

Stabilité mécanique : amorphisation et polymorphisme des MOFs

Les *Metal-Organic Frameworks* constituent une nouvelle "génération" de matériaux nanoporeux dont les applications sont très prometteuses notamment dans le domaine de l'adsorption de gaz. Cependant, des études ont montré que la pression mécanique, l'adsorption ou la température peuvent induire une modification structurale de ces matériaux. Or, le changement dans la géométrie des pores sous l'effet de la pression ou de la température peut entraîner une dégradation des propriétés d'adsorption : capacité d'adsorption et sélectivité. De plus, certains matériaux tels que les ZIFs peuvent présenter sous l'effet de la pression ou de la température une *amorphisation* de leurs structures (*i.e.* perte de l'ordre cristallin à longue distance). Il est néanmoins possible de tirer parti de ces modifications structurales. Par exemple, les phases amorphes peuvent être utilisées pour piéger des molécules. Bennett *et al.* ont récemment montré que des molécules de diiode peuvent être adsorbées dans des ZIFs et piégées par meulage du matériau qui conduit à une phase amorphe.[183] Ce phénomène d'amorphisation peut également être mis à profit pour la création de verre fonctionnalisés. De plus, sous l'effet de la pression ou de la température les MOFs peuvent présenter des comportements mécaniques très intéressants. Par exemple, le volume de certaines MOFs telles que la MOF-5 ou la HKUST-1, diminue en chauffant le matériau, phénomène d'expansion thermique négative (*Negative Thermal Expansion*, NTE). D'autres MOFs présentent une compressibilité linéaire négative, sous l'effet de la compression mécanique, une direction cristalline s'étend comme nous l'avons montré dans l'étude précédente. Le *polymorphisme* qui définit la capacité d'un matériau d'exister sous plusieurs phases métastables de différentes topologies, est également une propriété très intéressante. Le polymorphisme des MOFs, appelées *Soft Porous Crystals*, induit notamment par la température, la pression mécanique ou l'adsorption de fluide conduit à des changements structuraux de large amplitude. L'exemple le plus connu de polymorphisme chez les MOFs est sans doute le phénomène de respiration des matériaux de la famille MIL-53.

Dans ce chapitre, nous avons choisi d'étudier la stabilité et le comportement mécanique de trois familles de MOFs différentes. La première partie portera sur l'étude et la rationalisation du phénomène d'amorphisation de la ZIF-8. Puis, nous étudierons le comportement mécanique de deux matériaux de la famille des *Zinc Akyl Gate* sous compression. Enfin, nous nous inté-

resserons au polymorphisme du cyanure de zinc ($\text{Zn}(\text{CN})_2$) induit par l'intrusion de fluide qui implique des transitions structurales reconstructives.

Ce travail a conduit à deux publications dans *J. Phys. Chem. Lett.* [184] et dans *J. Am. Chem. Soc.* [185]. Un troisième article est en cours de publication.

4.1 L'amorphisation des ZIFs

L'existence de transitions de phase cristal–cristal et cristal–amorphe dans les ZIFs a été étudiée dans la littérature expérimentale, selon trois modes différents : température, compression et meulage. Je présenterai ici un court résumé de l'état de l'art dans ce domaine.

Bennett *et al.* ont étudié la stabilité en température des matériaux *Zeolitic Imidazolate Framework*. [186, 187] Ils ont alors montré que sous l'effet d'une augmentation de la température certaines ZIFs, $\text{Zn}(\text{im})_2$, telles que la ZIF-4 (cag), ZIF-1 (BCT) et ZIF-3 (DFT) s'amorphisent à des températures de l'ordre de 300 °C. Cette transition irréversible entraîne la formation d'une phase amorphe appelée *a-ZIF* dont la structure est proche de celle des verres de silice. Si l'on continue à chauffer le matériau ($T > 400^\circ\text{C}$) on observe alors une recristallisation de la phase amorphe vers une structure cristalline dense ZIF-zni. Cette structure non poreuse est le polymorphe le plus stable thermodynamiquement de la famille des ZIFs.[133] La figure 4.1 représente de manière schématique le comportement de la ZIF-4 sous l'effet de la température. Ils ont également mis en évidence que les ZIFs formées par un ligand imidazolate fonctionnalisés telles que la ZIF-8 ($\text{Zn}(\text{mim})_2$, SOD), ZIF-9 ($\text{Co}(\text{bim})_2$, SOD), ZIF-11 ($\text{Zn}(\text{bim})_2$, RHO), et ZIF-14 ($\text{Zn}(\text{eim})_2$, ANA) restent stables et ne présentent pas d'amorphisation sous l'effet de la température ni de transition vers la phase dense ZIF-zni.

