosité en la considérant comme un empilement de formes géométriques. Les sommets de ces formes correspondent aux SBU inorganiques et les arrêtes aux ligands organiques. Le centre de chaque forme géométrique coïncide avec le centre de chaque pore. Les grands pores sont ainsi modélisés par des octaèdres et les petits par des tétraèdres (Figure 26). Ces octaèdres et ces tétraèdres forment un empilement compact pavant l'espace entier, les octaèdres étant liés entre eux par les arrêtes et les sommets, les tétraèdres étant liés également entre eux par leurs sommets et arrêtes, et la transition entre octaèdres et tétraèdres étant assuré par les faces. Les arrêtes des octaèdres et des tétraèdres de cette modélisation géométrique ont une longueur de 18,7 Å. Cette modélisation n'est qu'une approximation.

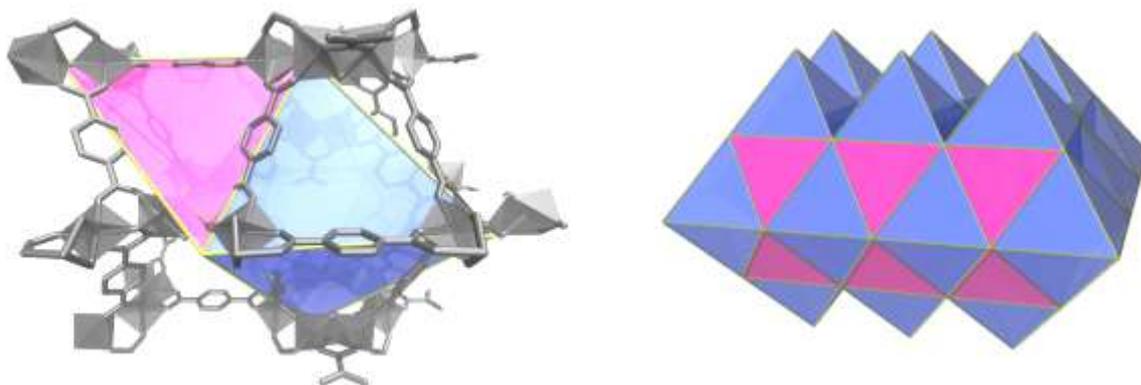


Figure 26 : Représentation géométrique de la porosité du MIL-125 : d'une seule cavité octaédrique [Oh] et d'une seule cavité tétraédrique [Td] avec les atomes du MOF qui les délimitent (à gauche), et de l'empilement qu'ils constituent (à droite).

Code couleur : atomes du MOF en gris | Cage tétraédrique [Td] en rose | Cage octaédrique [Oh] en bleu.

En physique, il est souvent utile d'abaisser la dimension d'un système dans le but de pouvoir expliquer plus facilement les phénomènes. Cette approche est utilisée dans ce travail : afin d'avoir une vision simplifiée, un point de vue 2D est adopté. En choisissant un point de vue adéquat, il est ainsi possible de séparer le centre des octaèdres de celui des tétraèdres.

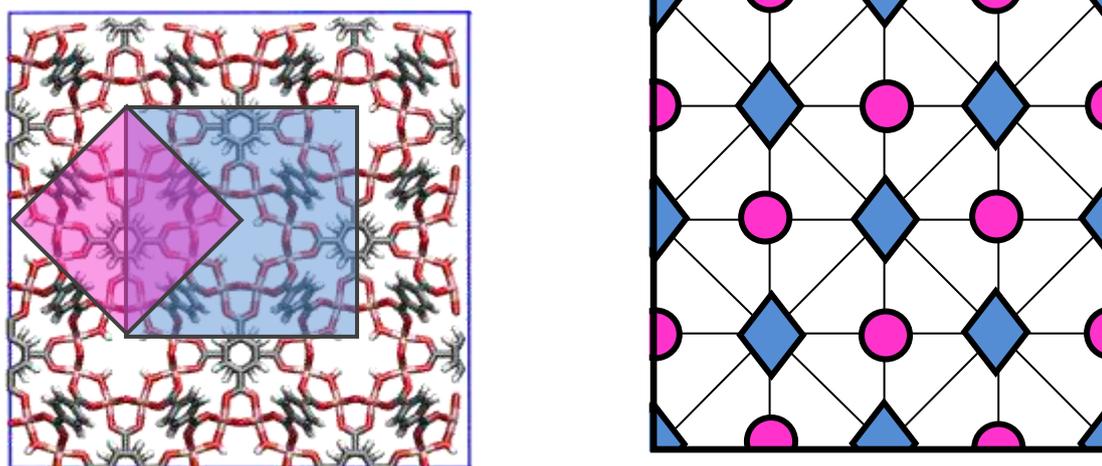


Figure 27 : Vue 2D simplifiée de dessus de la maille utilisée pour les calculs GCMC avec une cavité octaédrique et une cavité tétraédrique (à gauche), et de la distribution des centres des cages octaédriques [Oh] et tétraédriques [Td] (à droite)

Sur la Figure 27 est donnée une vue selon l'axe z de la structure permettant de dissocier les centres des formes géométriques ainsi qu'une représentation schématique de cette vue qui sera utile pour simplifier l'explication de l'adsorption dans ce matériau.

2.3 UiO-66(Zr)

2.3.1 Structure

UiO-66(Zr) (Figure 28) a été découvert par Cavka et al¹⁹ à l'université d'Oslo. Sa structure est constituée de clusters d'oxyde de Zirconium Zr_6O_6 , liés entre eux par des ligands 1,4 BDC pour former une structure cristalline poreuse hybride.

La partie minérale peut se présenter sous forme hydroxylée (UiO-66_HY) ou déshydroxylée (UiO-66_DH), selon la température du traitement thermique utilisé. Les MOFs associés seront appelés par la suite UiO-66(Zr)_HY et UiO-66(Zr)_DH respectivement. La structure du SBU est localement affectée par la présence des groupements hydroxy²⁰.

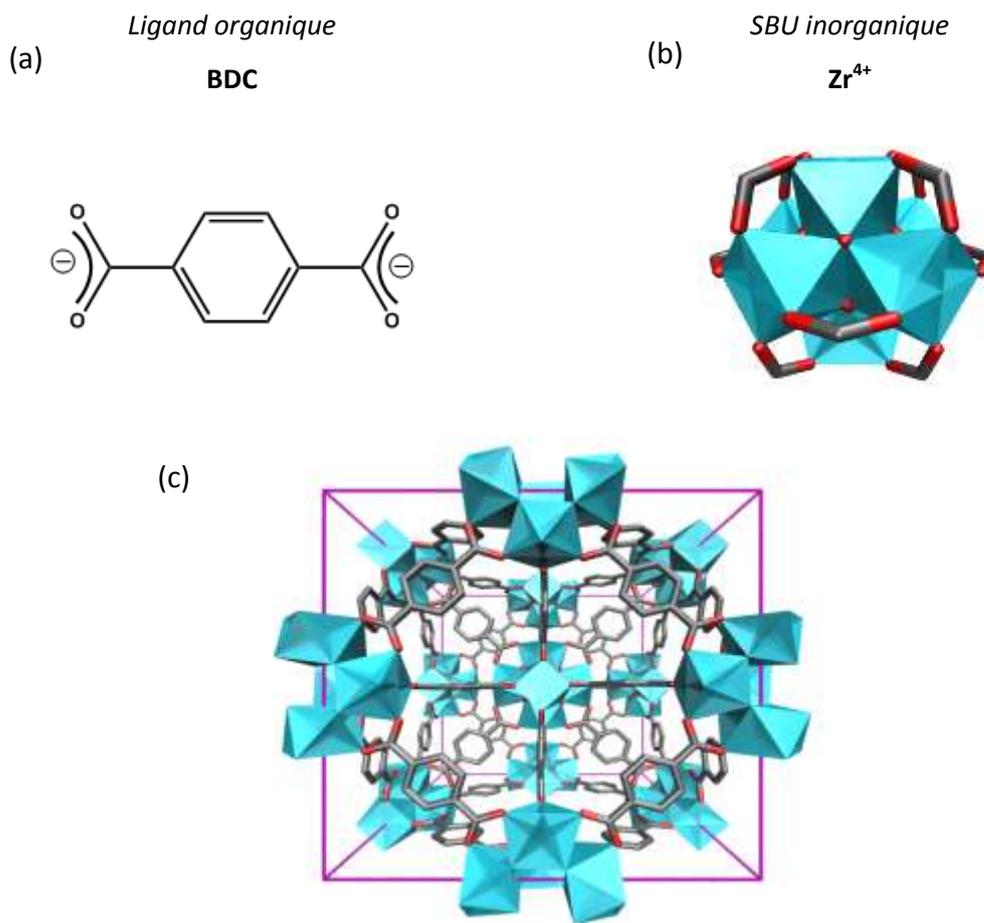


Figure 28 : Vue d'un ligand organique (a) et d'un SBU inorganique (b) constituant UiO-66 et de sa structure en perspective (c).

Code couleur : Sur la vue du SBU, les atomes de Ti sont au centre des polyèdres en cyan. Les atomes de carbone sont en gris et ceux d'oxygène en rouge. Les atomes d'oxygène liés à un carbone marquent la liaison avec les ligands organiques. Les hydrogènes ont été omis par souci de clarté.

2.3.2 Description géométrique de la porosité

Les sommets de ces formes géométriques correspondent aux SBU inorganiques et les arrêtes aux ligands organiques. Le centre de chaque forme géométrique coïncide avec le centre de chaque pore. Les grands pores sont ainsi modélisés par des octaèdres et les petits par des tétraèdres. La porosité au sein de UiO-66 peut être décrite par un empilement de cages tétraèdres [Td] et de cages octaèdres [Oh], où les octaèdres sont liés les uns aux autres par leur sommet et leurs arrêtes, et les tétraèdres reposent sur les faces de l'octaèdre, les arrêtes des tétraèdres et des octaèdres sont communes (Figure 29). Il existe donc une fenêtre entre les cages octaédriques et tétraédriques [Oh-Td]. Les arrêtes des octaèdres et des tétraèdres ont une longueur de 14,7 Å.

Ainsi, du fait de cet empilement, UiO-66(Zr) comporte deux fois plus de tétraèdres que d'octaèdres. Bien que l'empilement décrit par la porosité soit similaire dans UiO-66 et MIL-125, il est à noter que les tailles des cages octaédriques et tétraédriques ne sont pas les mêmes.

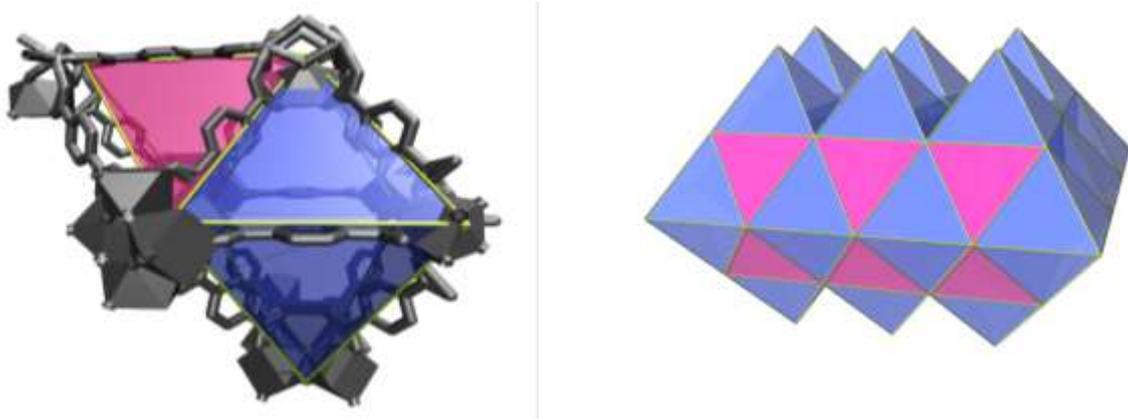


Figure 29 : Représentation géométrique de la porosité d'UiO-66 : d'une seule cavité octaédrique [Oh] et d'une seule cavité tétraédrique [Td] avec les atomes du MOF qui les délimitent (à gauche), et de l'empilement qu'ils constituent (à droite).

Code couleur : atomes du MOF en gris | cage tétraédrique [Td] en rose | Cage octaédrique [Oh] en bleu.

Une maille élémentaire contient 8 cavités tétraédriques et 4 cavités octaédriques.

Afin de simplifier les explications sur l'adsorption, il convient d'utiliser une schématisation de la structure en 2D (Figure 30), en visualisant la structure suivant l'axe Z (l'octaèdre étant orienté suivant l'axe Z), sur le plan XY, rendant ainsi beaucoup plus aisée l'identification des sites d'adsorption puisque selon cet axe les cages octaédriques et tétraédriques ne se trouvent pas au même endroit.

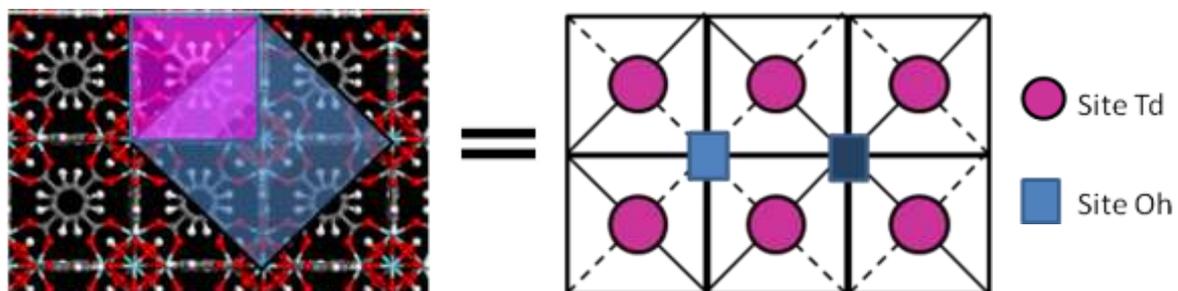


Figure 30 : Vue 2D simplifiée de dessus de la maille utilisée pour les calculs GCMC avec une cavité octaédrique et une cavité octaédrique (à gauche), et de la distribution des centres des cages octaédriques [Oh] et tétraédriques [Td] (à droite).

3 Stratégie et méthode

Dans cette partie l'étude est réalisée par des méthodes de simulation moléculaire, et plus précisément par les méthodes Monte-Carlo définies dans le chapitre Méthodes.

3.1 Méthode pour modéliser l'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont simulés par des méthodes Monte-Carlo dans l'ensemble grand canonique. Le code utilisé dans cette partie est le code CADSS développé par Xing Yang. Chaque calcul correspond à chaque point d'un isotherme. Pour chacun, nous avons laissé 50000 pas pour atteindre l'équilibre statistique et une totalité de 200000 pas Monte-Carlo pour chaque simulation. Les valeurs des pressions saturantes des alcanes utilisées sont celles précédemment citées.

D'autre part les valeurs d'enthalpie d'adsorption ont été estimées par la méthode de Widom²¹ précédemment décrite dans la partie Méthodes. Il est important de garder en tête que cette méthode ne rend compte de l'enthalpie d'adsorption à taux de couverture de la surface nul et correspond donc à la molécule qui a la plus grande affinité pour le MOF. Cependant, les alcanes n'ayant pas d'interactions spécifiques, il peut être attendu que l'enthalpie d'adsorption change assez peu avec le couverture de la surface ; ainsi, l'enthalpie d'adsorption calculée par la méthode de Widom devrait être assez proche de l'enthalpie d'adsorption pour les molécules adsorbées à taux de remplissage supérieur.

3.2 Méthode pour estimer le changement conformationnel de l'alcane

Les molécules composées de liaisons doubles sont des molécules rigides à cause de l'interaction orbitale qui oriente les liaisons (système pi). A l'opposé, les alcanes ne sont constitués que de liaisons simples. L'interaction orbitale sigma permet une libre rotation autour de l'axe de liaison. Cette propriété confère aux alcanes un caractère flexible.

3.2.1 Angles dièdres

Si on considère un alcane plan linéaire (Figure 31), tous les angles dièdres possèdent une valeur de 180°. Nous notons cette conformation particulière par conformation 'tout-anti'. Ainsi, en regardant la proportion d'angles dièdres gauche, on peut avoir une estimation du taux de repliement de l'alcane.²² CADSS nous permet de visualiser directement tous les angles dièdres (notés DH1, DH2, DH3 ... DHn sur la figure ci-dessous) de toutes les molécules

adsorbées sous forme de moyenne de population, distribuée sur chaque angle. Afin d'en avoir une meilleure visualisation, la Figure 31 en donne une illustration.



Figure 31 : les angles dièdres des molécules représentés ici tous en anti pour C6 et C9

3.2.2 Méthode 'Bout-bout'

En considérant un alcane plan, en conformation 'tout-anti', avec des liaisons C-C=1,54 Å et des angles C-C-C=114° (valeurs tirées du champ de force TraPPE²³ utilisé), on peut facilement dériver une formule pour la longueur de l'alcane **Dt** (Tableau 3) suivant le nombre de carbones n_c :

$$Dt = (n_c - 2) \times 1,29155 + 1,29155$$

Tableau 3 : longueur d'un alcane plan et non replié calculée avec la formule

alcanes	C6	C7	C8	C9
Dt (Å)	6,46	7,75	9,04	10,33

Si une molécule linéaire est plus repliée alors la distance entre les 2 extrémités de celle-ci est plus petite que dans une molécule linéaire moins repliée. Ainsi, en mesurant la distance entre les 2 extrémités on peut caractériser le repliement d'une molécule. Cette remarque peut se généraliser à un ensemble de molécules.

Dans notre cas, nous allons donc mesurer les distances extrémité à extrémité (**Di**) de chaque alcane (**i**) pour un cliché de l'adsorption dans des conditions de pression et températures bien définies. Nous pouvons déduire la moyenne **Dm** de cet ensemble des distances extrémité à extrémité D_i mesurées. Cette méthode, comme toute approche statistique, a besoin d'un grand nombre d'échantillons à comparer afin d'être fiable. Cette étude est donc menée sur des systèmes à haut taux de remplissage, i.e haute pression relative.

En appliquant cette méthode sur toutes les molécules adsorbées, on peut en déduire deux informations très précieuses:

1- l'écart entre la moyenne **Dm** et la valeur théorique **Dt** (distance extrémité à extrémité d'une molécule plane en conformation 'tout-anti') donne le degré de repliement de la molécule **Dr**. Ce degré de repliement quantifie, de façon moyennée, la conformation des molécules.

$$Dr = \frac{(Dt - Dm)}{Dt}$$

Si tous les alcanes sont en conformation 'tout-anti', le degré de repliement est égal à 0%. A l'opposé, un degré de repliement de 100% correspondrait à des alcanes dont les deux extrémités sont confondues. La Figure 32 donne une illustration des deux cas.



Figure 32 : Illustration de la signification physique du degré de repliement avec deux molécules d'heptane. La partie gauche montre deux molécules en conformation tout-anti : Dm est égal à Dt, Dr est donc nul. La partie droite montre deux molécules très repliées, Dm tend vers 0, Dr tend donc vers 100 %

2- la dispersion des distances **Di** mesurées, autour de la moyenne **Dm**, donne une information sur le milieu d'adsorption. En effet, si la distribution autour de la moyenne est très dispersée cela signifie que la molécule adsorbée est peu contrainte par le milieu à avoir un certain repliement. En revanche, si toutes les molécules ont exactement la même longueur, on peut en déduire qu'elles sont toutes sur le même type de site.

3.3 Stratégie

La stratégie d'étude consiste à simuler les isothermes d'adsorption correspondant aux différents alcanes dans les matériaux choisis et à les comparer. Ensuite, les MOFs pouvant être modifiés à volonté, nous élargirons cette étude à des matériaux modifiés (sur la partie organique et celle inorganique).

Pour tous les matériaux et alcanes, notre stratégie sera toujours la même et se basera sur trois aspects principaux. Un premier aspect est celui des domaines à basse pression, qui illustre les sites préférentiels d'adsorption. Cet aspect sera complété par les calculs d'enthalpie d'adsorption à faible taux de couverture. Un deuxième aspect est celui des

hautes pressions, où le matériau est saturé en adsorbats. Il sera ainsi possible d'observer quelle quantité est adsorbée dans chaque matériau. Un troisième aspect, complémentaire aux deux premiers, est l'étude de la conformation de l'alcane. L'étude du degré de repliement selon les différents matériaux va être particulièrement important dans ce travail.

4 Comparaison de l'adsorption dans MIL-125, MIL-47 et UiO 66

4.1 Isothermes d'adsorption simulés

Si on met de côté les différences liées au repliement des alcanes, les interactions VdW avec le MOF augmentent avec la taille de l'alcane. Si nous prenons l'exemple du décane, l'interaction vdW qu'il peut établir est très peu différente de deux molécules de pentane. Une illustration de cette analogie entre le décane et deux molécules de pentane est donnée Figure 33.

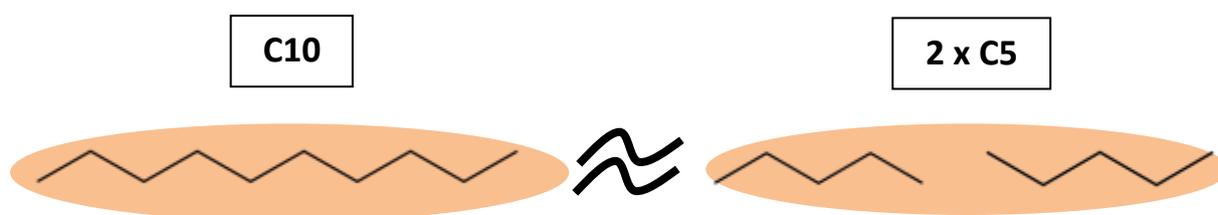
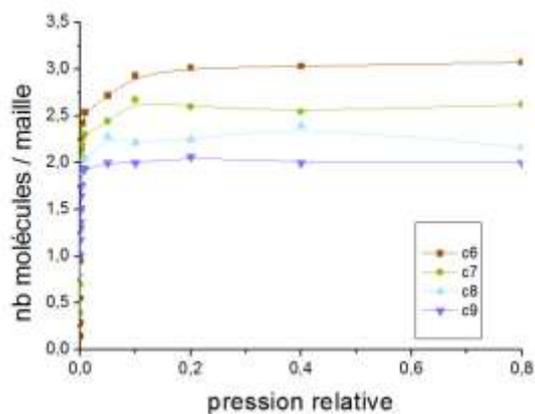
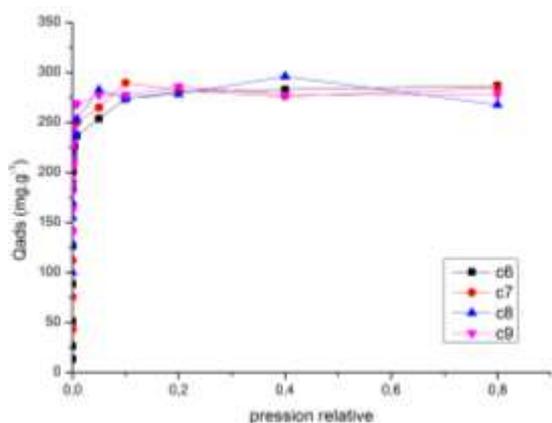


Figure 33 : Analogie entre une molécule de C10 et deux molécules de C5

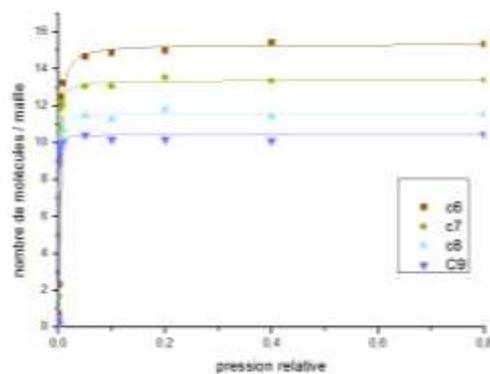
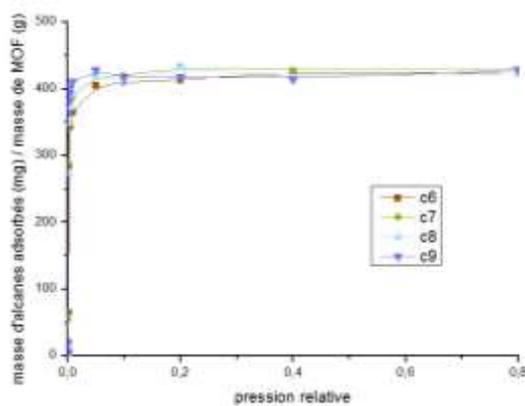
Pour un volume équivalent, il est donc possible d'adsorber une molécule de décane ou deux molécules de C5. Le nombre de molécules adsorbé sur une surface, pour une chaîne deux fois plus grande, est donc divisé par deux. En revanche, la masse adsorbée est dans les deux cas très similaire (142 g/mol pour le décane contre $72 * 2 = 144 \text{ g/mol}$ pour deux pentanes).

On peut généraliser ce constat et il en résulte donc que si l'on dispose pour l'adsorption du même espace accessible au sein d'un MOF, la masse d'alcane adsorbée sera sensiblement la même pour toute la série d'alcane C6-C9. Pour cette raison, les isothermes sont à la fois donnés en masse et en nombres de molécules par UC qui donnent tous les deux des informations fort intéressantes et complémentaires (Figure 34).

MIL-47



MIL-125



UIO-66 (HY)

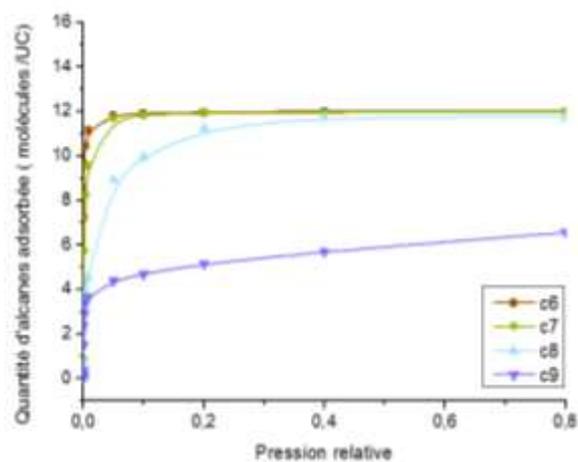
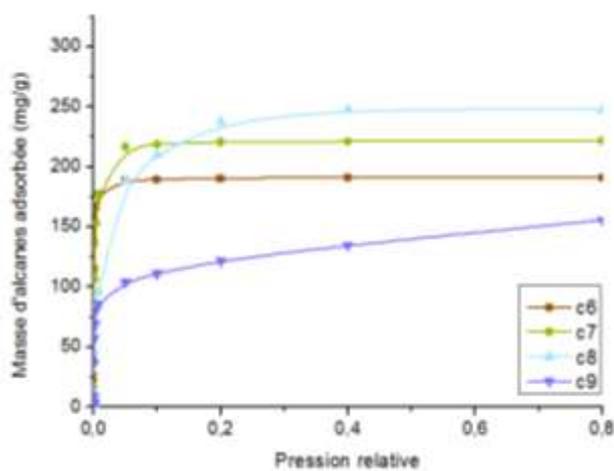


Figure 34 : Isotherme d'adsorptions simulées pour les MOFs : MIL-125, MIL-47, UIO-66 à 313K en masse (colonne de gauche) et en molécules (collone de droite)

En terme de masse d'alcane adsorbée (en mg/g de MOF), la capacité des MOFs varie dans l'ordre suivant : UiO-66(HY)<MIL-47<MIL-125.

Le comportement du MIL-125 et du MIL-47 pour l'adsorption d'alcane est similaire : la quantité adsorbée varie peu suivant la longueur de l'alcane, laissant penser que le volume accessible est toujours le même. Par conséquent, le nombre de molécules adsorbées dans ces deux MOFs diminue donc avec la longueur de la chaîne, une chaîne plus grande occupant plus de volume qu'une petite chaîne.

En revanche l'adsorption dans UiO-66(Zr) montre un comportement singulier : pour la série de C6 à C8, la quantité adsorbée n'est pas constante mais augmente peu à peu mais le nombre de molécules adsorbées quand à lui est constant. De plus, la quantité adsorbée atteint un maximum pour C8 et diminue brusquement de moitié pour C9. Il existe ainsi dans UiO-66 des comportements différents en fonction de la taille de l'alcane adsorbé.

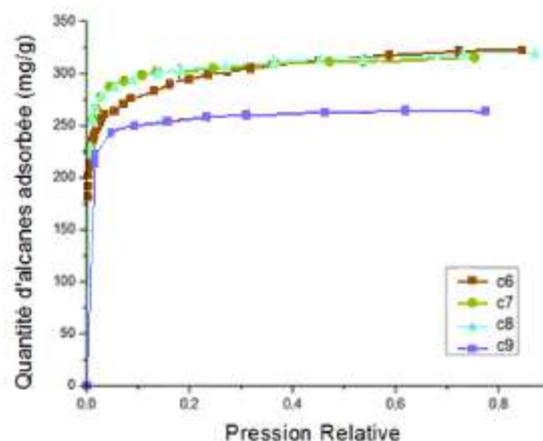
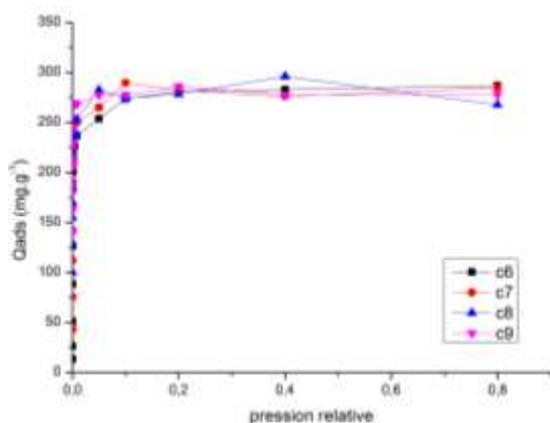
L'affinité alcane/MOF, reflétée par la courbure à l'origine varie quand à elle dans le sens UiO-66(HY)<MIL-47~MIL-125.

4.2 Comparaison des isothermes simulés et expérimentaux de la littérature

Afin de vérifier la validité de notre modélisation de l'adsorption, il est intéressant de le confronter à l'expérience (Figure 35).

Il n'y a, à notre connaissance, aucune isotherme d'adsorption d'alcane existant à l'heure actuelle pour le MIL-125 dans la littérature. En revanche, des isothermes expérimentaux de l'adsorption d'alcane ont été mesurés pour UiO-66 et le MIL-47 par Thuy Khuong-Trung à 313K. Dans le cas d'UiO-66, l'échantillon expérimental a subi un traitement thermique et est sous une forme déshydroxylée.

MIL-47



UIO-66

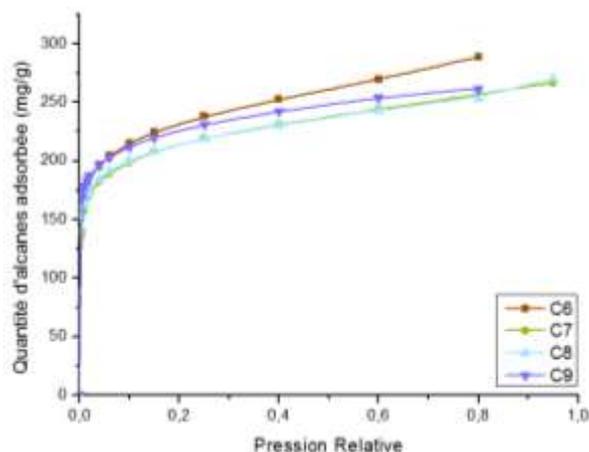
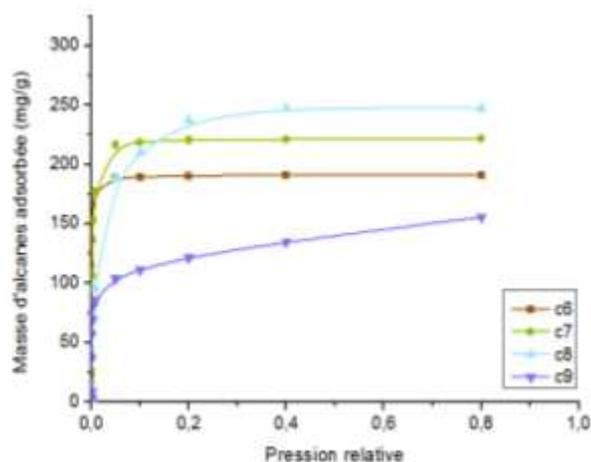


Figure 35 : Isotherme d'adsorption pour les MOFs MIL-125, UIO-66 à 313K en masse simulés (colonne de gauche) et expérimentaux (collone de droite)

Pour les isothermes d'adsorption expérimentaux de la série C6 à C9, environ 200 mg/g sont adsorbés dans le MOF à une pression $p/p^0 = 0,1$.

Quelque soit nos simulations, les quantités adsorbées calculées sont systématiquement plus faibles que celles mesurées expérimentalement, on peut donc penser que l'on a sous-estimé les interactions entre le MOF et l'alcane dans le champ de force.

Dans le MIL-47, les quantités adsorbées expérimentales et simulées sont comparables pour les alcanes de C6 à C8. La quantité adsorbée est légèrement inférieure dans les simulations, puisque les conditions ne sont pas exactement les mêmes. En effet, les isothermes théoriques ont été simulées à une température de 313K, tandis que ceux expérimentaux,

réalisés par Thuy²⁴, l'ont été à 303K. Déroche et al.²⁵ ont également simulés les isothermes d'adsorption des alcanes C6 à C8. Ils ont utilisé la même méthode que dans ce travail (calculs CBMC et champs de force DREIDING²⁶/UFF²⁷ pour le MOF et TraPPE²³ pour l'alcane), mais à des températures de 303K. Ils en déduisent un très bon accord entre les isothermes simulés et expérimentaux. Cependant, sur les isothermes d'adsorption expérimentales nous observons une masse adsorbée de C9 plus faible que celle adsorbée pour les alcanes C6 à C8. En revanche, nos simulations, ainsi que celles menées par Déroche et al.²⁵, indiquent une masse adsorbée de C9 équivalente à celle de C6 à C8.

Pour UiO-66, l'isotherme d'adsorption expérimentale montre également une masse adsorbée quasi constante pour la série C6 à C9. L'isotherme simulée montre une différence de comportement notable de l'adsorption de C9 par rapport aux alcanes C6-C8.

Deux hypothèses décrivant l'isotherme expérimental, et manquant dans notre modèle, peuvent être formulées : soit les alcanes se mettent au sein des sites Oh seulement (mais en plus grande quantité), soit les alcanes se mettent à la fois dans les tétraèdres (mais avec plus de liberté que dans notre modèle) et les octaèdres. Mais, dans les deux cas, cela veut dire que le champ de force actuel sous-estime les interactions MOF/alcanes.

Les isothermes simulées se comparent globalement bien en termes de quantité adsorbée, même si ils sont systématiquement inférieurs. Cependant, des comportements particuliers apparaissent soit dans les isothermes simulés (UiO-66), soit dans les isothermes expérimentales (MIL-47). Une différence fondamentale sépare les simulations des mesures expérimentales : les isothermes simulées par la méthode Monte-Carlo ne tiennent compte que de la thermodynamique, alors que les isothermes mesurées expérimentalement dépendent à la fois de la thermodynamique et des limitations diffusionnelles. Ainsi, des comportements différents selon la taille des alcanes ont déjà été observés dans le MIL-47²⁸ et pourraient donner un indice sur l'explication du comportement différent entre la série C6-C8 et C9. La compréhension des processus d'adsorption passe en tout cas par la décomposition des phénomènes

4.3 Calcul des enthalpies d'adsorption

Les enthalpies d'adsorption ont été calculées par la méthode d'insertion de Widom²¹. Cette méthode permet de calculer l'enthalpie d'adsorption pour la première molécule, mais ne

donne pas d'informations pour l'enthalpie d'adsorption à haute pression relative. Les enthalpies d'adsorption pour des alcanes allant de C1 à C9 dans le MIL-47, le MIL-125 et UIO-66 sont regroupées dans la Figure 36.

Ces résultats peuvent être validés par la littérature où une étude très récente d'un grand nombre de molécules sur UIO-66²⁹ ainsi que d'alcanes linéaires dans le MIL-47²⁴ donne des valeurs proches de celles calculées de l'enthalpie d'adsorption.

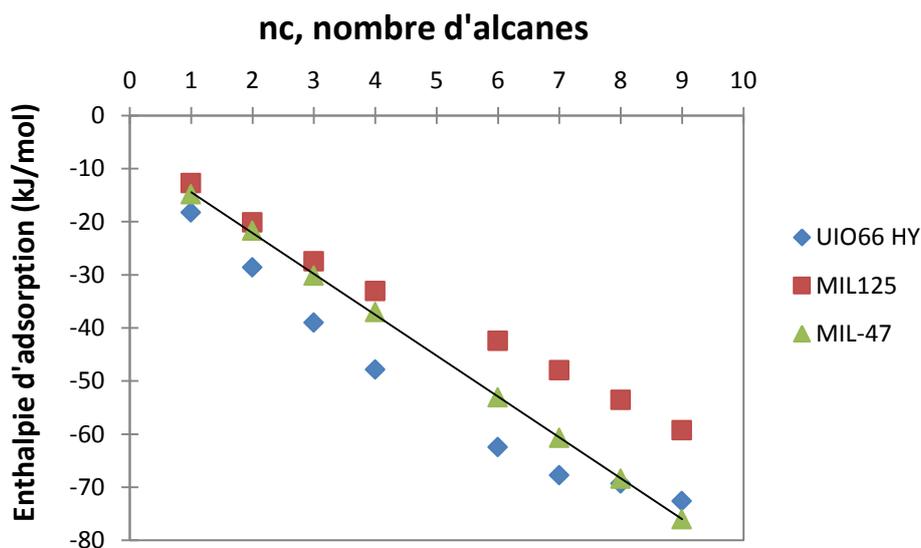


Figure 36 : Enthalpie d'adsorption des alcanes C1-C9, calculées par la méthode de Widom, dans les matériaux UIO-66 (HY), MIL-125 et MIL-47

Sur cette figure, les trois matériaux peuvent être clairement distingués. Ces différences d'enthalpies d'adsorption reflètent l'affinité qu'a un alcane pour le MOF : plus l'enthalpie d'adsorption est négative, plus l'interaction adsorbant/adsorbat est forte. Ainsi, on constate que l'ordre d'affinité pour les alcanes de ces trois matériaux est MIL-125 < MIL-47 < UIO-66(HY).

D'autre part, on constate que l'enthalpie d'adsorption croît avec la longueur de la chaîne. Ceci s'explique par le fait que chaque groupe CH₂ rajouté à la chaîne alcane va offrir de nouvelles interactions vdW avec le MOF. Cependant, la corrélation entre la longueur de la chaîne et l'enthalpie d'adsorption est de nature différente selon l'adsorbant considéré.

Le MIL-47 présente une corrélation linéaire entre ces deux termes, alors que le MIL-125 et UIO-66 présentent une corrélation non-linéaire. La nature mathématique de cette

corrélation entre l'enthalpie d'adsorption et la longueur de la chaîne alcane est clairement matériau-dépendant. Si on considère une chaîne alcane, on peut faire l'approximation que chaque élément de la chaîne est équivalent (chaque CH₂ ajouté). Si on considère maintenant un milieu isotrope autour de l'alcane (interactions vdW dues aux MOFs), équivalent pour chaque élément de la chaîne (Figure 37), alors la corrélation entre la longueur de la chaîne et l'enthalpie d'adsorption est linéaire. C'est le cas de l'adsorption d'alcane dans le MIL-47, où l'enthalpie d'adsorption augmente de 7,6 kJ/mol pour chaque carbone ajouté, conforme aux résultats obtenus en littérature^{24, 30}. Par contre si un carbone ajouté à la chaîne ne va pas avoir la même interaction que les éléments précédemment ajoutés, alors la corrélation entre la longueur de la chaîne et l'enthalpie d'adsorption n'est pas linéaire. Cet effet est très faiblement observé dans le cas du MIL-125, et plus fortement marqué dans le cas d'UiO-66.

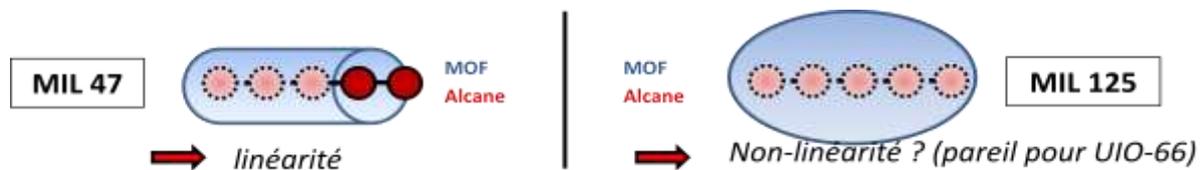


Figure 37 : Vue de l'interaction adsorbat/adsorbant, soit Le schéma de gauche décrit un milieu d'interaction équivalent pour chaque carbone ajouté à la chaîne, les schéma de droite un milieu d'interaction non équivalent.

Code couleur : porosité du MOF représentée en bleu | alcane adsorbé en rouge.

Cette corrélation entre enthalpie d'adsorption et longueur de chaîne de l'alcane reflète donc l'interaction vdW avec les atomes du MOF. La forme du profil enthalpique obtenu en fonction de la longueur de l'alcane semble refléter le milieu d'adsorption.

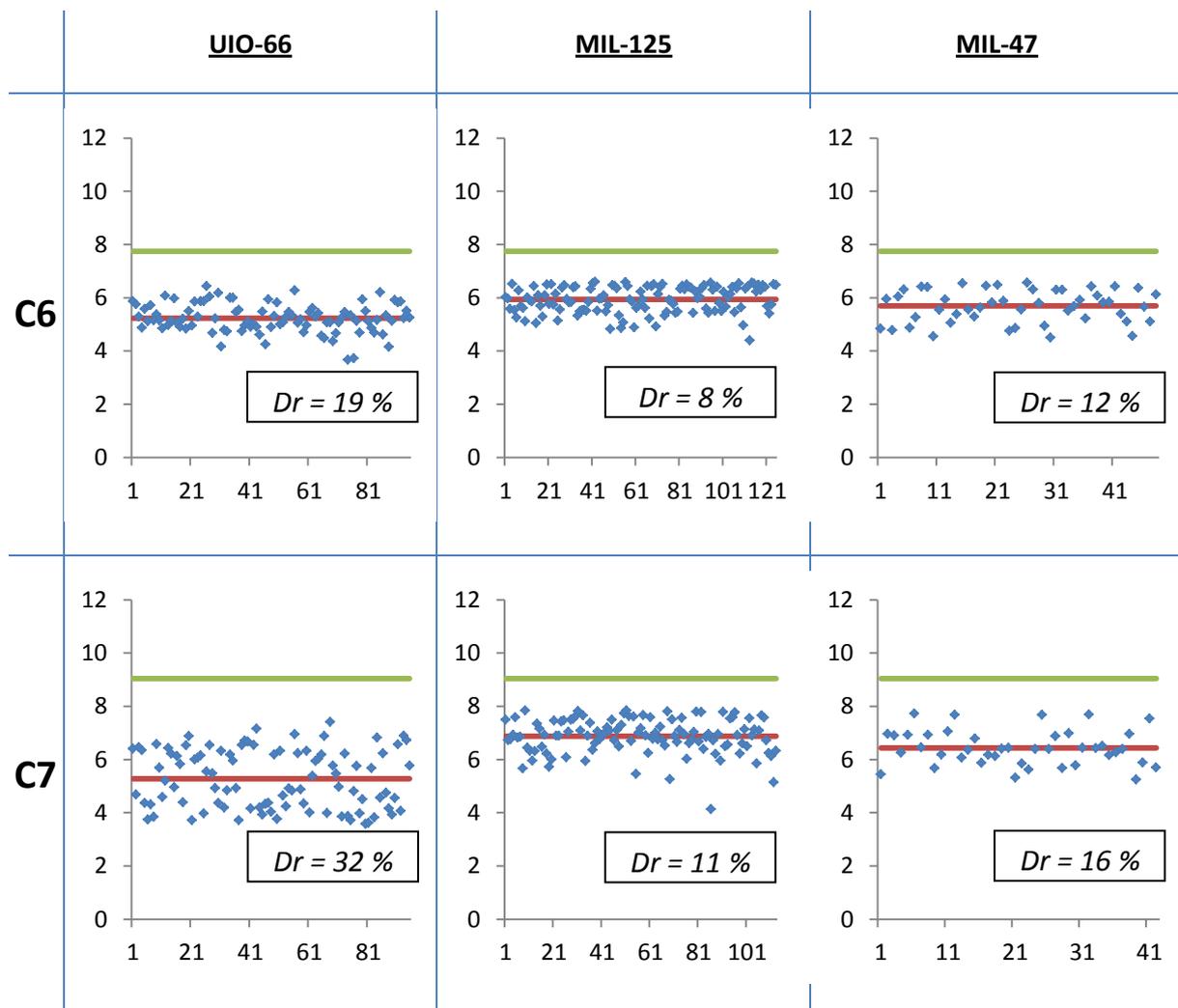
5 Etude de l'influence de l'adsorption sur la conformation des alcanes

Les alcanes ne possèdent que des liaisons C-C et C-H simples. Les liaisons simples permettent des libres rotations, et font de ces molécules des molécules flexibles. Le but de cette partie est d'observer cette flexibilité et de trouver les paramètres clés qui la régissent.

5.1 Comparaison des conformations des alcanes adsorbés dans les différents MOFs

Afin d'observer les différentes conformations pouvant exister, la méthode de mesure extrémité à extrémité précédemment décrite a été utilisée pour les trois MOFs (Figure 38). Ces graphes correspondent à la description du repliement des alcanes à haute pression relative de 0,8 à une température de 313K. Cette haute pression relative garantit la saturation du matériau en alcanes.