Moggach *et al.* ont étudié le comportement de la ZIF-8 sous l'effet d'une compression mécanique.[188] Ils ont mis en évidence l'occurrence d'une transition de phase réversible de la ZIF-8 pour une pression de 1.47 GPa, induite par l'adsorption des molécules de méthanol dans les pores du matériau. La transition est accompagnée d'un changement de structure du matériau, qui garde une symétrie $I43m$: les ligands imidazolates se réorientent entraînant une augmentation du volume poreux (figure 4.2). Chapman *et al.* [168] ont reporté l'amorphisation irréversible de la ZIF-8 à 0.34 GPa sous pression hydrostatique (fluide non pénétrant). Ils ont également caractérisé partiellement la structure de la phase amorphe de la ZIF-8 obtenue sous pression, qui garde une certaine porosité bien que ses propriétés d'adsorption soient altérées. L'amorphisation de la ZIF-8 a également été observée par meulage (*ball milling*).[189]

Bennett *et al.* [190] ont également reporté l'amorphisation induite par compression mécanique de la ZIF-4, qui en fonction de la présence de molécules de solvant dans les pores peut survenir à différentes valeurs de pression hydrostatique. Le matériau vide s'amorphise à très faible pression (à partir de 0.35 GPa) tandis que la présence de molécules à l'intérieur des pores du matériau décale la valeur de la pression d'amorphisation vers les hautes pressions et conduit à la formation d'une phase cristalline intermédiaire monoclinique (ZIF-4-I).

La plupart des études expérimentales s'intéressant au phénomène d'amorphisation sous haute pression ou température des ZIFs ont généralement pour objectif l'identification de la structure des différentes phases amorphes obtenues. Dans la littérature on trouve très peu d'information concernant la nature de la transition structurale et les raisons de son occurrence. Néanmoins, une étude récente a suggéré que l'amorphisation en pression de la ZIF-8 pouvait être liée à

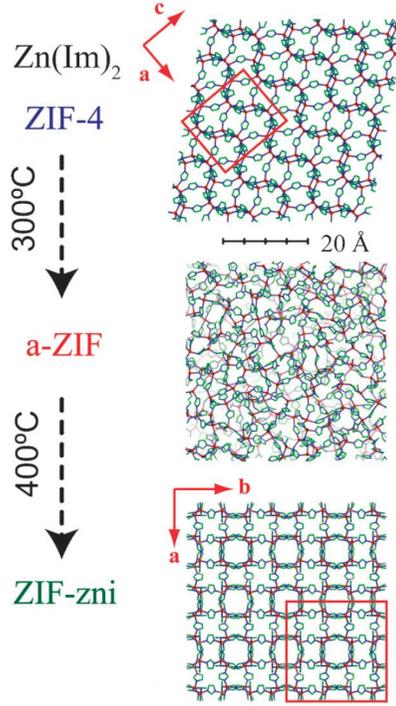


Figure 4.1 : Représentation de la transition cristal–amorphe–cristal de la $\text{Zn}(\text{im})_2$ induite par la température. Image tirée de la référence [114].

la faible valeur de son module de cisaillement ($\simeq 1$ GPa).[152] Cependant, expérimentalement l'amorphisation de ce matériau est observé à plus basse pression ($P \simeq 0.34$ GPa) et sous une compression isotrope (*i.e.* une contrainte sans composante de cisaillement).[168] Pour mieux comprendre ce phénomène, j'ai étudié l'évolution des propriétés mécaniques de la ZIF-8 en fonction de la pression mécanique externe exercée sur la structure et de la température, à partir de simulations de dynamique moléculaire classique. J'ai également étudié l'influence de l'adsorption de molécules de méthane sur le comportement mécanique de la ZIF-8.

4.1.1 Méthodologie de calcul des constantes élastiques

Dans cette étude nous nous intéressons à l'influence de la température et de la pression sur les propriétés mécaniques des matériaux de la famille des ZIFs. Les calculs décrits dans le chapitre précédent permettent de calculer le tenseur des constantes élastiques des matériaux dans l'approximation harmonique autour de leur structure relaxée, c'est-à-dire à température nulle (0 K) et en l'absence de contrainte extérieure. De manière à pouvoir comparer nos résultats avec des données expérimentales obtenues à température non-nulle, nous avons calculé les constantes élastiques des ZIFs étudiées par dynamique moléculaire classique dans l'ensemble isostress (N , σ , T). Le tenseur des constantes élastique \mathbf{C} est alors calculé à partir des fluctuations des vecteurs de base de la maille (*strain-fluctuation method*) [191, 192] :

$$\left(\frac{k_B T}{V}\right) C_{ijkl}^{-1} = \langle \varepsilon_{ij} \varepsilon_{kl} \rangle - \langle \varepsilon_{ij} \rangle \langle \varepsilon_{kl} \rangle \quad (4.1)$$

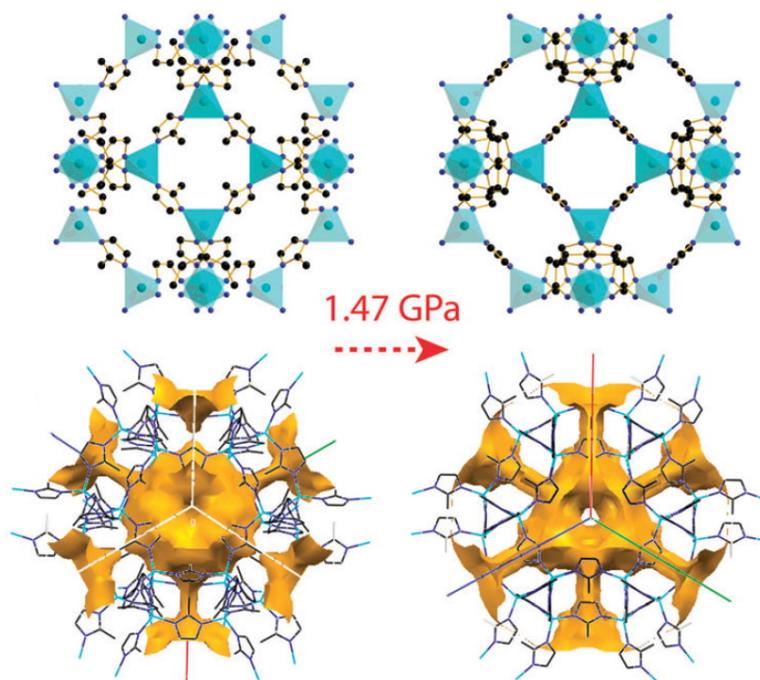


Figure 4.2 : Représentation de la réorientation des ligands de la structure de la ZIF-8 induite par la pression qui entraîne une augmentation du volume poreux. Image tirée de la référence [114].

où ε est la déformation de la maille élémentaire, V le volume moyen de la maille élémentaire, T la température et k_B la constante de Boltzmann.

4.1.2 Détails techniques

Les simulations de dynamique moléculaire dans l'ensemble (N, σ, T) ont été effectuées avec le logiciel NAMD (version 2.9).[193] La température est contrôlée en effectuant une dynamique de Langevin pour les atomes lourds (tous sauf les atomes d'hydrogène), avec un coefficient d'amortissement choisi à 10 ps^{-1} . La pression imposée est contrôlée par une méthode dérivée de la méthode de Nosé-Hoover, propre à NAMD, reposant sur l'algorithme de barostat de Martyna et al.[194] et régulant les fluctuations du "piston" fictif par une dynamique de Langevin.[195] La période d'oscillation du piston a été fixée à 0.2 ps , et son temps de relaxation à 0.1 ps . Bien que la contrainte mécanique de compression étudiée soit isotrope, les simulations ont été faites en autorisant une flexibilité totale de la maille. NAMD ne permettant, dans sa version actuelle, que les fluctuations de maille conservant la symétrie initiale, j'ai travaillé avec une version modifiée du code (*patch* développé par François-Xavier Coudert pour cette étude).

J'ai utilisé pour la dynamique moléculaire un pas de temps de 1 fs , et pour chaque simulation une durée totale de 5 ns . La première nanoseconde de chaque simulation a été considérée comme temps d'équilibration, et les données présentées ci-dessous correspondent à des moyennes sur les 4 ns suivantes. Une étude de convergence des constantes élastiques ainsi obtenues, utilisant comme références des simulations beaucoup plus longues, a montré que l'incertitude statistique est de l'ordre de 0.03 GPa . Les simulations ont été effectuées sur des supermailles $2 \times 2 \times 2$ des

matériaux, sauf à proximité de la transition structurale (module élastique inférieur à 1 GPa), où une supermaille $3 \times 3 \times 3$ a été utilisée pour limiter les effets de taille finie sur les fluctuations de la maille (qui peuvent être grandes dans ces conditions). Des conditions périodiques aux limites ont été utilisées, avec traitement des interactions électrostatiques à longue portée par la méthode *particle mesh Ewald (PME)*, et un rayon de coupure de 14 Å pour les interactions de type Lennard-Jones.

Le champ de force utilisé pour décrire la ZIF-8 est celui proposé en 2013 par Zhang et al.[196] Ce champ de force a été optimisé spécifiquement par ses auteurs pour décrire les propriétés mécaniques et la flexibilité de la ZIF-8 au cours de l'adsorption. Nous l'avons modifié pour traiter le matériau ZIF-4, qui présente un atome d'hydrogène à la place du groupe méthyl.

4.1.3 Amorphisation sous pression

Dans cette partie, nous nous intéressons à l'amorphisation de la ZIF-8 (figure 4.3) sous pression hydrostatique. La figure 4.4 présente l'évolution du paramètre de maille a , unique car la maille est cubique, de la ZIF-8 en fonction de la pression mécanique à 300 K. La contrainte isotrope que nous appliquons sur la structure du matériau correspond du point de vue expérimental à une compression hydrostatique du matériau par un fluide non-pénétrant. L'analyse des trajectoires de la dynamique moléculaire nous montre que la structure de la ZIF-8 est stable jusqu'à 0.35 GPa. À partir de l'évolution du paramètre de maille, nous avons estimé le module *bulk* de la ZIF-8, $K = 8$ GPa, ce qui est en bon accord avec les valeurs déterminées expérimentalement. En effet, Tan *et al.* ont mesuré par des expériences de diffusion de Brillouin le module *bulk* de la ZIF-8 : 7.7 GPa (à 295 K).[152] Chapman *et al.* ont quant à eux estimé la valeur du module de la ZIF-8 à 6.5 GPa à partir d'expérience sous haute pression.[168] Au-delà de 0.4 GPa on observe l'effondrement de la structure du matériau indiquant l'instabilité de la ZIF-8 sous compression mécanique. La valeur de la pression critique est en très bon accord avec les données expérimentales reportées par Chapman *et al.* qui ont observé l'amorphisation de la ZIF-8 vers 0.34 GPa sous compression hydrostatique.[168]

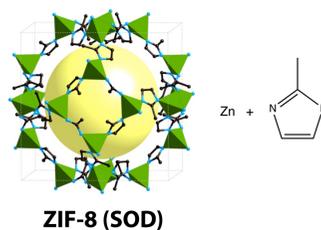


Figure 4.3 : Représentation d'une cage sodalite de la ZIF-8 ($\text{Zn}(\text{mim})_2$, topologie SOD) formée par assemblage de centres métalliques Zn^{2+} et du ligand 2-méthylimidazolate. La sphère jaune représente le volume poreux de la cavité.