Par conséquent, le nombre de molécules que l'on utilise est grand lors de l'étude du repliement. Ainsi, nous devrions nous affranchir des dérives statistiques artificielles liées au manque de données représentatives de la statistique.



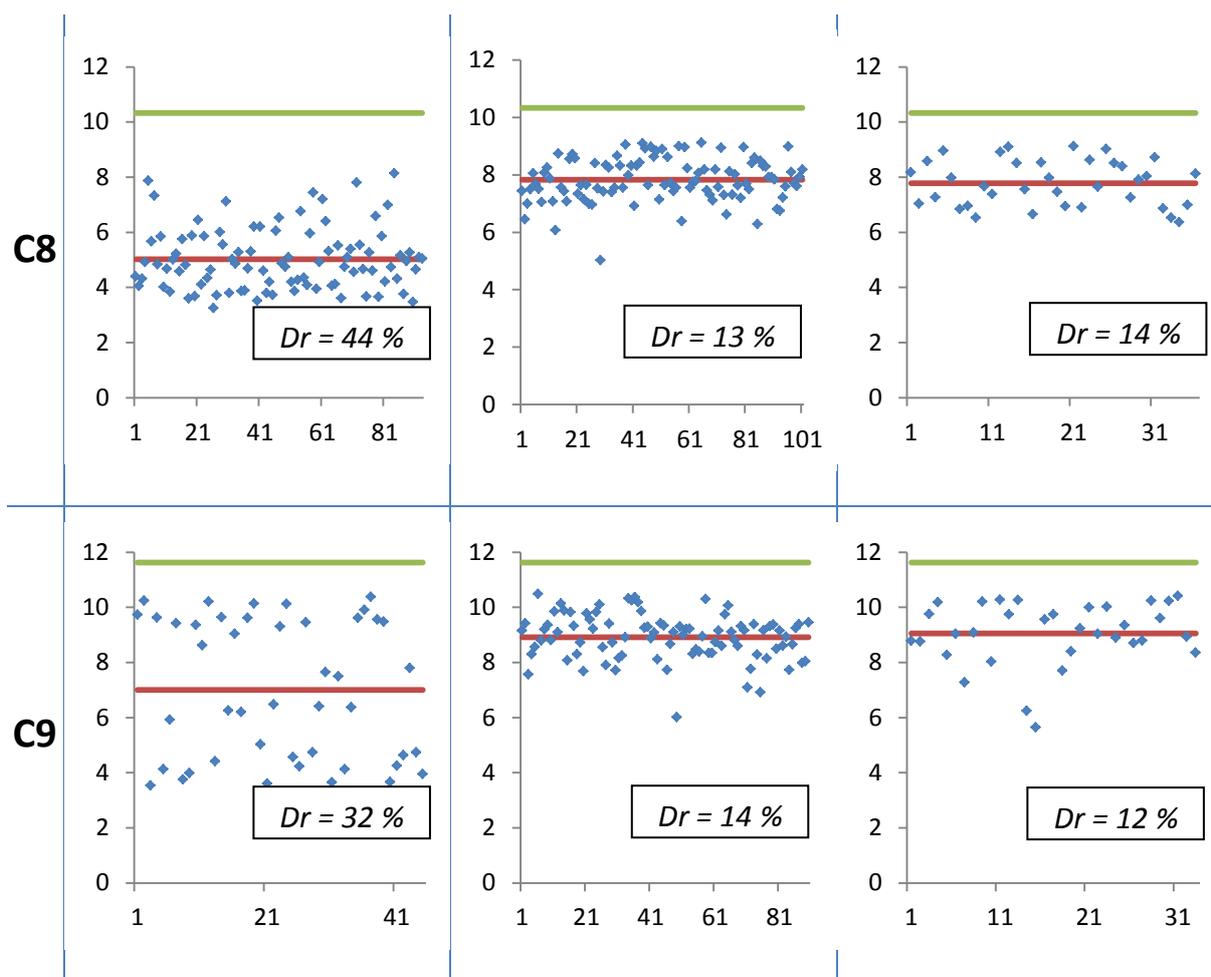


Figure 38 : Comparaison des degrés de repliement des alcanes de la série C6 à C9 dans les MOFs UiO-66, MIL-125 et MIL-47. L'abscisse représente chaque alcane d'indice i . L'ordonnée représente la distance mesurée extrémité à extrémité D_i de chaque alcane.

Code couleur : Les points bleus représentent chaque alcane pour un cliché instantané. La ligne rouge représente la moyenne D_m des distances extrémité à extrémité. La ligne verte représente la distance extrémité à extrémité d'un alcane en configuration 'tout-anti'.

Dans ces simulations, le degré de repliement D_r est grandement affecté par la nature du couple MOF/alcane et varie de 8% pour C6 dans le MIL-125 à 44% pour C8 dans UiO-66. Les degrés de repliement ont systématiquement une valeur plus faible dans le cas de C6 car une chaîne plus courte possède un coût énergétique lié au repliement plus important qu'une plus grande.

Dans le MIL-125, le degré de repliement D_r augmente avec la taille, passant de 8% à 14%. Les distances extrémités à extrémités D_i sont peu dispersées (environ 1 Å) pour toutes les tailles d'alcanes.

Dans le MIL-47, le degré de repliement **Dr** reste relativement constant (12 % pour C6, 16 % pour C7, 14 % pour C8, 12 % pour C9). Le degré de repliement associé à C7 se démarque légèrement de C6, C8 et C9. Cette différence est probablement liée au faible nombre d'échantillons mesurés pour effectuer une statistique. Les distances extrémités à extrémités **Di** sont peu dispersées autour de la moyenne **Dm** (moins de 1 Å) pour toutes les tailles d'alcane. Cette faible dispersion traduit un environnement où les alcanes ont un repliement imposé par le milieu. Toutefois, le cas de C9 se démarque des autres : il existe une faible population d'alcane (de l'ordre de 6 %) avec des **Di** de 6 Å.

Dans UiO-66, le comportement de l'adsorption d'alcane est encore différent. Le degré de repliement **Dr** augmente de la série C6 à C8, passant de 19 à 44 %. Cet accroissement de **Dr** est accompagné d'une dispersion des distances **Di** de plus en plus grande autour de la moyenne. Ceci reflète un changement progressif suivant la taille de l'alcane des sites d'adsorption. Le degré de repliement observé pour C9 (32 %) dans UiO-66 est inférieur à celui de C8 (44 %). L'adsorption de C9 se différencie également par la distribution des valeurs **Di** autour de la moyenne **Dm**. En effet, les valeurs mesurées de **Di** ne sont plus centrées autour de la moyenne, mais semblent se regrouper autour de trois distances (4, 7 et 10 Å). Ceci peut être expliqué par le changement de conformation des alcanes.

De manière générale, le repliement des alcanes est différent selon chaque MOF. Bien que le repliement semble similaire dans le MIL-125 et le MIL-47, l'évolution de **Dr** en fonction de la longueur de la chaîne est différente. En effet, un **Dr** constant dans le MIL-47 indique que, quelque soit la longueur de la chaîne, l'alcane n'est pas plus contraint de se replier. En revanche dans le MIL-125, plus un alcane est long, plus il se replie. Il semble donc que ce repliement soit lié à l'influence du milieu, i.e. du potentiel généré par le MOF. Cet effet est également connu dans le domaine des polymères où le repliement du polyéthylène dépend du solvant utilisé³¹. On retrouve ici la notion de solvant solide, introduite pour les matériaux adsorbants.

5.2 Critère pour avoir un repliement

L'adsorption étant un processus thermodynamique, elle sera d'autant plus favorable que l'énergie associée à ce processus sera grande. C'est-à-dire, dans le cas de l'adsorption d'alcane, l'adsorption s'effectue préférentiellement aux sites maximisant les interactions

vdW avec le MOF. Si on considérait un adsorbant rigide, cela reviendrait à trouver où la molécule aura les plus intenses interactions vdW avec les atomes du MOF.

Toutefois, les alcanes ne sont pas des molécules rigides. Comme nous l'ont montré les calculs de la partie précédente, les alcanes peuvent se replier, plus ou moins selon l'environnement. Ce phénomène de repliement a également été observé dans les nanotubes de carbones³². Si nous considérons un alcane dans le vide, la conformation où tous les angles dièdres sont en anti est la plus stable, car elle diminue la gêne stérique. Cette conformation théorique correspond à un degré de repliement $Dr = 0$ (Figure 32). A l'opposé, Les molécules adsorbées dans les MOFs se replient et possèdent donc un $Dr > 0$. Ce repliement a un coût énergétique, d'autant plus élevé que la molécule est repliée. L'adsorption est d'autant plus favorisée que les interactions MOF/alcanes augmentent. D'un autre côté, les alcanes repliés peuvent dans certains cas établir des interactions vdW plus fortes avec le MOF que des alcanes non repliés. Lors de ces adsorptions, la forme de l'alcane peut donc s'adapter à la forme de la porosité afin de maximiser les interactions vdW du couple MOF/alcanes.

Le phénomène de repliement des alcanes peut donc se résumer au compromis entre le coût d'énergie nécessaire pour se replier et le gain d'énergie apporté par le fait que la molécule augmente ses interactions vdW avec le MOF en se repliant. Ce compromis est illustré dans la Figure 39. La ligne en pointillés symbolise la limite au-delà de laquelle le compromis n'est plus énergétiquement favorable en faveur du repliement, et donc le repliement n'aura pas lieu.

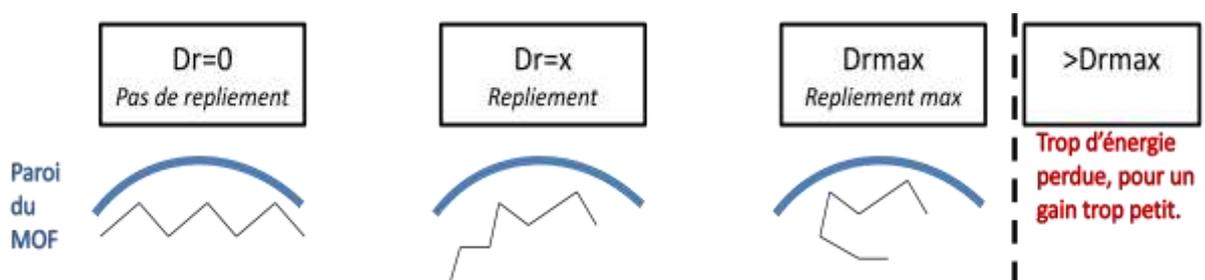


Figure 39 : Illustration du compromis entre le coût énergétique (lié au repliement) et le gain d'énergie apporté par les interactions avec les parois du MOF.

Code couleur : en bleu est symbolisé le MOF. En trait noir est symbolisé une molécule d'heptane.

Pour avoir un repliement maximum, il faut donc avoir des interactions MOF/alcanes qui seraient maximum avec l'alcane sous sa forme repliée, comme dans le MIL-125 et UIO-66.

En revanche, le repliement est minimum si la forme 'tout-anti' est déjà celle qui maximise les interactions vdW comme dans le MIL-47. Le repliement des alcanes est donc intimement lié à la forme et tailles des cavités du MOF.

6 Sites préférentiel d'adsorption dans les MOFs

6.1 MIL-47

A basse pression relative, les premières molécules s'adsorbent préférentiellement près des cycles aromatiques constituant le ligand organique. En effet, ces cycles aromatiques offrent les interactions vdW les plus importantes car elles concentrent 6 atomes de carbones. Dans la Figure 40 est illustrée l'adsorption de C6 à une pression relative de $1E-5$ selon trois orientations de la structure. Les deux orientations à gauche et à droite nous permettent d'observer que chaque n-hexane est adsorbé entre deux cycles aromatiques. D'autre part, aucune orientation particulière des alcanes au sein de la porosité n'est observée. Ces observations sont généralisables aux alcanes de tailles supérieures.

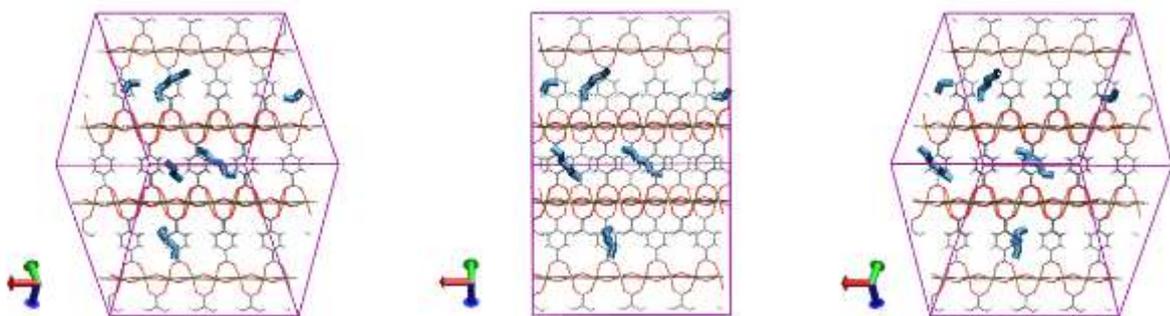


Figure 40 : Modélisation de l'adsorption de l'hexane dans le MIL-47 à une pression relative de $1E-5$ à une température de 313K selon trois orientations différentes.

Code couleur : la structure du MOF en traits fins, les alcanes en traits épais bleus.

A haute pression relative, les alcanes adsorbés s'orientent suivant les canaux. Cependant, les alcanes ne sont pas situés au centre du canal mais sur les bords afin de maximiser les interactions avec les cycles aromatiques du ligand organique. En fait, nous pouvons comprendre ces sites d'adsorption préférentiels en considérant deux champs de forces (Figure 41).

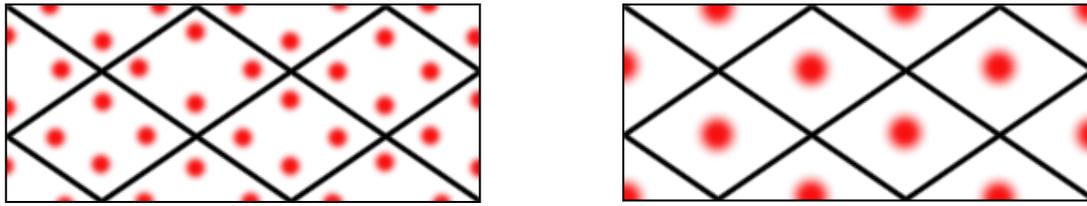


Figure 41 : Représentation schématique des zones où le potentiel d'interaction est maximum en rouge, soit pour le champs de force hybride UFF²⁷_Dreiding (à gauche), soit pour un champs de force modifié en augmentant de manière artificielle les distances d'équilibre des carbones aromatiques (à droite).

Code couleur : zone où le potentiel est maximum en rouge | structure du MOF en noir.

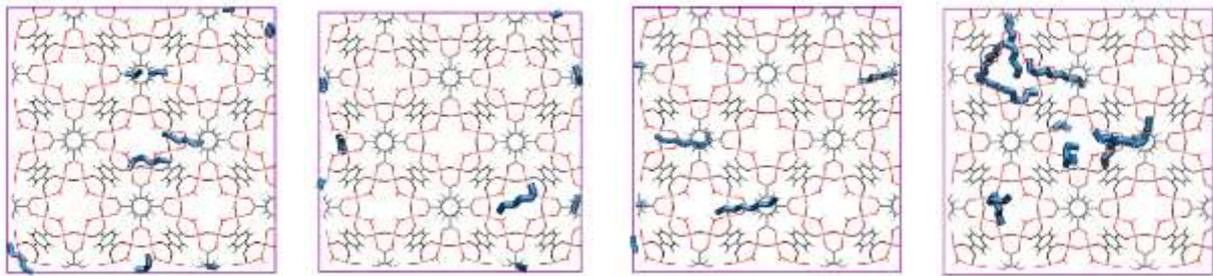
Le champ de force utilisé tout au long de ce travail est une combinaison des champs de force UFF²⁷/Dreiding pour le MOF. Ce champs de force favorise les positions situées entre les deux cycles aromatiques et oriente l'adsorption selon quatre axes au sein d'un canal. Cependant, il ne peut y avoir quatre alcanes adsorbés au sein d'un canal à cause de la gêne stérique. Il est toutefois possible d'obtenir l'adsorption de deux alcanes parallèles l'un à l'autre au sein d'un même canal.

En augmentant de manière artificielle les distances d'équilibre des potentiels lennard-jones, on observe seulement l'adsorption suivant un axe central. La présence de deux molécules parallèles au sein d'un même canal n'est plus observée. La paramétrisation du champs de force (des forces des interactions) joue donc un rôle prépondérant pour traiter de l'adsorption de molécules au sein du MIL-47.

6.2 MIL-125

Il existe 3 zones d'adsorption possibles dans le MIL-125. Deux de ces zones d'adsorption sont liées à deux types de cages : la cage octaédrique [Oh], la cage tétraédrique [Td]. Le passage entre ces deux cages est assuré par la fenêtre décrite par une face commune entre un octaèdre et un tétraèdre [Oh-Td]. Cette fenêtre constitue alors la 3^{ème} zone d'adsorption.

Dans la Figure 42 est présentée l'adsorption des alcanes C6 à C9 à basse pression relative. Les clichés montrés sont tirés de la fin de la simulation, et ne représentent évidemment qu'une possibilité statistique parmi d'autres.



C6

C7

C8

C9

Pression relative : $4^{\text{e}}-5$

Pression relative : $1^{\text{e}}-5$

Pression relative : $1^{\text{e}}-6$

Pression relative : $4^{\text{e}}-7$

Figure 42 : Adsorption des alcanes C6 à C9 à basse pression relative dans le MIL-125

A basse pression relative (correspondant à un remplissage de quelques molécules), l'adsorption d'alcanes n'est pas sélective de sites d'adsorption bien particuliers, mais se fait au sein de toute la porosité du MIL-125.

Si on considère l'adsorption de C6, nous observons des molécules à la fois au centre des cages [Oh] et [Td] ainsi qu'aux fenêtres [Oh-Td]. Ceci suggère une surface d'énergie potentielle relativement plate, sans minimum vraiment bien marqués. Les alcanes de grande taille, comme C16, sont cependant trop grand pour pouvoir rentrer au sein d'une cage [Td], et occupent donc à la fois les cages [Td] et les fenêtres [Oh-Td].

A haute pression, nous observons la même répartition à la fois dans les cages [Oh] et [Td] et aux fenêtres [Oh-Td].

6.3 UIO-66

Tout comme dans le MIL-125, il existe, au sein d'UiO66, trois zones d'adsorption possibles : la cage octaédrique [Oh], la cage tétraédrique [Td] et la fenêtre décrite par une face commune entre un octaèdre et un tétraèdre [Oh-Td].

6.3.1 Répartition selon les cages

A basse pression, lors des calculs Monte-Carlo, l'adsorption se fait préférentiellement dans les sites tétraédriques. De plus, des calculs de dynamiques à basse pression (avec un ou deux alcanes) montrent une migration des alcanes vers la cage [Td]. Il semble bien que les sites au sein de la cage [Td] soient les plus stables. Les alcanes au sein de [Td] étant les plus

confinés, ce sont ceux avec le plus d'interactions possibles avec les alcanes, il est donc logique qu'ils soient préférentiels pour l'adsorption.

Pour des alcanes plus longs, le site [Td] est mieux décrit par [Oh-Td], [Td] étant toujours le site le plus stable, mais l'alcane étant trop long il déborde dans le site [Oh].

Pour C6, C7, C8, l'adsorption à haute pression relative (à saturation) se fait ainsi : 1 alcane/[Oh] + 1 alcane/[Td], tous les sites sont remplis. Pour C9, l'adsorption se fait ainsi : 1 alcane [Oh-Td], mais tous les sites ne sont pas remplis. Mais pourquoi observe-t-on ce brusque changement en ajoutant seulement un CH₂ à l'alcane adsorbé ?

Le Tableau 4 regroupe les différents sites d'adsorption observés dans nos simulations à haute pression relative ($p/p_0 = 0,8$) à 313 K pour les alcanes C6 à C9.

Tableau 4 : Sites d'adsorption ainsi que leur occupation selon les différents alcanes dans UiO-66(Zr)_HY

Alcane	Nombres de molécules	Site d'adsorption	Occupation des sites (nb d'alcanes / site)	Pourcentage de sites occupés
C6-C8	12	[Oh]+[Td]	1/[Oh]	100 % des [Oh]
			1/[Td]	100 % des [Td]
C9	6	[Oh-Td]+ [Oh]	1/[Oh-Td]	12.5% des [Oh-Td]
			1/[Oh]	50% [Oh]

On observe deux régimes d'adsorption, un à 12 alcanes par UC, reflétant une occupation de tous les sites [Oh] et [Td], et un à 4 alcanes par UC, reflétant une occupation de 1/8 de tous les sites [Oh-Td].

Il y'a entre l'adsorption de C8 et C9 une brutale transition, passant d'un système où les alcanes sont en configuration repliée à un système en configuration allongée. Bien que la configuration allongée de l'alcane soit la plus stable dans le vide, il serait une erreur de ne pas considérer les conformations repliées. Mais, le site [Td] ayant une taille finie, il semble que pour C9, il devient trop coûteux en énergie de se replier autant dans un si petit espace, il préfère ainsi adopter une conformation allongée et s'adsorber dans la fenêtre [Oh-Td]. Mais,

même si le C9 passe d'une conformation repliée à une conformation allongée, cela n'explique toujours pas une telle différence dans l'adsorption.

La hauteur d'un site tétraédrique mesure environ 9,12 Å (entre la base et un sommet). On remarque que C9 dépasse cette taille limite, et ne peut donc plus rentrer entièrement au sein d'un [Td], mais dépasse dans le site [Oh]. Il s'adsorbe à la fenêtre entre le site [Oh] et [Td], au site [Td-Oh], gênant ainsi l'adsorption d'autres molécules dans le site [Oh], mais aussi d'autres molécules qui pourraient s'adsorber en [Oh-Td]. Il est également intéressant de noter que C8 fait quasiment la même taille que le site tétraédrique, et que la quantité maximum à saturation est justement observée pour C8.

Le brutal changement de comportement entre C8 et C9 semble être dû à un effet de taille : les C8 se replient au sein de sites [Td], les C9 sont trop grands pour se replier (devient trop coûteux en énergie) et sont donc en conformation allongée, ainsi ils débordent vers les sites [Oh] et perturbent par conséquent l'adsorption d'autres molécules dans les sites [Oh].

6.3.2 Dissociation du comportement des cages [Oh] et [Td]

En tournant les cycles aromatiques artificiellement à 90°, les sites [Td] sont bloqués et les sites [Oh] sont alors légèrement plus grands. Cette modification rend impossible l'adsorption dans les cages tétraédriques, tout en changeant peu la morphologie des cages octaédriques (Figure 43). On peut ainsi étudier les cages octaédriques et tétraédriques de façon dissociée.

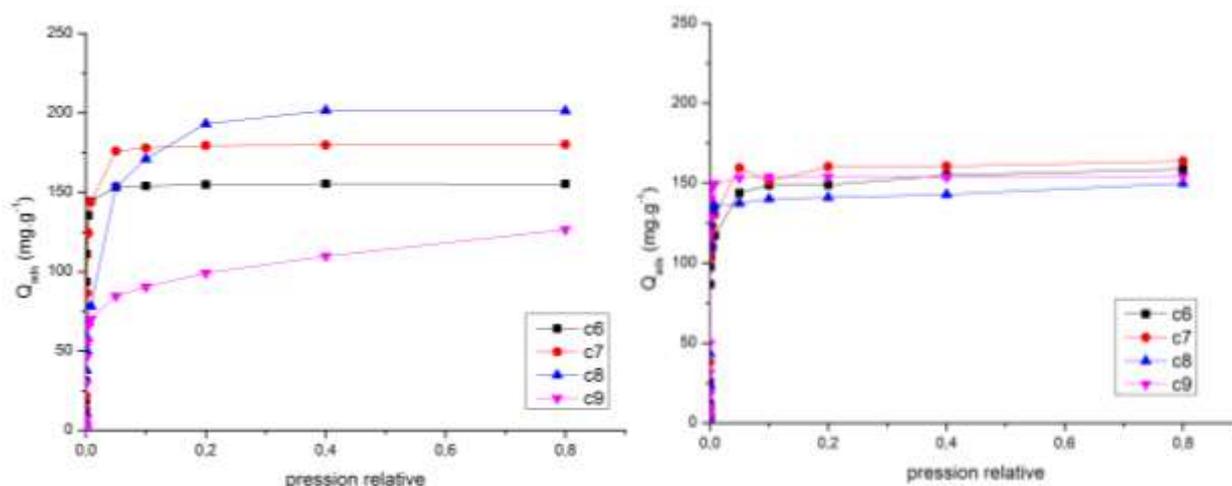


Figure 43 : Isotherme d'adsorption des alcanes C6-C9 dans UIO-66(Zr)_HY à 313K pour un angle $\Theta=0^\circ$ (gauche) et $\Theta=90^\circ$ (droite)

Lorsque $\Theta=90^\circ$, la masse adsorbée d'alcane dans UiO-66(Zr)_HY pour une série de C6 à C9 est la même, ce qui est équivalent à un changement du nombre de molécules. Ceci est un comportement classique qui décrit le remplissage des cavités octaédriques. Le comportement singulier pour la série C6-C8 de l'adsorption, lorsque $\Theta=0^\circ$, est donc dû à l'adsorption au sein de sites [Td]. Au sein d'un site [Td], que l'alcane adsorbé soit un C6 ou un C8, on adsorbe qu'une seule molécule.

On constate que l'isotherme d'adsorption de C6 atteint la même quantité à saturation dans les deux cas. Ceci est surprenant, car à un angle de 0° , des molécules C6 étant adsorbées dans les sites tétraédriques, l'isotherme à 90° (avec les sites tétraédriques bloqués) devrait atteindre une valeur inférieure à saturation. Cependant, à basse pression, la pente plus raide dans le cas d'un angle $\Theta=0^\circ$ que dans le cas de $\Theta=90^\circ$ dénote d'une interaction plus forte avec le réseau, et donc d'un changement du site d'adsorption. C'est bien ce que l'on observe à saturation : pour $\Theta=0^\circ$, tous les sites [Td] et les sites [Oh] sont occupés par un alcane ; pour $\Theta=90^\circ$ tous les sites [Oh] sont occupés par trois molécules. Les sites [Td] étant deux fois plus nombreux que les sites [Oh], le même nombre de molécules de C6 (ainsi que la même quantité) est adsorbée dans les deux cas.

L'approche par rotation des cycles aromatiques à 90° ne permet donc pas de dissocier l'adsorption dans les cages [Oh] et [Td]. En effectuant une rotation à 90° , les cavités [Td] deviennent inaccessibles mais les cavités [Oh] peuvent accueillir plus d'alcane. En conclusion, les isothermes d'adsorption obtenues pour une rotation à 90° ne reflètent donc pas seulement l'adsorption sans rotation dans les cages [Td]. En revanche, nous pouvons conclure que les masses adsorbées (différentes selon la taille de l'alcane) dans le cas de UiO-66-HY ont pour origine l'existence simultanée des cages [Oh] et [Td].

7 Etude de l'influence de la taille de la molécule adsorbée sur la sélectivité du site d'adsorption

Dans le MIL-47 et le MIL-125, la masse d'alcane adsorbés à saturation est quasi-constante pour la série de C6 à C9. Dans ces deux matériaux, les alcanes s'adsorbent au sein de toute la porosité, sans montrer de cavités préférentielles à basse pression relative.

Dans UiO-66-HY, le même nombre de molécules est adsorbé à haute pression pour C6, C7, C8. La masse adsorbée est donc croissante peu à peu dans cette série. En revanche, C9 ne

suit pas la même tendance, environ deux fois moins de molécules sont adsorbées comparé à C6, C7 ou C8. Un changement si radical dans l'adsorption des alcanes peut s'expliquer par un changement soudain du site d'adsorption (Figure 44).

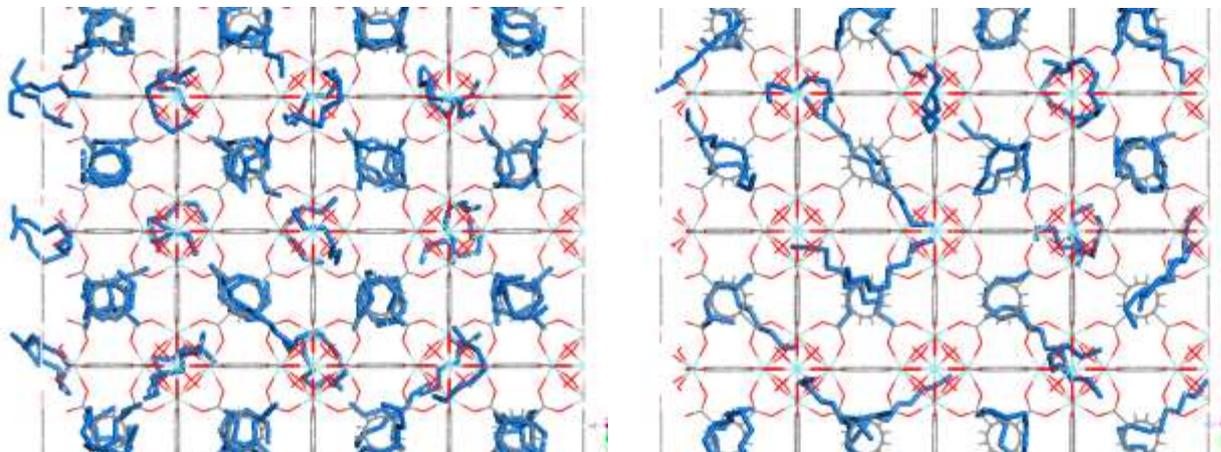


Figure 44 : Cliché de l'adsorption simulée de C8 (à gauche) et C9 (à droite) dans UiO-66(Zr)_HY à une pression relative de 0,8 et à une température de 313K.

Code couleur : alcanes en traits épais bleus. Les traits fins représentent la structure du MOF. Les carbones sont présentés en gris, les oxygènes en rouge et les zirconiums en cyan.

Afin d'étudier l'influence de la taille sur la sélectivité du site d'adsorption dans UiO-66-HY, nous avons étendu notre étude à des alcanes allant de C4 à C16. L'objectif est d'identifier si le comportement particulier de C9 est un comportement isolé, ou si un alcane plus long présente un comportement similaire. Dans cette optique, les isothermes d'adsorption d'alcane de C4 à C16 simulés à 313 K sont présentées dans la Figure 45.

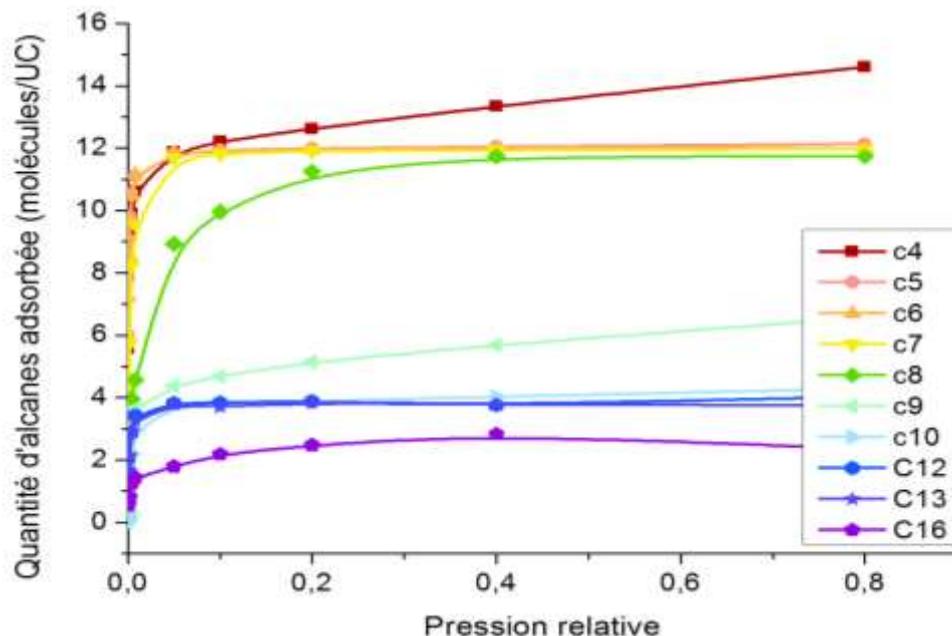


Figure 45 : Isotherme d'adsorptions des alcanes de C4 à C16 dans UiO66-HY simulés à 313 K et représentées en nombre de molécules/UC.

De manière générale, on constate que les quantités adsorbées diminuent avec la taille de l'alcane considéré. Cette tendance est tout à fait logique si l'on considère qu'un alcane plus grand occupe un espace plus important qu'un petit. Cependant, cette tendance générale n'est pas suivie pour toute augmentation de taille de l'alcane.

A basse pression relative, il est possible de rationaliser les sites d'adsorption préférentiels en observant les changements de conformations des alcanes au sein du MOF. Par analyse des clichés d'adsorption à une pression donnée, une représentation géométrique de l'adsorption des alcanes de taille allant de C6 à C16 sur les sites préférentiels a pu être établie (Figure 46). Cette figure nous permet d'illustrer les positions des alcanes dans le UiO66-HY à basse pression, c'est-à-dire celles présentant une plus grande interaction MOF/alcanes.

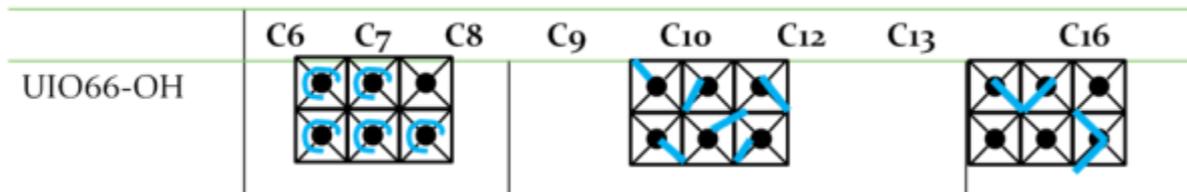


Figure 46 : Représentation géométrique de l'adsorption des alcanes de taille allant de C6 à C16 sur les sites préférentiels dans UiO-66OH.

Code couleur : La structure est représentée en noir et l'alcane en bleu. Les ronds symbolisent le centre des cages [Td] et les croisements entre lignes symbolisent le centre des cages [Oh]. Les fenêtres [Oh-Td] sont donc situées entre les deux cages sur cette représentation.

D'après ces résultats, on peut constater que : les alcanes de C4 à C8 s'adsorbent préférentiellement dans les cavités [Td], les alcanes de C9 à C13 s'adsorbent préférentiellement aux fenêtres [Oh-Td], tandis que les C16 occupent deux cavités [Td] et une [Oh].

Dans le cas des hautes pressions relatives, deux groupes peuvent être différenciés de la tendance générale sur la base de la quantité adsorbée à saturation. Le premier contient des alcanes compris entre C5 et C8. Le deuxième contient des alcanes compris entre C10 et C13. Dans ces deux cas, la quantité adsorbée à haute pression n'augmente pas avec la taille de l'alcane. Elle est de l'ordre de 14 molécules/UC pour les alcanes de la série C5 à C8, et de l'ordre de 4 molécules/UC pour la série de C10 à C13.

Afin d'avoir une meilleure compréhension de ces deux domaines particuliers, nous avons analysé les clichés d'adsorption d'alcanes à haute pression. De cette analyse découle Le Tableau 5. Il regroupe le nombre de molécules adsorbées à une pression relative de 0,8 pour chaque alcane, ainsi que la position des molécules adsorbées.

Tableau 5 : données issues des clichés de l'adsorption à une pression relative de 0,8 pour chaque alcane. La deuxième colonne décrit le nombre de molécules observées sur l'isotherme. La troisième décrit quelles cavités sont occupées et la quatrième combien de molécules sont présentes par cavité. La dernière colonne donne les pourcentages d'occupation des cavités.

Alcane	Nombres de molécules	Site d'adsorption	Occupation des sites (nb d'alcanes / site)	Pourcentage d'occupation
C4	14	[Oh] + [Td]	2/[Oh] ou 1/[Oh] 1/[Td]	50 % 2/[Oh], 50 % 1/[Oh] 100 %
C5-C8	12	[Oh] + [Td]	1/[Oh] 1/[Td]	100 % des [Oh] 100 % des [Td]
C9	6	[Oh-Td] + [Oh]	1/[Oh-Td] 1/[Oh]	12.5 % des [Oh-Td] 50 % [Oh]
C10-C13	4	[Oh-Td]	1/[Oh-Td]	12.5 % des [Oh-Td]

Il existe quatre cavités [Oh] et huit cavités [Td] au sein d'une UC. De ce tableau, nous pouvons déduire que le domaine de C5 à C8 correspond à une occupation par un alcane de toutes les cavités [Oh] et [Td] (correspondant donc à un nombre total de molécules adsorbées à 12/UC). Le domaine de C10 à C13 correspond à une occupation de un huitième des fenêtres [Oh-Td]. Ces deux régimes d'adsorption sont stables sur une gamme de taille de trois carbones.

A haute pression relative, l'adsorption de C4 s'écarte du groupe C5-C8 et est caractérisé par l'adsorption de 14 alcanes par UC. L'adsorption de C9 s'écarte du groupe C10-C13 avec une quantité de 6 molécules par UC. Les écarts à ces 2 régimes limites (14 et 6 molécules) peuvent être expliqués par le remplissage des sites [Oh] par de nouvelles molécules. Cet équilibre très sensible est contrôlé par la variation de pression : en augmentant la pression relative il est possible d'avoir l'adsorption d'un plus grand nombre de molécules dans les cages [Oh] par compression de la phase adsorbée.

Le comportement de C4 et de C9 à basse pression et à haute pression relative est différent en terme de quantité adsorbée. A basse pression relative, C4 ne se démarque pas de l'adsorption de C5 à C8. C9 ne se démarque pas de l'adsorption de C10 à C13. En effet, ces deux cas spécifiques ne s'observent que pour de hautes pressions relatives, et reflètent le remplissage des cages [Oh]. Dans les deux cas, ce comportement est attribuable à la compressibilité de la phase adsorbée au sein des [Oh] contrôlée par la pression. L'adsorption de C4 et C9 ne semblent donc être que des régimes d'adsorption transitoires.

8 Etude de l'influence de la modification de la structure du SBU (UiO-66)

8.1 Hydroxylation

Expérimentalement, selon la température du traitement thermique précédent l'adsorption, la SBU d'UiO-66 peut se présenter sous deux formes : Soit sous la forme Zr_6O_6 notée dans la suite UiO-66(Zr)_DH, soit sous une forme hydroxylée $Zr_6O_8H_4$, notée UiO-66(Zr)_HY (Figure 47).



Figure 47 : Structure du SBU Zr_6O_6 constituant le MOF sous la forme UiO-66(Zr)_DH (à gauche) et celle du SBU $Zr_6O_8H_4$ constituant le MOF sous la forme UiO-66(Zr)_OH (à droite)

Code couleur : Oxygènes en rouge, hydrogènes en blanc, zirconium en gris clair

L'hydroxylation modifie la chimie de surface des matériaux en ajoutant de nouveaux sites d'adsorption potentiels. D'autre part, l'hydroxylation provoque une réduction du volume accessible dû à la gêne stérique occasionnée par ces groupes. Nous avons donc étudié l'influence de la forme du SBU (hydroxylée ou non) sur l'adsorption d'alcane.

8.2 Effet sur l'adsorption

Par la modélisation, on peut déterminer l'influence de l'hydroxylation en simulant les isothermes d'adsorption des alcanes C6-C9 dans les deux matériaux (UiO-66(Zr)_DH et UiO-66(Zr)_HY). Toutes ces isothermes ont été simulées à une température de 313 K (Figure 48).

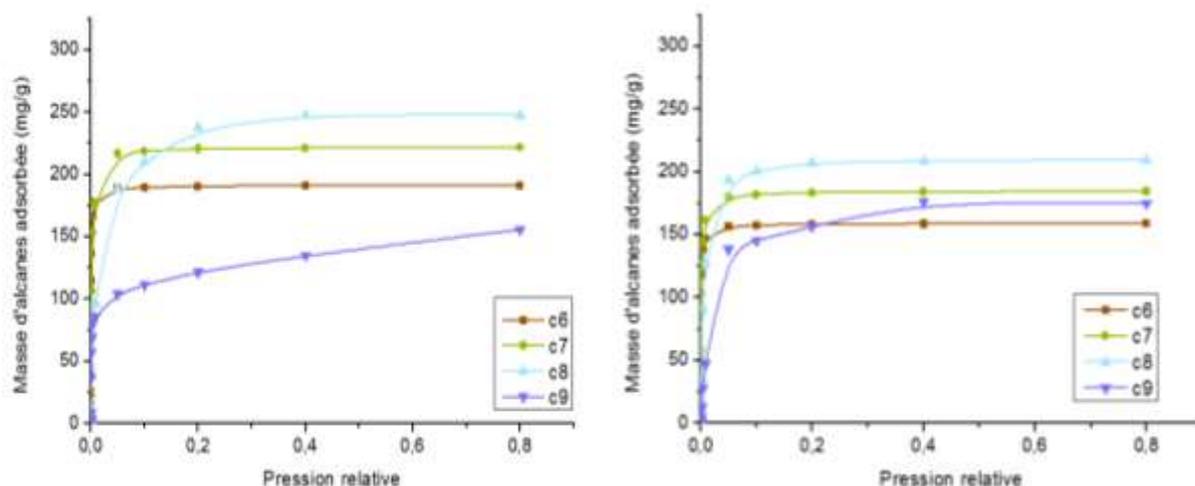


Figure 48 : Isotherme d'adsorption des alcanes C6-C9 dans UiO-66(Zr)_HY à 313K (gauche) et UiO-66(Zr)_DH (droite)

Les isothermes d'adsorption correspondant aux alcanes de C6 à C8 dans UiO-66_DH présentent à saturation une masse adsorbée inférieure (d'environ 50 mg/g) à celle observée dans UiO-66_HY. En revanche, l'isotherme de C9 subit un changement spectaculaire. A une pression relative de 0,4, la masse de C9 adsorbée dans UiO-66(Zr)_HY est de 125 mg/g alors que celle adsorbée dans UiO-66(Zr)_DH est de 175 mg. On peut d'ores et déjà écarter l'hypothèse selon laquelle la présence de groupement hydroxy sur la structure apporterait de nouveaux sites d'adsorptions pour C9, puisque l'isotherme de la forme UiO-66(Zr)_HY présente une quantité adsorbée plus faible que celui de la forme UiO-66(Zr)_DH.

Outre l'apport d'un nouveau site d'adsorption potentiel, les hydrogènes apportent une gêne stérique, par rapport à un oxygène nu dans UiO-66(Zr)_DH. Afin d'observer l'influence de l'hydroxylation sur les alcanes adsorbés, nous pouvons quantifier le degré de repliements des alcanes dans ces structures à une pression relative de 0,8 (Tableau 6).

Tableau 6 : Degrés de repliement Dr des alcanes C6 à C9 pour UiO-66_HY et UiO-66_DH à une pression relative de 0,8 à 313 K.

	C6	C7	C8	C9
Degré de repliement dans UiO-66(Zr)_HY	19 %	32 %	44 %	32 %
Degré de repliement dans UiO-66(Zr)_DH	20 %	34 %	43 %	24 %

Les degrés de repliement des alcanes possédant de six à huit carbones sont similaires (différences de moins de 2 %), confirmant ainsi l'observation faite sur les isothermes d'adsorption. En revanche, le degré de repliement de C9 est de 32 % dans UiO-66(Zr)_HY contre 24 % dans UiO-66(Zr)_DH. La gêne stérique causée par la présence des groupements hydroxy contraint donc les alcanes à se replier d'avantage dans UiO-66(Zr)_HY.

Même si cette gêne stérique est peu importante, les groupements hydroxy pointent vers l'intérieur des sites [Td], qui sont des sites déjà très confinés. Ainsi, la hauteur du tétraèdre passe de 10.08 Å à 9.12 Å en hydroxylant UiO-66. Cette diminution du volume accessible de la cage [Td] dans la forme hydroxylée induit pour C9 de sortir d'avantage de la cage que dans la forme UiO-66(Zr)_DH. Cette partie hors de la cage gêne l'adsorption d'autres molécules dans les sites [Oh-Td] et [Oh]. Par conséquent, l'adsorption des molécules de C9 dans d'autres sites est donc plus gênée dans le cas de UiO-66(Zr)_OH que dans UiO-66(Zr)_DH. En effet, la quantité observée à saturation est inférieure dans UiO-66(Zr)_OH. Afin de minimiser l'impact énergétique de cet effet, les molécules de C9 se replient d'avantage dans UiO-66(Zr)_OH. Cependant, même si de façon générale le repliement augmente le nombre de molécules adsorbées, il ne suffit pas à compenser la diminution du nombre de molécules.

Afin de clarifier d'avantage le comportement des alcanes, nous pouvons représenter l'adsorption dans les deux matériaux de façon schématique à faible pression relative (Figure 49).

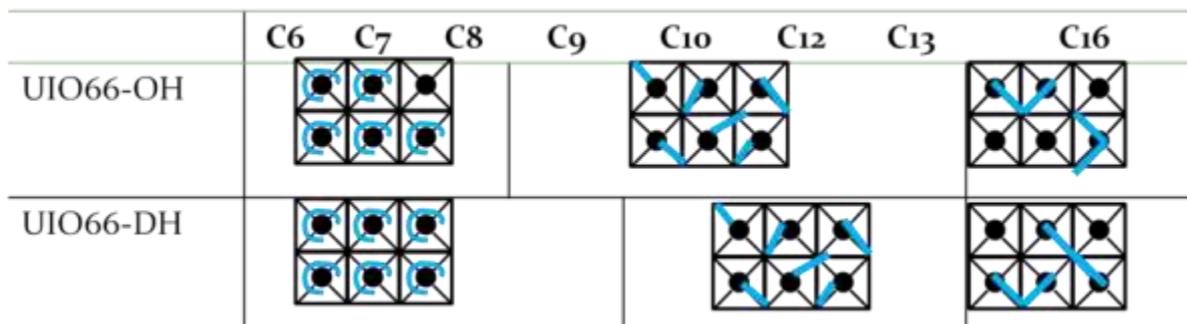


Figure 49 : Représentation géométrique de l'adsorption des alcanes de taille allant de C6 à C16 sur les sites préférentiels dans UiO-66DH et UiO-66OH.

Code couleur : La structure est représentée en noir et l'alcane en bleu. Les ronds symbolisent le centre des cages [Td] et les croisement entre lignes symbolisent le centre des cages [Oh]. Les fenêtres [Oh-Td] sont donc situées entre les deux cages sur cette représentation.

Il existe une transition entre l'adsorption préférentielle dans les cages [Td] et celle aux fenêtres [Oh-Td]. Cette transition a lieu entre C8 et C9 dans UiO-66(Zr)_OH, alors qu'elle intervient entre C9 et C10 dans UiO-66(Zr)_DH. L'effet de l'hydroxylation est donc de décaler cette transition de comportement à des alcanes plus courts à cause de la gêne stérique.

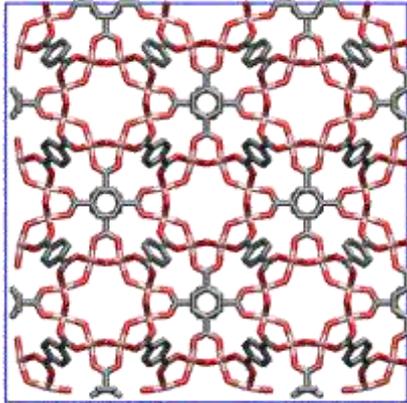
9 Etude de l'influence de la modification du ligand organique

Dans la partie bibliographie, nous avons montré que la fonctionnalisation du ligand organique est une approche efficace afin d'effectuer la séparation de molécules apolaires et de molécules polaires.³³ Toutefois, l'effet de la fonctionnalisation a peu d'effet sur l'adsorption de l'hydrogène³⁴ qui est une petite molécule apolaire. En revanche, le comportement des grandes molécules apolaires vis-à-vis de la fonctionnalisation a été relativement peu étudié en littérature. Notre choix s'est porté sur une fonctionnalisation par une fonction amine NH₂. Cette fonctionnalisation, de par sa nature chimique, apporte des propriétés basiques. D'autre part, le groupement NH₂ possédant un petit volume, le volume et la forme des cages devraient assez peu changer.

9.1 Comparaison du MIL-125 et du MIL-125-NH₂

Pour la fonctionnalisation par NH₂, nous avons fait le choix de ne substituer qu'un seul hydrogène par un groupe NH₂ pour chaque ligand organique (Figure 50). D'autre part, la fonctionnalisation est réalisée de façon à ce qu'il n'y ait qu'un seul groupe NH₂ dans chaque fenêtre [Oh-Td].

MIL-125



MIL-125-NH2

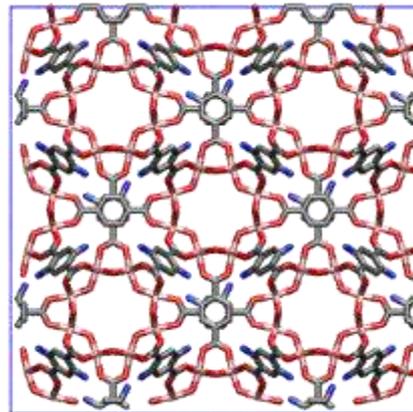


Figure 50 : Vue de la structure du MIL 125 (à gauche) et du MIL-125 dont chaque ligand organique est fonctionnalisé par un groupement NH2 (à droite). Les hydrogènes ont été ôtés pour plus de clarté.

Code couleur : oxygène en rouge | azote en bleu | carbone en gris | titane en gris clair.

Les isothermes d'adsorptions simulées des alcanes C6-C9 dans le matériau fonctionnalisé ou non fonctionnalisé sont présentées dans la Figure 51.

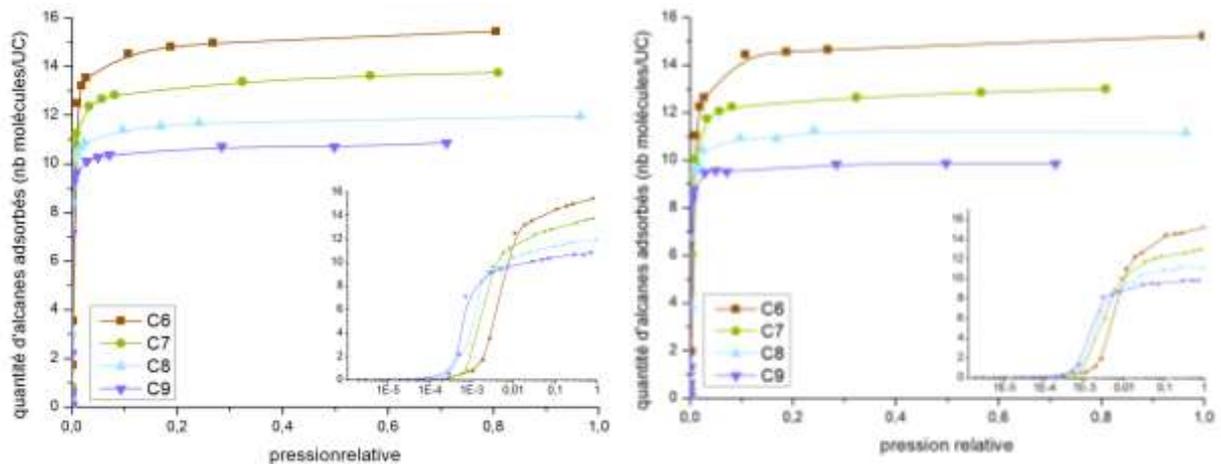


Figure 51 : Isothermes d'adsorption des alcanes C6 à C9 simulés dans les matériaux MIL-125 et MIL-125-NH2 à une température de 313K.

Les isothermes d'adsorption simulées avec et sans fonctionnalisation sont très similaires. Pour la série de C6 à C9, quasiment la même quantité est adsorbée à saturation dans les deux matériaux. Une très légère différence est observée, attribuable au volume supplémentaire occupé par les groupements NH₂, mais qui représentent seulement une très

faible part de tout le volume accessible. Le comportement à basse pression est très légèrement affecté lui aussi. Les groupements NH_2 offrant un site d'interaction supplémentaire, l'affinité entre l'alcane et le MOF s'en retrouve augmentée.

Au-delà de l'isotherme d'adsorption, il est utile de regarder également la conformation en détail des alcanes afin d'avoir un regard microscopique de l'adsorption (Figure 52).

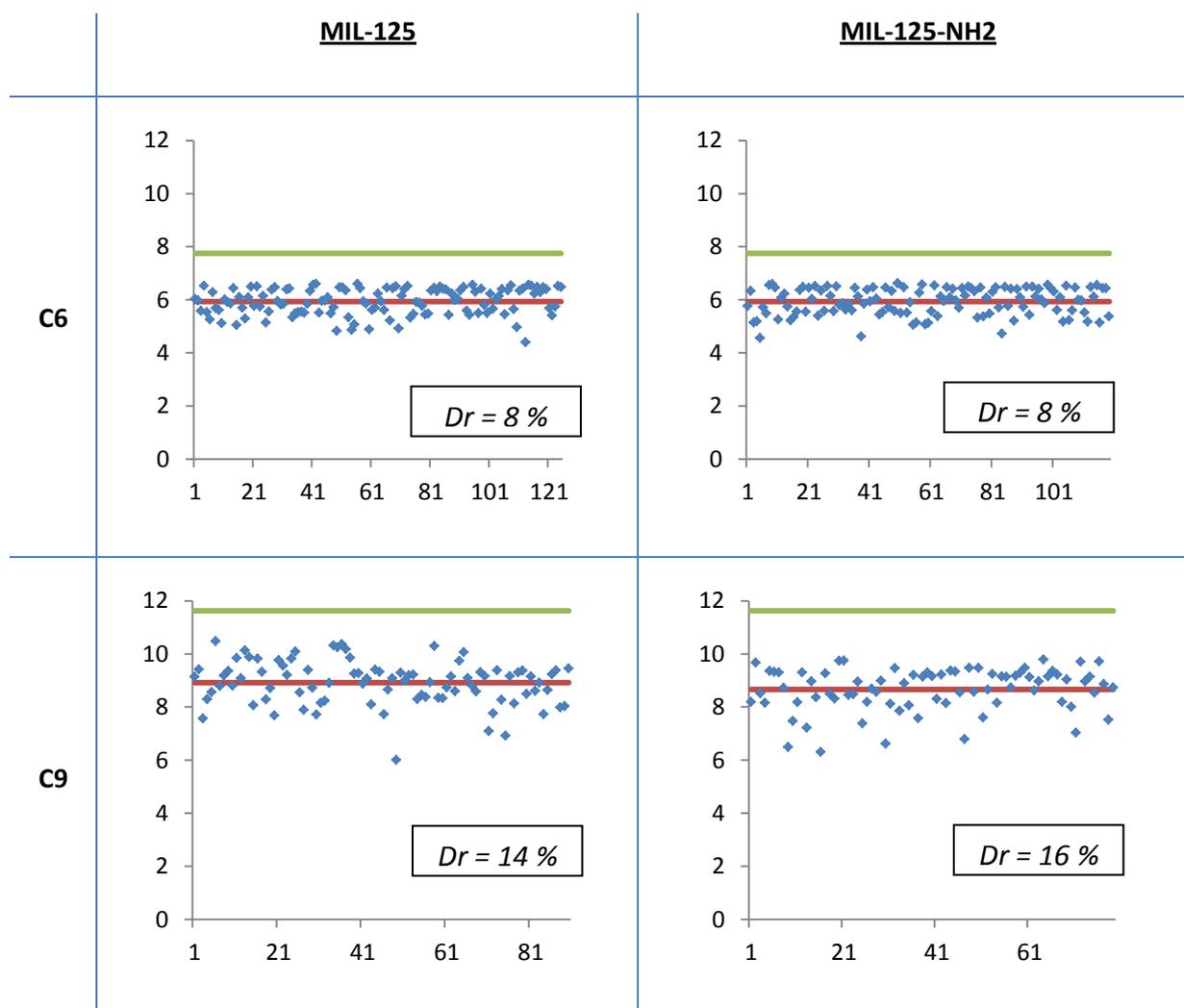


Figure 52 : Comparaison des degrés de repliement des alcanes C6 et C9 dans le MIL-125 (à gauche) et le MIL-125_NH2 (à droite). L'abscisse représente chaque alcane d'indice i . L'ordonnée représente la distance mesurée extrémité à extrémité D_i de chaque alcane.

Code couleur : Les points bleus représentent chaque alcane pour un cliché instantané. La ligne rouge représente la moyenne D_m des distances extrémité à extrémité. La ligne verte représente la distance extrémité à extrémité d'un alcane en configuration 'tout-anti'.

Le degré de repliement des alcanes entre le matériau fonctionnalisé ou non fonctionnalisé est très proche. D'autre part, la dispersion des distances extrémité à extrémité des alcanes autour de la moyenne semble également être quasi identique. Toutes ces informations

dénotent d'une conformation similaire des alcanes au sein du MIL-125 fonctionnalisé ou non-fonctionnalisé.

9.2 Comparaison de UIO-66-DH et UIO-66-DH-NH₂

Pour la fonctionnalisation par NH₂, nous avons utilisé la même approche que dans le MIL-125. Nous avons fait le choix de ne substituer qu'un seul hydrogène par un groupe NH₂ pour chaque ligand organique. D'autre part, la fonctionnalisation est réalisée de façon à ce qu'il n'y ait qu'un seul groupe NH₂ dans chaque fenêtre [Oh-Td]. Les isothermes d'adsorptions simulées des alcanes C6-C9 dans le matériau fonctionnalisé ou non sont présentées dans la Figure 53.

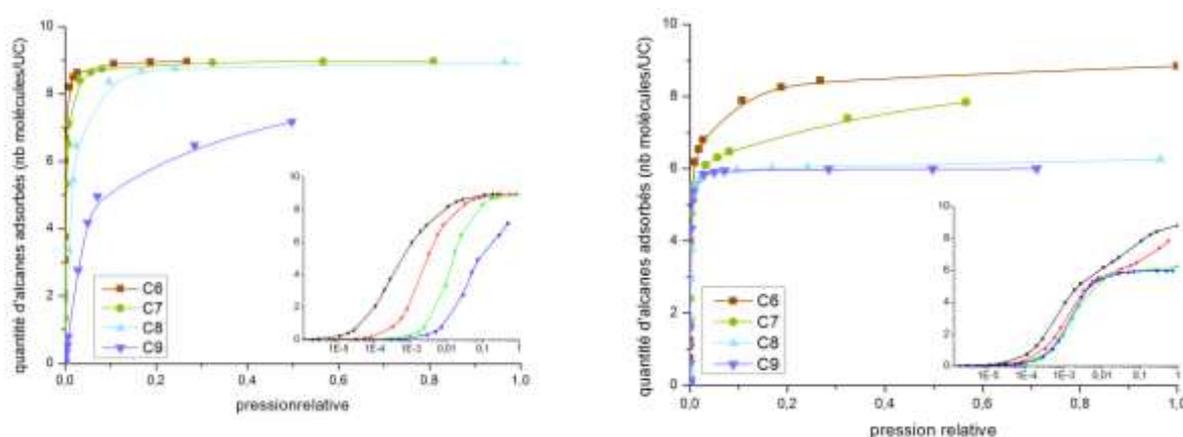


Figure 53 : Isothermes d'adsorption des alcanes C6 à C9 simulés dans les matériaux UIO-66_DH et UiO-66_DH-NH₂ à une température de 313K.

La comparaison des isothermes révèle une différence de comportement de l'adsorption des alcanes dans les matériaux UiO-66-DH ou UiO-66-DH-NH₂.

Pour des pressions relatives faibles, l'isotherme d'adsorption du n-hexane est similaire dans les deux matériaux, suggérant des interactions similaires dans les deux cas. Dans UiO66-DH, l'adsorption se fait à des pressions relatives d'autant plus hautes que la longueur de l'alcane augmente. Ceci suggère que plus un alcane est grand, moins il interagit avec l'UiO66-DH. Dans UiO66-DH-NH₂, les isothermes d'adsorption d'alcanes de la série C6 à C9 sont quasiment confondues pour des pressions relatives comprises entre 1E-5 et 1E-2. Ceci suggère que les interactions de ces alcanes avec l'UiO66-DH-NH₂ sont équivalentes quelque soit la longueur de l'alcane.

Pour une pression relative de 0,8, la même quantité de n-hexane (plus de 8 molécules par UC) est adsorbée dans UIO66-DH et UIO66-DH-NH₂. En revanche, la quantité adsorbée d'alcane C7 à C9 à cette pression relative est différente dans ces deux matériaux.

Afin d'avoir de plus amples informations sur l'adsorption, nous nous sommes intéressés au repliement des alcanes dans le matériau fonctionnalisé et non-fonctionnalisé. Par souci de clarté, seules les études du repliement de C6 et C9 sont montrées dans la Figure 54.

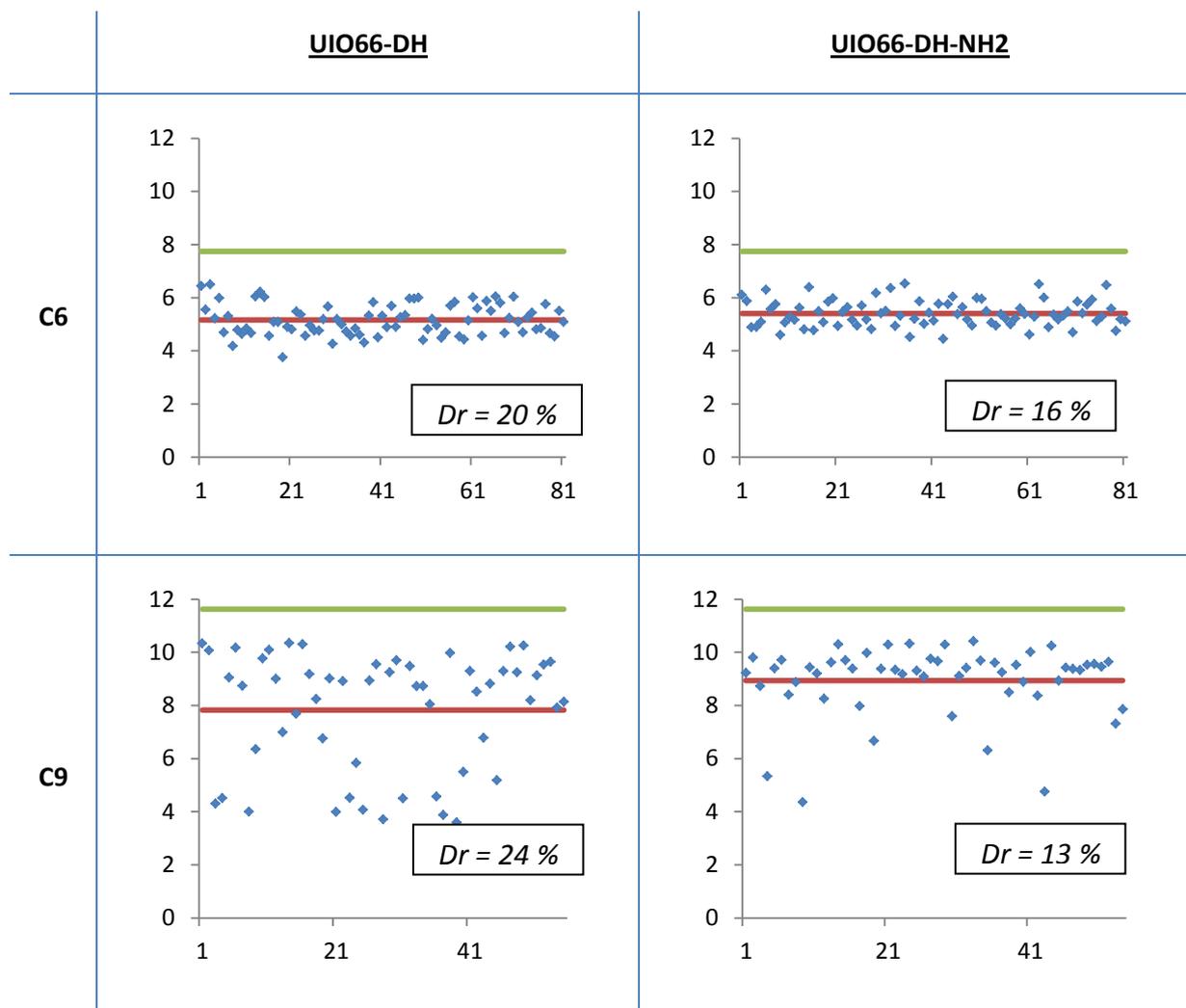


Figure 54 : Distances extrémité à extrémité D_i mesurées pour C6 et C9 dans les matériaux UIO-66_DH et UIO-66_DH-NH₂ à une pression relative de 0,8. Les degrés de repliement calculés Dr sont également donnés dans chaque cas.

Le degré de repliement de C6 est légèrement supérieur dans UIO66-DH ($Dr = 20\%$) par rapport à celui observé dans UIO66-DH-NH₂ ($Dr = 16\%$). De plus, le degré de repliement de C9 est également supérieur dans UIO66-DH ($Dr = 24\%$) par rapport à celui observé dans UIO66-DH-NH₂ ($Dr = 13\%$). Cette observation est généralisable aux alcanes de C6 à C9 : les

alcanes sont plus repliés au sein de UIO66-DH que dans UIO66-DH-NH₂. Dans le cas d'UiO66, la fonctionnalisation a donc l'effet de favoriser les conformations moins repliées des alcanes.

A une pression relative de 0,8, autant de molécules de C₆ sont adsorbées dans les deux matériaux. Toutefois, le degré de repliement mesuré au sein des deux matériaux est différent. Ces deux informations paraissent à première vue contradictoire. Afin de tenter d'avoir une explication de ce phénomène, des clichés de l'adsorption à une pression relative de 0,8 sont donnés dans la Figure 55.

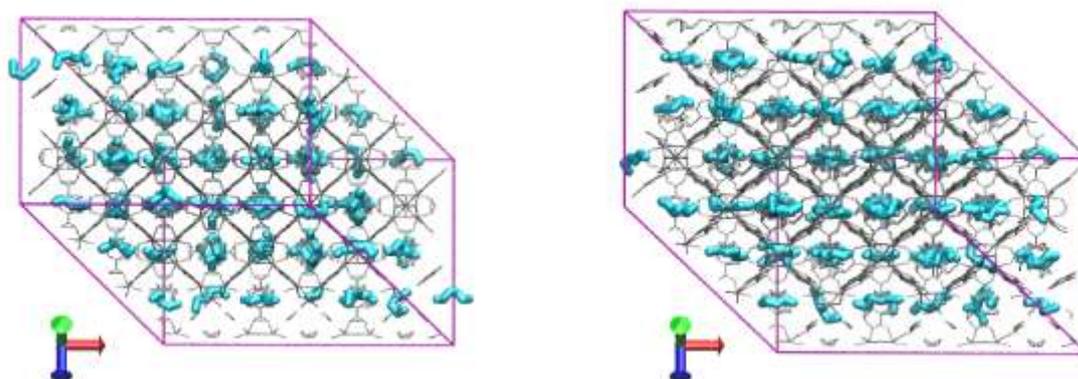


Figure 55 : clichés de l'adsorption de C₆ dans UIO66-DH (à gauche) et UIO66-DH-NH₂ (à droite) à une pression relative de 0,8 et une température de 313K.

Code couleur : en gris est la structure du MOF. En bleu les alcanes C₆ adsorbés.

En observant l'adsorption sur ces clichés, on remarque que l'adsorption dans UIO66-DH se fait de manière non orientée, alors que dans UIO66-DH-NH₂ les molécules sont orientées suivant l'axe horizontal (Figure 55). Cette orientation n'est pas très marquée sur les clichés de l'adsorption de C₆. Cette faible tendance est cohérente avec la différence de seulement 4 % du degré de repliement entre les deux matériaux. Cependant, l'effet est plus clairement visible sur des alcanes de longueur supérieure. Afin de donner la vision la plus claire possible, nous présentons des clichés dans la Figure 56 des plus grands alcanes étudiés, i.e. C₁₆.

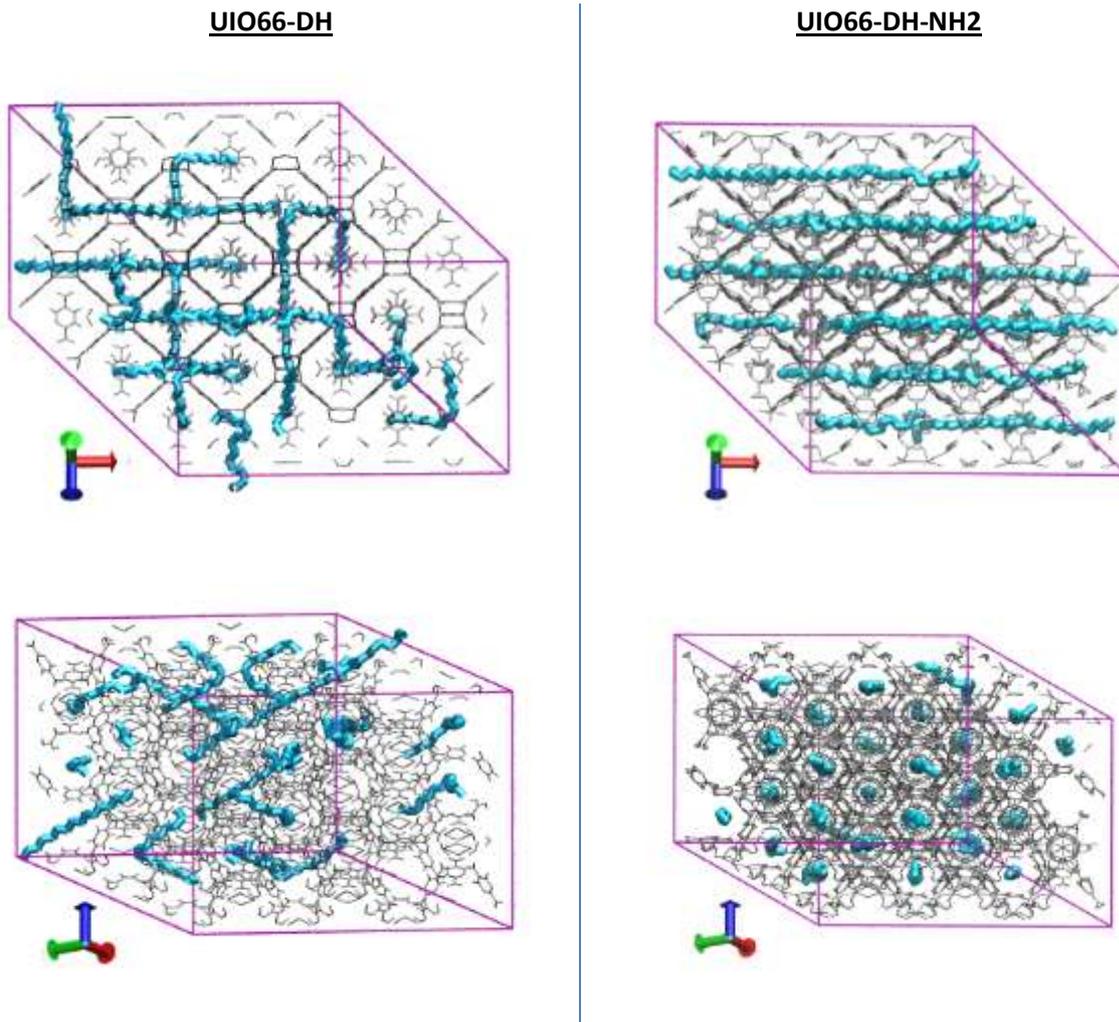


Figure 56 : comparaison de l'orientation des C16 en bleu dans UIO66-OH (gauche) et UIO66-DH-NH2 (droite) à haute pression (0.8)

Sur ces clichés de l'adsorption de C16, nous observons une orientation préférentielle suivant l'axe horizontal sur UIO66-DH-NH2. Quelque soit la taille de l'alcane, l'adsorption des alcanes (de la série C6 à C16) au sein d'UiO66-DH-NH2 s'effectue de manière orientée selon un axe.

Mais pourquoi un tel changement de comportement entre les deux formes de UIO-66? Il est à noter que la forme UIO-DH-NH2 est une forme UIO-DH à laquelle on a greffé des groupements NH₂ sur la partie organique. Donc, nous pouvons attribuer les différences d'adsorption des deux matériaux à la présence des groupements NH₂.

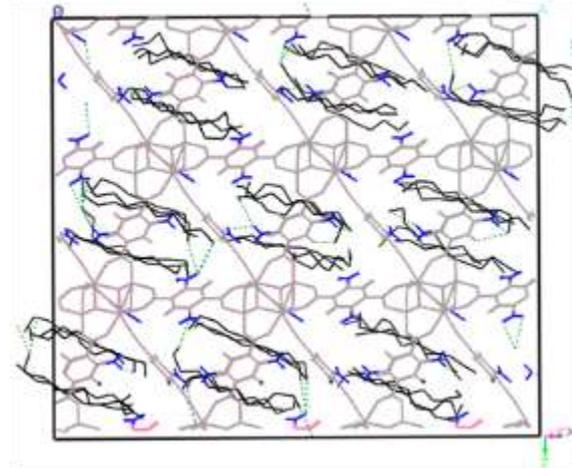


Figure 57 : vue de l'adsorption de C16 dans UIO-66_DH-NH2 avec les groupements NH₂ marqués.

Code couleur : La structure est colorée en gris, les groupements NH₂ en bleu et les alcanes en noir. Les traits pointillés verts marquent la distance entre des carbones de l'alcane avec ses plus proches voisins du MOF (coïncidant avec les atomes des groupements NH₂)

Le cliché de la Figure 57 montre l'adsorption de C16 à une pression relative de 0,8 à une température de 313 K dans UIO-66-DH-NH₂. Cette représentation montre clairement une corrélation entre la position des groupements NH₂ et des alcanes adsorbés. En effet, les groupements NH₂ (en bleus sur la Figure 57) sont proches de l'extrémité de chaque alcane. De façon imagée, on peut imaginer l'alcane comme une corde maintenue par ses deux extrémités (les fenêtres avec les groupements NH₂). Cette orientation particulière induit un faible degré de repliement des alcanes adsorbés.

Si nous reprenons la représentation géométrique utilisée précédemment (Figure 58), nous pouvons fournir une représentation schématique des sites d'adsorptions préférentiels.

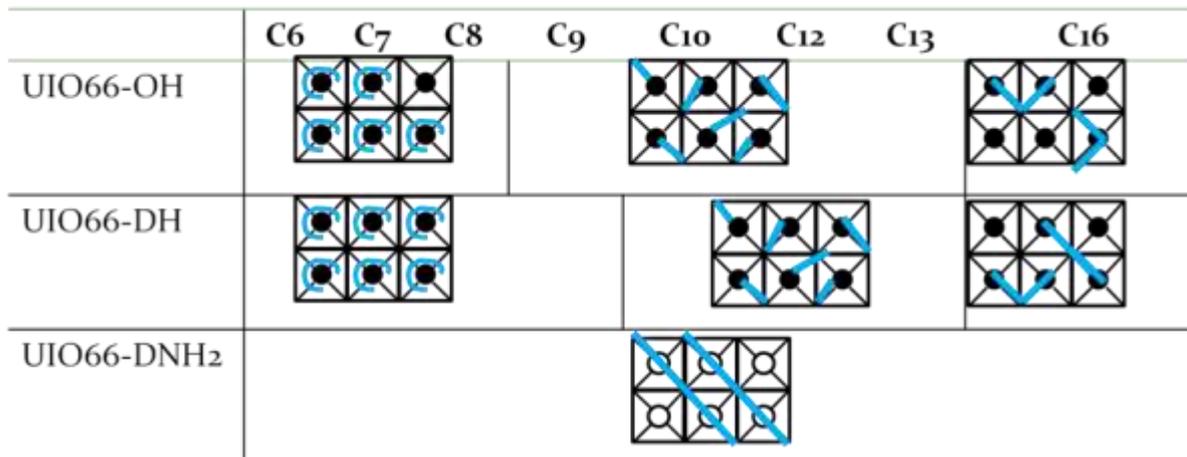


Figure 58 : Représentation géométrique de l'adsorption des alcanes de taille allant de C6 à C16 sur les sites préférentiels dans UiO-66DH,UiO-66OH et .

Code couleur : La structure est représentée en noir et l'alcane en bleu. Les ronds symbolisent le centre des cages [Td] et les croisement entre lignes symbolisent le centre des cages [Oh]. Les fenêtres [Oh-Td] sont donc situées entre les deux cages sur cette représentation.

Le matériau fonctionnalisé UiO-66_DH-NH₂ se différencie donc à la fois à haute et basse pression, par une orientation particulière des alcanes.

9.3 Effet de la fonctionnalisation

Dans UiO-66 cette fonctionnalisation a l'effet d'orienter l'adsorption des alcanes selon un axe, alors que dans le MIL-125 elle n'a que peu d'effet. UiO-66 et MIL-125 possèdent tous les deux à la fois des cages tétraédriques et octaédriques. Afin de mieux comprendre cette différence de l'effet de la fonctionnalisation sur l'adsorption des alcanes dans ces deux matériaux, nous avons calculé les enthalpies d'adsorption d'alcanes longs dans les matériaux fonctionnalisés ou non fonctionnalisés (Figure 59).

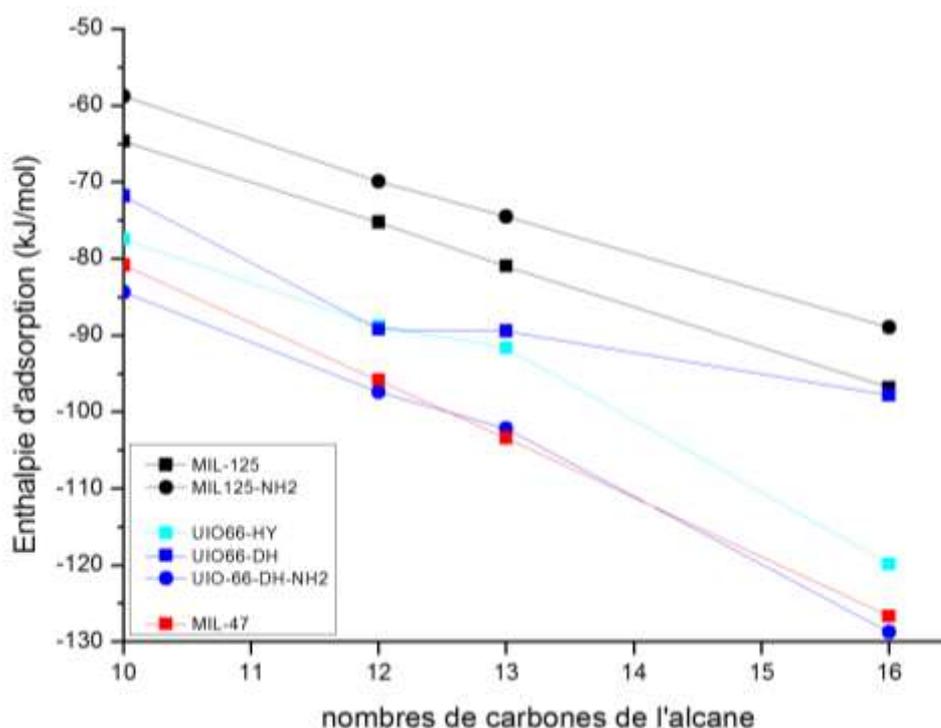


Figure 59 : Enthalpies d'adsorption des alcanes de la série C10 à C16 pour tous les MOFs étudiés

Si nous comparons l'enthalpie d'adsorption calculée entre les matériaux fonctionnalisés ou non fonctionnalisés, les tendances diffèrent. En effet, dans le cas du MIL-125, la fonctionnalisation entraîne une diminution de l'enthalpie d'adsorption d'environ 5 kJ/mol. Tandis que dans le cas d'UiO-66, la fonctionnalisation entraîne une augmentation de l'enthalpie d'adsorption de plus de 10 kJ/mol. Cette valeur de l'enthalpie d'adsorption du cas fonctionnalisé devient très proche de celle calculée dans le MIL-47. Ceci dénote d'une similarité de comportement : dans les deux cas les alcanes s'orientent de façon linéaire suivant des canaux du MOF. Là encore, le profil enthalpique en fonction du nombre de carbone constituant l'alcane semble être un reflet du milieu environnant l'alcane.

Afin de percer le secret de l'origine de cette différence de comportement face à la fonctionnalisation, nous avons examiné les différences structurales de UiO-66 et du MIL-125. Même si ces deux MOFs possèdent le même nombre de cages [Oh] et [Td], la taille des cages et des fenêtres dans UiO-66 est plus petite que dans le MIL-125. En effet, nous trouvons des valeurs de 3,0 Å pour UiO-66-DH-NH2 et 5,2 Å pour MIL125-NH2 pour les distances entre le H d'un groupement NH₂ et le H d'un cycle aromatique le plus proche (Figure 60).

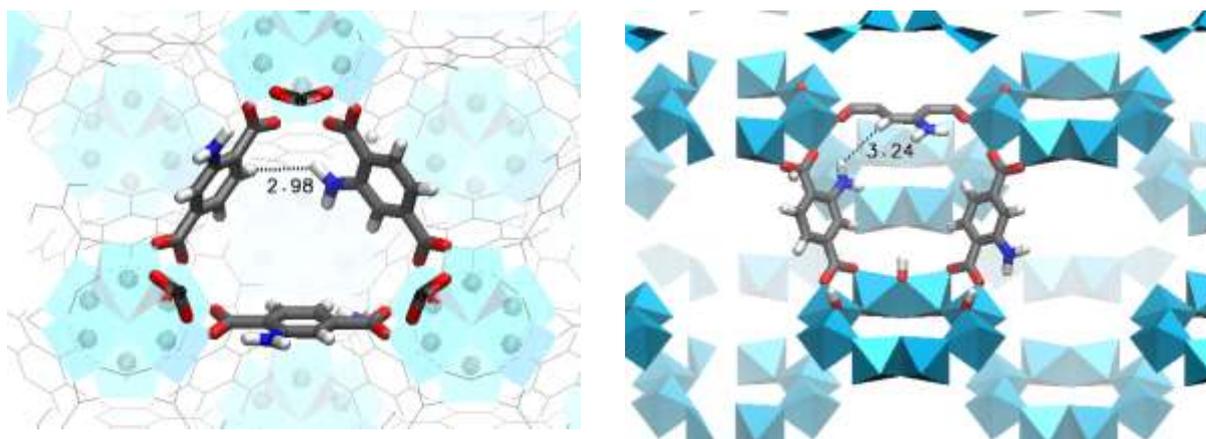


Figure 60 : Représentation des cages [Oh-Td] dans UiO-66 (à gauche) et dans MIL-125 (à droite).

Code couleur : Les groupements NH₂ sont facilement repérables par la couleur bleue foncée de l'azote. Les polyèdres bleus clairs symbolisent la coordination autour des métaux et aident à visualiser la position des SBUs.

La différence de l'effet de la fonctionnalisation dans UiO-66 et MIL-125 trouve donc son origine dans deux contributions. La première est l'existence de sites d'adsorption préférentiels. Dans UiO-66, l'adsorption est favorisée au sein des cages [Td]. En revanche dans le MIL-125, l'adsorption des alcanes se réalise sur la totalité de la porosité, sans montrer de sites préférentiels. La deuxième contribution est la taille des fenêtres. La réduction du volume provoqué par la fonctionnalisation des fenêtres [Td-Oh] est plus importante dans UiO-66 que dans le MIL-125. Ceci provoque un effet d'étranglement dans UiO-66. En conclusion, dans UiO-66, les molécules adsorbées préférentiellement dans les cages [Td] n'ont pas d'autres choix que de dépasser via l'étranglement des fenêtres [Td-Oh]. Cet étranglement a pour conséquence de favoriser les conformations non repliées des alcanes.

Une étude très récente a été menée par Duerinck et al sur la séparation d'alcanes, d'alcènes et de composés aromatiques dans UiO-66 par chromatographie en phase inverse²⁹. Ils étudient l'UiO-66 non-fonctionnalisé, mais également fonctionnalisé par un ou deux méthyles ou NO₂. Ils concluent de cette étude que la sélectivité se fait selon la taille des espèces adsorbées. D'autre part, ils concluent que la fonctionnalisation permet de modifier la taille des petites cavités afin de pouvoir renforcer la sélectivité. Ces résultats semblent confirmer nos travaux.

10 Modification structurale induite par l'adsorption

10.1 Introduction

Contrairement aux zéolithes, les MOFs peuvent parfois présenter des modifications structurales sous l'effet de l'adsorption de molécules. Un des cas, des plus connus et des plus spectaculaires, est le phénomène de respiration du MIL 53. En présence de méthane ou de CO₂, son volume de maille peut être modifié jusqu'à 40 %. Cette respiration de la structure n'a jamais été observée au sein de matériaux purement inorganiques zéolithiques, on peut donc conclure qu'elle trouve son origine dans le fait que les MOFs sont des matériaux hybrides, constitué d'une partie inorganique, mais aussi et surtout, d'une partie organique (Figure 61).

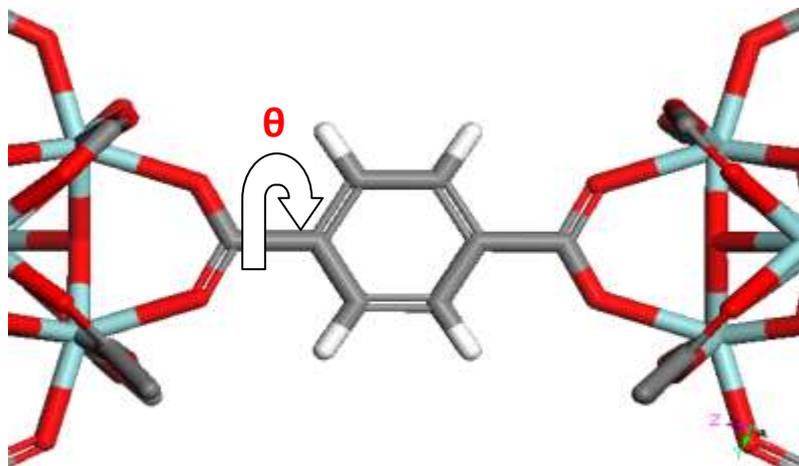


Figure 61 : Représentation du ligand BDC pontant deux SBUs. La flèche indique la rotation des cycles aromatiques hors du plan formé par les groupements carboxylates. L'angle de rotation, i.e le dièdre entre le cycle et carboxylate est noté θ

Selon les informations communiquées par une équipe de chercheurs du projet MACADEMIA, l'analyse d'UiO-66(Zr) par la diffraction des rayons X ne permet pas d'obtenir une structure précise au niveau des ligands. Cela pourrait s'expliquer par la rotation des cycles aromatiques au sein de la structure. Afin de mieux appréhender ce phénomène, notre étude va se faire en 2 temps :

- 1- Quel est l'effet de la rotation des cycles aromatiques sur l'adsorption ?
- 2- Est-ce que la rotation est énergétiquement possible ?

10.2 Effet de la rotation des cycles aromatiques sur l'adsorption

Afin de voir l'effet que peut avoir la rotation des cycles aromatiques sur l'adsorption, on a effectué les calculs sur des MOFs structuralement comparables : MIL-125 et UiO-66. Dans les deux cas les structures sont constituées d'un empilement d'octaèdres, au milieu des arêtes se trouvant les cycles aromatiques. Comme le montre la Figure 62, chaque cycle aromatique peut-être tourné dans un sens ou dans l'autre (rose ou bleu), il existe donc plusieurs centaines de façons de tourner les cycles aromatiques.

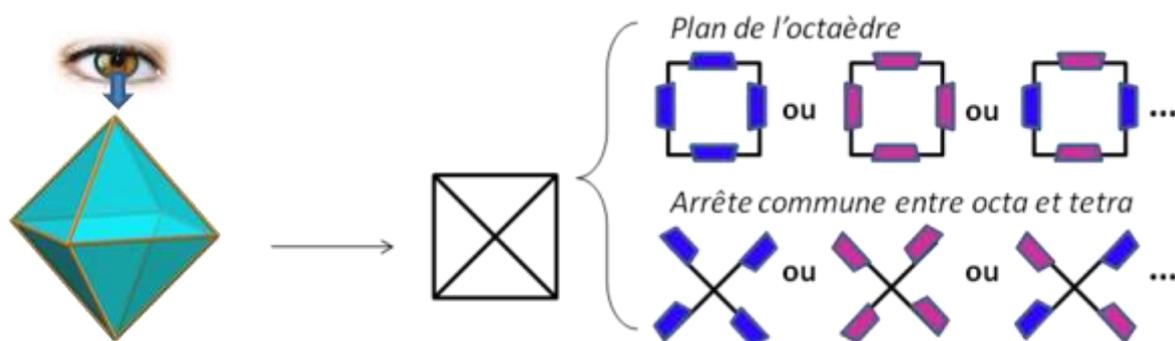


Figure 62 : octaèdre représenté vue de dessus, il existe différentes façons de tourner les cycle aromatique.

Code couleur : En noir est représenté le MOF. Les arrêtes correspondent aux ligands organiques et les sommets aux SBUs inorganiques. En bleu et rose sont représentés les deux sens de rotation possibles des cycles aromatiques.

Même en considérant seulement l'octaèdre, il présente 12 arrêtes, il existe 3 façons de les tourner (un sens, ou l'autre, ou non tournés). Ce qui fait 3^{12} façons de les tourner. Bien sûr on peut espérer réduire ce nombre par la symétrie, mais il reste tout de même un nombre important de façons de les tourner.

L'objectif étant d'observer l'effet maximal que l'on peut avoir en tournant les cycles aromatiques, on a sélectionné la façon de les tourner susceptible de donner un maximum d'effet (Figure 63).