De manière à déterminer l'origine de l'instabilité structurale du matériau sous l'effet de la pression mécanique, nous avons analysé l'évolution des constantes élastiques de la ZIF-8 en fonction de la pression hydrostatique appliquée (tableau 4.1). La ZIF-8 présentant une symétrie cristalline cubique (effectivement conservée au cours de la simulation), le comportement mécanique du matériau peut être totalement décrit à partir de seulement trois constantes élastiques. La résistance à une compression uniaxiale est décrite par la constante élastique C_{11} , le module C_{12} caractérise la dilatation sous compression et enfin la constante élastique C_{44} décrit le compor-

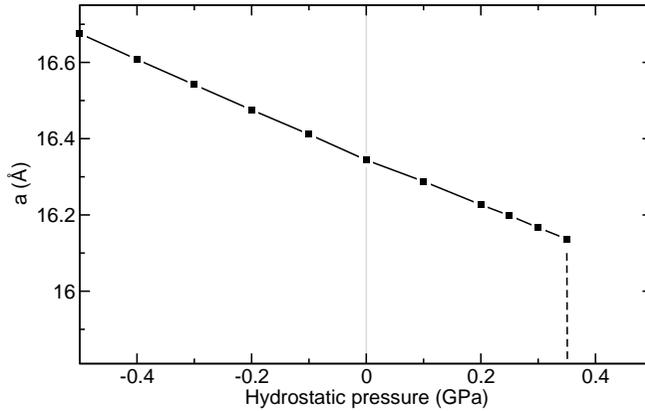


Figure 4.4 : Évolution du paramètre de maille a de la ZIF-8 (maille cubique) en fonction de la pression hydrostatique appliquée sur le matériau à 300 K

P (GPa)	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)
-0.5	10.959	6.640	5.433
-0.4	11.017	6.855	4.911
-0.3	11.007	6.938	4.364
-0.2	11.132	7.154	3.841
-0.1	11.206	7.366	3.359
0	11.208	7.495	2.746
0.1	11.318	7.716	2.236
0.2	11.422	7.896	1.687
0.25	11.412	7.940	1.365
0.3	11.411	8.056	1.107
0.35	11.445	8.08	0.803
0.4		<i>unstable</i>	

Tableau 4.1 : Valeurs des constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} de la ZIF-8 en fonction de la pression hydrostatique à 300 K

tement du matériau sous contrainte de cisaillement. Tout d'abord, si l'on compare les valeurs des constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} que nous avons obtenues à 0 GPa (reportées dans le tableau 4.1) avec celles déterminées expérimentalement par Tan *et al.* ($C_{11} = 7.6$, $C_{12} = 6.9$ et $C_{44} = 0.97$ GPa) [152] on observe globalement un bon accord. La figure 4.5 présente l'évolution des constantes élastiques de la ZIF-8 dans la gamme de pression allant de -0.5 GPa à 0.35 GPa, les pressions négatives et positives correspondent respectivement à la tension et à la compression du matériau.

On remarque que l'évolution des constantes élastiques est très régulière (quasi-linéaire) indiquant que sous l'effet de la pression mécanique le matériau se déforme dans son régime élastique. Le module élastique C_{44} diminue drastiquement lorsque la pression hydrostatique appliquée sur le matériau augmente tandis que les deux autres constantes élastiques varient de manière moins marquée. L'instabilité mécanique de la ZIF-8 entraînant l'amorphisation de sa structure est donc due à une **déformation selon un mode de cisaillement**. En effet, les conditions de

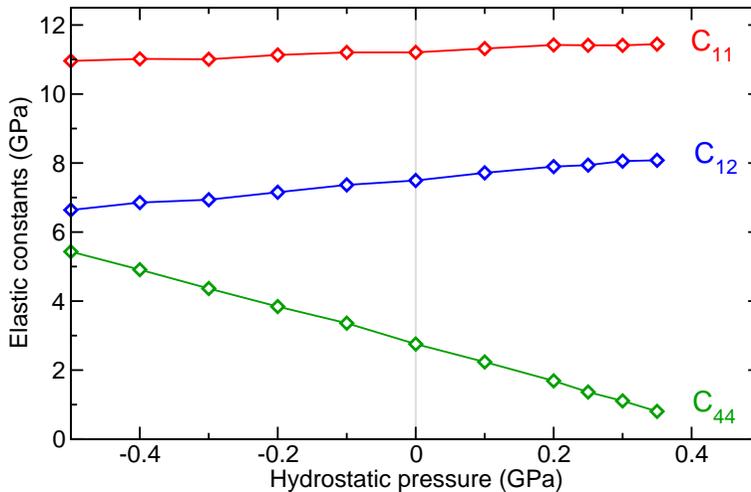


Figure 4.5 : Évolution des constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} de la ZIF-8 en fonction de la pression hydrostatique appliquée sur le matériau à 300 K

stabilité de Born [128] imposent les trois critères suivants pour un cristal de symétrie cubique :

$$C_{11} + 2C_{12} + P \geq 0; \quad C_{11} - C_{12} \geq 2P; \quad C_{44} \geq P \quad (4.2)$$

Or à $P = 0.4$ GPa, la troisième condition de Born n'est plus satisfaite et la ZIF-8 devient alors instable mécaniquement. Cette étude des constantes élastiques de la ZIF-8 sous pression mécanique nous permet de conclure que l'amorphisation du matériau est liée à la diminution de la résistance du matériau à la déformation de cisaillement, induite par la pression mécanique exercée sur la structure (*shear mode softening*). Cette conclusion est en bon accord avec les observations récentes de Tan *et al.* qui ont montré que le module de cisaillement de la ZIF-8 est relativement faible $\simeq 1$ GPa.[152] De plus, l'instabilité mécanique par cisaillement est un mécanisme qui a déjà été reporté dans la littérature pour des matériaux inorganiques denses. Par exemple dans le cas du MgO elle entraîne la transition de la phase de type NaCl vers la structure CsCl sous pression hydrostatique, ou encore la transition stishovite- CaCl_2 du SiO_2 .[197] Ce mécanisme a également été identifié comme étant à l'origine de l'amorphisation en pression de la coesite (polymorphe de la silice SiO_2).[198]

Il faut noter que si les simulations de dynamique moléculaire classique nous permettent de comprendre le mécanisme à l'origine de l'instabilité mécanique des ZIFs, elles ne donnent cependant pas d'information sur la nature structurale de la phase amorphe obtenue. Par exemple, nous ne pouvons pas expliquer pourquoi la phase amorphe est favorisée par rapport à une structure cristalline dense. En effet, nos simulations ne permettent pas de rendre compte de la rupture et de la reconstruction de liaisons chimiques au cours du processus d'amorphisation. Toutes nos simulations de la ZIF-8 soumise à une pression mécanique élevée conduisent à la formation d'une structure $\text{Zn}(\text{mim})_2$ dense, poreuse et cristalline. Une simulation de dynamique moléculaire *ab initio* serait donc plus appropriée pour simuler l'amorphisation du matériau mais la simulation

d'une super-maille de la ZIF-8 est beaucoup trop coûteuse en temps de calcul à l'heure actuelle.

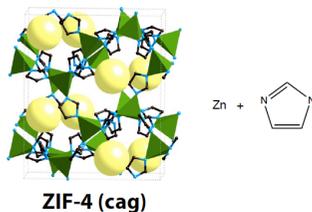


Figure 4.6 : Représentation de la structure de la ZIF-4 ($\text{Zn}(\text{im})_2$) de topologie cag formée par des centres métalliques Zn^{2+} (représentés en vert) et des ligands imidazolates. Les sphères jaunes représentent le volume poreux.

Nous nous sommes également intéressés au comportement mécanique de la ZIF-4 sous pression hydrostatique. La ZIF-4 est formée à partir du ligand imidazolate non-substitué et adopte la topologie cag. Dans des conditions ambiantes, le matériau cristallise dans le groupe de symétrie $Pbca$. Chaque maille élémentaire est composée de 8 nanopores liés entre eux par des fenêtres de taille 2.1 Å (figure 4.6). Expérimentalement il a été montré que le matériau vide s'amorphise à basse pression ($\simeq 0.35$ GPa).[190] La figure 4.7 présente l'évolution des constantes élastiques C_{44} , C_{55} et C_{66} en fonction de la pression hydrostatique appliquée. Les conditions de stabilité aux contraintes de cisaillement d'un système orthorhombique sont les suivantes :

$$C_{44} > P; \quad C_{55} > P; \quad C_{66} > P \quad (4.3)$$

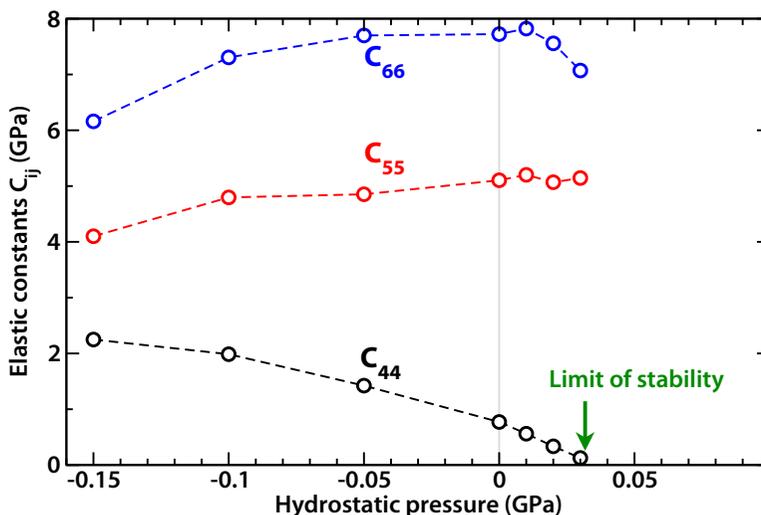


Figure 4.7 : Évolution des constantes élastiques C_{44} , C_{55} et C_{66} de la ZIF-4 en fonction de la pression hydrostatique appliquée sur le matériau à 300 K.