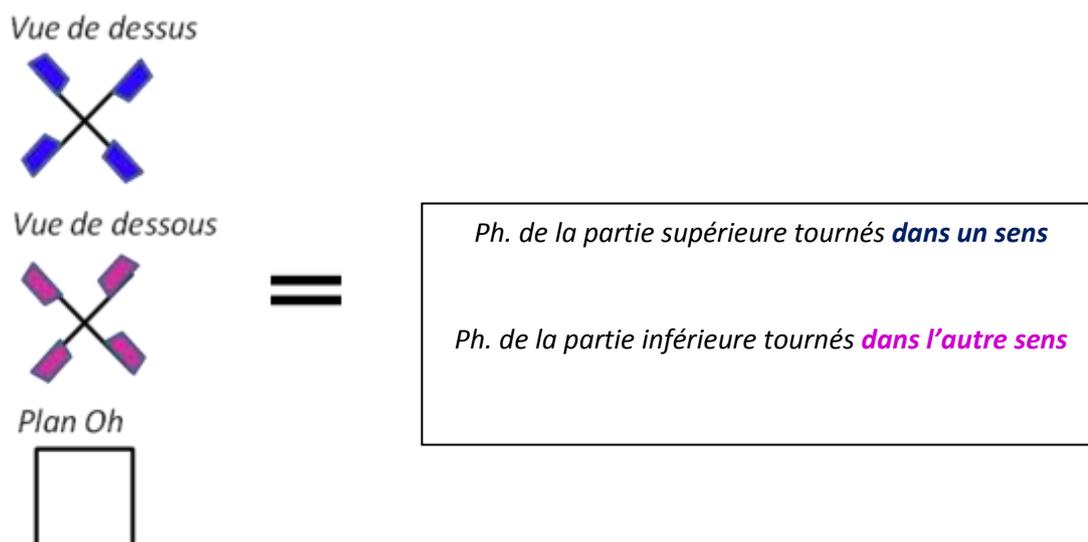


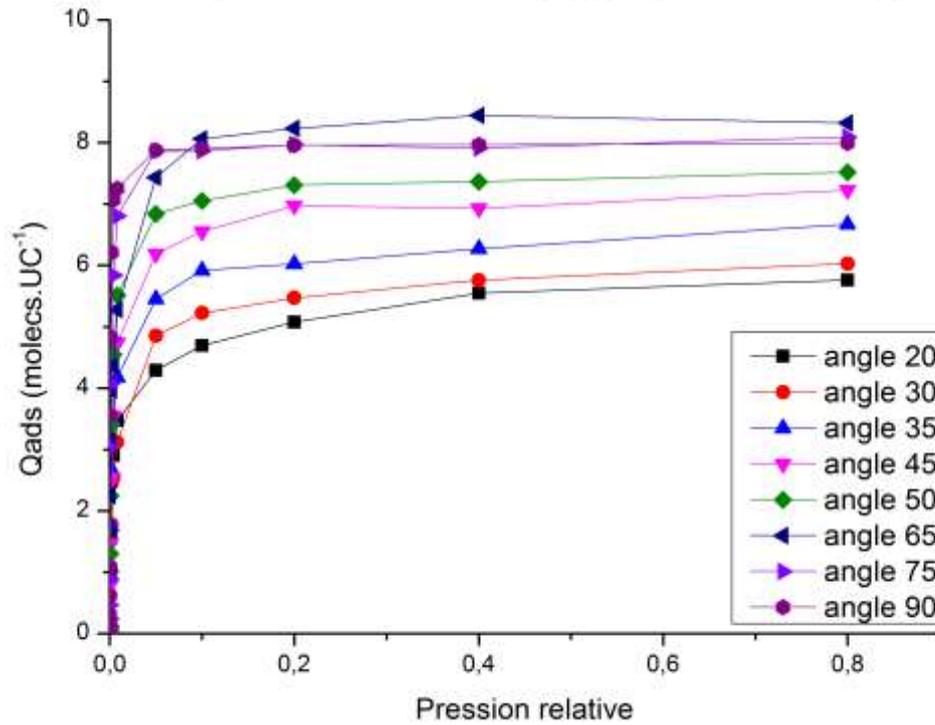
Figure 63 : Façon choisie pour tourner les cycles aromatiques

Des calculs en ne modifiant que les cycles aromatiques dans le plan 001 ont été effectués, ils ne présentent pas de comportements vraiment différents en terme de quantité adsorbée par rapport aux matériaux originaux ou les cycle aromatiques ne sont pas tournés.

De la même façon, on a adsorbé les molécules les plus susceptibles de modifier la structure : C9. Les calculs avec C6, C7, C8 pour différentes angles ont également été effectués.

Les calculs présentés ici (Figure 64) ont été réalisés par des méthodes Monte-Carlo. Ce qui signifie que, contrairement aux calculs de dynamique, ce calcul ne tient pas compte des problèmes de diffusion, et ne reflète pas les difficultés liées à l'accessibilité du pore. Le MOF est considéré fixe, les molécules adsorbées sont flexibles.

Isotherme d'adsorption de C9 dans UIO-66(Zr)_HY pour différents angles θ à 313K



Isotherme d'adsorption de C9 dans MIL-125(Ti) pour différents angles θ à 313K

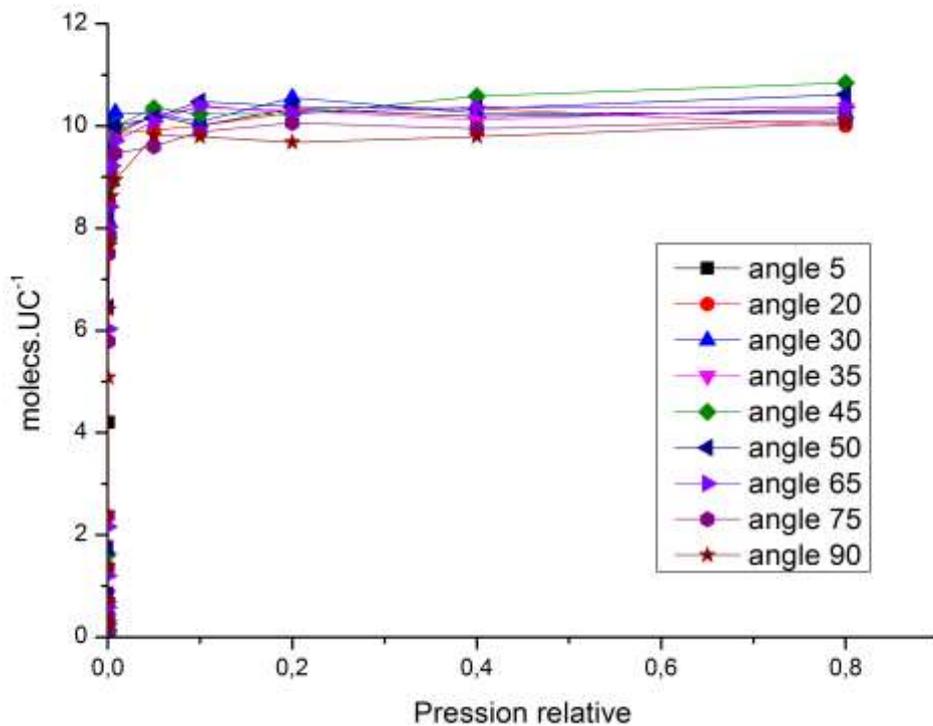
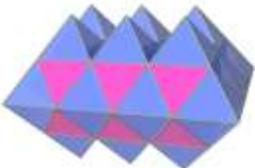
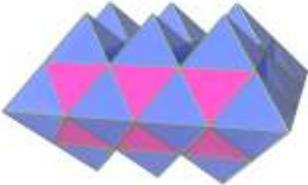


Figure 64 : Isotherme d'adsorption de C9 dans UIO-66 et MIL-125 pour différents angles à 313K

Tableau 7 : Mise en relation de la taille de la porosité et de l'effet de la rotation sur UiO-66 (gauche) et MIL-125 (droite)

	UiO-66	MIL-125
Représentation schématique des structures		
rayon des pores (Å)	[Oh] ~ 4,2 [Td] ~ 3	[Oh] ~ 6,2 [Td] ~ 3,2
Effet maximum de la rotation	50 %	5 %

L'effet de la rotation des cycles aromatiques semble être dépendant de la taille des pores (Tableau 7) : plus le confinement est grand, plus la rotation des cycles aromatiques aura de l'influence. Dans le cas d'UiO-66, les tétraèdres sont tellement petits que la rotation des cycles aromatiques entraîne un blocage total des cavités [Td]. Par conséquent aucun alcane n'est adsorbé dans les cavités [Td] lorsque les cycles aromatiques sont tournés d'un angle de 90°.

Dans le cas du MIL-125, les cavités [Oh] et [Td] sont accessibles quelque soit l'angle de rotation des cycles aromatiques. Cependant, le volume associé aux cages [Oh] ou [Td] peut varier (le cycle aromatique pouvant gêner soit les cages [Oh], soit les cages [Td]). En conséquence, la répartition du nombre d'alcane dans les cavités [Oh] et [Td] est changé. Cependant, la rotation des cycles aromatiques n'entraîne peu, ou pas, de modification du volume total accessible, et donc du nombre total de molécules adsorbées.

10.3 La rotation est-elle énergétiquement possible?

La rotation des cycles aromatiques équivaut à la rupture du système π entre le cycle aromatique et le groupe COO dans la partie organique du MOF. Un moyen d'avoir une première approximation de cette énergie est de calculer la différence d'énergie entre les différentes géométries correspondant à chaque angle de rotation du cycle aromatique

(Figure 65) et la géométrie plane sans rotation. Pour ce calcul, il a été utilisé la DFT avec la fonctionnelle B3-LYP, effectué avec le programme Gaussian09.

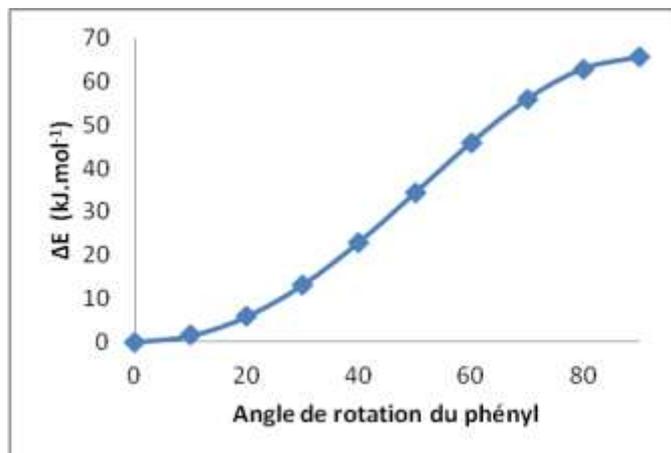


Figure 65 : Différence d'énergie calculée par DFT entre la géométrie à 0° et x° en fonction de l'angle de rotation

D'après ce premier calcul, l'énergie nécessaire pour avoir une rotation du cycle aromatique du ligand BDC de 90°, il faut apporter à chaque cycle aromatique 65,6 kJ.mol⁻¹. Il est à noter que ce calcul a été effectué sur le ligand organique seul, sans les parties minérales. Il serait d'ailleurs intéressant de compléter ces calculs DFT avec différents métaux (modélisant l'intérieur d'un MOF comme UiO-66(Zr) et MIL-125) afin d'estimer l'effet sur la barrière énergétique de rotation.

Une première façon d'apporter l'énergie est l'énergie thermique. Les expériences étant menées à 40°C on peut approximer l'énergie apportée par l'agitation thermique à environ 2 kJ.mol⁻¹ par le principe d'équipartition. Cette énergie ne peut donc entraîner une libre rotation des cycles aromatiques car la rotation d'un angle de 90° nécessite une énergie de 65 kJ/mol. Toutefois, si on se réfère au calcul DFT (Figure 65), cette énergie thermique pourrait permettre une rotation instantanée du cycle aromatique jusqu'à un angle Θ d'environ 15°.

Une deuxième façon d'apporter de l'énergie est l'énergie libérée lors de l'adsorption de molécules. Cette enthalpie d'adsorption a été évaluée parfois à plus de 50 kJ.mol⁻¹, et pourrait donc, pourquoi pas, atteindre l'énergie requise pour la rotation des cycles aromatiques. Par exemple, une étude réalisée sur le MIL-53³⁵ donne une enthalpie d'adsorption jusqu'à 65 kJ.mol⁻¹ pour C₄H₁₀. D'autre part, l'adsorption des molécules d'alcane, du fait des interactions VdW, se fait préférentiellement proche des cycles

aromatiques. En d'autres termes, on peut penser que si le fait de tourner le cycle aromatique induit l'adsorption d'une nouvelle molécule, cette rotation pourrait être possible.

10.4 Point de vue expérimental

Au-delà de cette information sur les études RX de UiO-66, une étude de la rotation des cycle aromatiques a été réalisée pour le MIL-53/MIL-47 par RMN³⁶. Ils évaluent eux aussi l'énergie de rotation à environ 50 kJ.mol⁻¹. A 40°C, Ils concluent qu'une légère rotation des cycles aromatiques autour de leur axes principal peut bien avoir lieu dans les ces deux matériaux, laissant ainsi la possibilité à de petites molécules comme CH₄, CO₂ ou H₂, de changer de canaux et influençant ainsi la dynamique du système, mais ils concluent également que l'on peut considérer les cycles aromatiques immobiles sur une échelle de temps microscopique. D'autre part une autre étude réalisée par Shustova et al.³⁷ sur un MOF avec des ligands organiques tetraphenylethylene met en évidence cet effet par un certain stimulus et ont calculé à partir de résultats RMN une barrière énergétique de 43 kJ/mol.

11 Conclusion

L'étude comparée des trois MOFs constitués des mêmes ligands organiques permet de comparer des surfaces chimiquement similaires, présentant les mêmes forces d'interaction vdW. Ce travail met donc en avant l'influence de la forme de la porosité. L'adsorption des alcanes C6 à C16 dans le MIL-47 se fait de façon orientée suivant des canaux 1D. Les alcanes sont donc peu repliés. L'adsorption des alcanes dans le MIL-125 montre une dépendance entre la quantité adsorbée et la taille quasi-constante, similaire à celle du MIL-47. Cette similarité s'explique par l'adsorption dans les deux cas dans toute la porosité, sans montrer de cavités préférentielles. Le MIL-125 et UiO-66 sont tous les deux constitués d'un empilement de cavités octaédriques et tétraédriques, mais montrent des comportements différents. Le profil enthalpique en fonction de la longueur est révélateur de l'environnement.

Dans UiO-66, la corrélation entre la taille de la chaîne alcane et le nombre de molécules adsorbées à saturation n'est pas graduelle, mais marquée par des paliers. Il existe un palier entre C6-C8 et un autre entre C10-C13. L'existence de ces paliers semble être expliquée à la

fois par la taille des pores, la taille des alcanes, et l'existence d'une adsorption préférentielle au sein des cages [Td].

D'autre part, les chaînes d'alcanes linéaires sont des molécules flexibles qui peuvent se replier sous l'influence du champ de forces vdW généré par le MOF. Ainsi, les alcanes adsorbés dans les canaux du MIL-47 sont peu repliés, quelque soit la longueur de l'alcane. Ainsi selon la forme géométrique du MOF, et donc des forces vdW qui en découlent, on peut contrôler dans le cas des alcanes linéaires la forme de l'adsorbat (son repliement). Ce repliement peut avoir un intérêt certain en catalyse pour l'activation d'alcanes : en exposant soit le milieu de la chaîne ou plutôt les bords de l'alcane on pourrait activer sélectivement en position terminale ou centrale.

La modification de la partie SBU dans UiO-66 a été effectuée par l'ajout de groupements hydroxy. Cette modification entraîne à la fois une augmentation de la force des interactions MOF/alcane et une réduction du volume accessible. Le premier effet est illustré par l'adsorption de C6 à C8 qui montre une quantité adsorbée plus faible dans UiO-66_DH. Cependant, la quantité de C9 adsorbée est supérieure dans UiO-66_DH, alors que les alcanes sont moins repliés. L'adsorption singulière de C9 se démarque de C6 à C8 dans les deux cas (hydroxylé ou non). La taille de la molécule ne permet plus de rentrer au sein des petites cavités [Td], et gêne l'adsorption d'autres molécules. Cet effet est simplement accentué dans le cas hydroxylé à cause de la gêne stérique provoquée par ces groupements.

La fonctionnalisation du ligand organique par NH₂ des MIL-125 et UiO-66 a un effet différent sur l'adsorption d'alcanes. Dans le cas du MIL-125, la fonctionnalisation entraîne une faible diminution de la quantité d'alcanes adsorbés causée par la gêne stérique des groupements NH₂. L'écart entre les quantités adsorbées des différents alcanes ainsi que leurs repliements restent cependant constant. En revanche, la fonctionnalisation d'UiO-66 par NH₂ entraîne de grands changements à la fois sur la quantité adsorbée, l'enthalpie d'adsorption et le repliement des alcanes. En fait, dans UiO-66-NH₂, les alcanes s'orientent tous suivant une direction quelque soit leur taille. Les valeurs des enthalpies d'adsorption des alcanes de C10 à C16 dans UiO-66-NH₂ ont des valeurs similaires à celles calculées dans le MIL-47, reflétant un comportement similaire. On peut considérer que l'adsorption dans UiO-66-NH₂ se fait dans un premier temps suivant des mini-canaux. La différence de comportement observée

des deux MOFs fonctionnalisés peut s'expliquer par la taille des fenêtres qui sont beaucoup plus petites dans le cas d'UiO-66.

D'autre part, même si la force des interactions mises en jeu est relativement faible lors de l'adsorption physique, il est possible que le MOF présente également des modifications structurales. Un phénomène bien connu dans le domaine des MOFs reflétant cet effet est la respiration de la structure sous l'effet de l'adsorption, c'est-à-dire un agrandissement de la taille des pores sans rupture de liaisons. Dans ce travail de thèse, c'est la rotation des phenyls des ligands organiques du MOF qui a été étudiée. Il a été mis en lumière à la fois le fait que la rotation des phenyls peut changer la quantité adsorbée (jusqu'à 50% pour UiO-66), et d'autre part que le coût d'énergie pour l'effectuer est relativement faible (de l'ordre de 50 kJ/mol). En fait tout repose sur le compromis qu'il existe entre l'énergie que l'on peut gagner en adsorbant des molécules supplémentaires en modifiant la structure et l'énergie qui est nécessaire pour effectuer cette modification.

12 Références bibliographiques

1. D. Balcells, E. Clot and O. Eisenstein, *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 749-823.
2. H. Guo, S. C. Zou, W. Y. Tsai, L. Y. Chan and D. R. Blake, *Atmospheric Environment*, 2011, **45**, 2711-2721.
3. G. Sastre and A. Corma, *J. Mol. Catal. A-Chem.*, 2009, **305**, 3-7.
4. H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Science*, 2013, **341**.
5. K. K. Tanabe and S. M. Cohen, *Chemical Society Reviews*, 2011, **40**, 498-519.
6. M. Maes, L. Alaerts, F. Vermoortele, R. Ameloot, S. Couck, V. Finsy, J. F. M. Denayer and D. E. De Vos, *Journal of the American Chemical Society*, 2010, **132**, 2284-2292.
7. K. Barthelet, J. Marrot, D. Riou and G. Ferey, *Angew. Chem.-Int. Edit.*, 2002, **41**, 281-+.
8. L. Alaerts, C. E. A. Kirschhock, M. Maes, M. A. van der Veen, V. Finsy, A. Depla, J. A. Martens, G. V. Baron, P. A. Jacobs, J. E. M. Denayer and D. E. De Vos, *Angew. Chem.-Int. Edit.*, 2007, **46**, 4293-4297.
9. P. G. Yot, Q. Ma, J. Haines, Q. Yang, A. Ghoufi, T. Devic, C. Serre, V. Dmitriev, G. Ferey, C. Zhong and G. Maurin, *Chemical Science*, 2012, **3**, 1100-1104.
10. P. L. Llewellyn, S. Bourrelly, C. Vagner, N. Heymans, H. Leclerc, A. Ghoufi, P. Bazin, A. Vimont, M. Daturi, T. Devic, C. Serre, G. D. Weireld and G. Maurin, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, **117**, 962-970.
11. F. Salles, H. Jobic, T. Devic, V. Guillerm, C. Serre, M. M. Koza, G. Ferey and G. Maurin, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, **117**, 11275-11284.
12. N. D. McNamara, G. T. Neumann, E. T. Masko, J. A. Urban and J. C. Hicks, *Journal of Catalysis*, 2013, **305**, 217-226.
13. F. Salles, D. I. Kolokolov, H. Jobic, G. Maurin, P. L. Llewellyn, T. Devic, C. Serre and G. Ferey, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 7802-7812.
14. M. Dan-Hardi, C. Serre, T. Frot, L. Rozes, G. Maurin, C. Sanchez and G. Ferey, *Journal of the American Chemical Society*, 2009, **131**, 10857-+.
15. C. Zlotea, D. Phanon, M. Mazaj, D. Heurtaux, V. Guillerm, C. Serre, P. Horcajada, T. Devic, E. Magnier, F. Cuevas, G. Ferey, P. L. Llewellyn and M. Latroche, *Dalton Transactions*, 2011, **40**, 4879-4881.
16. F. Vermoortele, M. Maes, P. Z. Moghadam, M. J. Lennox, F. Ragon, M. Boulhout, S. Biswas, K. G. M. Laurier, I. Beurroies, R. Denoyel, M. Roeyfaers, N. Stock, T. Düren, C. Serre and D. E. De Vos, *Journal of the American Chemical Society*, 2011, **133**, 18526-18529.
17. M. A. Moreira, J. C. Santos, A. F. P. Ferreira, J. M. Loureiro, F. Ragon, P. Horcajada, P. G. Yot, C. Serre and A. E. Rodrigues, *Langmuir*, 2012, **28**, 3494-3502.
18. S.-N. Kim, J. Kim, H.-Y. Kim, H.-Y. Cho and W.-S. Ahn, *Catalysis Today*, 2013, **204**, 85-93.
19. J. H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga and K. P. Lillerud, *Journal of the American Chemical Society*, 2008, **130**, 13850-13851.
20. L. Valenzano, B. Civalleri, S. Chavan, S. Bordiga, M. H. Nilsen, S. Jakobsen, K. P. Lillerud and C. Lamberti, *Chemistry of Materials*, 2011, **23**, 1700-1718.
21. B. Widom, *The Journal of Chemical Physics*, 1963, **39**, 2808-2812.
22. S. P. Bates, W. J. M. vanWell, R. A. vanSanten and B. Smit, *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**, 17573-17581.
23. M. G. Martin and J. I. Siepmann, *The Journal of Physical Chemistry B*, 1998, **102**, 2569-2577.

24. T. K. Trung, I. Déroche, A. Rivera, Q. Yang, P. Yot, N. Ramsahye, S. D. Vinot, T. Devic, P. Horcajada, C. Serre, G. Maurin and P. Trens, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2011, **140**, 114-119.
25. I. Déroche, S. Rives, T. Trung, Q. Yang, A. Ghoufi, N. A. Ramsahye, P. Trens, F. Fajula, T. Devic, C. Serre, G. Férey, H. Jobic and G. Maurin, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, **115**, 13868-13876.
26. S. L. Mayo, B. D. Olafson and W. A. Goddard, *J. Phys. Chem.*, 1990, **94**, 8897-8909.
27. A. K. Rappe, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. Goddard, III and W. M. Skiff, *J. Am. Chem. Soc. FIELD Full Journal Title:Journal of the American Chemical Society*, 1992, **114**, 10024-10035.
28. H. Jobic, N. Rosenbach, A. Ghoufi, D. I. Kolokolov, P. G. Yot, T. Devic, C. Serre, G. Férey and G. Maurin, *Chemistry – A European Journal*, 2010, **16**, 10337-10341.
29. T. Duerinck, R. Bueno-Perez, F. Vermoortele, D. E. De Vos, S. Calero, G. V. Baron and J. F. M. Denayer, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, **117**, 12567-12578.
30. N. Rosenbach, A. Ghoufi, I. Deroche, P. L. Llewellyn, T. Devic, S. Bourrelly, C. Serre, G. Férey and G. Maurin, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2010, **12**, 6428-6437.
31. M. Winger, A. H. de Vries and W. F. van Gunsteren, *Mol. Phys.*, 2009, **107**, 1313-1321.
32. P. P. Wanjari, A. V. Sangwai and H. S. Ashbaugh, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, **14**, 2702-2709.
33. P. Serra-Crespo, E. V. Ramos-Fernandez, J. Gascon and F. Kapteijn, *Chemistry of Materials*, 2011, **23**, 2565-2572.
34. J. L. C. Rowsell and O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 1304-1315.
35. P. L. Llewellyn, G. Maurin, T. Devic, S. Loera-Serna, N. Rosenbach, C. Serre, S. Bourrelly, P. Horcajada, Y. Filinchuk and G. Férey, *Journal of the American Chemical Society*, 2008, **130**, 12808-12814.
36. D. I. Kolokolov, H. Jobic, A. G. Stepanov, V. Guillerm, T. Devic, C. Serre and G. Férey, *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, **49**, 4791-4794.
37. N. B. Shustova, T.-C. Ong, A. F. Cozzolino, V. K. Michaelis, R. G. Griffin and M. Dincă, *Journal of the American Chemical Society*, 2012, **134**, 15061-15070.

Partie II : Adsorption de l'acétone dans le Cu-BTC

La première partie traitait de l'adsorption des alcanes. Ces adsorbats apolaires appartiennent à la catégorie A selon la classification de Kiselev¹. Ils interagissent donc avec tout type de surface par des interactions non spécifiques.

Cette deuxième partie traite d'adsorbats appartenant à la catégorie B selon la classification de Kiselev. Ils peuvent donc avoir des interactions spécifiques ou non spécifiques selon la surface considérée. Le choix d'étude s'est porté sur les cétones qui sont des molécules polaires de par le groupement carbonyle qu'elles portent.

1 L'acétone

1.1 Choix de l'acétone

Certaines cétones sont particulièrement toxiques (Methyl-Ethyl-Ketone par exemple)². Toutefois l'acétone (Figure 66), bien que moins toxique, est la plus simple des cétones et a donc été sélectionnée comme composé modèle de la famille des cétones.



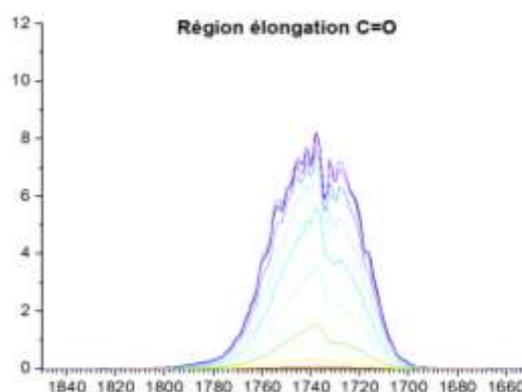
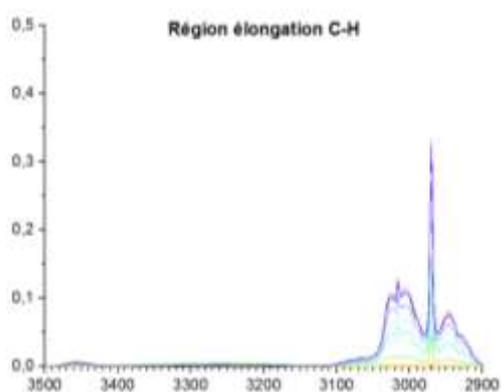
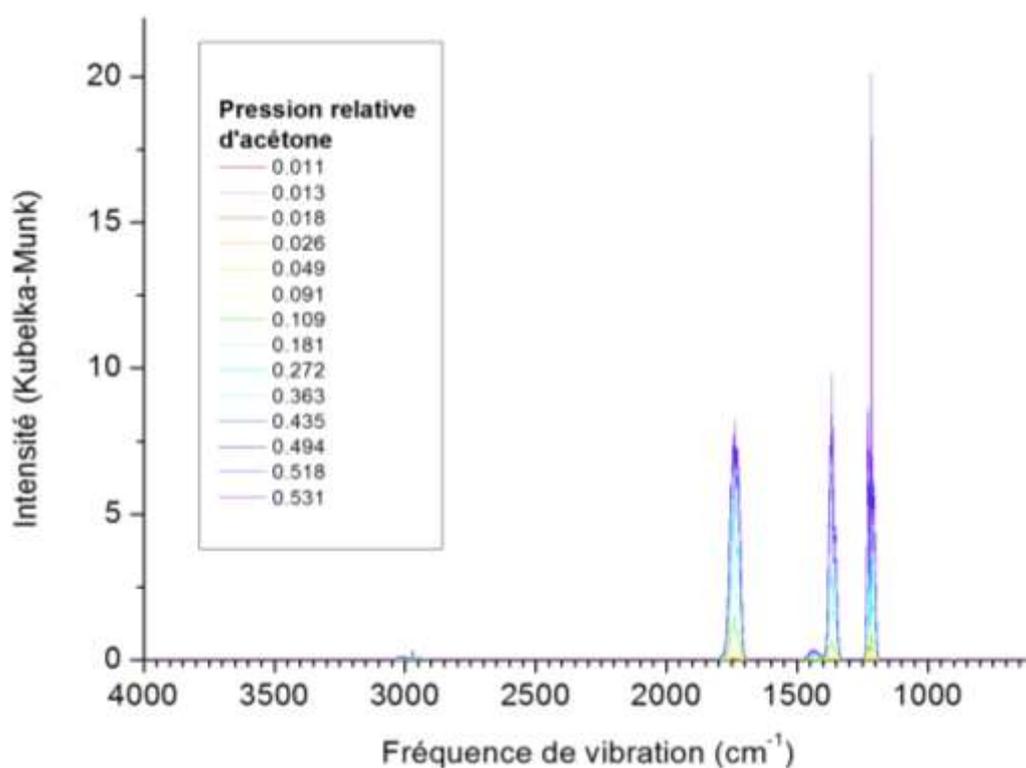
Figure 66 : Visualisation de la structure de l'adsorbat (acétone) selon deux vues différentes

D'autre part, l'acétone est très abondante dans le domaine de la chimie. Sous forme liquide, elle est utilisée comme solvant polaire aprotique (moment dipolaire de 2.88 D) et comme solvant de lavage. Si l'on s'intéresse de plus près à sa structure (Figure 66), l'acétone possède à la fois une tête polaire (C=O) et des groupements apolaires (CH₃). Cette caractéristique particulière de l'acétone lui confère de solubiliser à la fois des substances polaires et des substances apolaires.

Dans les parties suivantes, l'acétone va être dans un premier temps caractérisée expérimentalement, et un dans un deuxième temps théoriquement.

1.2 Caractérisation expérimentale

La caractérisation expérimentale a été réalisée par mesures IR de vapeur d'acétone sur KBr au sein de la cellule DRIFT (montage décrit dans la partie méthodes). Les vapeurs d'acétone sont apportés par le gaz vecteur N₂ via le saturateur à température ambiante jusqu'à la cellule DRIFT à 40°C. Dans cette partie, l'acétone a été utilisée sans aucun traitement préalable. Les spectres vibrationnels enregistrés pour différentes pressions relatives d'acétone sont montrés en Figure 67. Les bandes de vibrations de l'acétone se répartissent essentiellement en quatre régions : **stretching C-H** à 3000 cm⁻¹, **stretching C=O** à 1740 cm⁻¹, **bending C-C-H** à 1360 cm⁻¹, **stretching C-C** à 1215 cm⁻¹.



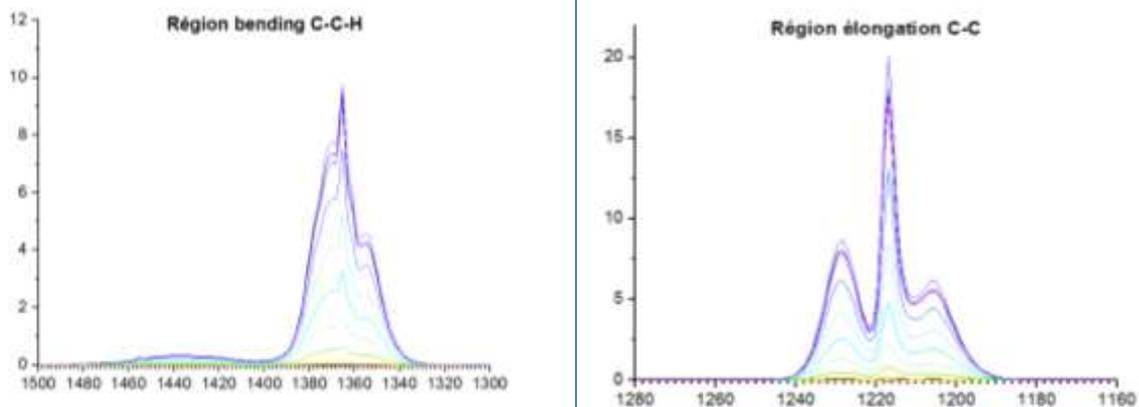


Figure 67 : spectres IR de l'acétone sans traitement préalables sur KBr à 40°C. Les quatre domaines de fréquences représentant les vibrations caractéristiques de l'acétone sont détaillés dans les quatre spectres de la partie inférieure.

Si l'on considère un gaz parfait, la quantité adsorbée doit augmenter linéairement avec la pression P à température T et volume constant V . D'autre part, l'intensité du signal transformé par la fonction de Kubelka-Munk est proportionnelle à la quantité d'acétone. Ainsi, la Figure 68 présente l'intégration de la bande à 1740 cm^{-1} en fonction de la pression relative.

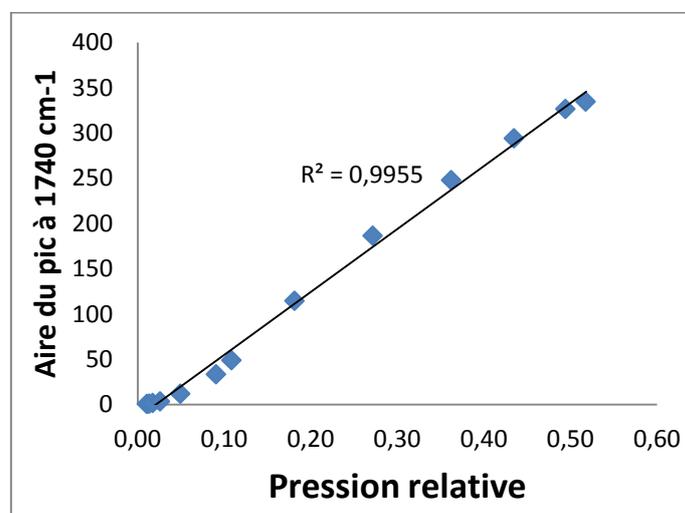


Figure 68 : Tracé de l'intégration de l'aire de la bande à 1740 cm^{-1} en fonction de la pression relative

Une corrélation quasi-linéaire entre l'aire de la bande et la pression relative est obtenue, avec un R^2 de 0.996. Les molécules d'acétone possédant un groupe C=O vibrant dans cette région suivent donc l'équation des gaz parfaits. Cette bande reflète donc l'observation de l'acétone en phase gaz. La même conclusion peut être dressée à partir de l'intégration de la

bande **stretching C-C**. D'autre part, cette bande n'est observable qu'à des pressions relatives de l'ordre de 0,01.

Le KBr est un matériau non-poreux. Par conséquent il semble logique que l'on n'observe seulement l'acétone en phase gaz présente entre les grains et sur le trajet optique (puisque aucune adsorption n'est possible dans les pores).

1.3 Caractérisation théorique

L'optimisation géométrique de la structure a été réalisée à la fois avec les programmes Gaussian 09 et VASP. Une fois le minimum atteint, il est possible de calculer les fréquences de vibration IR de la molécule d'acétone. Dans la Figure 69 est donné le spectre IR de l'acétone calculé par la fonctionnelle B3LYP avec la base 6-311⁺⁺G(d,p) grâce à Gaussian 09.

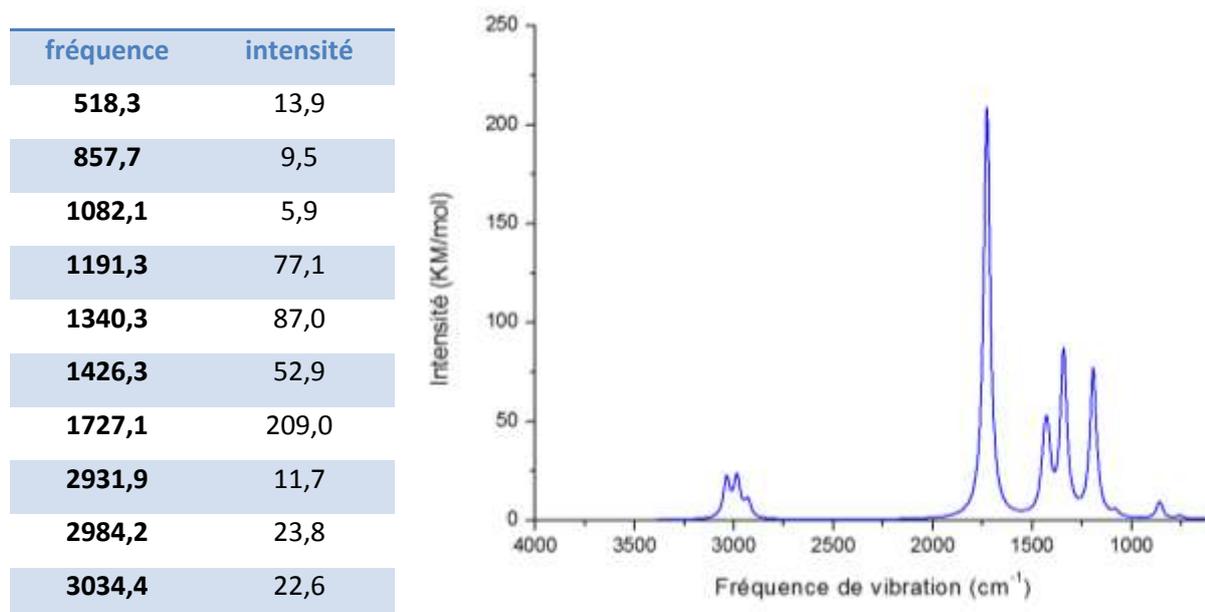


Figure 69 : Spectre vibrationnel calculé de l'acétone avec la fonctionnelle B3LYP et la base 6-311⁺⁺G(d,p)

Les calculs théoriques des fréquences de vibration réalisés avec VASP avec la fonctionnelle PBE et Gaussian avec la fonctionnelle B3LYP sont en parfait accord. D'autre part, les fréquences de vibration calculées de l'acétone se répartissent, tout comme celles mesurées expérimentalement en quatre régions principales.

Maintenant que l'adsorbat est entièrement décrit, nous portons notre attention sur l'adsorbant considéré : le MOF Cu-BTC.

2 Adsorbant : Cu-BTC.

2.1 Structure du Cu-BTC

Le MOF Cu-BTC (Figure 70), également nommé dans la littérature HKUST-1, MOF-199 ou Basolite C300, a été découvert par Chui et al.³ en 1999. Il est constitué de Secondary Building Unit (SBU), à base de Cu(II), et de ligand organiques benzène 1,3,5-tricarboxylate (BTC). La structure géométrique du SBU est formée de deux oxydes de Cu(II) plan carré superposés. Cette forme est nommée dans la littérature "paddlewheel".

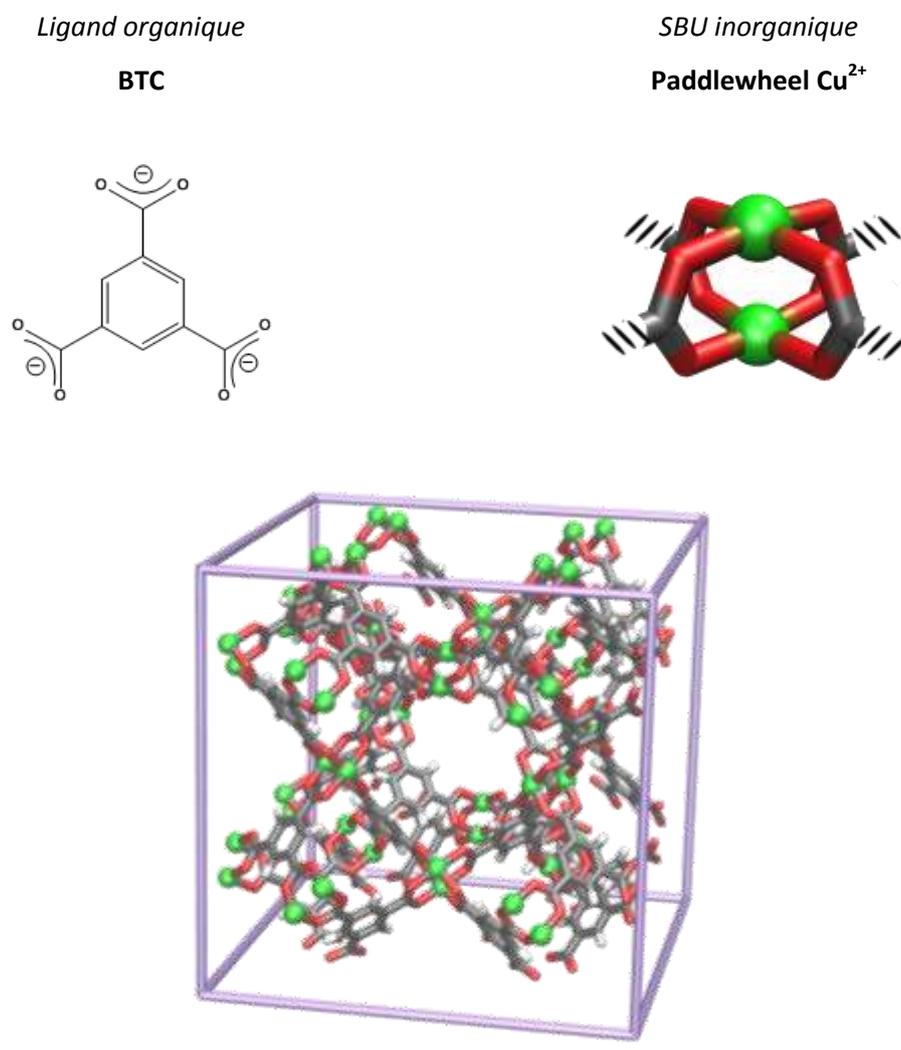


Figure 70 : Vue des constituants du Cu-BTC et de sa maille élémentaire cubique en perspective
Code couleur : oxygène en rouge, carbone en gris, hydrogène en blanc, cuivre en vert.

2.2 Caractéristiques

Les constituants du Cu-BTC déterminent sa structure et lui confèrent donc des caractéristiques structurales spécifiques. Cette partie présente les types de porosités existants dans le Cu-BTC, ainsi que les spécificités de la surface de cet adsorbant.

Un traitement thermique post-synthèse PSM permet d'enlever les molécules d'eau coordonnées aux Cu(II) et ainsi faire apparaître des sites acides de Lewis disponibles pour l'adsorption de molécules. La surface du MOF ainsi modifiée appartient à la catégorie III de la classification de Kiselev et permet donc à un adsorbat de catégorie B, C ou D d'établir des interactions spécifiques et non-spécifiques.

Le Cu-BTC contient trois types de cages différentes (Figure 71) : deux grandes (C_1 et C_2) et une petite (C_3). Cette structure donne lieu à deux types de fenêtres : une assurant le passage de la cage verte à la cage jaune ($W_{C_1-C_2}$), et une autre assurant le passage entre la cage jaune et la cage rouge ($W_{C_2-C_3}$). Les petites cages rouges sont deux fois plus nombreuses que les grandes cages vertes (ou jaunes qui sont en nombre équivalent). Les sites acides de Lewis sont au nombre de 48 par maille élémentaire cubique, et sont accessibles uniquement via les grandes cages jaunes C_2 .

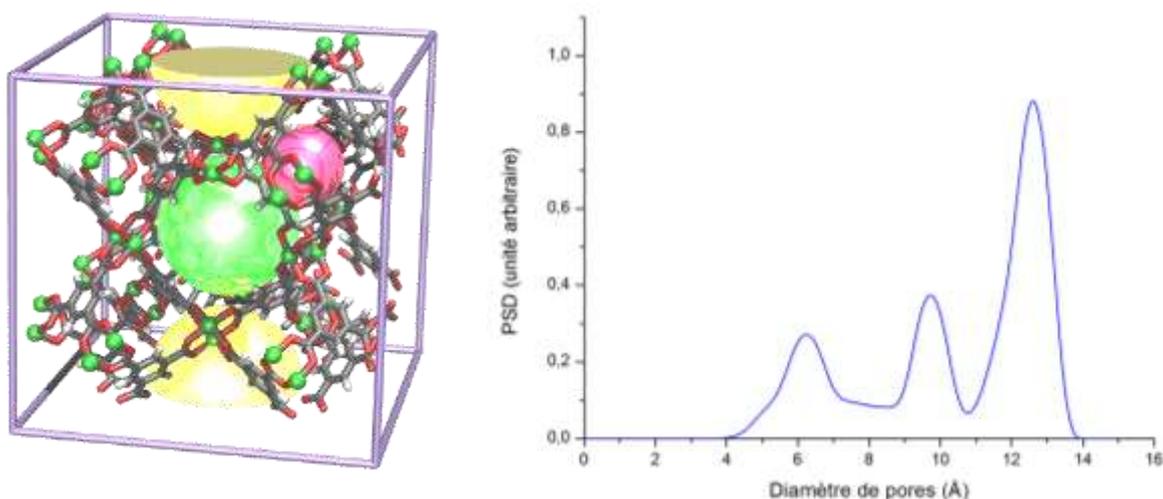


Figure 71 : vue de la maille élémentaires et des trois types de pores existants (à gauche) et la distribution de taille de pore déterminé par la méthode de Gubbins^{4,5} (à droite)

Code couleur : Grandes cages en vert C_1 et jaune C_2 . Petite cage en rouge C_3 .

Les tailles de toutes les cages ont été estimées à partir de la distribution de taille de pore (PSD) simulée par la méthode de Gubbins et al⁴. Celle-ci détermine la taille des sphères les plus grandes possibles, sans qu'elles ne se recouvrent avec les rayons vdW des atomes du MOF. Dans cette étude, nous avons utilisé le programme PSDsolv écrit par Bhattacharya⁵ en C++ basé sur la méthode originelle de Gubbins.

D'après la PSD, les cages C₁ (en vert) possèdent un diamètre de 10 Å, les cages C₂ (en jaune) un diamètre de 12,5Å, les petites cages C₃ un diamètre de 6 Å (en rouge). Il existe quatre cages C₁, quatre cages C₂ et huit cages C₃ par maille élémentaire cubique.

Les positions du centre de ces cages occupent des positions cristallographiques particulières. En coordonnées fractionnelles, les cages C₁ sont situées à la position (0,5 0,5 0,5), les cages C₂ à la position (0 0 0) et les cages C₃ à la position (0,25 0,25 0,25). En notation de Wyckoff, le centre des cages occupent des positions particulières : C₁ occupe les positions 4b, C₂ les positions 4a, C₃ les positions 8c. Les fenêtres assurant le passage entre ces cages occupent également des positions de wyckoff particulières : les fenêtres W_{C₁-C₂} occupent les positions 24e, et les fenêtres W_{C₂-C₃} occupent les 32f.