Dans la gamme de pression positive qui correspond à la compression du matériau, on observe une diminution de la valeur des constantes élastiques C_{44} et C_{66} . La limite de stabilité mécanique de la ZIF-4 est atteinte pour une pression de 0.03 GPa. Cette valeur ne correspond pas à la valeur expérimentalement déterminée par Bennett *et al.* qui est de 0.35 GPa, ce qui peut s'expliquer par le fait que le champ de force que nous avons utilisé pour la simulation est

optimisé pour la ZIF-8. Il faudrait donc réajuster ce champ de force de manière à prendre en compte les différences structurales (liaisons de coordination et angles) entre la ZIF-8 et la ZIF-4 afin d'obtenir des résultats quantitatifs. Néanmoins, sur la base de ces premiers résultats nous pouvons montrer que l'amorphisation de la ZIF-4 sous pression hydrostatique est liée à l'affaiblissement (*softening*) de son mode de déformation par cisaillement qui entraîne l'instabilité mécanique et la transition structurale, comme dans le cas de la ZIF-8.

En conclusion, cette étude nous a permis de mettre en évidence que deux matériaux de structure différente de la famille des ZIFs, la ZIF-8 et la ZIF-4, présentent une amorphisation sous compression due à l'instabilité mécanique du matériau par déformation de cisaillement. Nous pouvons alors envisager que ce mécanisme induisant l'amorphisation structurale des ZIFs est un phénomène générique. Nous pouvons également conclure de cette étude que, bien que topologiquement isomorphes aux zéolithes, les ZIFs ne présentent pas la même stabilité mécanique en raison de la plus faible liaison de coordination Zn–imidazolate comparée à la liaison forte Si–O entrant dans la composition des zéolithes. De plus, l'importante porosité des ZIFs les rend plus faiblement résistantes aux contraintes de cisaillement qui induisent à faible pression mécanique l'instabilité mécanique à l'origine de l'amorphisation de la structure.

4.1.4 Influence de l'adsorption

Dans une étude récente, Bennett *et al.* [190] ont montré que la pression mécanique au-delà de laquelle on observe l'amorphisation de la ZIF-4 ainsi que le module *bulk* du matériau dépendent fortement de la présence de molécules de solvant dans les pores. Plus précisément, le matériau vide est beaucoup plus flexible que le matériau contenant des molécules de solvant. J'ai donc étudié la stabilité mécanique de la ZIF-8 contenant des molécules de méthane dans ses pores. J'ai choisi d'étudier l'influence de la présence de méthane dans les pores du matériau, car c'est une molécule apolaire qui ne présente pas d'affinité particulière pour le matériau. Cela nous permet donc d'étudier de manière générale l'influence de la présence de molécules adsorbées sur les propriétés mécaniques du matériau.

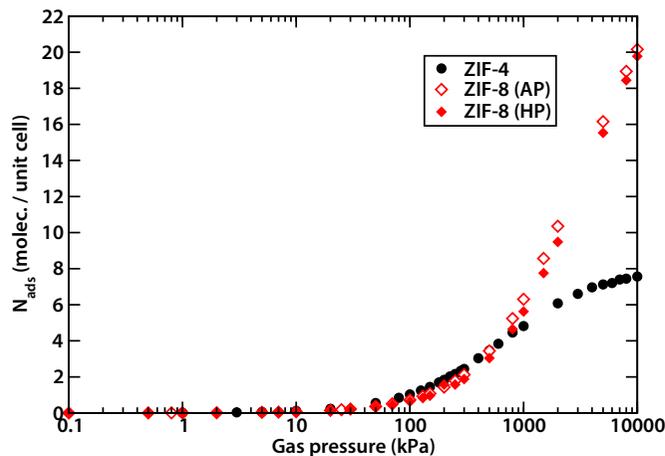


Figure 4.8 : Isothermes d'adsorption de méthane dans la ZIF-8 (en rouge) et dans la ZIF-4 (en noir) calculées à 300 K.

Tout d'abord, les isothermes d'adsorption de CH₄ de la ZIF-8 et la ZIF-4 ont été calculées à 300 K à partir de simulation Monte–Carlo dans l'ensemble grand canonique (figure 4.8).

Ces simulations m'ont permis d'obtenir plusieurs configurations du système avec un nombre de molécules adsorbées qui varie de 0 à 20 molécules par maille et qui serviront de point de départ aux simulations de dynamique moléculaire classique. Le tableau 4.2 présente les valeurs des constantes élastiques (C_{11} , C_{12} et C_{44}) de la ZIF-8 à 300 K en fonction du nombre de molécules de CH_4 adsorbées par maille élémentaire de matériau. L'effet du remplissage de la porosité du matériau sur les constantes élastiques C_{11} et C_{12} est faible, alors que l'on observe une forte variation du module élastique C_{44} . La valeur du module de cisaillement de la ZIF-8 augmente avec le remplissage et passe de 2.7 GPa pour le matériau vide à 4.0 GPa pour le matériau contenant 18 molécules de méthane. La meilleure résistance mécanique aux contraintes de cisaillement de la ZIF-8 en présence de molécules adsorbées est directement liée à la densité plus élevée du matériau.[151] En effet, le mouvement de cisaillement du matériau rempli entraîne des collisions répulsives entre les molécules adsorbées ainsi qu'entre les molécules adsorbées et la charpente du matériau, comme il a déjà été observé par Coasne *et al.* dans le cas des zéolithes.[199]

$\text{CH}_4/\text{unit cell}$	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)
0	11.21	7.49	2.75
3	11.26	7.52	2.89
6	11.29	7.55	2.96
11	11.33	7.58	3.18
18	11.38	7.66	4.00

Tableau 4.2 : Valeurs des constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} de la ZIF-8 à 300 K et à $P = 0$ GPa pour différents nombres de molécules de méthane adsorbées dans les pores.