2.3 Récapitulation bibliographique de l'application du Cu-BTC comme adsorbant

Le Cu-BTC est un des MOFs les plus anciens, et ses sites acides de Lewis en font un des MOFs les plus étudiés dans la littérature. Cette partie présente les conclusions clés qui ont été établies concernant l'adsorption dans ce MOF.

L'adsorption de molécules apolaires, appartenant donc à la catégorie A de la classification de Kiselev, a été étudié. Si on se réfère à la classification de Kiselev (partie bibliographie), ces adsorbats interagissent essentiellement avec l'adsorbant par des interactions vdW. Parmi ces études, les plus marquantes sont celles concernant les alcanes⁶⁻⁹. Dans tous les cas, les alcanes s'adsorbent préférentiellement dans les petites cages. Ceci est dû à un effet de confinement qui maximise dans ces cages l'interaction entre l'alcane et le Cu-BTC.

D'autres travaux traitent de l'adsorption de molécules polaires, ou possédant un moment quadri-polaire. Ces molécules appartiennent donc à des catégories B, C ou D selon la classification de Kiselev. On peut recenser parmi ces études l'adsorption de CO^{10,11}, CO₂^{12,13},

H₂O^{14, 15}, alcènes⁸, alcynes¹⁶, ou pyridine¹⁷. Ces recherches mènent de façon unanime à la conclusion que ces adsorbats s'adsorbent préférentiellement sur les sites acides de Lewis Cu(II).

Comme nous l'avons précédemment précisé, la molécule d'acétone possède à la fois une partie polaire (C=O) et des parties apolaires (CH₃). L'acétone semble donc être un cas intermédiaire entre les molécules polaires, préférentiellement adsorbées sur les sites acides de Lewis, et les molécules apolaires, préférentiellement adsorbées dans les petites cages. Une des questions centrale de ce travail de thèse est donc : quel est le site préférentiel pour l'adsorption de l'acétone dans le Cu-BTC?

3 Modèles représentant la structure du Cu-BTC

D'un point de vue théorique, une question de pose toujours quand on tente de modéliser un problème : Quel modèle utiliser pour tenter de reproduire la réalité?

Le modèle le plus réaliste serait un système le plus grand possible, mais le facteur limitant est le temps de calcul. Les différents modèles envisagés dans cette thèse sont présentés en Figure 72.

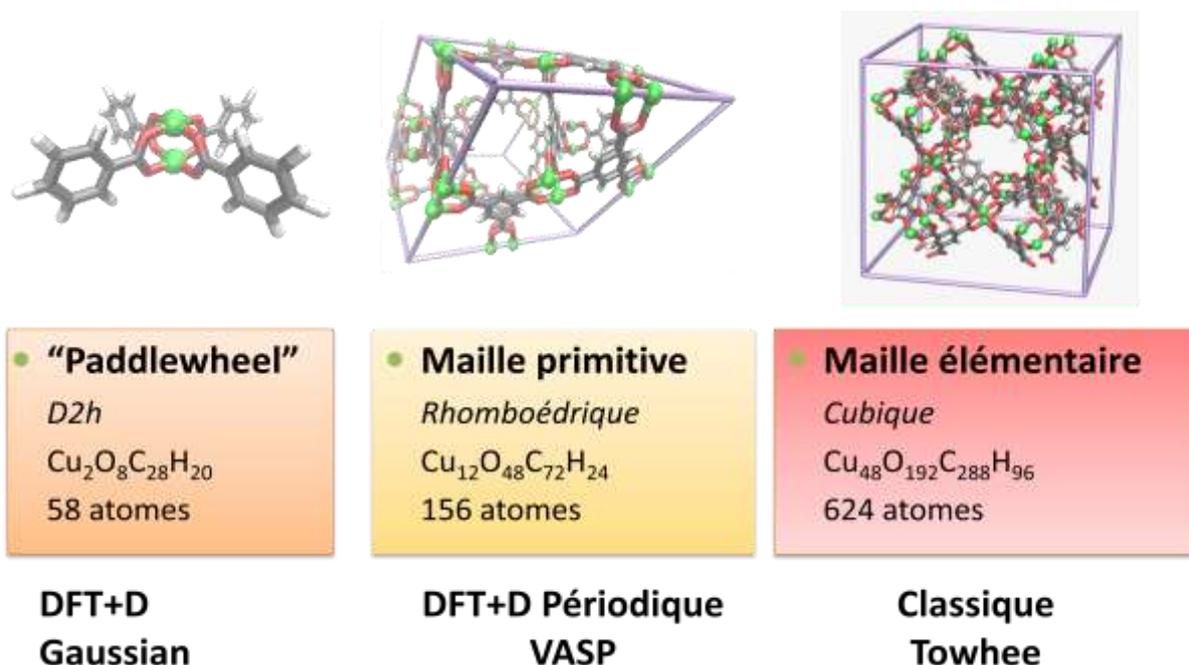


Figure 72 : Représentation des différents modèles utilisés dans ce travail pour étudier le Cu-BTC

3.1 Calcul périodique

Le plus grand modèle envisageable serait la maille élémentaire du Cu-BTC (tirée des résultats de DRX) qui contient plus de 600 atomes. En pratique, une taille si grande rend totalement inaccessible des calculs quantiques. Pour les calculs quantiques, il faut envisager un système plus réduit. Deux possibilités s'offrent alors : soit couper un petit cluster dans la maille élémentaire (noté approche non-périodique), soit trouver une maille plus petite que la maille cubique (noté approche périodique).

D'après la littérature, et également en effectuant une recherche de symétrie avec Platon¹⁸, il existe une maille primitive plus petite que la maille cubique. Celle-ci est une maille rhomboédrique contenant 156 atomes de formule $C_{12}O_8C_{72}H_{24}$. Les calculs quantiques, quoique relativement longs, deviennent possibles. Cette maille présente l'avantage de contenir les trois types de cavités décrits dans la maille cubique.

3.2 Calcul non périodique

Pour l'approche cluster, plusieurs possibilités s'offrent à nous pour couper à l'endroit adéquat. C'est-à-dire afin d'obtenir un cluster le plus petit possible, tout en conservant la majorité des propriétés de la structure périodique.

Dans ce travail, deux possibilités ont été envisagées (Figure 73). La première possibilité est de construire un cluster de formule $Cu_2O_8C_{28}H_{20}$, en coupant après les cycles aromatiques, nommé par la suite cluster 1. La deuxième possibilité est de construire un cluster de formule $Cu_2O_8C_4H_4$, en coupant avant les cycles aromatiques, nommé par la suite cluster 2. La principale différence entre ces deux clusters est la présence ou non des cycles aromatiques. Il sera ainsi possible d'étudier leur influence à la fois sur la structure électronique des Cu(II), et sur l'adsorption de l'acétone.



Figure 73 : Vue des deux clusters non-périodique utilisés au cours de cette thèse. Ils sont nommés par la suite cluster 1 (à gauche) et cluster 2 (à droite).

Code couleur : carbone en gris, hydrogène en blanc, oxygène en rouge, cuivre en vert

3.3 Calcul classique

Les calculs classiques, ne passant pas par la résolution de l'équation de Schrodinger, sont beaucoup plus rapide que ceux quantiques et permettent donc de traiter des systèmes beaucoup plus grands (des milliers d'atomes). Ainsi, le modèle choisi pour les simulations classique est la maille élémentaire cubique contenant 624 atomes. D'autre part tous les calculs classiques réalisés dans la littérature utilisent également cette maille ^{15, 19, 20}

4 Caractérisation de l'adsorbant Cu-BTC

4.1 Caractérisation expérimentale

Le Cu-BTC utilisé tout au long de ce travail est issu du commerce (BASF, BASOLITE C300). Préalablement à toutes manipulations d'adsorption, il est important de vérifier que la structure du matériau est bien conforme à celle habituellement observée pour le Cu-BTC. Pour cela, nous allons caractériser dans cette partie le matériau par des techniques DRX, d'adsorption d'azote, DRUV et DRIFT.

4.1.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La Figure 74 représente les diffractogrammes RX du Cu-BTC sans traitement et après un traitement thermique pendant 4h à 150°C.

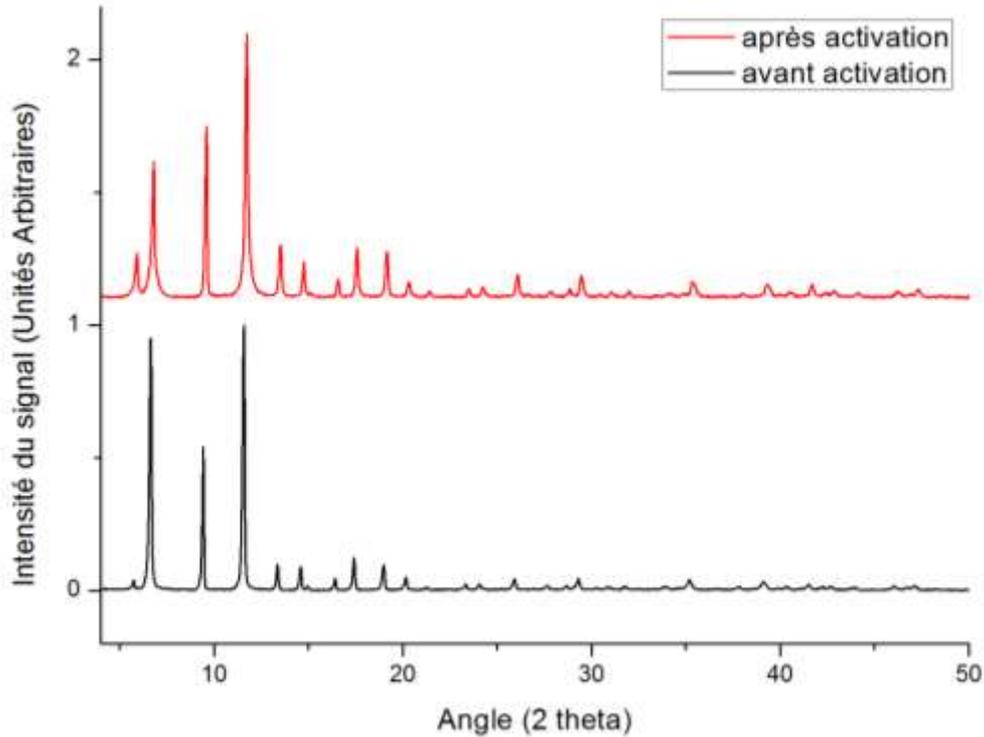


Figure 74 : Diffractogrammes des rayons X du Cu-BTC avant et après activation thermique à 150°C

L'activation ne change pas l'angle auxquels sont observés les bandes de diffraction et on n'observe pas non plus de nouveaux pics liés à l'oxyde de Cuivre CuO qui aurait pu apparaître comme produit de décomposition de la structure. La structure du Cu-BTC après ou avant activation à 150°C semble être la même. Ceci est cohérent avec la littérature qui ne constate pas de dégradation pour cette température¹¹. Cependant, les intensités relatives semblent affectées, et notamment les tout premiers pics de diffraction.

Si l'on suppose une symétrie cubique du Cu-BTC, on peut attribuer chaque bande de DRX avec un indice des plans de Miller qu'ils reflètent, et déduire également un paramètre de la maille cubique. L'attribution des bandes, ainsi que celle faite en littérature est reportée dans le Tableau 8.

Tableau 8 : Attribution des pics DRX aux plans de Miller et paramètre de maille

2 θ	sin ² θ	Lambda *h,k,l	entier	h ² +k ² + l ²	Indice de Miller des plans h, k, l	a	Plan Miller
5,9	0,0026	3,072	3	3	111	25,9146	100
6,8	0,0035	4,080	4	4	200	25,9668	110
9,6	0,0070	8,122	8	8	220	26,0271	111
11,8	0,0106	12,257	12	12	222	25,9489	200
13,5	0,0138	16,025	16	16	400	26,2044	210
15,1	0,0173	20,026	20	19	331	25,5447	211
16,6	0,0208	24,173	24	24	422	26,1313	
17,6	0,0234	27,149	27	27	511	26,1530	220
19,2	0,0278	32,262	32	32	440	26,1187	221
20,2	0,0307	35,674	36	36	600	26,3448	310
21,4	0,0345	39,988	40	40	620	26,2293	311
24,2	0,0439	50,970	51	51	551	26,2329	222
26	0,0506	58,699	59	59	731	26,2923	320
28,8	0,0618	71,742	72	72	822	26,2723	321

4.1.2 Spectroscopie IR (DRIFT)

La spectroscopie IR nous permet de voir les modifications d'observer les vibrations de liaisons. Les mesures DRIFT in-situ permettent (Figure 75) de suivre l'évolution de la structure au niveau vibrationnel tout au long du processus.

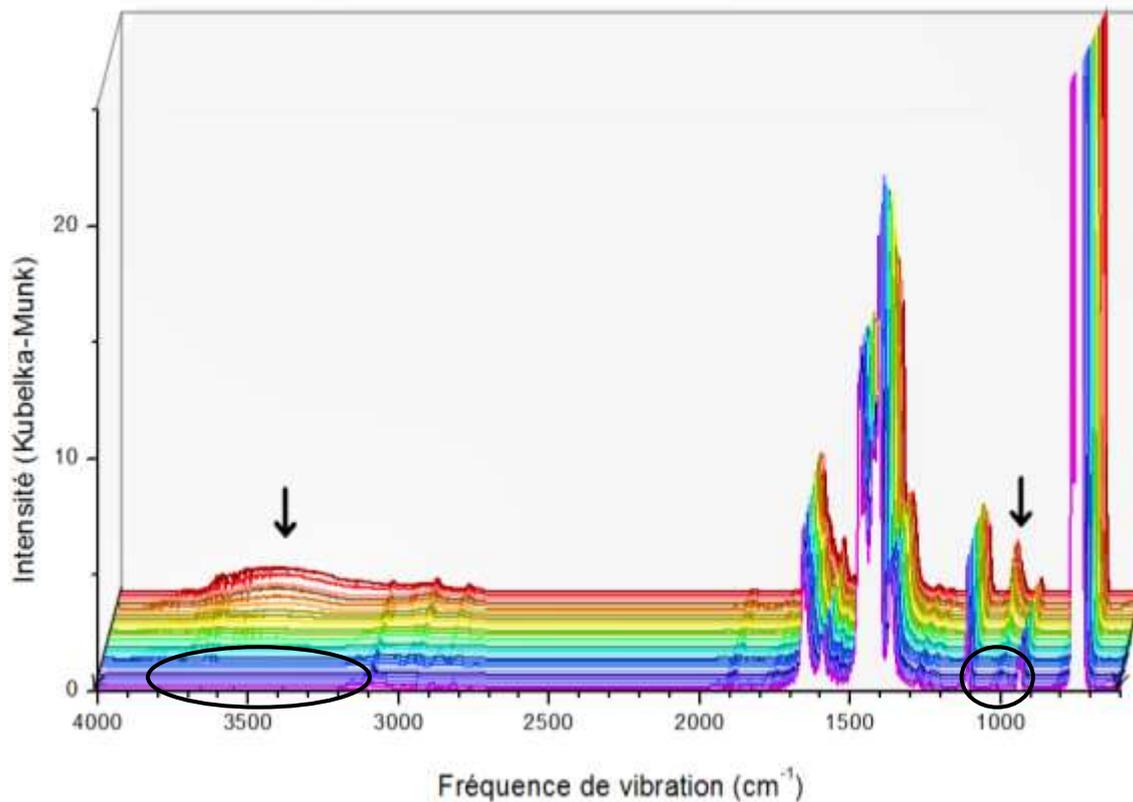


Figure 75 : Spectres IR in-situ de l'activation du Cu-BTC à 135°C durant les quatre premières heures. Le début de l'activation est en rouge, et la fin en violet.

Durant l'étape d'activation thermique, les changements du spectre IR concernent majoritairement deux bandes : une bande large à environ 3400 cm^{-1} attribuable à des groupements OH probablement dû à l'eau, et une bande à 1000 cm^{-1} attribuable à la vibration du groupement C-O du méthanol.¹¹ Ainsi, il est possible de s'assurer de l'activation complète du matériau, et donc de la disponibilité des sites acides de Lewis, en s'assurant de la disparition complète de ces bandes. Cette totale disparition est obtenue après avoir chauffé l'échantillon pendant six heures à 135 °C .

A la fin de l'activation thermique, les bandes caractéristiques du Cu-BTC sous sa forme activée sont observés : 761, 935, 1113, 1234, 1280, 1362, 1403, 1457, 1507, 1559, 1591, 1653, 1996, 2033, 2076, 3096 cm^{-1} . Ces bandes de vibrations sont en accord avec les valeurs habituellement observées pour le Cu-BTC.^{21, 22} Bien que l'attribution complète ne soit, à notre connaissance, pas disponible dans la littérature, il est possible de tenter une attribution des principales bandes : *stretching C-H* à 3096 cm^{-1} , *stretching C=O* du groupement carboxylate des ligands BTC à 1653 cm^{-1} , *stretching C=C* des ligands

aromatiques à 1591 cm^{-1} and 1559 cm^{-1} , *bending C-H* à 1457 cm^{-1} , *stretching C-C* hors du cycle aromatique à 1403 cm^{-1} , *bending C-H* dans le plan à 1113 cm^{-1} , *bending C-H* hors du plan à 935 cm^{-1} and 761 cm^{-1} .

4.1.3 Spectroscopie UV (DRUV)

Les complexes de cuivre(II) doivent leur couleur bleutée à la transition d-d observable dans le domaine du visible. L'énergie de cette transition est dépendant de l'environnement autour du cuivre. Ainsi, selon les espèces adsorbées sur le site de Lewis, la couleur du Cu-BTC change.

A la fin de l'activation thermique, le Cu-BTC est d'une couleur bleu marine. En revanche, exposé à l'air, le Cu-BTC capture les molécules d'eau due à l'humidité ambiante, et adopte une couleur bleue claire. Cet effet, observable à l'œil nu, peut être quantifié par spectroscopie UV. Nous avons donc enregistré les spectres UV du Cu-BTC après activation pendant une nuit à 150°C sous vide, et du Cu-BTC ensuite exposé à l'air pendant deux heures (Figure 76). Cependant, l'équipement UV utilisé ne permettant pas de travailler sous atmosphère inerte, l'échantillon activé a également été exposé brièvement à l'air (quelques minutes)

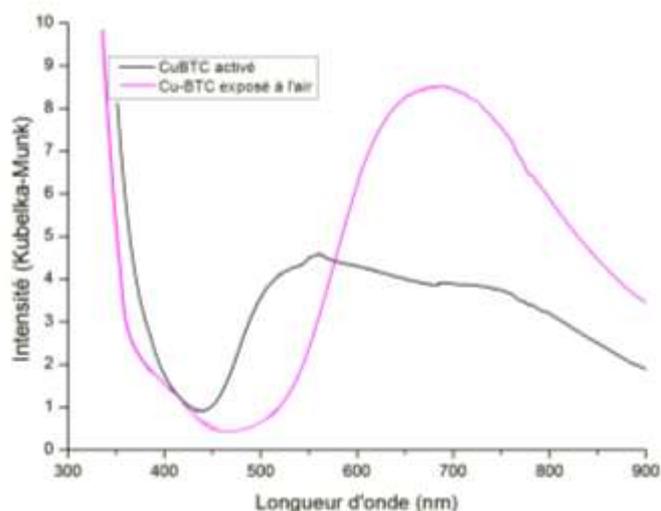


Figure 76 : Spectre UV enregistré après activation à 150°C pendant une nuit (noir) et après exposition à l'air pendant deux heures (rose)

La bande de transition d-d entre le Cu-BTC, après activation thermique et après adsorption d'eau, subit un déplacement bathochrome de 550 à 695 nm. En revanche, la bande centrée autour de 300 nm, reflétant le transfert de charge entre le ligand et le métal (LMCT), semble

subir un déplacement hypsochrome. Prestipino et al.²³, ainsi que Borfecchia et al.²⁴, ont mis en évidence les mêmes déplacements de bandes dans le Cu-BTC. La bande d-d est observée à des fréquences différentes selon le nombre de coordination autour du métal. D'après la littérature, les bandes autour de 700 nm sont souvent observées pour des complexes de Cu(II) avec un environnement octaédrique déformé (effet Jahn-Teller). La bande à 550 nm dans le Cu-BTC activé est dû à un environnement proche d'un plan carré.

4.1.4 Adsorption d'azote

Pour cette partie, le Cu-BTC a été préalablement activé à 150°C pendant quatre heures. Ensuite, nous avons réalisé l'adsorption d'azote à 77K sur le matériau activé. Les différences de volume induites par l'adsorption ont été mesurées pour différentes pressions relatives d'azote, afin de construire l'isotherme d'adsorption d'azote (Figure 77).

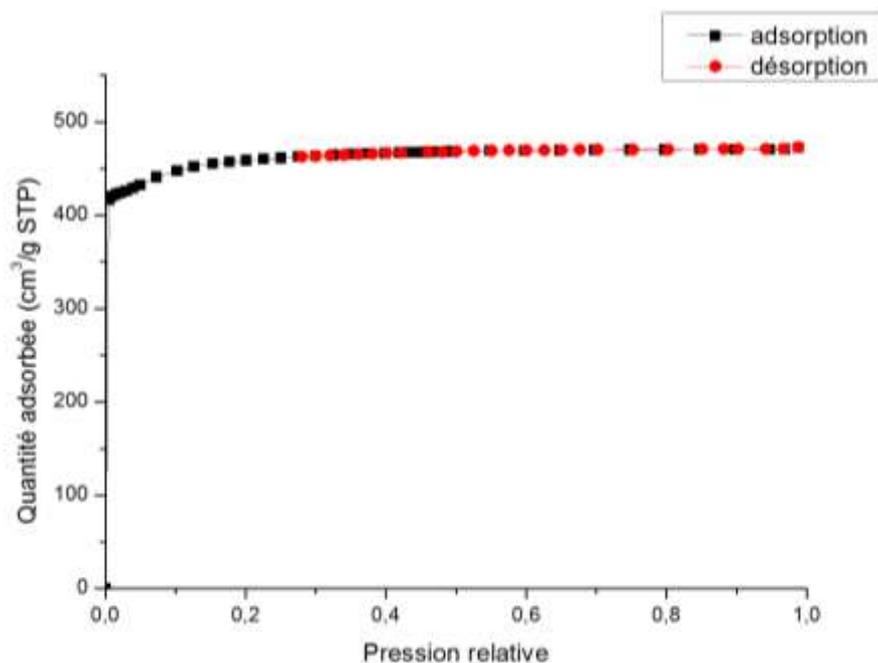


Figure 77 : Isotherme d'adsorption et de désorption d'azote dans le Cu-BTC à 77K

Le modèle BET décrit une adsorption multi-couche, il est par conséquent peu adapté pour traiter de l'adsorption dans les matériaux microporeux. Cependant, la surface que l'on peut déduire de ce modèle est très abondamment utilisée en littérature, et nous sert donc de point de comparaison pour les différents matériaux. Ainsi, par souci de comparaison, la surface BET du CU-BTC est de 1482 m²/g. Cette surface est tout à fait comparable aux surfaces habituellement observées pour le Cu-BTC dans la littérature (1500 m²/g).²⁵

On peut également déduire de cette isotherme d'adsorption d'azote d'autres informations précieuses comme le volume microporeux ou celui externe. La méthode α -s plot a été introduite par K.S.W. Sing. Elle est très similaire à la méthode t -plot développée par Boer puisqu'elle compare les données d'adsorption à une isotherme d'adsorption de référence sur un matériau non-poreux. Cependant, elle se différencie de cette dernière car elle est souvent basée sur des isothermes expérimentales de matériaux non-poreux choisis spécialement pour avoir une surface et une structure similaire à l'adsorbant étudié. Le tracé de α -s du Cu-BTC est montré dans la Figure 78.

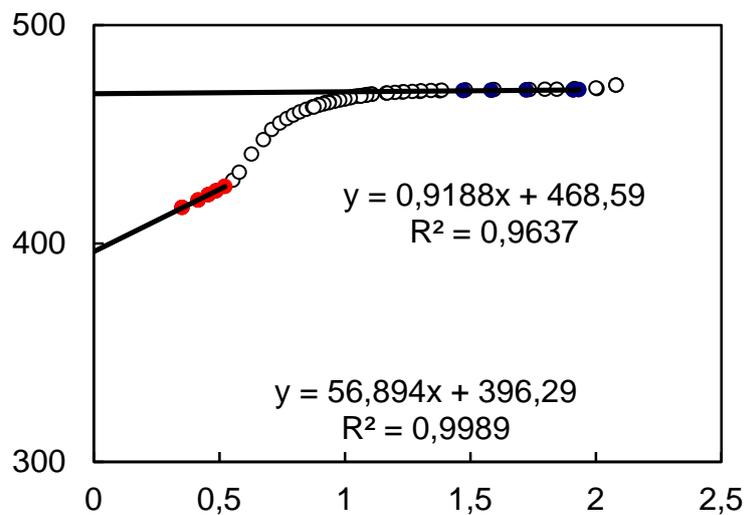


Figure 78 : alpha-s plot

La première partie décrit l'adsorption dans les micropores, et il est possible d'en déduire le volume microporeux à partir de l'ordonnée à l'origine et donne une valeur de 0,61 cm³/g. La deuxième partie décrit l'adsorption sur la surface externe. Egalement par l'ordonnée à l'origine, le deuxième volume que l'on peut déduire correspond au volume total, à la fois sur la surface externe et dans les micropores, avec une valeur de 0,73 cm³/g. Par conséquent, le volume impliqué dans l'adsorption sur la surface externe et entre les grains est de 0,12 cm³/g et représente environ 16 % de l'adsorption totale. La majeure contribution à l'adsorption provient donc des micropores.

La caractérisation expérimentale du matériau nous a permis de s'assurer que la structure du Cu-BTC est bien conforme à celle habituellement observée (DRX, IR, UV). D'autre part, cette caractérisation permet de nous assurer que l'activation thermique a bien enlevé les

molécules coordonnées aux sites acides de Lewis. Enfin, l'adsorption d'azote confirme que l'adsorption de l'acétone s'effectuera bien majoritairement au sein des micropores.

4.2 Caractérisation théorique

Les buts de la caractérisation théorique sont à la fois de comparer la structure expérimentale avec celle obtenues par les calculs quantiques et de mieux comprendre la structure électronique constituant le Cu-BTC. Ainsi, dans cette partie nous présentons les diffractogrammes simulés de DRX, les spectres calculés d'IR, ainsi que les charges partielles et l'état de spin du système.

4.2.1 Diffractogramme des rayons X simulé

Expérimentalement, quand les cristallographes tentent de résoudre une structure, ils se basent sur les bandes de diffraction afin d'en déduire la position des atomes. Théoriquement, il est possible de faire l'opération inverse, c'est-à-dire qu'à partir de la structure optimisée il est possible de construire le diffractogramme. Ainsi, le logiciel Platon a été utilisé afin de simuler le diffractogramme des rayons X (Figure 79) correspondant à la structure optimisée grâce au logiciel VASP. Cependant, l'optimisation VASP étant réalisée sur la maille primitive, une étape préliminaire (réalisée également avec Platon) est nécessaire et consiste à passer de la maille primitive à la maille élémentaire.

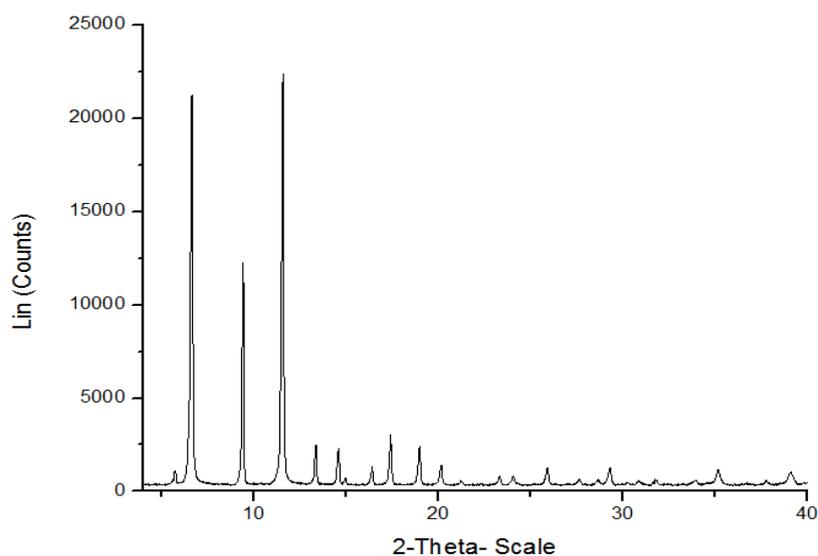


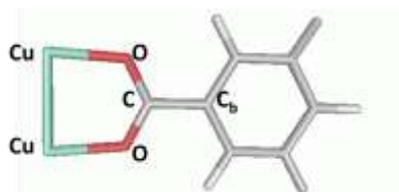
Figure 79 : Spectre DRX simulé associé à la structure optimisée avec VASP

Le diffractogramme obtenu est très proche du diffractogramme enregistré expérimentalement. Ceci

confirme à la fois la précision de notre modélisation, et le fait d'avoir vraiment cette structure expérimentalement.

4.2.2 Paramètres géométriques des différents modèles

Au-delà du spectre DRX de la structure optimisée qui présente les mêmes pics de diffraction que la structure expérimentale, nous pouvons nous intéresser aux paramètres géométriques (Figure 80).



Method	d(Cu-Cu)	d(Cu-O)	d(O-C)	d(C-C _b)	d(C _b -C _b)	d(C-H)	A(O-C-O)
DFT Périodique	2,481	1,971	1,277	1,500	1,400	1,088	126,993
DFT+D Périodique	2,478	1,962	1,276	1,496	1,399	1,088	126,784
DFT Cluster	2,485	1,958	1,270	1,498	1,400 <i>Fixed</i>	1,088 <i>Fixed</i>	126,950
Expérimental	2,471	1,936	1,276	1,493	1,407	1,030	125,947

Figure 80 : Comparaison des paramètres géométriques périodiques, non périodique et expérimental

Les longueurs de liaison montrent de très faibles différences entre le système périodique et le cluster paddlewheel. D'autre part les paramètres géométriques sont très proches de ceux observés expérimentalement.

4.2.3 Spectre IR

L'optimisation géométrique de la structure a été réalisée à la fois avec les programmes Gaussian 09 et VASP. Une fois le minimum atteint, il est possible de calculer les fréquences de vibration IR du Cu-BTC. Dans la Figure 81 est donné le spectre IR de l'acétone calculé par la fonctionnelle B3LYP avec la base 6-311⁺⁺G(d,p) grâce à Gaussian 09.

fréquence	intensité
272,0	147,5
486,0	262,3
672,0	320,4
706,0	356,5
821,0	71,3
1161,0	130,2
1397,0	3106,4
1583,0	224,6
1649,0	631,8
3079,0	192,3

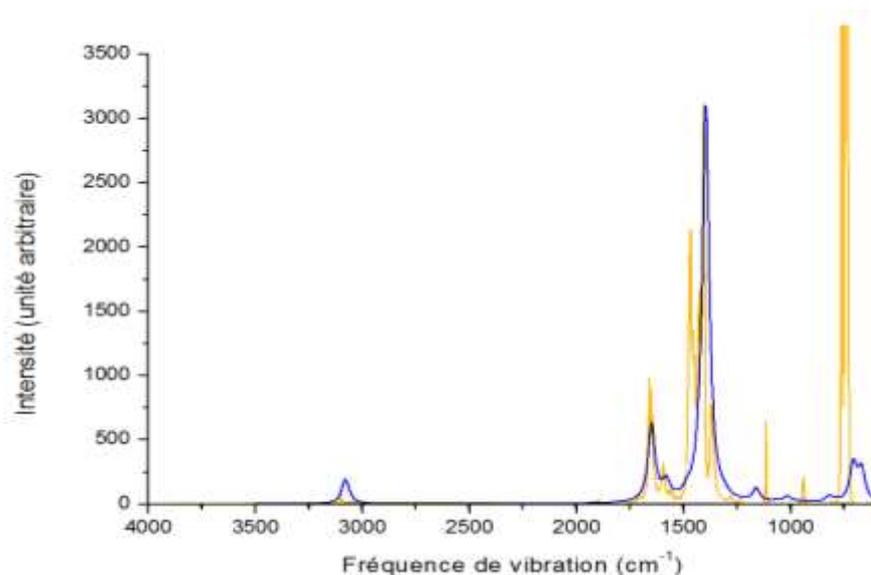


Figure 81 : Comparaison du spectre vibrationnel calculé avec Gaussian09 sur le cluster 1 avec la fonctionnelle B3LYP (bleu) et du spectre IR expérimental enregistré après activation (orange).

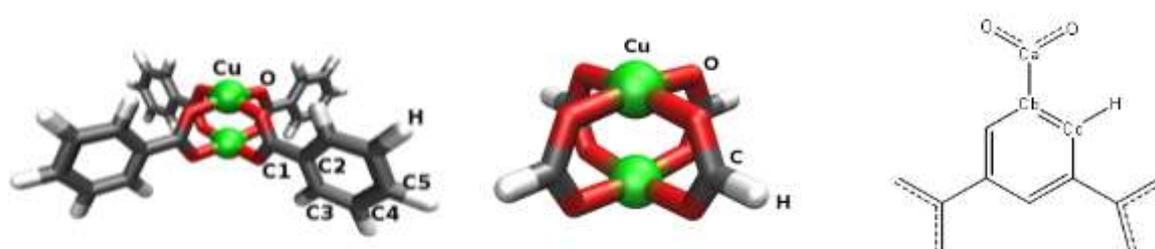
Chaque bande observée expérimentalement est également présente sur le spectre calculé. Les intensités ne sont pas significatives car le spectre expérimental a été transformé par la fonction de Kubelka-Munk. Cependant, l'observation des fréquences de vibration ou de la multiplicité des bandes reste une information pertinente. En observant les vibrations associées à chaque fréquence calculées, nous pouvons confirmer l'attribution établie à la partie 4.1.2.

Les fréquences de vibration de groupements C=C et C=O sont parfaitement en accord en expérience et théorie, avec des décalages de l'ordre de moins de 10 cm⁻¹. Les bandes attribuées aux groupements C-H montrent un décalage de l'ordre de 75 cm⁻¹ entre nos calculs et les fréquences mesurées. Cette différence est probablement attribuable à l'incomplétude de notre modèle paddlewheel. En effet, dans la structure complète, chaque cycle aromatique est substitué par trois groupements carboxylates. Dans notre modèle, chaque cycle aromatique n'est substitué que par un seul groupement carboxylate. Il paraît donc logique que les vibrations impliquant les hydrogènes directement liés au cycle aromatique soient les plus affectées.

4.2.4 Ordre de charge

Les charges partielles constituent un point particulièrement important puisqu'elles reflètent la densité électronique locale autour des atomes. Il existe de nombreuses méthodes pour calculer les charges. Les charges partielles atomiques en DFT sont habituellement dérivées de l'analyse de population de Mulliken²⁶. Cependant, les charges de Mulliken ne reflètent pas toujours les charges partielles que l'on pourrait attendre dans le cas des systèmes organométalliques. En revanche, la méthode CHELPG²⁷ est une méthode reposant sur le potentiel externe. C'est une méthode qui a prouvé son efficacité pour estimer les charges.^{28,}

29



Cluster 1		Cluster 2		Farruseng et al.	
Nom	Charge	Nom	Charge	Nom	Charge
O	-0,65	O	-0,71	O	-0,59
Cu	1,13	Cu	1,23	Cu	1
C1	0,71	C	0,80	Ca	0,67
C2	-0,02	----	----	Cb	-0,04
C3	-0,08	----	----	Cc	-0,11
C4	-0,09	----	----	----	----
C5	-0,07	----	----	----	----
H	0,09	H	0,01	Ha	0,14

Figure 82 : Comparaison des charges calculées par la méthode CHELPG entre les deux clusters modèles et celles issues de la littérature.

Les charges CHELPG (Figure 82) dans les deux clusters sont du même ordre de grandeur. Les charges sont légèrement plus marquées dans le petit cluster parce qu'il ne peut y avoir de grande délocalisation de charge sur les benzènes. Ce petit modèle peut donc s'avérer utile puisqu'il possède des propriétés électroniques autour du Cu(II) similaires au grand modèle. D'autre part, la méthode CHELPG est souvent utilisée pour dériver les charges paramétrées

dans les champs de forces utilisés en méthodes classiques.^{30, 31} C'est notamment le cas dans le travail de Farruseng et al.¹⁹ qui trouvent également des charges similaires, la méthode CHELPG étant utilisée mais le modèle et la fonctionnelle étant différents.

4.2.5 État de spin

L'état de spin du Cu-BTC a été un sujet vastement exploré dans la littérature.^{17, 32} Les SBUs du Cu-BTC sont composés de Cu(II), qui sont donc en configuration d^9 et possèdent un seul électron célibataire. Que l'on considère le champ cristallin généré par les atomes voisins du cuivre comme un plan carré ou une pyramide à base carré (selon que l'on considère l'autre cuivre en interaction ou pas), l'orbitale magnétique qui possède cet électron célibataire est toujours l'orbitale $d_{x^2-y^2}$. Cet orbitale étant occupé par un électron célibataire est représenté sur la Figure 83. Cette orbitale est également assez délocalisée et possède un poids non négligeable sur les oxygènes, dû à la DFT qui a tendance à surestimer la délocalisation des électrons.

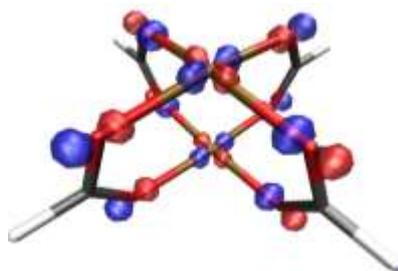


Figure 83 : Vue de l'orbitale magnétique dx^2-y^2 dans le cluster 2.

Cet électron non apparié génère un spin. Il existe donc une interaction magnétique entre les deux électrons non appariés au sein d'un dimère. Cette interaction résultent en deux états de spin possibles : l'état singulet et l'état triplet. Une interaction sera dite ferromagnétique si elle favorise l'état triplet par rapport au singulet, et antiferromagnétique si elle favorise le singulet par rapport au triplet.³³ Les nombreuses études ont permis d'établir que l'interaction au sein d'un dimère de Cu(II) est antiferromagnétique³⁴ alors que l'interaction inter-dimères est ferromagnétique. En effet, de récents travaux, réalisés par Shen et al.³⁵, confirment ce comportement. Ils enlèvent un des deux cuivres de chaque dimère, et enlèvent ainsi la composante antiferromagnétique. Ils obtiennent donc un composé

ferromagnétique. On peut expliquer cette interaction magnétique de façon plus précise en faisant intervenir deux mécanismes³⁶ : l'interaction antiferromagnétique semble passer par un mécanisme de super-échange³⁷ alors que l'interaction ferromagnétique passe par un mécanisme de polarisation de spin.

Par les calculs DFT, il est relativement simple de converger sur l'état haut spin. En revanche, il n'est pas évident de converger sur l'état singulet, car il existe fréquemment d'autres états singulets possibles sur lesquels on peut parfois converger.³⁸ Ainsi, une approche baptisée "broken-symmetry"³⁸⁻⁴⁰ est utilisée afin de converger sur le bon singulet. Elle consiste à dissymétriser la densité électronique afin d'arriver à optimiser la structure correspondant à un singulet.

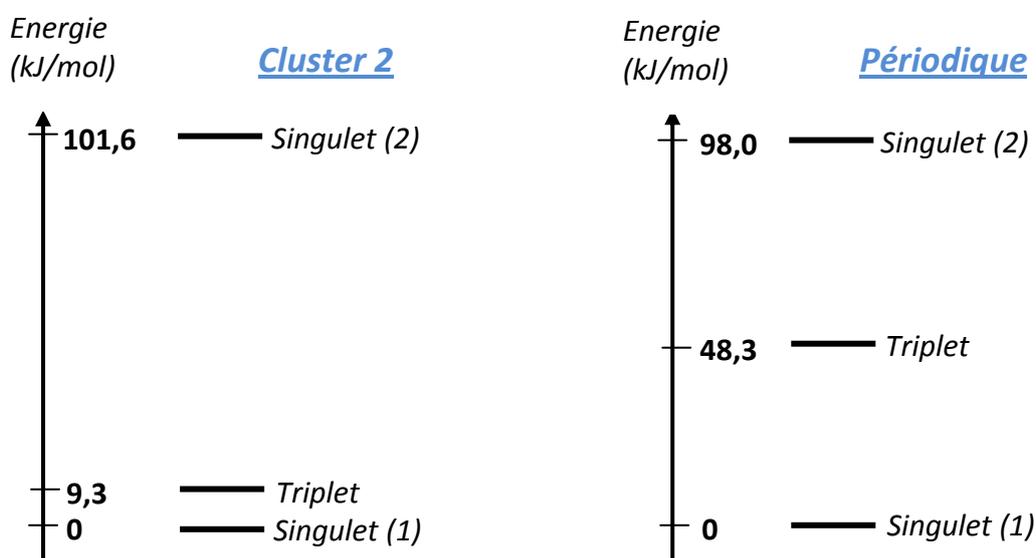


Figure 84 : Niveaux d'énergies des différents états de spin optimisés en périodique et dans le cluster 2

Dans le cas du petit cluster 2 ou du modèle périodique, trois états de spins de plus basse énergie ont été identifiés : deux singulets et un triplet. (Figure 84) Le singulet le plus haut correspond à une répartition électronique différente. C'est le singulet sur lequel on converge naturellement en DFT.

Les deux configurations les plus basses en énergie correspondent à l'interaction ferro et antiferro des Cu(II). L'écart entre ces deux états de spin est de 9 kJ/mol dans le cas du petit cluster et 48,3 kJ/mol dans le cas du système périodique. Cependant, le modèle cluster contient un seul dimère de cuivre alors que le modèle périodique contient 6 dimères. Dans

le cas périodique, les six dimères ont été considérés en état triplet. Par conséquent, si on divise l'écart singulet(1)-Triplet dans le cas périodique par six, on obtient un écart singulet-triplet au sein d'un dimère de 8,1 kJ/mol qui est très proche des 9,3 kJ/mol dans le modèle cluster 2. L'énergie obtenue dans le cas périodique est légèrement plus basse, ceci est dû soit aux différences des méthodes utilisées dans un cas et l'autre, soit à la faible interaction ferro inter-dimères qui s'opposent à l'interaction anti-ferro et réduit donc l'écart entre Triplet-singulet(1).

5 Stratégies et méthodes pour étudier l'adsorption

La stratégie générale pour étudier l'adsorption de l'acétone dans le Cu-BTC repose sur une approche complémentaire entre théorie et expérience. L'objectif est d'avoir une information précise sur les sites d'adsorption préférentielle de l'acétone.

5.1 Stratégie expérimentale

L'objectif de la partie expérimentale est d'avoir à la fois des données d'ordre global sur l'adsorption (type d'isotherme, quantité...) mais aussi une vision individuelle de comment s'adsorbe précisément l'acétone dans le Cu-BTC. Ces données doivent également pouvoir être estimables en théorie pour avoir une meilleure comparaison.

Pour avoir une estimation du comportement global des molécules d'acétones adsorbées, l'adsorption de l'acétone a été suivie par gravimétrie. Ainsi, la variation de masse due aux molécules adsorbées à température constante permet d'avoir accès à une isotherme d'adsorption.

Afin d'obtenir des informations sur l'environnement local des molécules, la méthode DRIFT (décrite en partie méthode) a été utilisée. Elle permet d'obtenir des informations très précises sur les différentes vibrations des liaisons qui constituent à la fois le MOF et l'acétone, et de voir les différences selon le site d'adsorption affecté.

5.2 Stratégie théorique par l'approche quantique

Une molécule adsorbée au sein d'un matériau peut adopter différentes positions et orientations. Selon les contraintes liées à l'environnement local, une molécule peut se présenter sous différentes conformations.

Les méthodes de dynamique permettent d'explorer l'espace décrivant toutes ces possibilités. Cependant, dans notre cas, la taille du MOF ne permet pas d'effectuer une telle recherche conformationnelle à un niveau quantique. La difficulté principale de cette étude consiste donc à trouver une stratégie permettant d'accéder à certaines conformations, représentatives de toutes les conformations des molécules d'acétone adsorbées. Autrement dit, l'objectif de notre stratégie théorique est de faire un échantillonnage représentatif de l'espace des conformations, et d'ainsi obtenir une image globale de l'adsorption de l'acétone.

Les conformations les plus représentatives sont les plus basses en énergie. Elles correspondent donc à des minima énergétiques locaux sur la surface d'énergie potentielle. Cependant, la recherche de minima locaux peut parfois être très longue pour un système possédant plus de 150 atomes. En fait, en termes de temps de calcul, la recherche de minima locaux est très dépendante de la conformation initiale considérée. Notre stratégie théorique doit permettre de guider cette recherche de minima locaux, et donc d'améliorer la vitesse des calculs.

La stratégie adoptée consiste en une approche bottom-up. C'est-à-dire que l'on va utiliser les calculs non périodiques (gaussian) beaucoup plus rapides comme point de départ pour l'optimisation dans le système périodique (VASP). Le système non-périodique choisi consiste en un cluster paddlewheel qui ne peut bien sûr pas représenter tous les effets d'interaction périodique dû aux cages. Cependant, les calculs du système non-périodique pourraient fournir un point de départ satisfaisant, puisque toutes les cages sont présentes autour de ce cluster. Même si les calculs dans le système non-périodique sont plus rapides que ceux périodique, on ne peut y tester une infinité de possibilités. la première étape de cette stratégie consiste donc à trouver un moyen de trouver un bon point de départ, c'est-à-dire un moyen de localiser des sites d'adsorption potentiel bien spécifiques de l'acétone au sein du Cu-BTC. La stratégie adoptée dans ce travail peut donc se résumer par la Figure 85.

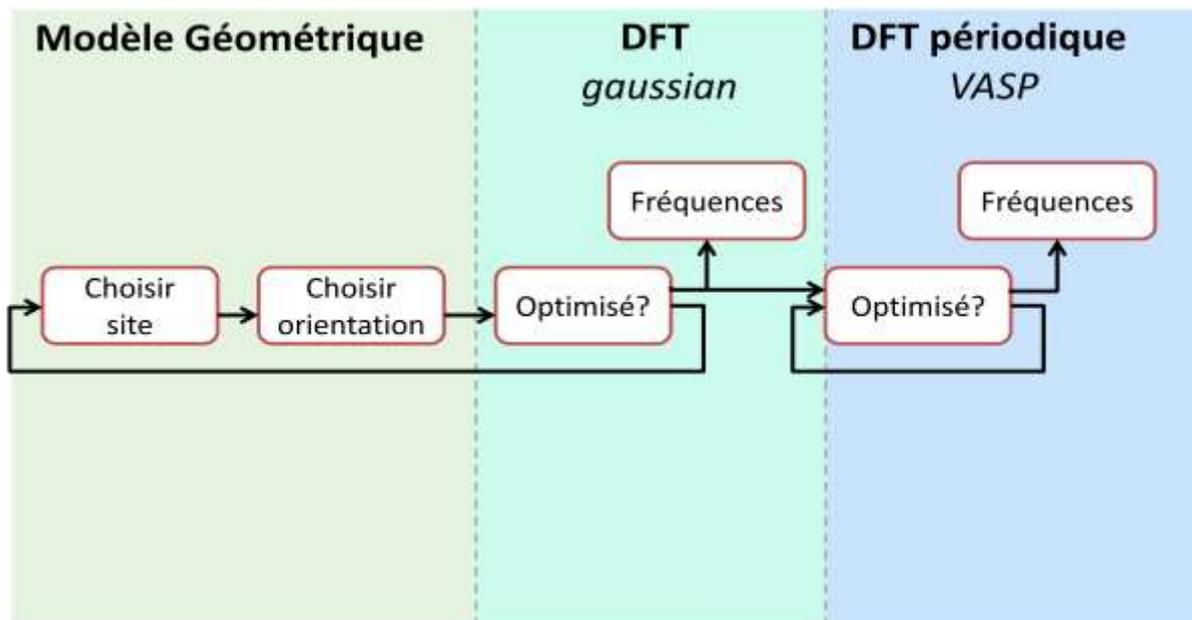


Figure 85 : Stratégie pour les calculs quantiques

Un point important de cette stratégie repose sur les passages entre les différents modèles modélisés en pointillés sur la Figure 85. Le premier passage est celui entre le modèle où l'on a choisi les sites d'adsorption et le modèle cluster. Le second passage est celui du modèle non-périodique à celui périodique. Cela suppose un passage d'un référentiel à un autre que l'on peut effectuer mathématiquement par une matrice de passage.

5.3 Stratégie théorique par l'approche classique

L'approche classique est réalisée de la même façon que dans la partie I mais avec le logiciel Towhee. La méthode utilisée afin de modéliser les isothermes d'adsorption de l'acétone est la méthode Monte Carlo dans l'ensemble grand canonique. Les champs de force utilisés sont une combinaison de DREIDING⁴¹ (partie organique) et d'UFF⁴² (partie inorganique) pour le MOF, et TraPPE-UA⁴³ pour l'acétone. Dans ces simulations, le MOF est considéré rigide tout au long des calculs.

6 Modélisation de la porosité et choix des sites d'adsorption potentiels

6.1 Identifier les sites d'adsorption

Identifier les sites d'adsorption au sein d'un matériau poreux de façon précise n'est pas chose aisée. En effet, on peut les identifier soit par leurs positions cristallographiques, soit en utilisant des repères locaux (comme les fenêtres ou un atome en particulier), soit en utilisant les positions de Wyckoff. Il est relativement simple de localiser cristallographiquement la position de Cu(II), ou des positions particulières par des repères locaux (par exemple : centre des cages). En revanche, il n'est pas évident d'identifier les sites d'adsorption au sein de toutes la porosité.

Dans ce travail de thèse, il a été entrepris de modéliser la porosité du Cu-BTC afin de pouvoir simplifier l'étude de l'adsorption au sein de ce matériau. L'idée à la base de ce travail est de modéliser la porosité par des formes géométriques simples en tirant avantage de la haute symétrie de ces structures et ainsi d'identifier précisément les sites d'adsorption.

6.2 Construction du modèle géométrique

La structure d'un MOF étant déterminée principalement par les oxydes métalliques, il est logique de construire ce modèle géométrique en se basant sur ceux-ci. Ces formes géométriques sont donc construites à partir des coordonnées des centres des oxydes métalliques, i.e. le centre des dimères de Cu(II) dans le Cu-BTC. Ensuite, si l'on prend les barycentres de ces centres on obtient le centre des formes géométriques. En se limitant à ces considérations, on obtient des formes géométriques pavant tout l'espace. Cette approche est celle qui a été utilisée dans la première partie de cette thèse pour le MIL-47, MIL-125 et UiO-66. Dans le cas du Cu-BTC, les formes géométriques, basées sur les centres métalliques, sont de deux types : des cuboctaèdres et des octaèdres (Figure 86).

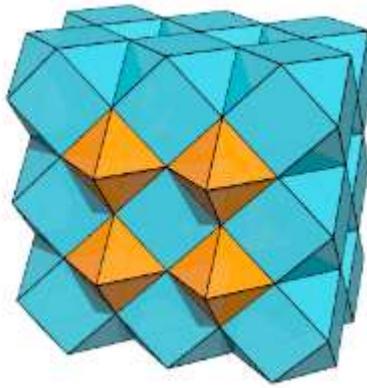


Figure 86 : Empilement constitué par les formes géométriques, dont les sommets sont le centre des dimères de Cu(II).

Code couleur : octaèdres en orange, cuboctaèdres en bleu.

Cette description est suffisante pour décrire l'adsorption en terme de zones d'adsorption (Cf Partie I), mais ne décrit pas l'espace accessible aux molécules d'acétone et ne peut donc pas servir de base pour la description des sites d'adsorption potentiels. Par conséquent, une deuxième étape visant à diminuer le volume de ces formes par le volume occupé par les atomes du MOF est nécessaire.

Pour cela, les mêmes formes géométriques sont conservées mais le rayon s'arrête aux rayons VdW des atomes du MOF. Cette limitation n'étant pas la même dans tous les cuboctaèdres, deux types de cuboctaèdres sont obtenus. Du fait de la diminution du volume de ces formes géométriques, certains espaces décrivant la porosité entre ces formes géométriques (i.e. les fenêtres) ne sont plus pris en compte dans le modèle. Afin de rectifier ce défaut, des polygones simples sont ajoutés afin de décrire les fenêtres : des prismes triangulaires pour les fenêtres (W_{Cb2-Oh}) assurant le passage entre cuboctaèdres et octaèdres, et des prismes à base carrée pour le passage d'un cuboctaèdre à l'autre ($W_{Cb1-Cb2}$). Une vue de la porosité ainsi modélisée est donnée Figure 87.

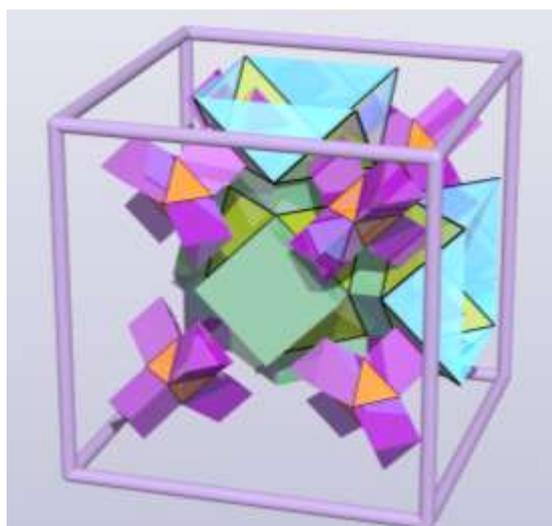
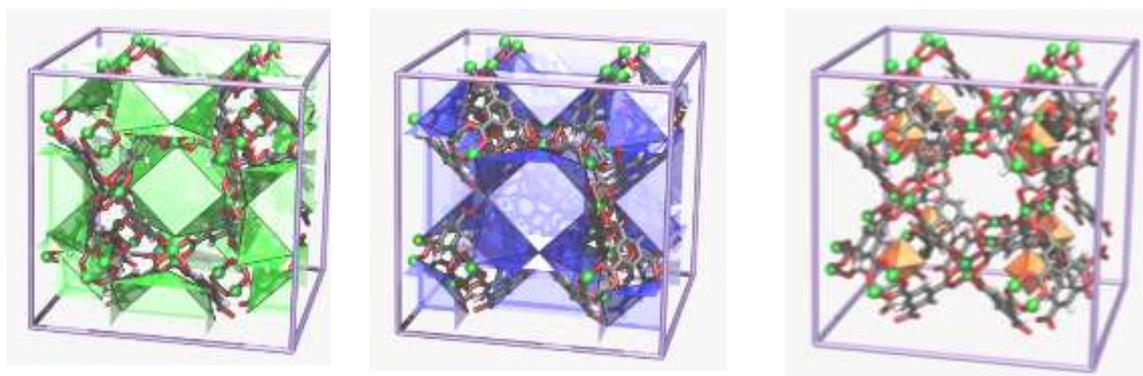


Figure 87 : Vue de la porosité modélisée par des formes géométriques

La modélisation géométrique comprend ainsi : 8 octaèdres pour les petites cages notés $[C_{Oh}]$, 4 cuboctaèdres verts pour les grandes cages C_1 notés $[C_{Cb1}]$, 4 cuboctaèdres bleus pour les grandes cages C_2 notés $[C_{Cb2}]$, 24 prismes à base carré verts pour les fenêtres $W_{C_1-C_2}$ notés $[W_{Cb1-Cb2}]$ et 32 prismes triangulaires roses pour les fenêtres $W_{C_1-C_3}$ notés $[W_{Cb2-Oh}]$ (Figure 88).



Nom	$[C_{Cb1}]$	$[C_{Cb2}]$	$[C_{Oh}]$
Géométrie	Cuboctaèdre	Cuboctaèdre	Octaèdre
Nb/UC	4	4	8
Volume (nm^3)	0,903	1,217	0,023
Position du centre de la cage	centre ; arrêtes	Faces ; sommets	$\frac{1}{4}$ de la diagonale du cube

Figure 88 : Détail des formes géométriques modélisant la porosité.

Dans le domaine des MOFs, l'idée de modéliser leur structure par des formes géométriques a toujours été grandement exploitée (en premier par le principe des SBUs). Ainsi, l'idée d'utiliser des polyèdres basés sur les centres métalliques se développe de plus en plus⁴⁴.

Toutefois, il n'existe à notre connaissance qu'un seul cas où la porosité d'un MOF a été également modélisée par des polyèdres adaptés à la porosité. Fahra et al⁴⁵ ont également construit des formes géométriques pour modéliser la porosité du MOF NU-111 en se basant sur les centres métalliques. Ils ont ensuite déformé ces polyèdres en prenant en compte la courbure liée au ligand organique.

6.3 Avantages du modèle géométrique

Les formes géométriques constituant ce modèle étant des formes mathématiques connues, on connaît leurs expressions analytiques exactes. On peut ainsi déterminer de façon précise les coordonnées de chaque sommet. Il est également possible de déduire le volume, ou la position d'un point par rapport à une face. Les formes géométriques utilisées présentent également l'avantage d'appartenir à un groupe de symétrie ponctuel bien défini.

Par exemple, prenons le cas d'un Cuboctaèdre. Il appartient au groupe ponctuel de symétrie Oh. Il est donc possible d'utiliser les opérations de symétrie du groupe Oh, afin de réduire le volume total du cuboctaèdre à un volume irréductible. Ainsi, en utilisant les symétries miroir et celles de rotation, on peut obtenir un volume irréductible représenté en rouge sur la Figure 89. Il est à noter que cette approche est inspirée de celle utilisée pour construire la zone de brillouin irréductible. Cette zone est déduite de la réduction de la première zone de brillouin par les opérations de symétrie du groupe de symétrie du cristal.

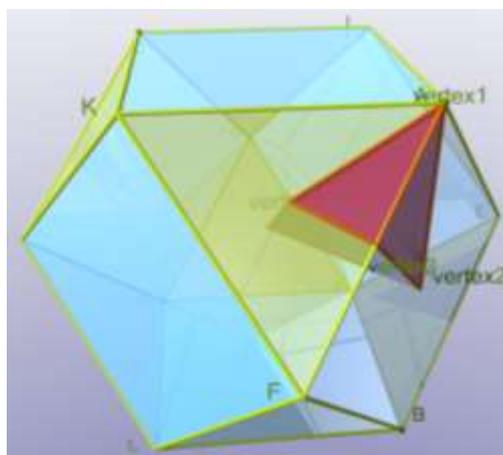


Figure 89 : Représentation du volume irréductible par symétrie au sein d'un Cuboctaèdre

Si l'on considère maintenant qu'en chaque point de ce volume, il existe un potentiel associé aux interactions vdW avec les atomes du MOF, on peut définir des points à la fois dans le volume total et le volume irréductible de chaque forme géométrique :

- Soit un point M quelconque, dans le volume entier de la forme géométrique, avec un potentiel associé $V(M)$ dû aux atomes du MOF.
- Soit un point N quelconque, dans le volume irréductible (rouge), avec un potentiel associé $V(N)$ dû aux atomes du MOF.

Alors, il existe, par symétrie, pour chaque point M, un point N pour lequel $V(M) = V(N)$. On peut donc dire que tous les points à l'intérieur de la zone irréductible sont donc suffisants pour décrire toutes les possibilités de potentiel.

Il en découle que si l'on considérait l'adsorption d'un atome à l'intérieur du MOF, alors tous les sites d'adsorption différents possibles pour cet atome seraient à l'intérieur de l'espace irréductible (les sites d'adsorption étant différenciés par le potentiel généré par tous les atomes du MOF). L'avantage qui en découle est qu'on peut réduire tous les sites d'adsorption possibles en des points de l'espace irréductible.

Cependant, l'acétone n'est pas ponctuelle mais en considérant le barycentre de l'acétone on peut retrouver que toutes les possibilités d'adsorption sont bien comprises dans l'espace irréductible. Grâce à ce modèle, notre étude va donc se faire pour des molécules d'acétone dont le barycentre est compris dans le volume irréductible de chaque forme géométrique définie. Ce qui, multiplié par toutes les orientations possibles de l'acétone, laisse encore énormément de choix.

7 Etape 0 : choix des sites d'adsorption possibles

7.1 Choix des sites d'adsorption

L'objectif de cette modélisation est d'avoir une image générale de l'adsorption de l'acétone. Les systèmes périodiques dans l'espace réciproque ne sont parfois étudiés que dans la Zone irréductible de Brillouin. Néanmoins, certains points de cet espace possèdent des propriétés bien particulières, de par leur propriété de symétrie, et sont appelés points critiques (par exemple, le point Gamma au centre de la zone de Brillouin). De la même façon, dans notre

étude on peut définir des points critiques de ces espaces irréductibles. Ces points critiques vont être au milieu des faces des formes géométriques, ou sur les arrêtes, ou encore au centre de ces formes géométriques. Ainsi, sept sites potentiels d'adsorption sont définis dans cette étude (Figure 90).

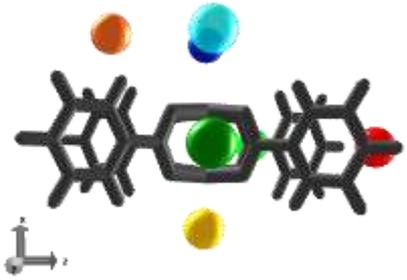
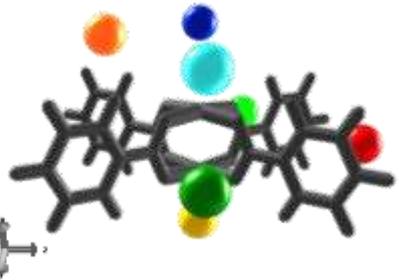
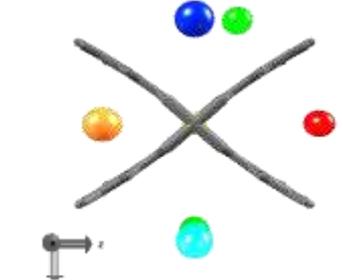
	<i>Vue de côté</i>		<i>Vue en perspective</i>			<i>Vue de dessus</i>	
							
Nom du Site	C_{Cb1}^1	C_{Cb1}^2	$W_{Cb1-cb2}^1$	$W_{Cb1-cb2}^2$	W_{Cb2-Oh}^1	C_{Oh}^1	C_{cb2}^1
Couleur							
Cavité (forme géométrique)	Cage	Cage	Fenêtre	Fenêtre	Fenêtre	Cage	Cage
	$[C_{Cb1}]$	$[C_{Cb1}]$	$[W_{Cb1-cb2}]$	$[W_{Cb1-cb2}]$	$[W_{Cb1-cb3}]$	$[C_{Cb3}]$	$[C_{Cb2}]$
Position dans les formes géométriques	Centre de la cage	diagonale entre le centre et la face	Centre de la forme	Centre de la face carré	Centre de la fenêtre	Centre de la cage	Sommet de la cage

Figure 90 : Représentation des positions des sept sites d'adsorptions sélectionnés sur le cluster 1. Ces positions sont définies à partir de points critiques des formes géométriques.

7.2 Choix de l'orientation de départ de la molécule d'acétone

7.2.1 Angles d'Euler

Le mouvement d'un solide dans un référentiel fait intervenir 6 paramètres qui peuvent être par exemple les trois coordonnées décrivant la position du barycentre et trois angles nommés les angles d'Euler. Les angles d'Euler (Figure 91) servent à pouvoir orienter un solide dans n'importe quelle direction en décomposant l'orientation en 3 rotations élémentaires autour de trois axes. Cette notion très générale intervient dans des domaines tels que la chimie des matériaux pour déterminer l'orientation des cristallites, l'aérospatiale, ou les jeux vidéo. Les rotations suivant les trois axes principaux peut se faire selon différents ordres définissant ainsi différente convention : XYZ, ZYX, XZX, ... Dans ce travail, la

convention XYZ a été choisie, c'est-à-dire que l'ont effectuée une rotation suivant l'axe X, puis Y, puis Z.

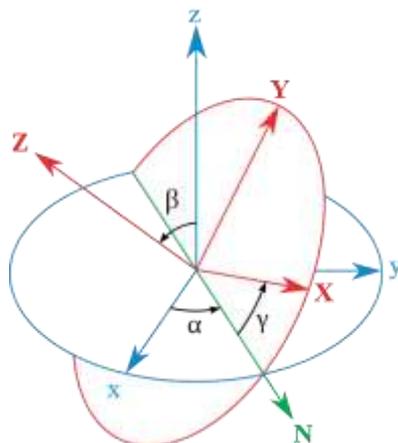


Figure 91 : Angles d'Euler alpha Beta Gamma

7.2.2 En pratique

Cette rotation de la molécule d'acétone a été réalisée à partir de la structure optimisée, en utilisant un script perl que j'ai développé afin de réaliser la rotation. Pour chaque position, de nombreuses rotations ont ainsi pu être testées.

8 Adsorption de l'acétone modélisée par des méthodes quantiques

8.1 Etape I : adsorption par approche non périodique

8.1.1 Influence de la dispersion sur un site d'adsorption physique

Afin d'étudier l'influence de la prise en compte de la dispersion le site C_{Cb1}^2 , où l'acétone est proche du benzène, a été choisi. Pour cela, les fonctionnelles B3LYP et B3LYP-D, ainsi que la méthode ab-initio MP2 comme référence ont été utilisées. Du au coût calculatoire que les méthodes MP2 impliquent, un modèle simplifié a été considéré consistant seulement en l'adsorption d'une molécule d'acétone sur le ligand organique acide trimésique.

Dans le cas de B3LYP, aucune convergence n'a pu être achevée dans cette position car l'acétone se déplace vers la partie acide. Dans le cas de B3LYP-D et MP2, la convergence a

été obtenue dans un minimum similaire. La géométrie des minima ainsi que les distances principales sont présentées sur la Figure 92.



Figure 92 : Représentation de l'adsorption de l'acétone sur le ligand organique, après optimisation MP2 (à gauche) et B3LYP+D2 (à droite)

8.1.2 Influence de la dispersion sur le site acide de Lewis

L'adsorption de l'acétone sur le site acide de Lewis a été tout d'abord considérée dans le cluster paddlewheel. Ce cluster permet de vérifier l'effet de la fonctionnelle sur l'adsorption à ce site. Les fonctionnelles utilisées sont B3LYP, CAMB3LYP, wB97 ainsi que CAMB3LYP. Ces trois dernières fonctionnelles sont des fonctionnelles qui ont été corrigées afin de prendre en compte des effets à longue portée. CAMB3LYP est une méthode d'interaction de Coulomb atténuée tandis que wB97 et wB97XD utilisent un terme de dispersion empirique. La fonctionnelle wB97XD utilise les mêmes paramètres que l'approche DFT+D2, mais basée sur la fonctionnelle de Becke. Pour tous ces calculs, il a été utilisé la même base 6-311++G(d,p).

Les résultats de ces calculs sont présentés dans les tableaux ci-dessous, pour l'énergie d'adsorption (Tableau 9) et les paramètres géométriques les plus importants (Tableau 10).

Tableau 9 : Energies d'adsorption calculées avec quatre fonctionnelles différentes pour le site C2Cb1

Méthodes	UB3LYP	CAMB3LYP	wB97	wB97XD
Energies d'adsorption (kJ/mol)	-36,0	-49,9	-65,1	-66,3

Tableau 10 : Distances et angles principaux des structures optimisées du cluster seul et du cluster+acétone avec quatre fonctionnelles différentes.

Système	Paddlewheel				acetone + paddlewheel			
	UB3LYP	CAM-B3LYP	wB97	wB97XD	UB3LYP	CAM-B3LYP	wB97	wB97XD
d(Cu-O ₁) Å	1,969	1,959	1,961	1,964	1,964	1,955	1,957	1,960
d(Cu-O ₂) Å	1,969	1,959	1,961	1,964	1,991	1,983	1,985	1,987
d(Cu-Cu) Å	2,514	2,502	2,532	2,519	2,583	2,572	2,600	2,587
A(O ₂ -Cu-O ₂) °	172,4	172,2	171,7	171,8	166,1	165,8	165,4	165,5
A(O ₁ -Cu-O ₁) °	172,4	172,2	171,7	171,8	174,7	174,7	174,2	174,4
d(Cu-O _{acet}) Å	/	/	/	/	2,249	2,190	2,195	2,193
A(Cu-O _{acet} -C _{acet}) °	/	/	/	/	135,4	134,3	130,6	131,8

Même si les quatre fonctionnelles convergent vers des minima structurellement similaires, l'énergie d'adsorption associée peut grandement varier : de 36kJ/mol pour B3LYP à 66kJ/mol pour wB97XD. Les différentes énergies d'adsorption fonctionnelles dépendent de la façon dont la dispersion est traitée dans ces fonctionnelles. Ces calculs mettent en valeur que dans ce site ni les interactions électroniques, ni celles de dispersion ne peuvent être négligées. Au niveau structurel, la distance entre le cuivre et l'oxygène de l'acétone passe de 2,25 Å pour B3LYP à 2,19 pour les trois fonctionnelles prenant en compte la dispersion. La structure du MOF est, quand à elle, affectée de la même façon dans les quatre fonctionnelles avec des différences dans les longueurs de liaison d'une fonctionnelle à l'autre inférieures à 0,02 Å.

Cependant, si l'on compare les paramètres structuraux du paddlewheel avant et après adsorption, les quatre fonctionnelles indiquent une élongation de liaison Cu-Cu d'environ 0,07 Å ainsi qu'une modification disymétrique autour du cuivre. Les distances Cu-O du côté de l'acétone grandissent d'environ 0,02 Å alors que celles du côté opposé à l'acétone raccourcissent très légèrement d'environ 0,005 Å. Les angles O-Cu-O du côté de l'acétone diminuent d'environ 4° et ceux du côté opposé augmentent d'environ 2°. Ces changements observés peuvent être interprétés en disant que le Cu du côté de l'acétone est attiré hors du

plan formé par les quatre oxygènes autour de lui, alors que le Cu de côté opposé de l'acétone se rapproche du plan formé par les quatre oxygènes autour de lui.

8.1.3 Adsorption sur les sept sites sélectionnés

Les parties précédentes ont mis en valeur l'importance de la prise en compte de la dispersion afin de pouvoir étudier tous les sites d'adsorption possible. Cette étude porte donc sur l'étude de l'adsorption de l'acétone dans le système non-périodique avec une fonctionnelle prenant en compte la dispersion sur les sept sites précédemment sélectionnés.

8.1.3.1 Résultats B3LYP-D

Les énergies d'adsorption de l'acétone sur le CuBTC dans les sept sites considérés sur le cluster 1 calculées avec la méthode B3LYP-D2 sont données dans le Tableau 11.

Tableau 11 : Enthalpies d'adsorption calculées de l'acétone pour les sept sites sélectionnés dans le modèle non-périodique. L'état de spin considéré est l'état triplet entre les Cu(II).

Site	C_{Cb1}^1	C_{Cb1}^2	$W_{Cb1-cb2}^1$	$W_{Cb1-cb2}^2$	W_{Cb2-oh}^1	C_{Oh}^1	C_{cb2}^1
Energies d'adsorption (kJ/mol)	-23	-37	-19	-43	-43	-21	-59
						-16	

Les énergies d'adsorption sont très spécifiques du site d'adsorption considéré et varient de -16 à -59 kJ/mol pour les sites C_{Oh}^1 et C_{cb2}^1 respectivement. L'ordre relatif des énergies d'adsorption est ainsi : $W_{Cb1-cb2}^1 < C_{Oh}^1 < C_{Cb1}^1 < C_{Cb1}^2 < W_{Cb1-cb2}^2 \sim W_{Cb2-oh}^1 < C_{cb2}^1$.

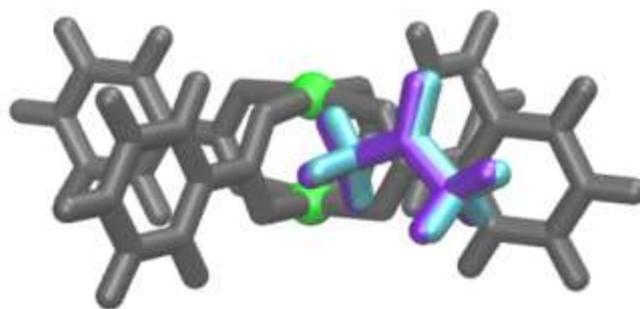
L'orientation de l'acétone est un point particulièrement important. En effet, la position des sites $W_{Cb1-cb2}^1$ et $W_{Cb1-cb2}^2$ bien que très proches spatialement donnent des énergies bien différentes (19 et 43 kJ/mol), alors que des positions différentes avec des orientations de l'acétone similaires ($W_{Cb1-cb2}^2$ et W_{Cb2-oh}^1) possèdent la même énergie de 43 kJ/mol. D'autre part, les deux énergies données pour le site C_{Oh}^1 correspondent à deux orientations de l'acétone qui seraient équivalentes dans le système périodique, mais sont en revanche non équivalentes dans celui non-périodique et se démarquent par un écart de 5kJ/mol. De manière générale, on peut dire que orientations qui vont exposer les CH3 au cluster ont une énergie plus grande que celles ne les exposant pas.

L'acétone dans les sites C_{cb1}^1 et C_{oh}^1 a une orientation similaire où C=O pointe vers le centre métallique. La seule chose qui les différencie est l'ouverture de la pince au niveau du cluster, C_{cb1}^1 étant le côté ouvert et C_{oh}^1 le côté un peu plus refermé. De façon surprenante, l'énergie d'adsorption de l'acétone du côté le plus fermé est moins grande que celle du côté ouvert (21 contre 23 kJ/mol). Cela est dû à un léger éloignement de l'acétone dans le cas du côté fermé de la pince qui fait légèrement diminuer l'interaction MOF/acétone.

Dans ce cas non-périodique, l'adsorption sur le site acide de Lewis est largement plus favorable que dans n'importe quel autre site.

8.1.3.2 Effet de la fonctionnelle : comparaison avec wB97XD

Afin de comparer l'effet de la fonctionnelle, B3LYP+D2 et wB97XD ont été utilisées. Ces deux fonctionnelles sont basées sur l'ajout du paramètre empirique de Grimme sous sa forme D2. En revanche la fonctionnelle wB97XD repose sur une fonctionnelle GGA, et la fonctionnelle B3LYP+D2 repose sur une fonctionnelle hybride. Afin de montrer un exemple, nous avons considéré le cas du site C_{cb1}^1 . La Figure 93 montre le minimum convergé pour les deux fonctionnelles. Le tableau en dessous regroupe l'angle entre O=C de l'acétone et le barycentre des deux Cu(II), l'angle entre le barycentre des deux Cu(II) et la normale au plan formé par les trois carbones et le carbone du C=O de l'acétone, ainsi que la distance entre le carbone de C=O et le barycentre des deux Cu(II). D'autres paramètres auraient pu être choisis, mais le point important est de pouvoir comparer de façon quantitative les deux fonctionnelles.



	$A(\text{bary}_{\text{CuCu}-\text{O}_{\text{acet}}-\text{C}_{\text{acet}}})$	$A(\text{bary}_{\text{CuCu}-\text{C}_{\text{acet}}-\text{norm}_{\text{acet}}})$	$D(\text{bary}_{\text{CuCu}-\text{C}_{\text{acet}}})$
B3LYP+D2 (violet)	74,37°	126,79°	5,591 Å
wB97XD (cyan)	74,45°	128,12°	5,687 Å

Figure 93 : Représentation des minima convergés avec les fonctionnelles B3LYP+D2 (violet) et avec wB97XD (cyan). Dans le tableau en dessous, nous avons reportés trois paramètres permettant de situer l'acétone dans l'espace 3D.

Les minimums convergés (en cyan et violet) avec ces deux fonctionnelles sont très similaires, mais cependant pas strictement identiques. Même si la correction pour la dispersion repose sur les mêmes paramètres empiriques, ces faibles différences reflètent un comportement à longue distance légèrement différent inhérents aux fonctionnelles GGA comparées aux hybrides (dû à l'échange d'Hartree-Fock).

Toutefois, ces différences ne sont pas importantes. Malgré la différence de fonctionnelles utilisées entre le système périodique et non-périodique, il semble que le paramètre déterminant, à longue distance, soit seulement le terme décrivant la dispersion en $1/r^6$. Par conséquent, le fait d'utiliser une fonctionnelle GGA pour le système périodique aura peu d'incidence.

8.2 Etape II : adsorption par approche périodique

Les optimisations de géométrie dans le système non-périodique ont permis d'aboutir à sept minima énergétiques, correspondant à sept sites d'adsorption principaux (fin étape I). En suivant la stratégie établie, nous avons ensuite pris ces géométries comme points de départ pour trouver les minima au sein du modèle périodique. Cette partie regroupe donc les informations issues de l'étude de ces sept positions de l'acétone dans le modèle périodique.

8.2.1 Energies d'adsorption dans les sept sites sélectionnés

Les énergies d'adsorption de l'acétone sur le Cu-BTC dans les sept sites considérés sur le modèle périodique, calculées avec la méthode PBE-D2, sont données dans le Tableau 12. L'état de spin considéré est celui décrivant toutes les interactions magnétiques entre Cu(II) en état triplet.

Tableau 12 : Enthalpies d'adsorption calculées de l'acétone pour les sept sites sélectionnés dans le modèle périodique. L'état de spin considéré correspond à une interaction triplet entre les Cu(II).

Site	C_{Cb1}^1	C_{Cb1}^2	$W_{Cb1-cb2}^1$	$W_{Cb1-cb2}^2$	W_{Cb2-Oh}^1	C_{Oh}^1	C_{cb2}^1
Energie d'adsorption, (kJ/mol)	-21	-29	-25	-33	-38	-51	-62

Les énergies d'adsorption varient de -21 à -62 kJ/mol, selon le site considéré. L'ordre relatif des énergies d'adsorption est ainsi : $C_{Cb1}^1 < W_{Cb1-cb2}^1 < C_{Cb1}^2 < W_{Cb1-cb2}^2 < W_{Cb2-Oh}^1 < C_{Oh}^1 < C_{cb2}^1$.

De manière générale, l'énergie d'adsorption semble être liée au confinement de la molécule. Ainsi, les sites d'adsorption d'acétone au sein des grandes cages sont associés à des énergies d'adsorption plus faibles que les sites au sein des fenêtres. Par conséquent, l'énergie d'adsorption associée au site le plus confiné C_{Oh}^1 est la plus forte. De la même manière, les sites au sein des fenêtres [$W_{Cb1-Cb2}$] ont une énergie d'adsorption associée plus faible que les fenêtres [W_{Cb2-Oh}], qui présentent une ouverture plus petite.

Seule l'adsorption au sein du site C_{cb2}^1 semble se démarquer énergétiquement des autres avec une valeur de -62 kJ/mol. Ce site n'est pas le plus confiné, mais présente pourtant l'énergie d'adsorption la plus importante.

8.2.2 Fréquences de vibration dans les sept sites sélectionnés

Les fréquences de vibration ont été calculées à partir des géométries optimisées par le logiciel VASP. Durant le calcul des fréquences, nous n'avons fait intervenir que les atomes de l'acétone, les fréquences de vibration du Cu-BTC ne peuvent donc être connues. Les fréquences de vibration issues de ce calcul de fréquence sont données dans le Tableau 13.

Tableau 13 : Fréquence de vibration du stretching C=O pour les sept sites sélectionnés, calculée avec VASP, avec la méthode PBE-D2.

Site	C_{Cb1}^1	C_{Cb1}^2	$W_{Cb1-cb2}^1$	$W_{Cb1-cb2}^2$	W_{Cb2-Oh}^1	C_{Oh}^1	C_{cb2}^1
Fréquence du stretching C=O (cm-1)	1722,7	1715,9	1717,4	1716,0	1718,6	1712,9	1686,6

Par la méthode DFT-D, la fréquence de vibration du stretching C=O de l'acétone seule a été calculée avec une valeur de 1725 cm⁻¹. En adsorbant l'acétone sur les sept sites sélectionnés, la fréquence du *stretching* C=O est déplacée vers le rouge, impliquant ainsi une diminution de la force de la liaison C=O. L'intensité de ce décalage entre la fréquence de l'acétone libre et de l'acétone adsorbée est site-dépendant. La fréquence de vibration la plus déplacée (1687 cm⁻¹) correspond à l'acétone adsorbée sur le site acide de Lewis. Les six autres fréquences correspondant au *stretching* C=O ont des valeurs allant de 1713 à 1723 cm⁻¹. Ceci montre que les interactions de l'acétone avec le Cu-BTC sur ces sites peuvent avoir soit une grande influence (C_{Oh}^1), soit pratiquement pas d'influence (C_{Cb1}^1) selon l'orientation et la position de l'acétone au sein de la porosité.

8.2.3 Modifications structurales durant l'adsorption

Les calculs théoriques nous permettent d'obtenir la position de tous les atomes avant et après adsorption. Par conséquent, il est possible d'observer les modifications structurales, à la fois de l'acétone et du Cu-BTC, induites par l'adsorption. Le Tableau 14 regroupe les distances internes de la molécule d'acétone dans les sept sites d'adsorption considérés, et de la molécule d'acétone seule. Le Tableau 15 regroupe les distances des liaisons constituant le Cu-BTC, dans les sept sites d'adsorption considérés.

Tableau 14 : Ce tableau regroupe les différentes distances caractéristiques de l'acétone. Les distances indiquées sont les distances moyennes, pour chaque type de liaison, pour chaque site considéré. Les chiffres entre parenthèses indiquent l'écart type des valeurs mesurées par rapport à la moyenne des distances.

Distances moyennes en Å (écart-type)	acétone	C_{Cb1}^1	C_{Cb1}^2	$W_{Cb1-cb2}^1$	$W_{Cb1-cb2}^2$	W_{Cb2-Oh}^1	C_{Oh}^1	C_{cb2}^1
C-H	1,100	1,100	1,100	1,100	1,100	1,101	1,099	1,100
	(0,003)	(0,003)	(0,003)	(0,003)	(0,002)	(0,002)	(0,003)	(0,003)
C=O	1,225	1,226	1,226	1,227	1,226	1,226	1,228	1,236
	(0,000)	(0,000)	(0,000)	(0,000)	(0,000)	(0,000)	(0,000)	(0,000)

C-C	1,517	1,516	1,516	1,516	1,517	1,516	1,514	1,506
	(0,001)	(0,000)	(0,001)	(0,000)	(0,007)	(0,006)	(0,000)	(0,002)

De façon générale, quelque soit le site d'adsorption, les liaisons C-H, C-C et C=O sont peu affectées par rapport à celles de l'acétone libre. La modification structurale la plus grande est constatée pour le site C_{cb2}^1 , avec des différences de 0,015 Å pour la liaison C=O et 0,011 Å pour la liaison C-C par rapport à l'acétone libre. Les liaisons C=O et C-C de l'acétone dans les autres sites sont peu affectées, avec une différence maximale de 0,003 Å par rapport à l'acétone libre. Cependant, pour les sites $W_{cb1-cb2}^2$ et W_{cb2-oh}^1 , l'écart-type atteint des valeurs de 0,007 et 0,006 Å. Ces valeurs reflètent la différence entre les deux liaisons C-C au sein de la molécule d'acétone. Un écart-type égal à 0 traduit des liaisons C-C de longueur égales. Cependant, l'écart-type dans le cas de ces deux sites reflète une dissymétrie de la molécule d'acétone. Cet effet est dû à l'environnement de l'acétone non équivalent pour les deux côtés de l'acétone adsorbée dans ces deux sites. Cet écart-type reflète donc un environnement non isotrope des interactions vdW avec le MOF.

Tableau 15 : Ce tableau regroupe les différentes distances caractéristiques du Cu-BTC. Les distances indiquées sont les distances moyennes, pour chaque type de liaison, pour chaque site considéré. Les chiffres entre parenthèses indiquent l'écart type des valeurs mesurées par rapport à la moyenne des distances.

<i>Distances moyennes en Å (écart-type)</i>	Cu-BTC	C_{cb1}^1	C_{cb1}^2	$W_{cb1-cb2}^1$	$W_{cb1-cb2}^2$	W_{cb2-oh}^1	C_{oh}^1	C_{cb2}^1
C-H	1,088 (0,000)	1,088 (0,000)	1,088 (0,000)	1,088 (0,000)	1,088 (0,001)	1,088 (0,001)	1,088 (0,000)	1,088 (0,000)
C-O	1,278 (0,000)	1,278 (0,000)	1,278 (0,001)	1,278 (0,000)	1,278 (0,001)	1,278 (0,001)	1,278 (0,001)	1,278 (0,001)
C=C (phenyl)	1,399 (0,000)	1,399 (0,000)	1,399 (0,000)	1,399 (0,000)	1,399 (0,001)	1,399 (0,001)	1,399 (0,001)	1,398 (0,001)
C-C (out of phenyl)	1,492 (0,000)	1,492 (0,000)	1,492 (0,000)	1,492 (0,001)	1,492 (0,001)	1,492 (0,001)	1,492 (0,001)	1,492 (0,001)
Cu-O	1,963 (0,000)	1,962 (0,001)	1,962 (0,001)	1,962 (0,001)	1,962 (0,002)	1,962 (0,002)	1,962 (0,001)	1,964 (0,007)
Cu-Cu	2,434 (0,000)	2,435 (0,000)	2,435 (0,001)	2,435 (0,000)	2,437 (0,005)	2,436 (0,002)	2,435 (0,000)	2,444 (0,023)

L'adsorption d'une molécule est un phénomène local. Ainsi, quelque soit le site d'adsorption considéré, la structure du Cu-BTC reste en moyenne quasiment inchangée. La plus grande différence intervient, là encore, lorsque l'acétone est adsorbée dans le site C_{cb2}^1 au niveau des liaisons Cu-Cu (différence de 0,010 Å). De façon assez surprenante, l'adsorption dans ce site provoque un allongement de toutes les liaisons Cu-Cu alors que les autres liaisons sont très peu affectées.

L'écart-type, comme nous l'avons vu pour les modifications structurales de l'acétone, reflète des modifications plus locales. Pour l'écart-type aussi, les valeurs les plus intenses sont constatées pour le site C_{cb2}^1 , avec 0,007 pour les liaisons Cu-O et 0,023 pour les liaisons Cu-Cu. Il semble donc que l'adsorption de l'acétone dans ce site affecte localement les liaisons Cu-Cu mais aussi les liaisons Cu-O.

8.2.4 Effet de l'état de spin sur l'adsorption de l'acétone

Comme discuté précédemment, l'état de spin au sein d'un dimère peut être soit un état triplet soit un état singulet. Mais cette différence joue-t-elle un rôle sur l'adsorption ?

Afin de répondre à cette question, on peut utiliser VASP afin de contraindre la différence entre la population de spin alpha et celle de spin beta. Ainsi, on peut fixer cette différence, soit à zéro afin d'obtenir une configuration où tous les dimères de Cu(II) se trouvent en état singulet, soit à douze afin d'obtenir une configuration où tous les dimères de Cu(II) se trouvent en état triplet. Les deux configurations ont été testées pour l'adsorption de l'acétone dans trois sites différents (Tableau 16).

Tableau 16 : Energies d'adsorption de l'acétone dans le système périodique pour trois sites différents. L'état de spin des dimères de cuivre est soit tout triplet ou tout singulet.

	C_{Cb1}^1	W_{Cb2-Oh}^1	C_{Oh}^1
Energie d'adsorption (kJ/mol) _ tout triplet	-21,49	-37,82	-50,80
Energie d'adsorption (kJ/mol) _ tout singulet	-20,65	-36,68	-50,07

Les énergies d'adsorption dans les deux cas sont très similaires, présentant des différences de l'ordre de 1kJ/mol. Ceci met en valeur le fait que l'état de spin considéré n'influe pas sur

l'adsorption et on peut donc a priori travailler indifféremment en état de spin singulet ou triplet lorsqu'on traite de l'adsorption.

Toutefois, Il est également possible dans VASP de laisser relaxer l'état de spin librement, sans contraindre la différence entre la population alpha et bêta. Cette approche permet d'atteindre des configurations où il y'a à la fois des dimères où les cuivres interagissent en état triplet et d'autres en état singulet. Cet approche est également utilisée afin d'estimer l'influence de l'état de spin sur l'adsorption : est-ce que le fait d'avoir plusieurs états de spin change quelque chose à l'adsorption ?

Afin de répondre à cette question, sont données dans le (Tableau 17) l'énergie d'adsorption de l'acétone sur les différents sites dans une configuration où les Cu des dimères sont soit tous en interaction triplet, soit un mélange d'états triplet et singulet. Si l'état de spin n'avait aucune influence, la différence d'énergie entre les deux configurations ne devrait être liée qu'au nombre de dimères où les Cu sont en état singulet dans la configuration mélangée S+T.

Tableau 17 : Energies et différences d'énergie du système [acétone+CuBTC] dans différents sites entre une configuration où tous les dimères sont en triplet T et une configuration mixée (S+T) où le nombre de dimères en état T et S sont donnés dans 3^{ème} et 4^{ème} colonne respectivement. La dernière colonne divise cet écart par le nombre de dimères en état S afin d'avoir l'écart S-T au sein d'un dimère.

Site d'adsorption	E_T (eV)	nb dimer etat T	nb dimer etat S	E_{S+T} (eV)	Δ (kJ/mol)	$\Delta/\text{nb dimer S}$ (kJ/mol)
C_{Cb1}^1	-1171,08598	0	6	-1171,5864	48,3	8,0
C_{Cb1}^2	-1171,16633	2	5	-1171,58533	40,4	8,1
$W_{Cb1-cb2}^1$	-1171,12601	2	5	-1171,54566	40,5	8,1
$W_{Cb1-cb2}^2$	-1171,20067	2	5	-1171,62097	40,6	8,1
$W_{Cb2-O_2}^1$	-1171,25526	0	6	-1171,75186	47,9	8,0
$C_{O_2}^1$	-1171,38972	2	5	-1171,81076	40,6	8,1
C_{cb2}^1	-1171,50173	4	4	-1171,84469	33,1	8,3
Sans acetone	-1114,74613	0	6	-1115,24693	48,3	8,1

En effet, les différences d'énergie divisées par le nombre de dimère à l'état singulet (dans la dernière colonne du tableau) ont une valeur quasiment constante de 8.1 kJ/mol,

correspondant à l'écart énergétique entre le triplet et le singulet au sein d'un dimère. Cependant, de très faibles variations sont constatées selon le site d'adsorption considéré de l'ordre de 0.2 kJ/mol, laissant penser que l'état de spin a une très légère influence sur l'adsorption (ou l'inverse). Le site le plus affecté par ce changement est le site acide de Lewis, mais, de façon surprenante, l'adsorption dans les autres sites, où l'interaction est par nature vdW, semble également affecter cet écart singulet-triplet. Cette observation a également été faite en littérature sur un cluster de paddlewheel pour le site acide de Lewis¹⁷ ou sur le Cu-BTC¹⁷, mais à notre connaissance pas pour des molécules adsorbées sur des sites où la molécule interagit par des interactions vdW.