De plus, la stabilité mécanique de la ZIF-8 contenant 18 molécules de méthane et soumise à une pression hydrostatique est supérieure à celle du matériau vide. La figure 4.9 présente l'évolution des constantes élastiques, exprimées sous la forme de critère de stabilité, de la ZIF-8 en fonction de la pression hydrostatique appliquée. Les critères de stabilité mécanique à la compression ($\lambda = C_{11} - C_{12} - 2P$) et au cisaillement ($\mu = C_{44} - P$) doivent être positifs pour que le système soit mécaniquement stable. Le matériau contenant 18 molécules de méthane est mécaniquement stable jusqu'à 0.65 GPa ($\mu \rightarrow 0$ GPa) et à plus haute pression on observe l'effondrement de la structure. L'instabilité mécanique de la ZIF-8 contenant du méthane induisant l'amorphisation du matériau sous pression est due à un mode de déformation par cisaillement comme dans le cas du matériau vide.

4.1.5 Influence de la température

Nous avons également regardé l'influence de la température sur la stabilité mécanique de la ZIF-8. Les constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} de la ZIF-8 calculées à 77 K et à 500 K sont respectivement répertoriées dans les tableaux 4.3 et 4.4. La figure 4.10 présente l'évolution des critères de stabilité pour la compression et le cisaillement de la ZIF-8 en fonction de la pression et de la température. On remarque alors que lorsque la température augmente la ZIF-8 est plus stable mécaniquement à la compression. De plus, le module de cisaillement C_{44} reste plus ou moins constant avec la température. On en déduit donc que la température n'implique pas de diminution de la résistance du matériau aux contraintes de cisaillement responsables de l'amorphisation du matériau. Ceci est en bon accord avec les données expérimentales : en effet, dans la littérature l'amorphisation de la ZIF-8 sous température n'est pas observée.

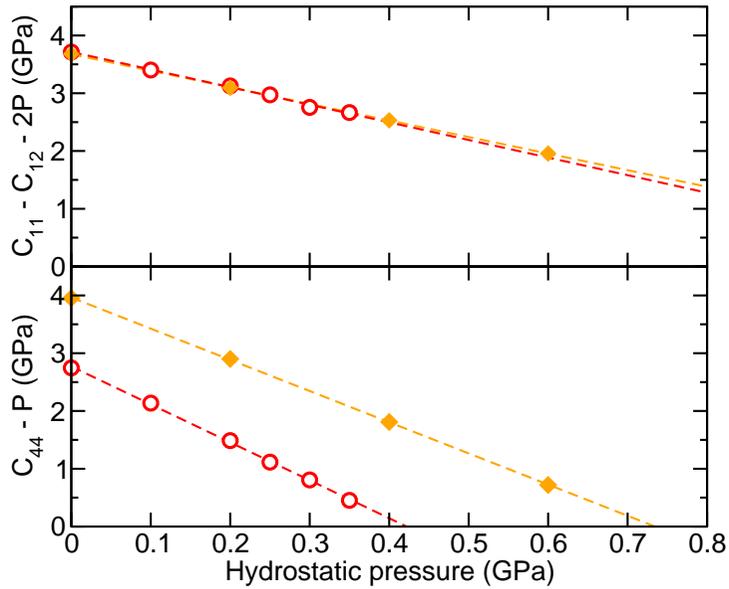


Figure 4.9 : Évolution des critères de stabilité mécanique sous compression (en haut) et sous contraintes de cisaillement (en bas) de la ZIF-8 à 300 K vide (en rouge) et contenant 18 molécules de méthane (en orange).

P (GPa)	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)
-0.5	10.095	6.668	5.571
-0.4	10.071	6.741	5.095
-0.3	10.077	6.911	4.530
-0.2	10.235	7.133	3.997
-0.1	10.278	7.315	3.447
0	10.307	7.476	2.927
0.1	10.432	7.698	2.380
0.2	10.618	7.982	1.814
0.3	10.697	8.196	1.293
0.35	10.758	8.336	0.972
0.4		<i>unstable</i>	

Tableau 4.3 : Valeurs des constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} de la ZIF-8 en fonction de la pression hydrostatique à 77 K.

P (GPa)	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)
0	11.728	7.528	2.647
0.1	11.872	7.746	2.179
0.2	11.943	7.864	1.675
0.25	11.897	7.904	1.390
0.3	11.775	7.889	1.129
0.35	11.654	7.790	0.883
0.4		<i>unstable</i>	

Tableau 4.4 : Valeurs des constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} de la ZIF-8 en fonction de la pression hydrostatique à 500 K.