Les énergies d'adsorption changent peu selon l'état de spin. Cependant, de faibles changements dans les énergies d'adsorption peuvent avoir parfois des conséquences sur la fréquence de vibration qui est beaucoup plus sensible. Les fréquences de vibration de C=O de l'acétone dans les différents sites dans un MOF avec une configuration tout triplet (T) ou des configurations mixées (S+T) sont données dans le Tableau 18.

Tableau 18 : Fréquences de vibrations du stretching C=O de l'acétone dans le système périodique pour un état de spin mixé singulet+triplet (1^{ère} ligne) et pour un état de spin tout triplet (2^{ème} ligne).

Site	C_{Cb1}^1	C_{Cb1}^2	$W_{Cb1-cb2}^1$	$W_{Cb1-cb2}^2$	W_{Cb2-oh}^1	C_{Oh}^1	C_{cb2}^1
$\nu_{C=O} (cm^{-1})$ (S+T)	1723,5	1716,0	1716,4	1715,8	1719,3	1712,1	1685,3
$\nu_{C=O} (cm^{-1})$ (T)	1722,7	1715,9	1717,4	1716,0	1718,6	1712,9	1686,6

Les fréquences de vibration du C=O, tout comme les énergies d'adsorption, sont peu sensibles au changement d'état de spin et montrent des différences maximales de 1 cm^{-1} par rapport à celles de l'état triplet. Il est donc tout à fait raisonnable d'étudier l'adsorption indifféremment sur un état de spin ou l'autre.

8.3 Comparaison de l'approche périodique et non périodique

8.3.1 Différences entre l'adsorption dans le système périodique et non périodique

Les énergies d'adsorption absolues diffèrent entre les systèmes périodiques et non-périodiques (Tableau 19). L'ordre relatif des énergies d'adsorption change également entre

le système non périodique $W_{Cb1-cb2}^1 < C_{Oh}^1 < C_{Cb1}^1 < C_{Cb1}^2 < W_{Cb1-cb2}^2 \sim W_{Cb2-Oh}^1 < C_{cb2}^1$
 et le système périodique $C_{Cb1}^1 < W_{Cb1-cb2}^1 < C_{Cb1}^2 < W_{Cb1-cb2}^2 < W_{Cb2-Oh}^1 < C_{Oh}^1 < C_{cb2}^1$.

Tableau 19 : Comparaison des énergies d'adsorption calculées dans le système périodique (B3LYP-D2 avec Gaussian) et non périodique (PBE-D2 avec VASP) pour les sept sites sélectionnés.

Site	C_{Cb1}^1	C_{Cb1}^2	$W_{Cb1-cb2}^1$	$W_{Cb1-cb2}^2$	W_{Cb2-Oh}^1	C_{Oh}^1	C_{cb2}^1
Energie d'adsorption (kJ/mol) non périodique	-23	-37	-19	-43	-43	-21 (-16)	-59
Energie d'adsorption (kJ/mol) Périodique	-21	-29	-25	-33	-38	-51	-62
$\Delta(E_{ads}) =$ $E_{ads}(\text{non périodique}) -$ $E_{ads}(\text{périodique})$	-2	-8	6	-10	-5	30	3

Cette différence est due à trois principaux aspects. Le premier aspect concerne la fonctionnelle utilisée : B3LYP pour le cas non périodique, PBE pour le cas périodique. Le deuxième aspect concerne la position à laquelle nous coupons notre cluster. Le cluster non périodique choisi a été coupé juste après le cycle aromatique. L'effet des oxygènes normalement liés à ces cycles dans la structure périodique ne sont donc pas pris en compte. Le troisième aspect concerne la complétude des interactions vdW. Les interactions vdW sont des interactions à longue portée, le modèle non périodique ne prend donc en compte qu'une partie des interactions vdW pour un site considéré. Ainsi, dans le système non périodique, les cages sont modélisées de façon incomplète et ne prennent pas bien en compte l'effet du confinement.

Les sites $W_{Cb1-cb2}^2$ et C_{Oh}^1 montrent les différences énergétiques les plus grandes entre le système non périodique et périodique, de -10 et 30 kJ/mol respectivement. Ces différences notables peuvent être expliquées par le fait que ces sites se trouvent dans des petites cages, où le confinement joue un rôle prépondérant. Or, si l'on prend l'exemple de C_{Oh}^1 , le modèle non périodique ne modélise que la moitié de la cage périodique, et l'énergie d'adsorption n'étant due qu'à la moitié de ces interactions vdW s'en retrouve grandement diminuée. Cet

effet peut être généralisé aux sites présents aux fenêtres : la différence entre périodique et non-périodique vient du fait que la fenêtre n'est pas complète.

En revanche, la différence d'énergie de l'adsorption au site C_{Cb1}^2 entre le système périodique et non périodique est de 8kJ/mol. Cette différence paraît à première vue surprenante car l'acétone au sein de ce site interagit majoritairement avec le cycle aromatique du ligand organique. Cependant, mêmes si les cycles aromatiques sont présents dans les deux représentations, les substituants ne sont pas les mêmes. En effet, dans le cas non périodique, chaque cycle aromatique est substitué par seulement un groupe carboxylate. Dans le cas périodique, chaque cycle aromatique est substitué par trois groupes carboxylates. Ceci met en lumière l'effet particulièrement important que peuvent avoir ces oxygènes dans l'adsorption.

Les sites C_{Cb1}^1 et C_{Cb2}^1 sont ceux qui montrent la plus faible différence entre le système périodique et non-périodique et semblent donc être bien modélisés par le modèle non-périodique. Ces sites correspondent à des sites où le système non-périodique décrit assez bien les interactions avec le MOF. Ces résultats semblent indiquer que dans ce cas il y'a peu d'effet de la fonctionnelle sur l'adsorption.

Cependant, malgré ces différences, le modèle non périodique prend une partie des interactions vdW en compte et doit assez bien modéliser la structure électronique du métal.

8.3.2 Validation de la stratégie utilisée

Outre l'avantage de pouvoir comparer les calculs périodiques et non périodique, l'intérêt de la stratégie développé dans ce travail est de pouvoir gagner du temps de calcul, c'est-à-dire d'avoir une position initiale de l'acétone proche de la position finale après optimisation dans le système périodique. Notre stratégie implique deux passages : (1 -> 2) le passage du modèle géométrique au modèle non-périodique **cluster 1**, (2 -> 3) le passage du modèle non périodique **cluster 1** au modèle périodique.

Afin de pouvoir juger de l'efficacité de notre stratégie, il est important d'avoir un moyen de quantifier la conformation de l'acétone. Pour cela, nous utilisons les trois paramètres décrits précédemment dans la partie 8.1.3.2.

8.3.2.1 Efficacité du passage (étape 1 -> étape 2)

Le passage entre l'étape 1 et 2, est en fait un passage de screening. En effet, on obtient par le modèle géométrique de nombreuses configurations de départ pour l'acétone, puisque même si les positions sont définies de façon précise, l'orientation doit être testée. Ce défaut vient du fait que nous n'avons pris en compte aucune orientation particulière de l'acétone. La Figure 94 regroupe à la fois les différences de ces trois paramètres pour l'étape (1) et pour l'étape (2).

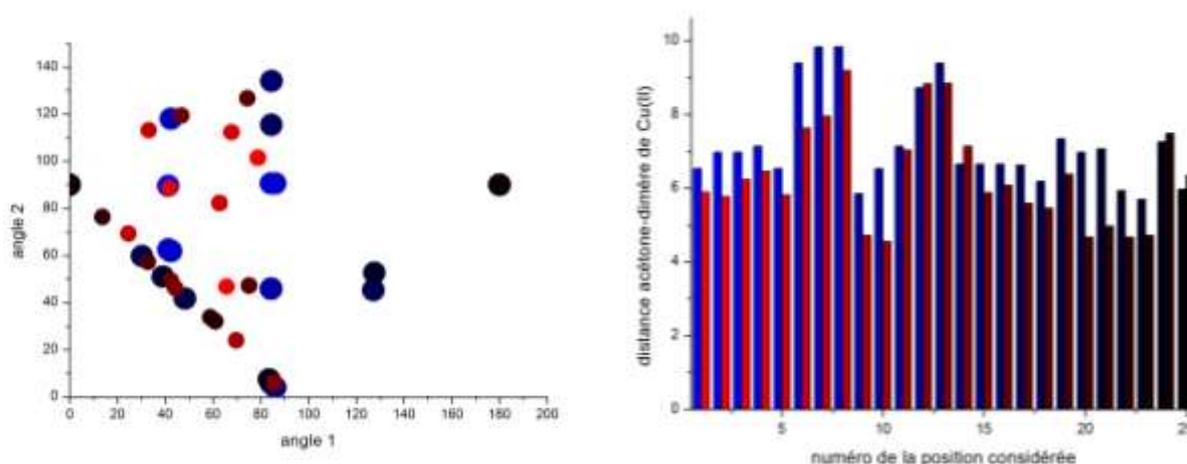


Figure 94 : Comparaison de la conformation de l'acétone pour une trentaine de positions pour le modèle géométrique et non-périodique (après 100 pas d'optimisations). Les angles sont représentés l'un en fonction de l'autre (à gauche). La distance entre l'acétone et le dimère de Cu(II) est représentée en fonction du site d'adsorption considéré (à droite)

Les différences pour les angles sont assez importantes, de l'ordre de 25° en moyenne. Ceci provient du fait que l'orientation est choisie de façon aléatoire. Cependant, de manière générale (sauf cas particuliers), l'orientation change relativement peu entre celle de départ du modèle géométrique et celle après 100 pas d'optimisations. Les distances entre l'acétone et le dimère de Cu(II) restent également proches entre les deux modèles (environ 1 \AA en moyenne). Ces données confirment que la méthode géométrique est efficace pour identifier plusieurs minima. Cependant, l'orientation reste difficile à prédire, et montre dans certains cas des changements importants

8.3.2.2 Efficacité du passage (étape 1 -> étape 2 -> étape 3) pour les sept sites sélectionnés

Après le premier passage, nous avons pu isoler sept conformations représentant des minima d'énergie locaux. Nous pouvons donc comparer les changements de conformation dans le

passage entre le modèle non-périodique et périodique. Afin de mieux juger l'efficacité de notre stratégie dans sa globalité, la Figure 95 compare la conformation de l'acétone dans les sept minima identifiés pour les trois étapes.

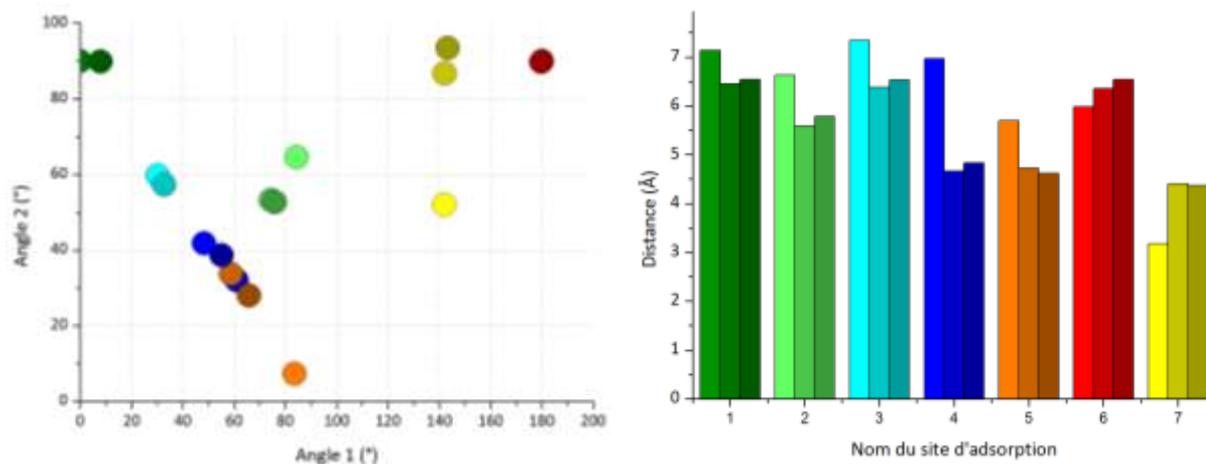


Figure 95 : Comparaison de la conformation de l'acétone dans les sept sites d'adsorption pour le modèle géométrique, non-périodique et périodique. Les angles sont représentés l'un en fonction de l'autre (à gauche). La distance entre l'acétone et le dimère de Cu(II) est représentée en fonction du site d'adsorption considéré (à droite)

Pour les angles, les différences d'angles entre les trois modèles sont environ de l'ordre de 15°. On remarque que certaines orientations sont très proches de l'orientation de la molécule finale. Sans avoir de critère pour choisir une orientation initiale, le fait d'avoir des différences de l'ordre de 15° est tout à fait satisfaisant. Pour les distances entre le centre du dimère de Cu(II) et le centre de l'acétone, la différence entre les positions dans le modèle géométrique (initial) et le système périodique (final) est en moyenne de 1 Å. Si l'on considère que les plus grandes cavités du Cu-BTC font environ 12 Å de diamètre, avoir une méthode donnant des points de départ à environ 1 Å de la position optimisée s'avère satisfaisant en termes de temps de calcul pour des systèmes comportant quelques centaines d'atomes. Pour les angles, la différence entre les deux modèles est en moyenne de 15°.

En choisissant des positions initiales parmi les points critiques du modèle géométrique, il semble qu'elles soient donc relativement proches des positions finales.

9 Caractérisation de l'adsorption par des mesures expérimentales

9.1 Caractérisation de l'adsorption par gravimétrie

La gravimétrie est une méthode qui permet d'avoir accès aux isothermes d'adsorption et de toutes les informations qui en découlent. On peut ainsi avoir accès au type d'isotherme, à la masse adsorbée, ...

L'étape préliminaire d'activation du matériau, afin de rendre disponibles les sites acides de Lewis, a été effectuée à 150°C pendant 5h sous un vide moyen. Les isothermes d'adsorption ont ensuite été enregistrées avec le dispositif expérimental décrit dans la partie méthode à des températures de 30°C, 40°C et 50°C (Figure 96).

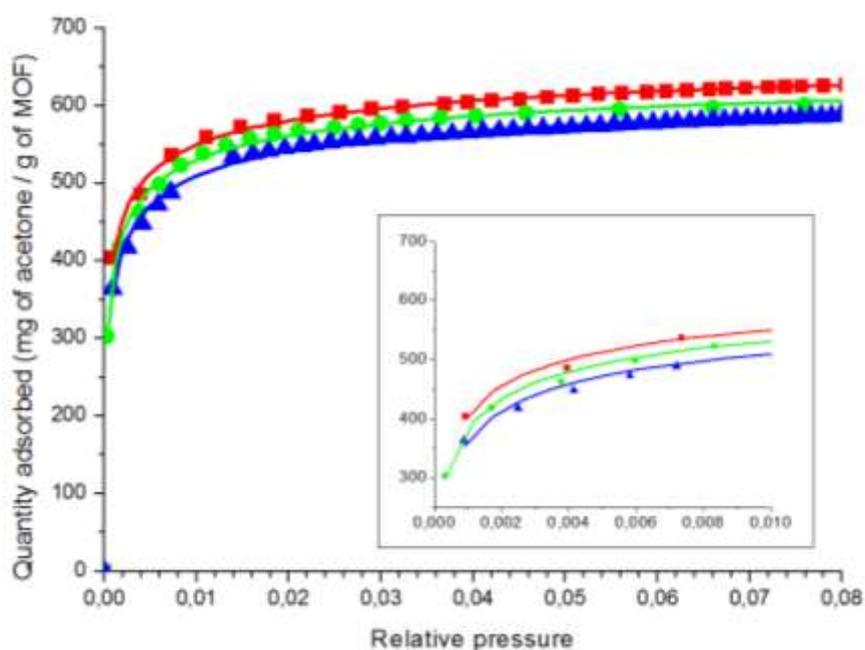


Figure 96 : Isothermes d'adsorption de l'acétone sur le Cu-BTC, mesurés par gravimétrie à 30 (rouge), 40 (vert) et 50°C (bleu)

L'isotherme ainsi obtenu est une isotherme de type I selon la classification de IUPAC, caractéristique des adsorbants microporeux. La saturation du matériau en adsorbats est atteinte rapidement à des pressions relatives de $\sim 0,04$, reflétant une bonne affinité entre l'adsorbant et l'adsorbat. A 30°C la quantité adsorbée maximale est d'environ 650 mg/g, correspondant à 108 molécules par maille élémentaire cubique si l'on considère que les molécules adsorbées ne sont que de l'acétone. A titre de comparaison, 80 molécules apolaires de taille pratiquement équivalente (isobutane) ont été adsorbées dans ce

matériau⁶. Bien que ces valeurs soient du même ordre de grandeur, cette quantité adsorbée plus grande dans le cas de l'acétone semble mettre en valeur les différences d'interactions entre acétone/Cu-BTC et isobutane/Cu-BTC, probablement dû à sa nature polaire. D'autre part, nous pouvons à partir de l'équation de Clausius-Clapeyron estimer l'enthalpie d'adsorption. Nous estimons cette énergie à 60 kJ/mol.

9.2 Caractérisation de l'adsorption par spectroscopie UV

La spectroscopie UV permet de voir si la structure électronique du Cu(II) est affectée par l'adsorption. Nous avons donc enregistré les spectres UV du Cu-BTC après activation pendant une nuit à 150°C sous vide, et du Cu-BTC ensuite exposé à l'air pendant deux heures et du Cu-BTC après adsorption d'acétone (Figure 97). Cependant, l'équipement UV utilisé ne permettant pas de travailler sous atmosphère inerte, l'échantillon activé et avec l'acétone adsorbée ont également été exposé brièvement à l'air (quelques minutes).

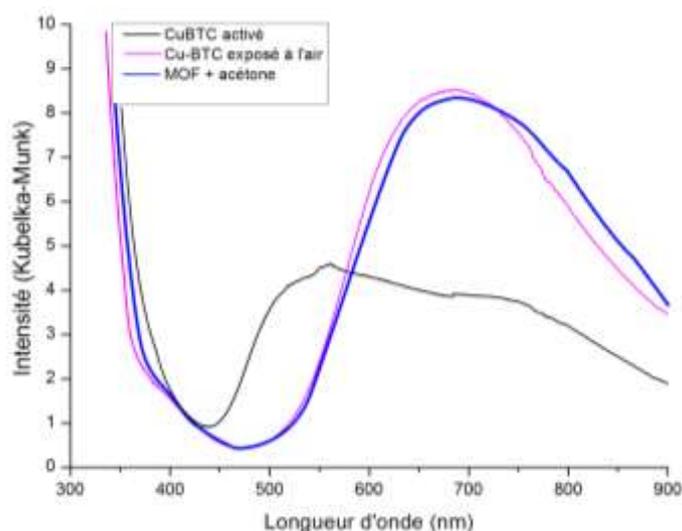


Figure 97 : Spectre UV enregistré après activation à 150 °C pendant une nuit (noir) et après exposition à l'air pendant deux heures (rose), et l'échantillon activé exposé à des vapeurs d'acétone (bleu).

Dans le cas de l'échantillon exposé aux vapeurs d'acétone, nous observons l'apparition d'une bande correspondant aux transitions d-d du Cu(II) à environ 760 nm, reflétant un déplacement bathochrome. Toutefois le maximum à 695 nm est toujours présent dans cet échantillon, sûrement à cause du temps d'exposition à l'air qui a permis à des molécules d'eau de se coordiner au Cu(II). Borfecchia et al.²⁴ ont observé un léger déplacement bathochrome de la bande de transition d-d dans le Cu-BTC exposé à NH₃ sur le Cu(II). L'élargissement de la bande observé dans l'échantillon exposé aux vapeurs d'acétone

semble donc bien lié à la coordination des molécules d'acétone sur les sites acides de Lewis Cu(II).

9.3 Caractérisation de l'adsorption par IR

Le spectre d'adsorption de l'acétone montre un comportement vibrationnel complexe, de nombreuses bandes apparaissent ou sont modifiées comme le montre la Figure 98. Ainsi, dans les parties suivantes sont découlées les bandes caractéristiques du MOF et celles de l'acétone.

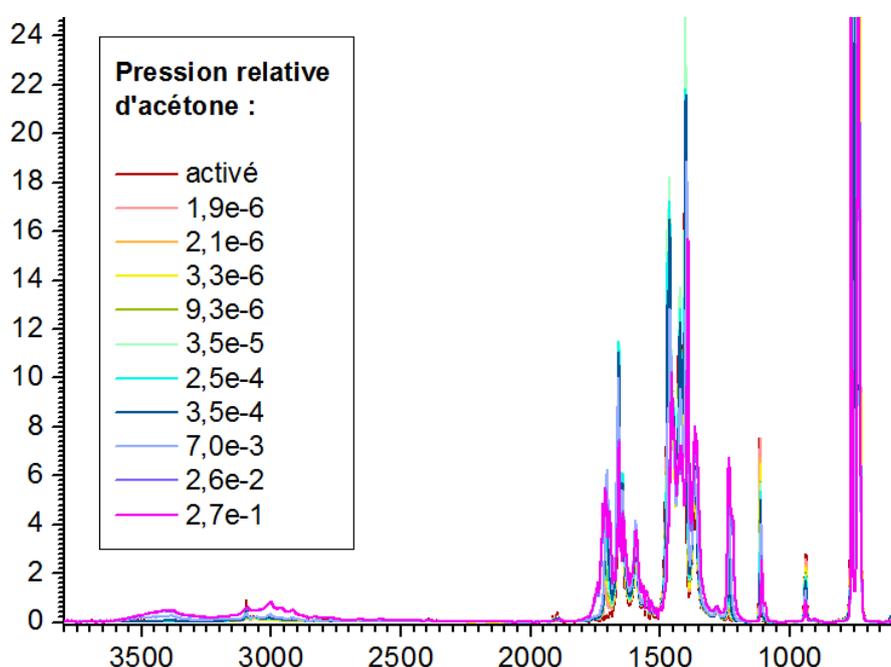


Figure 98 : Spectre IR de l'adsorption de l'acétone sur le Cu-BTC à 30°C pour différentes pressions relatives.

9.3.1 Influence de l'adsorption sur les vibrations caractéristiques de l'acétone

Expérimentalement, l'adsorption de l'acétone est suivie par DRIFT dans quatre régions différentes : celle des elongations C-H à 3000 cm^{-1} , celles des elongations C=O à 1740 cm^{-1} , celles des bending C-C-H à 1360 cm^{-1} et celles des elongations C-C à 1215 cm^{-1} (Figure 99).

Pression relative d'acétone :

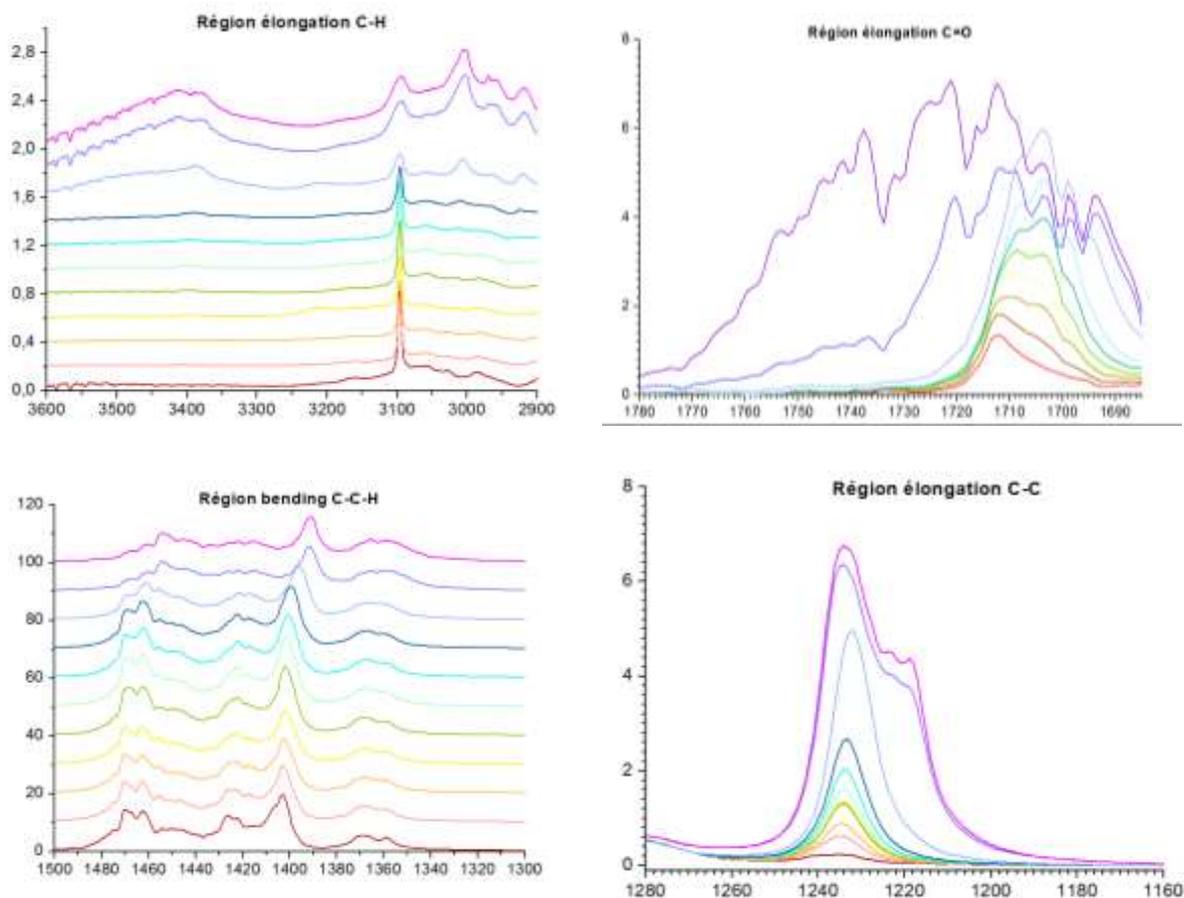
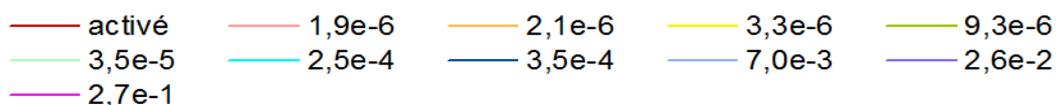


Figure 99 : Observations des bandes IR pour différentes pressions relatives d'acétone

Bien que des changements soient observés dans les quatre régions en adsorbant l'acétone sur Cu-BTC, la région C-H et C-C-H ne présente pas des bandes bien résolues, du fait de la superposition avec les bandes caractéristiques du MOF. Pour cette raison, les spectres IR dans ces régions sont présentés avec un décalage arbitraire entre les courbes pour plus de clarté.

Région *stretching* C-H

Cette région présente un grand nombre de bandes caractéristiques du Cu-BTC mais également des bandes peu intenses à 2920, 2961 et 3005 cm^{-1} . Ces bandes possèdent une intensité de plus en plus importante en augmentant la pression partielle d'acétone. Bien que très peu intenses, ces bandes sont observés aux mêmes fréquences dès la pression partielle

la plus basse de $1,9E-6$. Ces bandes correspondant au *stretching C-H* de l'acétone ne sont donc pas spécifiques du site d'adsorption de l'acétone.

Région *bending C-C-H*

Il existe dans cette région une multitude de bandes attribués aux MOFs (déjà présents en fin d'activation). Cependant, il ne semble pas que les bandes caractéristiques de l'acétone soient observables dans cette région.

Région *stretching C=O*

Au premier point, correspondant à une pression relative d'acétone de $1.9E-6$, un type de vibration C=O est majoritairement présent à 1712 cm^{-1} . Ensuite, en augmentant la pression relative d'acétone de $2,1E-6$ to $2,8E-3$, trois bandes apparaissent dans l'ordre des fréquences décroissantes à 1708 , 1703 , 1699 . En passant d'une pression relative d'acétone de $7.0E-3$ à $7.3E-2$, d'autres bandes apparaissent à des fréquences plus hautes de 1712 cm^{-1} à 1720 cm^{-1} , conjointement avec l'apparition d'un bande à 1694 cm^{-1} , et la légère diminution d'intensité des bandes précédents, i.e. 1708 cm^{-1} , 1703 cm^{-1} , 1699 cm^{-1} . D'une pression relative de $2,6E-2$ à $7,9E-1$, une large bande se développe à 1740 cm^{-1} . Cette bande est également présente lors de l'adsorption d'acétone sur KBr, et comme discuté précédemment elle représente l'acétone en phase gaz.

Région *stretching C-C*

Jusqu'à une pression relative de $3.5E-4$, une seule bande correspondant au *stretching C-C* de l'acétone est présente à 1235 cm^{-1} . Ceci indique, que les *stretching C-C* ne sont pas affectées par le site d'adsorption (contrairement au *stretching C=O*). Pour des pressions relatives de $7,0E^{-3}$, $2,6E^{-2}$ et $2,7E^{-1}$, un léger épaulement est observé, suggérant l'existence d'un autre bande à 1228 cm^{-1} . Cette bande apparait conjointement avec la bande associée au *stretching C=O* à 1720 cm^{-1} . Ensuite, pour des pressions de $2.6E^{-2}$ et $2.7E^{-1}$, deux autres bandes sont observés à 1218 cm^{-1} et 1222 cm^{-1} . Elles apparaissent conjointement avec la large bande à 1740 cm^{-1} , et correspondent donc sûrement à l'acétone en phase gaz.

Les modes de vibrations *stretching C-C* à 1235 cm^{-1} sont bien définis, mais semblent peu affectés par la position du MOF et se concentre donc en un bande. Au contraire, la région

stretching C=O présente des bandes différentes, clairement affectées par le site d'adsorption de l'acétone.

9.3.2 Influence de l'adsorption sur les vibrations caractéristiques du Cu-BTC

Expérimentalement, l'influence de l'adsorption de l'acétone sur les vibrations caractéristiques du Cu-BTC est suivie par IR dans quatre régions différentes : celle des *stretching C-H*, celle des *stretching C=O et C=C*, celles des *déformations H-C-C dans le plan* et celle des *déformations H-C-H hors du plan* et des *bending O-C-O* (Figure 100) .

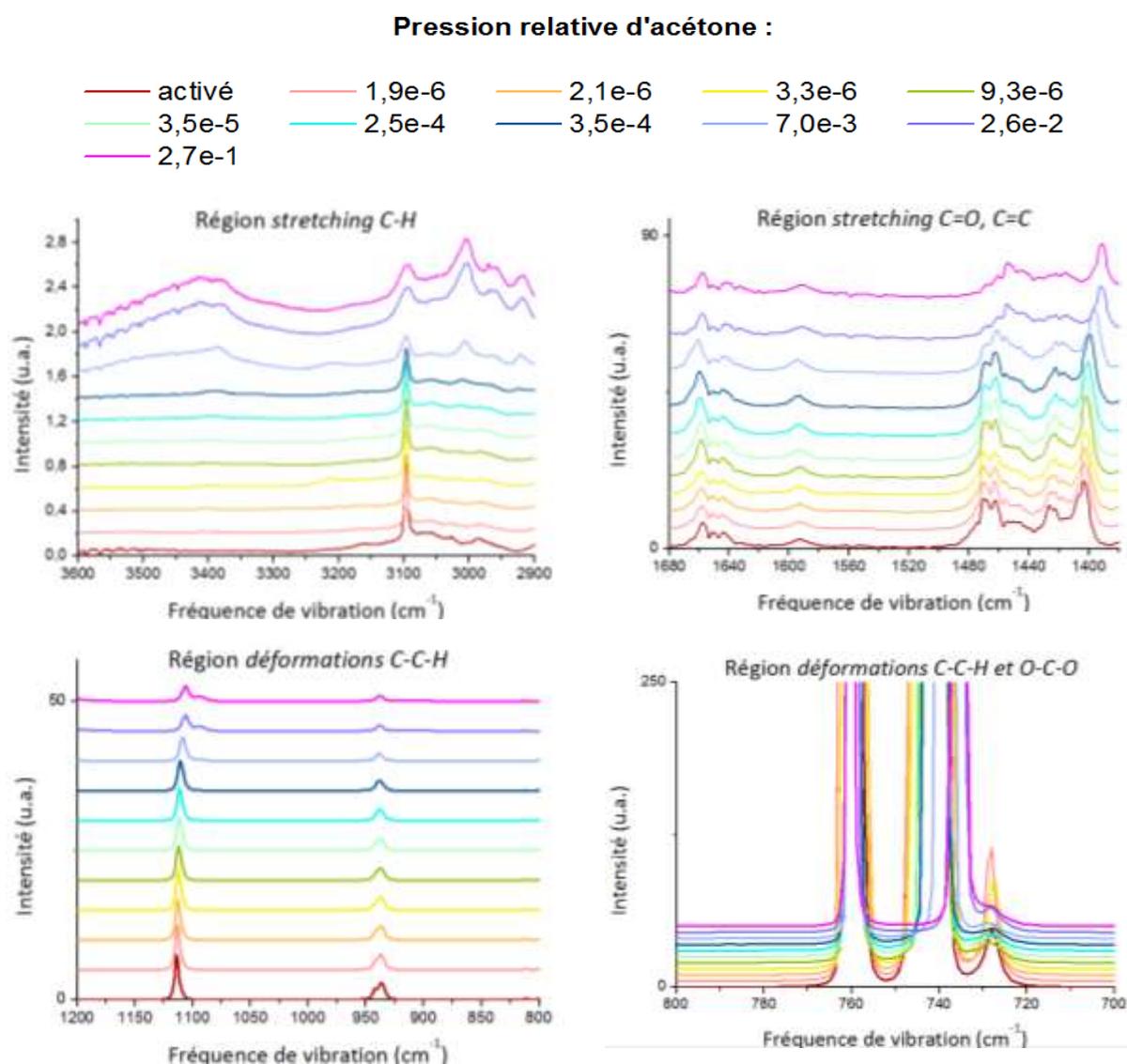


Figure 100 : Observations des bandes IR caractéristiques du Cu-BTC pour différentes pressions relatives d'acétone à 30°C.

Région *stretching C-H*

La vibration du *stretching C-H*, correspondant aux hydrogènes portés par les cycles aromatiques, est observée à une fréquence de 3096 cm^{-1} après activation. Quelque soit la pression relative d'acétone, la fréquence de cette bande reste inchangée. Cependant, nous observons pour les plus fortes pressions relatives un élargissement de cette bande. Cet élargissement laisse penser que les molécules d'acétone, adsorbées pour les plus fortes pressions relatives, interagissent avec ces groupements.

Région *stretching C=O, stretching C=C*

Dans cette région, nous avons vu précédemment qu'il existe un groupe de trois bandes à 1650 cm^{-1} associées au *stretching C=O* asymétrique du groupe carboxylate, une bande à 1591 cm^{-1} associé au *stretching C=C* au sein des cycles aromatiques, et un groupe de quatre bandes associées au *stretching C=O* symétrique du groupe carboxylate. La fréquence du *stretching C=C* reste inchangée, quelque soit la pression relative d'acétone en contact avec le Cu-BTC. Nous observons cependant un léger élargissement de cette bande pour les plus hautes pressions, qui semble coïncider avec celui observé pour le *stretching C-H*. Les bandes correspondant au *stretching C=O asymétrique* ne semblent pas révéler de changements de fréquences quelque soit la pression relative d'acétone apportée. Pour les bandes correspondant au *stretching C=O symétrique*, des changements sont observés à la fois dans les fréquences et les intensités relatives des bandes dès les pressions relatives les plus basses. Pour les pressions relatives les plus hautes, la bande à 1403 cm^{-1} est nettement déplacée vers les fréquences plus basses (d'environ 10 cm^{-1}). Pour les autres bandes, il n'est pas évident de conclure si les changements observés sont attribuables à des vibrations du MOF ou des vibrations caractéristiques de l'acétone très peu intenses.

Région *déformations C-C-H*

Les bandes à 1113 et 935 après activation ont été attribuées aux déformations C-C-H dans le plan. La bande observée à 935 cm^{-1} est observée à la même fréquence, quelque soit la pression relative d'acétone imposée. Toutefois, en augmentant la pression d'acétone, la bande à 1113 cm^{-1} est progressivement décalée vers une fréquence plus basse. Pour une pression relative de $2,7^E-1$, cette bande est observée à 1105 cm^{-1} .

Région déformation C-C-H, bending O-C-O

Les bandes les plus intenses du spectre IR sont observées à 743 cm^{-1} et 761 cm^{-1} , et ont été associées précédemment aux *bending O-C-O*. De façon analogue à ce qu'on observe dans la région du *stretching C=O* des carboxylates, seule une des deux bandes est nettement affectée par l'adsorption (celle à 743 cm^{-1}). Cette bande se déplace progressivement vers des fréquences plus basses en augmentant la pression relative d'acétone, pour atteindre une valeur de 735 cm^{-1} . La bande à 728 cm^{-1} est hypothétiquement associée aux *déformations H-C-C hors du plan*. Nous n'observons pas de changement de fréquence de vibration pour cette bande.

En résumé, nous observons que les bandes de vibration caractéristiques du MOF changent par adsorption de l'acétone. Certaines de ces bandes, et notamment celles impliquant les oxygènes, subissent un décalage progressif de leur fréquences. En revanche, les bandes associés aux élongations C-H montrent un comportement différent seulement à haute pression relative d'acétone (au dessus de $7\text{E-}3$). De plus, les bandes caractérisées par un changement progressif montrent également des différences plus importantes pour les hautes pressions. Au vu de ces résultats, il semble que l'adsorption de l'acétone à haute pression relative soit effectuée sur des sites différents des sites des pressions plus basses.

9.4 Stabilité du matériau

Un paramètre particulièrement important lors d'une étude d'un système adsorbant est la stabilité du matériau avec l'adsorption. En effet, un adsorbant efficace doit pouvoir réaliser plusieurs cycles d'adsorption sans être affecté par les molécules qu'il adsorbe. Dans ce travail, la stabilité du matériau est vérifiée par comparaison avant et après cycles d'adsorption par DRX et DRIFT.

9.4.1 DRX

Dans la Figure 101 sont présentés les spectres DRX du matériau après activation du matériau (rouge), après un cycle d'adsorption/désorption d'acétone (vert), après un cycle d'adsorption/désorption d'acétone en présence d'air (cyan), et après 3 cycles d'adsorption/désorption d'acétone (indigo). Pour chaque mesure, l'échantillon considéré est différent, ainsi les trois cycles d'adsorption/désorption n'ont pas été réalisés avec le même

échantillon que celui après un cycle d'adsorption/désorption. De plus, chaque échantillon a été exposé à l'air durant le temps de préparation.

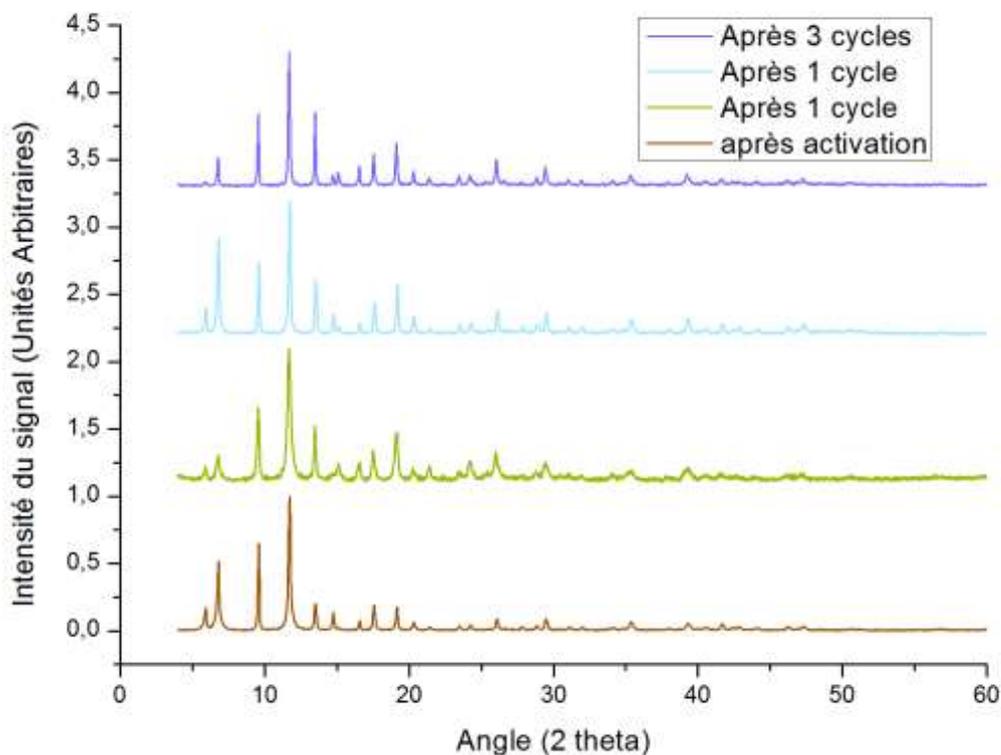


Figure 101 : Diffractogramme de diffusion des rayons X sur le Cu-BTC après activation(rouge), après un cycle d'adsorption/désorption sous atmosphère N₂ (vert), après un cycle d'adsorption/désorption sous air (cyan), après trois cycles d'adsorption/désorption sous N₂ (indigo).

Quelque soit le diffractogramme considéré, les pics sont observés aux mêmes angles, reflétant une conservation de la structure du MOF même après trois cycles d'adsorption/désorption. Cependant, les intensités relatives des bandes changent d'un échantillon à l'autre reflétant sans doute à la fois des temps d'exposition à l'air différents et des probables traces d'acétone encore adsorbée.

9.4.2 DRIFT multicycles

Dans la Figure 102 sont enregistrés les spectres DRIFT avant adsorption d'acétone (après activation), puis le spectre pendant adsorption d'acétone avec apport d'acétone via le saturateur, puis un spectre après une nuit où la cellule est chauffée à 135°C sans apport d'acétone afin de faire la désorption des molécules d'acétone.

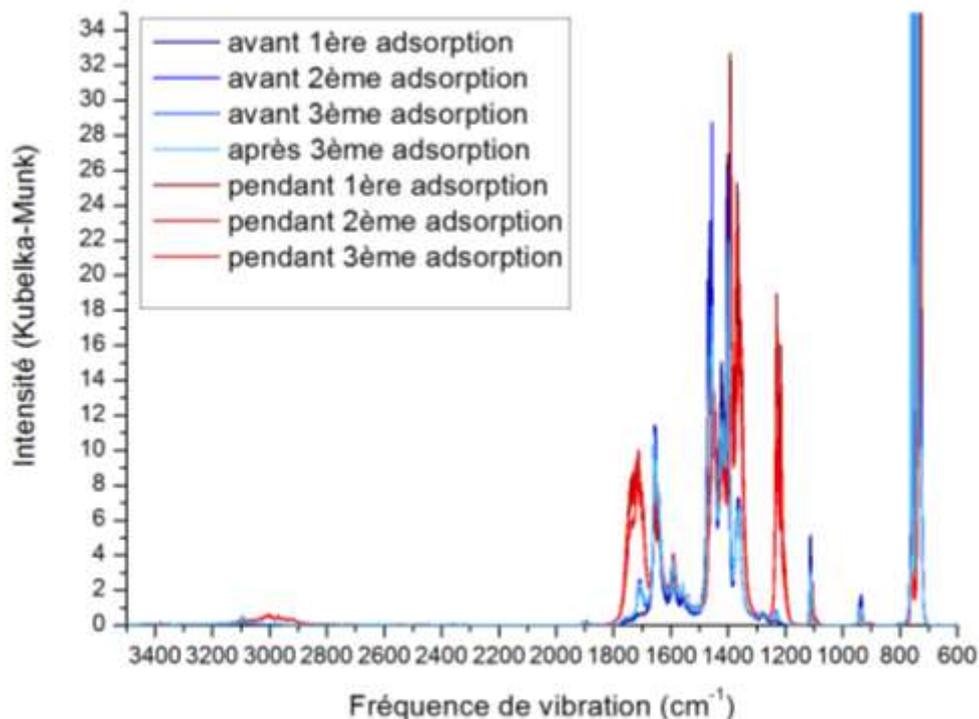


Figure 102 : Spectres IR avant et après plusieurs cycles d'adsorption/désorption d'acétone sur le Cu-BTC. L'adsorption est réalisée à 30°C, la désorption est réalisée à 135°C pendant une nuit.

Le premier spectre après activation ne présente aucune bande liée à l'acétone. Cependant les spectres correspondant à la désorption après une nuit présentent une trace d'acétone. Il faut en conclure qu'une nuit à 135°C ne suffit pas à désorber toute l'acétone, suggérant une cinétique relativement lente. Outre cette différence, les spectres après désorption (en bleus) présentent peu de différences entre eux montrant ainsi la stabilité du matériau même après trois cycles d'adsorption/désorption.

10 Adsorption de l'acétone modélisée par des méthodes classiques

De la même façon que pour l'étude de l'adsorption des alcanes dans le chapitre I, il est possible de simuler l'isotherme d'adsorption de l'acétone dans le Cu-BTC. Pour cela, nous avons utilisé la méthode Monte-Carlo dans l'ensemble grand canonique. Le champ de force utilisé est également une combinaison de DREIDING pour la partie organique, et UFF pour la partie inorganique. Le champ de force utilisé pour l'adsorbat est TraPPE. Les charges utilisées pour les atomes du Cu-BTC sont celles décrites par Snurr et al.¹⁹. Seul le code utilisé diffère dans cette partie : nous avons utilisé Towhee. L'isotherme d'adsorption de l'acétone dans le Cu-BTC simulée, grâce à Towhee, est donné Figure 103.

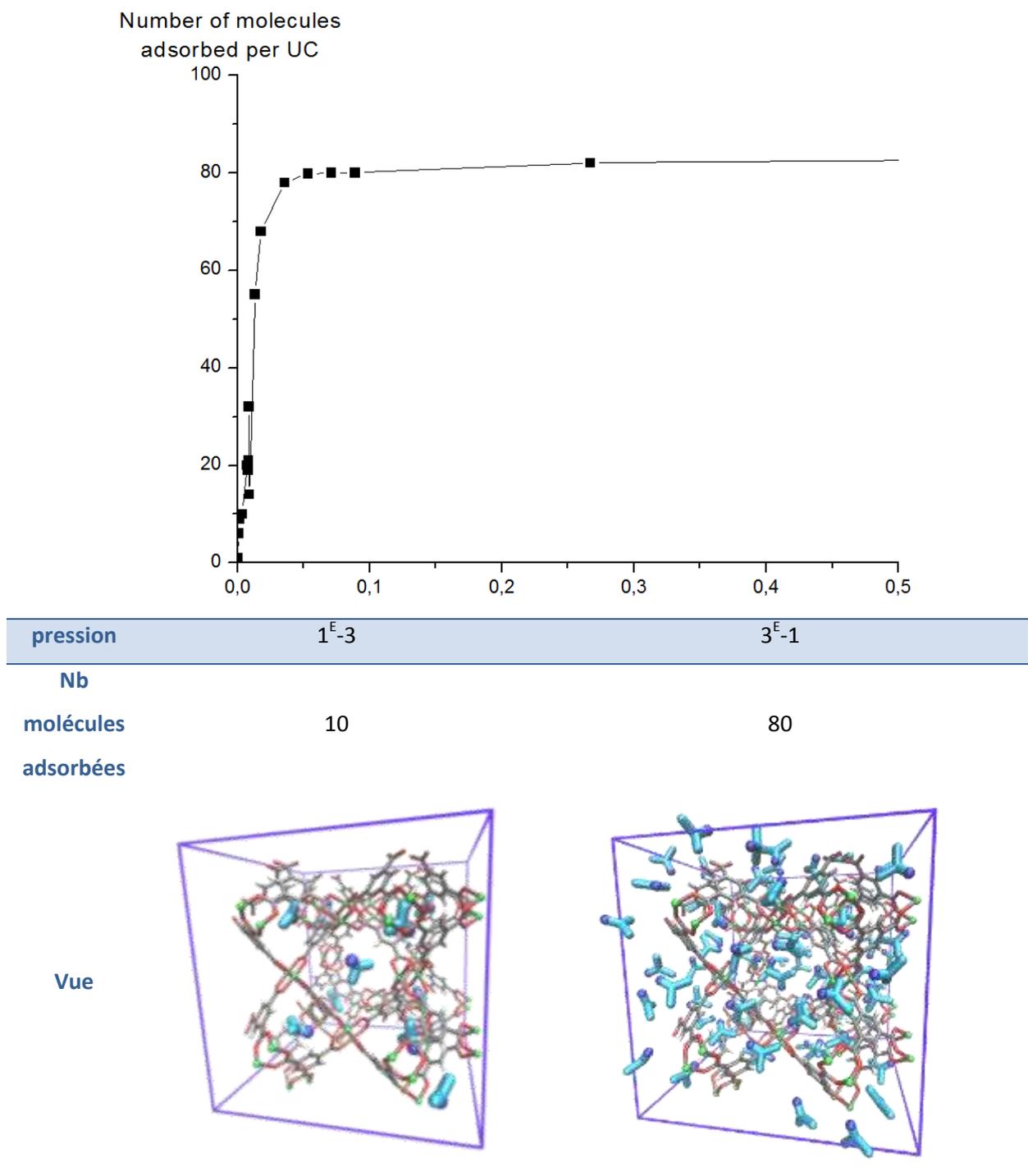


Figure 103 : Isotherme d'adsorption simulée à 30°C avec Towhee. Les deux vues présentent l'adsorption d'acétone à basse pression relative et haute pression relative.

A très basse pression les premières molécules s'adsorbent préférentiellement dans les petites cages [Oh], correspondant à un palier d'adsorption. Il est possible d'adsorber une

molécule d'acétone par cage [Oh], et par conséquent huit molécules par maille élémentaire cubique.

La vue de gauche sur la figure présente l'adsorption de l'acétone à une pression légèrement plus grande que celle pour le remplissage des huit cages [Oh], avec dix molécules adsorbées. Les deux molécules d'acétone restantes s'adsorbent aux fenêtres [W_{Cb1-Cb2}] et [W_{Cb2-Oh}]. Cette observation est en accord avec celle faite dans le système périodique : les énergies d'adsorption les plus élevées correspondent aux sites présentant le plus grand confinement.

En augmentant la pression relative, les cages et les fenêtres se remplissent ensuite peu à peu. En revanche, nous n'observons aucune acétone sur les sites correspondants aux sites acides de Lewis sur ces simulations classiques. La quantité adsorbée, d'environ 80 molécules par UC est inférieure à celle mesurée par gravimétrie, mais se rapproche de celle adsorbée dans le cas de l'isobutane dans le Cu-BTC. Cette remarque laisse penser qu'il manque un paramètre important dans le champ de force traduisant la spécificité de l'acétone par rapport à l'isobutane.

11 Nature des interactions entre le MOF et l'acétone

Les calculs de chimie théorique donnent des informations sur la nature de l'interaction MOF/acétone. L'avantage de l'approche DFT-D est d'avoir à la fois une énergie issue de la DFT et une énergie de dispersion issue de terme empirique que l'on peut parfaitement découpler l'une de l'autre. Ainsi, VASP nous permet d'obtenir à la fois l'énergie totale du système et la contribution vdW à cette énergie pour chaque site considéré. Si, pour tous les sites considérés, l'énergie totale ne dépend que de l'énergie vdW, on devrait obtenir une corrélation linéaire entre ces deux termes. Bien que ces deux énergies ne soient pas des choses directement mesurables expérimentalement, la comparaison entre ces deux variables est cependant utile théoriquement, puisqu'elle nous renseigne sur la nature des interactions mises en jeu. Ainsi, dans le but d'identifier la nature de cette interaction, nous avons représenté l'énergie totale du système en fonction de l'énergie de vdW estimée (Figure 104).

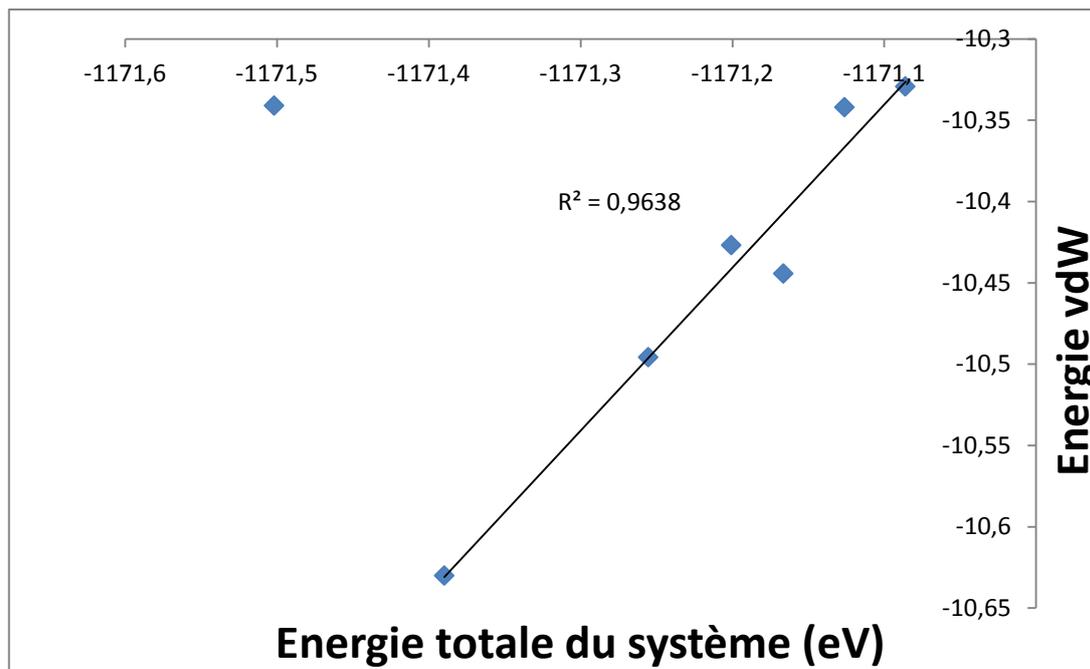


Figure 104 : Graphe représentant l'énergie totale du système en fonction de l'énergie vdW totale. La droite représente la corrélation linéaire entre ces deux variables pour six sites (représentés par les six points à droite de la figure)

11.1 Acétone adsorbée sur le site acide de Lewis

Un point est particulièrement éloigné de la ligne droite formée par les autres, correspondant à l'adsorption sur le site acide de Lewis. Cette différence vient du fait que l'acétone sur ce site est la seule position où l'acétone n'interagit pas seulement par les interactions vdW avec le Cu-BTC, mais plutôt par un mélange d'interactions vdW et de coordination au centre métallique. Ce phénomène est également mis en valeur par le fait que l'optimisation en DFT sans effet de dispersion sur ce site est la seule à avoir convergée. Au niveau orbitalaire, l'acétone dans ce site interagit avec le Cu(II) par la paire libre portée par l'oxygène (Figure 105). Ce site implique donc des échanges électroniques entre le MOF et l'acétone, et est donc sûrement responsable de son activité catalytique⁴⁶. L'acétone s'adsorbe donc sur Cu(II) suivant un mode de coordination $\eta^1(\text{O})$.

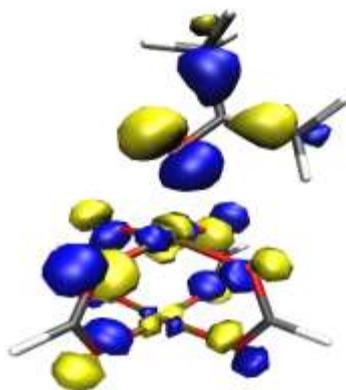


Figure 105 : représentation de l'orbitale la plus haute occupée dans le cas de l'adsorption de l'acétone sur le cluster 2.

L'adsorption de l'acétone a été étudiée sur de nombreuses surfaces métalliques. Ainsi, il a été montré que l'acétone peut adopter deux modes de coordination avec la surface : soit une interaction avec l'oxygène de l'acétone (noté η^1), soit une interaction avec la liaison C=O (noté η^2). Ces deux modes de coordination ont été observés sur des surfaces de Pt(1 1 1)^{47, 48}, Pd(1 1 1)⁴⁹ et Ru(0 0 1)^{48, 50}. Dans ces trois cas, le mode de coordination η^1 correspond à une acétone plus faiblement liée que pour η^2 , et montre une adsorption réversible. En revanche, en mode de coordination η^2 , l'acétone peut se dissocier à la surface métallique (avec un apport d'énergie thermique).

Dans notre étude théorique, nous n'avons pas obtenu de minimum correspondant au mode de coordination η^2 , même en partant d'un point de départ où l'acétone était parallèle. Il semble donc que l'adsorption de l'acétone sur le Cu-BTC suive seulement le mode de coordination η^1 . D'autre part, des travaux antérieurs portant sur l'adsorption de l'acétone sur des surfaces de Cu(1 0 0)⁵¹, de Cu(1 1 0)⁵², de Cu(1 1 1)⁵³ observent seulement le mode de coordination η^1 . Bien que ces études soient menées sur des surfaces de cuivre, et nos études sur du Cu(II), il semble que nos résultats soient cohérents avec les déductions antérieures.

11.2 Acétone adsorbée sur les six autres sites

Les autres sites semblent montrer une corrélation linéaire entre l'énergie totale et l'estimation vdW (Figure 104). Cette observation met en valeur que les interactions de l'acétone avec le Cu-BTC dans ces sites sont de nature vdW.

Cependant, une relation non parfaitement linéaire montre qu'il y'a un autre phénomène qui se passe en même temps : des changements structuraux ont lieu dû aux interactions entre le MOF et l'acétone, à la fois sur la structure de l'acétone et du MOF. C'est justement ces faibles changements structuraux qui ne sont pas bien pris en compte dans les méthodes classiques dans les champs de force puisque ce sont des réarrangements électroniques et justifie à eux seuls l'utilisation de la DFT.

En effet, en comparant l'adsorption de l'acétone dans six sites, la structure du Cu-BTC change peu ou pas. En comparant la structure de l'acétone dans les six sites où l'interaction est principalement de nature vdW, de très légères différences sont observées dans les distances C=O (3^{E-3} Å pour le plus grand changement observé). Cependant, les changements sont plus grands dans les liaisons C-C et C-H de l'acétone. Les sites où l'acétone est la plus perturbé sont ceux dans les fenêtres, c'est-à-dire les sites où les deux groupements CH₃ de l'acétone ne sont pas affectés de la même façon par le potentiel anisotrope généré par le MOF. Ces faibles changements reflètent donc l'effet de l'orientation de la molécule d'acétone. Les changements observés dans cette partie de la molécule d'acétone s'apparentent donc à ceux observés dans la première partie sur les alcanes.

12 Comparaison des fréquences de vibration de l'acétone calculées et mesurées

12.1 Attributions des sites d'adsorption observés en DRIFT

L'objectif de cette partie est de comparer les fréquences calculées dans le système périodique et celles mesurées expérimentalement, afin de faire une attribution de chaque bande observée dans la région C=O.

Bande à 1712 cm^{-1} . Cette bande est celle présente aux plus basses pressions relatives ($< 2 E-6$). Elle reflète donc l'adsorption dans le site présentant la plus grande affinité pour

l'acétone. Les calculs DFT-D prédisent que le site C_{Oh}^1 est celui où la molécule d'acétone s'adsorbe à la fois avec une grande énergie et où la fréquence de vibration du carbonyle de l'acétone est de 1712 cm^{-1} . D'autre part, il est observé que la bande de vibration à cette fréquence a une intensité constante pour des pressions relatives supérieures à $3E-6$. Ceci suggère une saturation du site associé à cette vibration en adsorbats. L'intensité de cette bande est relativement faible si on la compare à celles des autres pics observés pour des pressions relatives supérieures. Cette bande reflète donc une faible quantité adsorbée dans ce site. De plus, parmi les sites qui possèdent le plus d'affinité, le stretching C=O dans ces sites sont moins affectés que la vibration du C=O de l'acétone sur les sites Cu(II). D'après tous ces indices, cette bande est donc attribuable à la vibration C=O de l'acétone adsorbée dans le site C_{Oh}^1 .

Bandes à 1708 cm^{-1} , 1703 cm^{-1} and 1699 cm^{-1} apparaissent simultanément, pratiquement à la même pression relative que la bande à 1712 cm^{-1} . L'adsorption sur ces sites est donc également très favorable énergétiquement. Dans les calculs DFT-D, un seul site est aussi énergétiquement favorable que celui dans les petites cages C_{Oh}^1 , i.e le site acide de Lewis C_{Cb2}^1 . Au vu de l'énergie d'adsorption associée aux autres sites, il semble que les trois bandes correspondent au site C_{Cb2}^1 . D'autre part, deux publications^{54, 55} donnent des valeurs de 1714 cm^{-1} et 1696 cm^{-1} pour le *stretching* C=O de l'acétone coordonnée à des clusters paddlewheel de Cu(II). Une explication possible de cette séparation expérimentale en trois bandes est la différente orientation des molécules d'acétone coordonnées. De plus, les calculs de fréquence en DFT-D s'accorde à montrer que l'acétone sur le site acide de Lewis est celle la plus déplacée parmi les sites étudiés. Cependant, les valeurs absolues diffèrent entre le calcul et la valeur observée par DRIFT. Ce décalage n'est pas surprenant puisque le point le plus délicat du modèle DFT-D est la limite entre la partie DFT et Dispersion.

Bandes entre 1712 cm^{-1} et 1720 cm^{-1} apparaissent à des pressions relatives plus hautes, entre $7 E-3$ et $2 E-2$. L'ensemble de toutes ces bandes correspond à de larges quantités d'acétone. Les calculs DFT-D ont donné une image générale des différentes possibilités de site d'adsorption, où l'acétone interagit majoritairement par des interactions VdW. Ces sites donnent des fréquences de vibration comprises entre 1715 cm^{-1} et 1723 cm^{-1} , et des énergies d'adsorption faibles comparées à celle associées aux sites C_{Cb2}^1 ou C_{Oh}^1 . Ces bandes observées en DRIFT sont donc attribuables à des molécules qui s'adsorbent physiquement

dans les cages et les fenêtres. Cependant, il est difficile de faire une attribution précise de chaque bande car le spectre IR de cette région est complexe. D'autre part les calculs DFT-D réalisés ne donnent qu'une image générale mais ne font pas l'objet d'une exploration totale de l'espace conformationnel.

Bande à 1740 cm⁻¹, elle n'est observée qu'à des pressions relatives supérieures à 2E-2. Cette valeur du *stretching* C=O est exactement la même que celle observée pour l'acétone sur KBr et laisse ainsi penser que cette bande correspond à l'acétone en phase gaz. Afin de confirmer cette hypothèse, le tracé de l'intensité de la bande en fonction de la pression relative a été fait. Le choix de l'intensité a été fait car il n'est pas évident de faire la déconvolution de cette bande de celles à 1720 cm⁻¹, et donc d'en faire l'intégrale. La dépendance linéaire de l'intensité observée en fonction de la pression relative montre bien que l'acétone associée à cette vibration se comporte comme un gaz.

En résumé, nous attribuons la bande de *stretching* C=O de l'acétone : à 1712 cm⁻¹ à l'adsorption dans les petites cages [Oh], à 1699, 1703 et 1708 à l'adsorption sur le site acide de Lewis, les bandes entre 1712 et 1720 à l'adsorption dans les autres sites. Dans le Tableau 20, nous donnons une comparaison de ce travail avec des recherches antérieures sur l'adsorption de l'acétone.

Tableau 20 : Comparaison des attributions des fréquences du *stretching* C=O, obtenues au cours de ce travail, avec la littérature.

Attribution	Cette thèse (expérimental)	Cette thèse (DFT+D2)	Panov et Fripiat ⁵⁶	Kubelkova ⁵⁷
vC=O (cm-1) adsorption physique	1712-1720 1712	1715-1723 1712	1714-1720	1720
vC=O (cm-1) Sites acides de Lewis	1694-1708	1685	1690-1702	1678-1682

12.2 Etude semi-quantitative

La fonction Kubelka-Munk transforme le signal de réflectance obtenu en signal proche de l'adsorbance. Ainsi, il est possible d'utiliser la loi de Beer-Lambert qui fait apparaître la proportionnalité entre signal et concentration. Il est donc possible de faire une étude semi

quantitative à partir des signaux Kubelka-Munk. Dans la littérature, ce type d'étude est réalisée soit en prenant l'intensité des bandes, soit en intégrant les bandes. Toutefois, en raison du nombre de bandes dans la région C=O, l'approche par intégration a été choisie dans ce travail. Afin de réaliser cette étude semi-quantitative, la valeur maximum de l'intégrale de ces bandes est fixée sur la quantité mesurée à saturation en gravimétrie. Dans la Figure 106, il est présenté le graphe du nombre de molécules par maille en fonction de la pression relative, i.e. un isotherme spectroscopique.

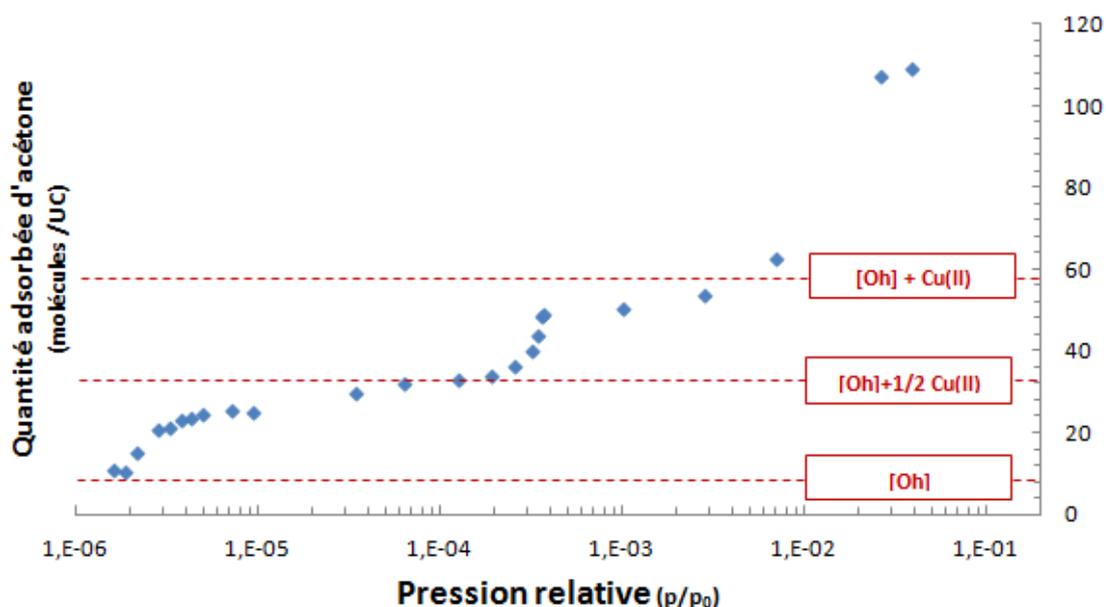


Figure 106 : Isotherme spectroscopique de l'adsorption de l'acétone obtenu à partir de l'intégration des bandes correspondant au stretching C=O

Comme discuté dans la partie précédente, l'acétone s'adsorbe, par affinité croissante, d'abord dans cages octaédriques, se coordine au Cu(II), puis se physisorbe au sein des cages et fenêtres restantes. Due à sa taille, la cage octaédrique peut accueillir une molécule, fixant ainsi à huit le nombre de molécules d'acétones adsorbées dans ce site par maille élémentaire. Au sein de chaque maille, il y a 48 Cu(II) disponible pour l'adsorption de 48 molécules d'acétone. Les 52 molécules restantes s'adsorbent physiquement en remplissant les cages. Ces cas limites sont indiqués sur la figure par les lignes en pointillés. Comme attendu, des paliers sont observés correspondant à toutes les cages Oh et tous les sites métalliques occupés, mais un autre palier est observé correspondant à la moitié des sites métalliques occupés. Une explication possible de ce phénomène est que pendant l'adsorption les sites Cu(II) deviennent non équivalents. Cette hypothèse semble être

confirmée par les calculs quantiques qui indiquent que lorsqu'une molécule d'acétone est adsorbée sur un Cu(II) d'un côté du paddlewheel, elle provoque un léger changement structural, changeant ainsi l'énergie de l'adsorption d'une deuxième molécule sur l'autre côté du paddlewheel. D'autre part, un brevet concernant l'adsorption dans le Cu-BTC met en valeur que l'on peut contrôler la surface du Cu-BTC en vue d'adsorption du CO₂ en n'ayant seulement la moitié des Cu(II) occupés par de l'eau. Il paraît donc également possible, selon la pression relative considérée, de n'occuper que la moitié des sites acides de Lewis avec de l'acétone. [Patent 20100069234]

13 Conclusions

Dans cette partie, une approche multi-échelle a été envisagée, à la fois dans des modèles périodiques et non périodiques. Le point de départ de cette voie passe par une modélisation originale de la porosité par des formes géométriques afin de déduire des sites d'adsorption possibles situés sur des points particuliers de ces formes. Les modèles non-périodique, bien qu'incomplets pour modéliser l'adsorption, constituent de bons points de départ pour l'adsorption dans le modèle non périodique et pour comprendre l'adsorption sur le site acide de Lewis d'un point de vue orbitalaire.

L'approche DFT-D a permis, en découplant la partie DFT et Dispersion, d'élucider la nature des interactions entre l'acétone et le Cu-BTC selon le site d'adsorption. En effet, l'acétone sur le site acide de Lewis interagit à la fois environ à moitié par des interactions vdW et à moitié par des échanges électroniques directs via les orbitales (le doublet libre de l'oxygène de l'acétone) alors que l'acétone sur les autres sites établit exclusivement des interactions vdW avec le Cu-BTC. D'autre part, les calculs classiques réalisés dans ce travail ne rendent pas compte de cette adsorption sur les sites acides de Lewis, faisant apparaître le manque d'un terme dans le champ de force pour traiter de l'adsorption de l'acétone dans le Cu-BTC.

Les fréquences de *stretching* C=O de l'acétone mesurées en DRIFT, contrairement aux autres fréquences de vibration, sont site-dépendant. Les changements induits sur le MOF par l'adsorption de l'acétone n'étant pas facilement identifiable expérimentalement, l'approche théorique apporte une aide considérable. Cela a permis, par une comparaison entre les fréquences calculées et mesurées expérimentalement, de pouvoir attribuer les fréquences observées à des sites bien spécifiques.

Le montage DRIFT réalisé permet d'atteindre des pressions relatives très basses (de l'ordre de 10^{-6}) et il a donc ainsi été possible de construire une isotherme d'adsorption de l'acétone à partir des données DRIFT recueillies à différentes pression relative. En couplant ces résultats avec l'attribution des bandes, il a été possible de remonter à l'ordre préférentiel d'adsorption de l'acétone : d'abord les petites cages Oh, ensuite les sites acides de Lewis, et finalement les autres sites contenus dans les cages. Si on se réfère aux énergies d'adsorption calculées, les sites acides de Lewis devraient être préférentiels. La différence entre théorie et expérience pour le site acide de Lewis apparait également au niveau des fréquences de vibration C=O, laissant penser que l'interaction de l'acétone avec le MOF sur le site acide de Lewis est surestimée par la DFT-D ou que la correction de dispersion est trop faible. Une chose particulièrement surprenante dans cette étude est de voir une interaction électronique avoir une énergie assez proche (voire même inférieure si on se reporte à la DRIFT) à des interactions purement vdW dans la cage octaédrique qui maximise le confinement.

14 Références bibliographiques

1. A. V. Kiselev, *Discussions of the Faraday Society*, 1965, **40**, 205-218.
2. B. A. Schwetz, T. J. Mast, R. J. Weigel, J. A. Dill and R. E. Morrissey, *Fundamental and Applied Toxicology*, 1991, **16**, 742-748.
3. S. S.-Y. Chui, S. M.-F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen and I. D. Williams, *Science*, 1999, **283**, 1148-1150.
4. L. D. Gelb and K. E. Gubbins, *Langmuir*, 1998, **15**, 305-308.
5. S. Bhattacharya and K. E. Gubbins, *Langmuir*, 2006, **22**, 7726-7731.
6. C. Chmelik, J. Karger, M. Wiebcke, J. Caro, J. M. van Baten and R. Krishna, *Microporous Mesoporous Mat.*, 2009, **117**, 22-32.
7. H. Bux, C. Chmelik, R. Krishna and J. Caro, *J. Membr. Sci.*, 2011, **369**, 284-289.
8. N. Lamia, M. Jorge, M. A. Granato, F. A. A. Paz, H. Chevreau and A. E. Rodrigues, *Chem. Eng. Sci.*, 2009, **64**, 3246-3259.
9. M. Jorge, N. Lamia and A. E. Rodrigues, *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.*, 2010, **357**, 27-34.
10. S. Bordiga, L. Regli, F. Bonino, E. Groppo, C. Lamberti, B. Xiao, P. S. Wheatley, R. E. Morris and A. Zecchina, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007, **9**, 2676-2685.
11. J. Szanyi, M. Daturi, G. Clet, D. R. Baer and C. H. F. Peden, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, **14**, 4383-4390.
12. L. Grajciar, A. D. Wiersum, P. L. Llewellyn, J. S. Chang and P. Nachtigall, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 17925-17933.
13. M. K. Rana, H. S. Koh, J. Hwang and D. J. Siegel, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, **116**, 16957-16968.
14. L. Grajciar, O. Bludsky and P. Nachtigall, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2010, **1**, 3354-3359.
15. J. M. Castillo, T. J. H. Vlugt and S. a. Calero, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, **112**, 15934-15939.
16. S. C. Xiang, W. Zhou, J. M. Gallegos, Y. Liu and B. L. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 12415-12419.
17. T. Watanabe and D. S. Sholl, *The Journal of Chemical Physics*, 2010, **133**, -.
18. A. L. Spek, *Acta Crystallographica Section D*, 2009, **65**, 148-155.
19. D. Farrusseng, C. c. Daniel, C. Gaudillère, U. Ravon, Y. Schuurman, C. Mirodatos, D. Dubbeldam, H. Frost and R. Q. Snurr, *Langmuir*, 2009, **25**, 7383-7388.
20. A. O. z. r. Yazaydin, A. I. Benin, S. A. Faheem, P. Jakubczak, J. J. Low, R. R. Willis and R. Q. Snurr, *Chemistry of Materials*, 2009, **21**, 1425-1430.
21. N. Drenchev, E. Ivanova, M. Mihaylov and K. Hadjiivanov, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 6423-6427.

22. T. V. N. Thi, C. L. Luu, T. C. Hoang, T. Nguyen, T. H. Bui, P. H. D. Nguyen and T. P. P. Thi, *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 2013, **4**, 035016.
23. C. Prestipino, L. Regli, J. G. Vitillo, F. Bonino, A. Damin, C. Lamberti, A. Zecchina, P. L. Solari, K. O. Kongshaug and S. Bordiga, *Chemistry of Materials*, 2006, **18**, 1337-1346.
24. E. Borfecchia, S. Maurelli, D. Gianolio, E. Groppo, M. Chiesa, F. Bonino and C. Lamberti, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, **116**, 19839-19850.
25. J. L. C. Rowsell and O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 1304-1315.
26. R. S. Mulliken, *The Journal of Chemical Physics*, 1955, **23**, 1833-1840.
27. C. M. Breneman and K. B. Wiberg, *J. Comput. Chem.*, 1990, **11**, 361-373.
28. H. Heinz and U. W. Suter, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004, **108**, 18341-18352.
29. G. S. Maciel and E. Garcia, *Chem. Phys. Lett.*, 2005, **409**, 29-33.
30. T. Sagara, J. Klassen and E. Ganz, *The Journal of Chemical Physics*, 2004, **121**, 12543-12547.
31. B. A. Wells, Z. Liang, M. Marshall and A. L. Chaffee, *Energy Procedia*, 2009, **1**, 1273-1280.
32. X. X. Zhang, S. S.-Y. Chui and I. D. Williams, *Journal of Applied Physics*, 2000, **87**, 6007-6009.
33. O. Kahn, 1993.
34. A. Rodríguez-Forteza, P. Alemany, S. Alvarez and E. Ruiz, *Chemistry – A European Journal*, 2001, **7**, 627-637.
35. L. Shen, S.-W. Yang, S. Xiang, T. Liu, B. Zhao, M.-F. Ng, J. Göettlicher, J. Yi, S. Li, L. Wang, J. Ding, B. Chen, S.-H. Wei and Y. P. Feng, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 17286-17290.
36. T. Terencio, R. Bastardis, N. Suaud, D. Maynau, J. Bonvoisin, J. P. Malrieu, C. J. Calzado and N. Guihery, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 12314-12320.
37. P. W. Anderson, *Physical Review*, 1959, **115**, 2-13.
38. F. Illas, I. de P. R. Moreira, J. M. Bofill and M. Filatov, *Physical Review B*, 2004, **70**, 132414.
39. A. Bencini, *Inorganica Chimica Acta*, 2008, **361**, 3820-3831.
40. H. J. Kulik, M. Cococcioni, D. A. Scherlis and N. Marzari, *Physical Review Letters*, 2006, **97**, 103001.
41. S. L. Mayo, B. D. Olafson and W. A. Goddard, *J. Phys. Chem.*, 1990, **94**, 8897-8909.
42. C. J. Casewit, K. S. Colwell and A. K. Rappe, *J. Am. Chem. Soc. FIELD Full Journal Title:Journal of the American Chemical Society*, 1992, **114**, 10035-10046.

43. J. M. Stubbs, J. J. Potoff and J. I. Siepmann, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004, **108**, 17596-17605.
44. J. J. Perry Iv, J. A. Perman and M. J. Zaworotko, *Chemical Society Reviews*, 2009, **38**, 1400-1417.
45. O. K. Farha, C. E. Wilmer, I. Eryazici, B. G. Hauser, P. A. Parilla, K. O'Neill, A. A. Sarjeant, S. T. Nguyen, R. Q. Snurr and J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 9860-9863.
46. K. Schlichte, T. Kratzke and S. Kaskel, *Microporous Mesoporous Mat.*, 2004, **73**, 81-88.
47. N. R. Avery, *Surf. Sci.*, 1983, **125**, 771-786.
48. N. R. Avery, A. B. Anton, B. H. Toby and W. H. Weinberg, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 1983, **29**, 233-237.
49. J. L. Davis and M. A. Barteau, *Surf. Sci.*, 1989, **208**, 383-403.
50. A. B. Anton, N. R. Avery, B. H. Toby and W. H. Weinberg, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, **108**, 684-694.
51. B. A. Sexton and A. E. Hughes, *Surf. Sci.*, 1984, **140**, 227-248.
52. K. Prabhakaran and C. N. R. Rao, *Applied Surface Science*, 1990, **44**, 205-210.
53. S. M. Johnston, A. Mulligan, V. Dhanak and M. Kadodwala, *Surf. Sci.*, 2004, **548**, 5-12.
54. A. Motreff, R. Correa da Costa, H. Allouchi, M. Duttine, C. Mathonière, C. Duboc and J.-M. Vincent, *Journal of Fluorine Chemistry*, 2012, **134**, 49-55.
55. F. P. W. Agterberg, H. A. J. ProvóKluit, W. L. Driessen, J. Reedijk, H. Oevering, W. Buijs, N. Veldman, M. T. Lakin and A. L. Spek, *Inorganica Chimica Acta*, 1998, **267**, 183-192.
56. A. Panov and J. J. Fripiat, *Langmuir*, 1998, **14**, 3788-3796.
57. L. Kubelková, J. Čejka and J. Nováková, *Zeolites*, 1991, **11**, 48-53.

Conclusions et perspectives

Dans la première partie de cette thèse, nous avons étudié une série de n-alcane qui établissent exclusivement des interactions de type vdW avec le MOF. Cette remarque est conforme à la classification développée par Kiselev. Nous avons donc orienté notre étude par des méthodes classiques qui permettent de bien décrire les interactions vdW. Ces interactions sont dites de faible énergie (comparé aux liaisons chimiques). Cependant, dans le cas des chaînes d'alcane linéaires, la structure de l'adsorbant peut connaître des changements et se replier sur elle-même. Ce repliement est différent par nature de celui des protéines qui possèdent des groupements chimiques particuliers leur permettant de se replier. L'alcane adsorbé dans le MOF ne se replie pas sous l'effet de propriétés intrinsèques de l'adsorbant mais sous l'effet du potentiel imposé par le MOF. Cet effet est similaire aux différents repliements observés pour les polymères dans différents solvants. Ainsi selon la forme géométrique du MOF, et donc des forces vdW qui en découlent, on peut contrôler dans le cas des alcane linéaires le repliement de l'adsorbant. Ainsi le MIL-47, constitué d'une porosité en canaux, a tendance à adsorber les alcane de façon bien linéaire. Cette tendance trouve également un écho dans les profils d'enthalpie d'adsorption linéaire en fonction de la taille de l'alcane. En revanche, le MIL-125, constitué de cavités octaédriques et tétraédriques, présente des alcane repliés. Ce repliement peut avoir un intérêt certain en catalyse pour l'activation d'alcane : en exposant soit le milieu de la chaîne ou plutôt les bords de l'alcane on pourrait activer sélectivement en position terminale ou centrale.

Parmi les trois MOFs étudiés dans la première partie, UiO-66 se démarque par un comportement singulier. Si l'on considère la série d'alcane de taille croissante de l'hexane au nonane, ce dernier se démarque des autres, tant sur l'enthalpie d'adsorption, que le degré de repliement, la quantité adsorbée et les sites d'adsorption préférentiels. Cet effet est dû à la taille des pores qui contraint un nonane à se replier encore d'avantage, et demanderait une énergie supplémentaire par rapport à l'octane. Pour des tailles supérieures, le comportement du décane est similaire à celui du nonane. On peut donc voir cette différence de comportement de C₉ comme une « transition » (en terme de site d'adsorption). De plus cette transition peut être modulée, passant du nonane à l'octane, en réduisant la taille des petites cages tétraédriques. Cette réduction de la taille de la cage peut être effectuée en considérant la forme hydroxylée du MOF. On peut extrapoler ces résultats : en réduisant d'avantage la taille de la petite cage, la transition de phase adsorbée

serait surement observée pour des alcanes plus courts. D'autre part, il est également possible de fonctionnaliser le ligand organique sur les MOFs. Une fonctionnalisation par NH₂ a peu d'effet sur l'adsorption dans le MIL-125, mais une grande influence dans le cas d'UiO-66 où les molécules s'orientent linéairement toutes selon un axe. Les fonctionnalisations à la fois sur la partie organique et inorganique semblent être de bonnes stratégies pour moduler la porosité et par conséquent changer le degré de repliement des alcanes

D'autre part, même si la force des interactions mises en jeu est relativement faible lors de l'adsorption physique, il est possible que le MOF présente également des modifications structurales. Un phénomène bien connu dans le domaine des MOFs reflétant cet effet est la respiration de la structure sous l'effet de l'adsorption, c'est-à-dire un agrandissement de la taille des pores sans rupture de liaisons. Dans ce travail de thèse, c'est la rotation des phenyls des ligands organiques du MOF qui a été étudiée. Il a été mis en lumière à la fois le fait que la rotation des phenyls peut changer la quantité adsorbée, et d'autre part que le coût d'énergie pour l'effectuer est relativement faible (de l'ordre de 50 kJ/mol). En fait tout repose sur le compromis qu'il existe entre l'énergie que l'on peut gagner en adsorbant des molécules supplémentaires en modifiant la structure et l'énergie qui est nécessaire pour effectuer cette modification.

Dans la deuxième partie, nous avons étudié l'adsorption de l'acétone dans un des MOFs les plus étudiés, le Cu-BTC. L'acétone est à la fois constituée d'une partie polaire (C=O) et d'une partie apolaire (groupements CH₃). Cet adsorbat se distingue donc des alcanes qui sont des molécules apolaires, et des petites molécules qui sont soit polaires (CO₂) ou apolaires (CH₄). Le Cu-BTC est un MOF particulier puisque au-delà des cages constituant sa porosité, il montre, après traitement thermique, des sites acides de Lewis. Cette aspect a motivé notre choix d'une approche à la fois quantique et expérimentale, afin d'observer des effets à l'échelle microscopique.

Pour la modélisation quantique, nous avons adopté une approche à différentes échelles. Le point de départ de cette voie passe par une modélisation originale de la porosité par des formes géométriques. De cette modélisation, nous pouvons déduire des sites d'adsorption potentiels situés sur des points particuliers de ces formes. Cette stratégie semble adéquate afin de localiser des minima locaux avec une précision de 1 Å. Toutefois, cette approche pour

être complète nécessiterait également d'avoir un critère sur l'orientation de la molécule. En revanche, cette approche pourrait être réutilisée pour de petites molécules facilement.

Expérimentalement, nous avons réalisé un dispositif permettant d'effectuer des mesures IR in-situ durant l'adsorption. Ce montage permet d'atteindre des pressions relatives de l'ordre de 10^{-6} , et permet donc d'observer l'adsorption sur les sites préférentiels. Nous avons ainsi pu voir plusieurs bandes stretching C=O de l'acétone, correspondant aux différents sites d'adsorption. En couplant ces données avec les fréquences déduites des calculs en DFT+D, nous avons effectué une attribution des différents sites d'adsorption et d'établir un ordre d'affinité décroissant : petites cages [Oh], sites acides de Lewis, et finalement tous les autres sites au sein de la porosité.

D'autre part, l'approche DFT+D a permis, en découplant la partie DFT et Dispersion, d'élucider la nature des interactions entre l'acétone et le CuBTC selon le site d'adsorption. En effet, l'acétone sur le site acide de Lewis interagit à la fois environ à moitié par des interactions vdW et à moitié par des échanges électroniques directs via les orbitales (le doublet libre de l'oxygène de l'acétone) alors que l'acétone sur les autres sites établit exclusivement des interactions vdW avec le CuBTC.

L'adsorption sur les sites acides de Lewis est confirmée par la spectroscopie UV qui montre un déplacement de la bande associée à la transition d-d du cuivre. Les enthalpies d'adsorption déduites de la gravimétrie et des calculs sont cohérentes avec des valeurs autour de 60 kJ/mol. De façon surprenante, l'adsorption de l'acétone dans les cages [Oh] maximisant le confinement et celle mi-électronique sur les sites acides de Lewis est énergétiquement quasi-équivalente.

Expérimentalement, nous avons pu observer une stabilité de la structure du Cu-BTC par DRX et IR pour trois cycles d'adsorption-désorption. L'adsorption de l'acétone est donc réversible dans le Cu-BTC.

L'étude réalisée dans cette thèse fait clairement apparaître des effets particuliers pour les COVs plus grand que ceux habituellement étudiés (CO_2 , CH_4 , H_2) dans les MOFs. Dans le cas des longues chaînes d'alcane, le repliement joue un rôle prépondérant dans l'adsorption. Dans le cas de l'acétone, le fait d'avoir une partie polaire et apolaire induit un

comportement surprenant sur les sites préférentiels d'adsorption. Dans les deux cas, la diversité chimique et structurale des MOFs leur donne un avantage certain par rapport aux matériaux adsorbants industriellement utilisés.

Résumé

Les composés organiques volatiles (COVs) sont produits de façon massive chaque jour, et contribuent fortement à la dégradation de la qualité de vie. Pour cette raison, de nombreuses techniques ont été développées pour leur destruction. Parmi celles-ci, l'adsorption présente l'avantage d'être simple et de revaloriser les composés capturés. Elle est industriellement réalisée sur les charbons actifs ou les zéolites. Dans cette thèse, nous étudions les Metal Organic Frameworks (MOFs) comme possibles matériaux adsorbants. Les MOFs sont des matériaux à la fois constitués de parties organiques et inorganiques dont on peut moduler la structure à souhait par un processus de *design*. L'objectif principal de cette thèse est de dégager les interactions microscopiques gouvernant les phénomènes d'adsorption des COVs dans les MOFs. Pour cela, nous avons utilisé une approche à la fois théorique (DFT+D, Monte-Carlo classique) et expérimentale (gravimétrie, DRIFT, DRUV, adsorption d'azote, DRX).

La première partie a montré le comportement des alcanes linéaires adsorbés dans trois MOFs différents (MIL-47, MIL-125 et UiO-66), ainsi que dans ces MOFs fonctionnalisés. Dans le cadre de l'adsorption d'alcanes interagissant exclusivement par interactions vdW, la forme et la taille des pores du MOF sont des facteurs gouvernant l'adsorption. Toutefois, les alcanes sont des

molécules flexibles qui peuvent se replier sous contrainte du confinement au sein des MOFs. Ce repliement est un phénomène primordial pour mieux comprendre l'adsorption des alcanes. Selon le milieu, les alcanes peuvent être linéaires ou repliés, et ainsi montrer des différences dans les quantités adsorbées et les sites d'adsorption préférentiels (et donc de leur enthalpie d'adsorption). Ce repliement est basé sur le compromis énergétique entre le coût lié au repliement, et au gain d'énergie apporté par ce repliement. Les alcanes interagissent faiblement avec les structures, mais cette faible énergie pourrait être suffisante pour modifier très légèrement la structure du MOF.

La deuxième partie a montré le comportement de l'adsorption d'acétone dans le Cu-BTC. Le Cu-BTC est un MOF particulier qui peut présenter des sites acides de Lewis après activation thermique. Dans ce cas, l'acétone étant une molécule polaire, elle peut établir à la fois des interactions électroniques et de vdW. L'étude IR *in-situ* couplée à une approche quantique ont permis de relier les fréquences de vibrations du C=O de l'acétone avec leur position dans le Cu-BTC en termes de site d'adsorption. De plus, cette étude a montré que le site préférentiel de l'acétone représente un cas limite, entre les interactions purement vdW et les interactions électroniques.

Abstract

Volatile Organic compounds (VOCs) are massively produced each day, and contribute strongly to a degradation of quality of life. For this purpose, several techniques were developed for their removal. Among these, adsorption has the advantage to be simple and allow further re-use of captured compounds. Industrially, adsorption is made on activated carbons or zeolites. In this thesis, we investigated the possibility of taking Metal Organic Frameworks (MOFs) as adsorbents. MOFs are materials constituted by both organic and inorganic which can be precisely modulated through a design process. The main objective of this work is to give insights about microscopic interactions controlling adsorption phenomena between VOCs and MOFs. Consequently, we used an approach based both on theoretical (DFT+D, classic Monte-Carlo) and experimental (gravimetric, DRIFT, DRUV, azote adsorption, XRD) aspects.

The first part shows the behavior of linear alkanes inside three different MOFs (MIL-47, MIL-125 et UiO-66) in their pure and functionalized forms. Alkanes adsorption is mainly driven by vdW forces, thus, shape and pore size are the most important factors to be taken into account. However, alkanes are flexible molecules which can be

folded under constraint of confinement effect within MOFs. This folding is a phenomenon of prime importance while considering study of alkanes. Depending on the environment, alkanes can be linear or folded, and subsequently show differences for quantity adsorbed or preferential adsorption sites (and their isosteric heat of adsorption). This folding is based on an energetic compromise between cost associated to folding and the gain consequent of this folding. Moreover, alkanes interact weakly with MOF, but this energy could be sufficient to modify slightly MOF structure.

The second part shows the behavior of acetone adsorption inside Cu-BTC. Cu-BTC is a particular MOF which reveals Lewis acid sites upon thermal activation. In this case, acetone is a polar molecule which can interact with MOF via electronic and vdW interactions. The *in situ* IR study, compared to quantum approach, allows to make a link between the frequency of C=O stretching of acetone and the position of acetone inside Cu-BTC. Moreover, acetone adsorption appears to be a limit case between a preferential adsorption driven by electronic forces at Lewis acid site and by vdW forces inside a small cage.