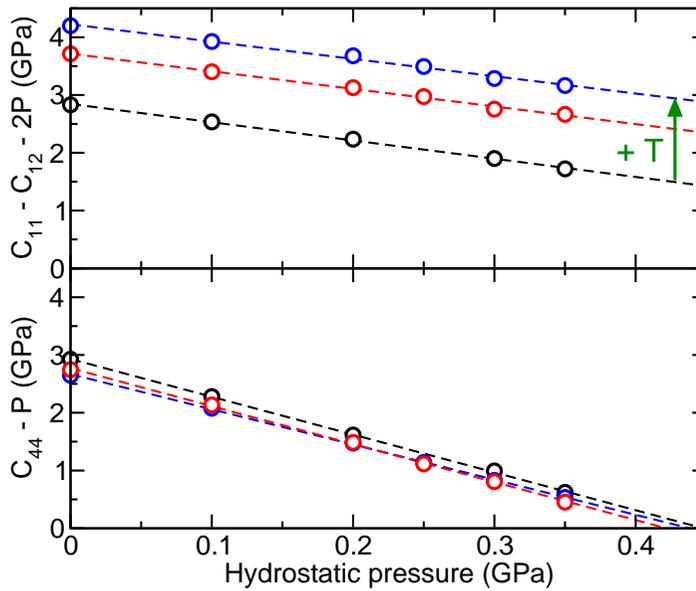


Figure 4.10 : Évolution des critères de stabilité mécanique sous compression (en haut) et sous contraintes de cisaillement (en bas) de la ZIF-8 à 300 K vide en fonction de la température. Noir : 77 K, rouge : 300 K et bleu : 500 K.

4.1.6 Stabilité mécanique et thermique des matériaux de la famille des ZIFs

Dans le cadre du stage de M2 de Lila Bouëssel du Bourg, que je co-encadre, nous nous sommes intéressées à la stabilité mécanique et thermique de plusieurs ZIFs à partir de simulations de dynamique moléculaire. Cette étude porte sur des ZIFs déjà synthétisées (coi, nog, ZIF-1, ZIF-3, ZIF-4, ZIF-6 et ZIF-10) mais aussi sur des ZIFs *hypothétiques* [133] (LTL, FAU, ACO, FER, AST, AFI, ATO, ABW, CAN, ATN) dont la structure est construite à partir de données topologiques des zéolithes puis minimisée par calculs quantiques. Dans un premier temps, nous avons étudié leur comportement mécanique sous l'effet de la température à pression ambiante dans la gamme 77–400 K. Nous avons ainsi distingué trois groupes de matériaux. Le premier regroupe les ZIFs mécaniquement stables dans la gamme de température considérée telles que la AFI, la coi, la FAU, la nog, la ZIF-10, la ZIF-3, la ZIF-4, la ZIF-8, la LTL et la CAN. Le deuxième groupe contient, les matériaux stables à basse température ($T \leq 150$ K) tels que la ATN, la FER et la ATO. Puis les matériaux, qui quelle que soit la température, ne sont pas stables dans leur état vide (*i.e.* en l'absence d'adsorbat dans les pores), la ABW, la AST, la ZIF-1, la ZIF-6, et la ACO. Les matériaux de cette dernière catégorie sont néanmoins stables à température ambiante lorsqu'ils contiennent des molécules de méthane (utilisées pour modéliser le solvant ou un adsorbat générique) à l'intérieur de leurs pores. Les ZIF-1 et ZIF-6 directement issues de la synthèse ne peuvent donc pas être utilisées pour des applications car elles ne sont pas stables vides. Dans un deuxième temps, nous nous sommes intéressées à la stabilité des différents matériaux étudiés sous compression mécanique et à température ambiante. Cette étude a montré que globalement les ZIFs sont stables jusqu'à 0.5 GPa, ce qui est en bon accord avec les valeurs reportées dans la littérature et l'étude présentée précédemment sur la ZIF-8. Enfin, nous avons étudié la stabilité en pression et en température de trois ZIFs, la CAN, la nog et la ZIF-10. On montre alors que l'augmentation de la température stabilise mécaniquement les ZIFs (*i.e.* la valeur de la pression seuil au-delà de laquelle la ZIF est instable est plus élevée) comme observé dans le cas de la ZIF-8. L'étude des matériaux zéolithiques topologiquement isomorphes aux ZIFs étudiées est en cours, afin de distinguer l'influence des propriétés structurales sur la stabilité mécanique.

4.2 Comportement sous pression des Zinc Alkyl Gates (ZAG)

Dans cette partie, je présente une étude du comportement sous pression de deux MOFs de la famille des *Zinc Alkyl Gate* (ZAG). Les matériaux de cette famille sont formés à partir de centres métalliques de zinc et de ligands organiques alkylbiphosphonates. Je me suis particulièrement intéressée à la ZAG-4, $\text{Zn}(\text{HO}_3\text{PC}_4\text{H}_8\text{PO}_3\text{H})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, qui est constituée de chaînes inorganiques unidimensionnelles liées entre elles dans une direction par une liaison hydrogène forte avec une des molécules d'eau et l'atome d'hydrogène du groupement phosphonate, et dans l'autre par la chaîne butyle (figure 4.11).[200] La ZAG-4 présente une topologie de type treillis (dans le plan xy) comme les matériaux de la famille MIL-53 à la différence que le ligand organique est flexible et qu'elle est dense (non poreuse) car elle contient des molécules d'eau. Les travaux expérimentaux récents (2013) de Gagnon *et al.* reportant le comportement particulier de ce matériau sous pression ont été le point de départ de notre étude (figure 4.12).[201] En effet, le matériau présente une compressibilité linéaire négative et positive selon l'axe b en fonction de la pression exercée sur le matériau, et n'a pas pu être expliquée par les auteurs. Nous avons alors étudié les propriétés mécaniques de la ZAG-4 afin de rationaliser son comportement sous pression.

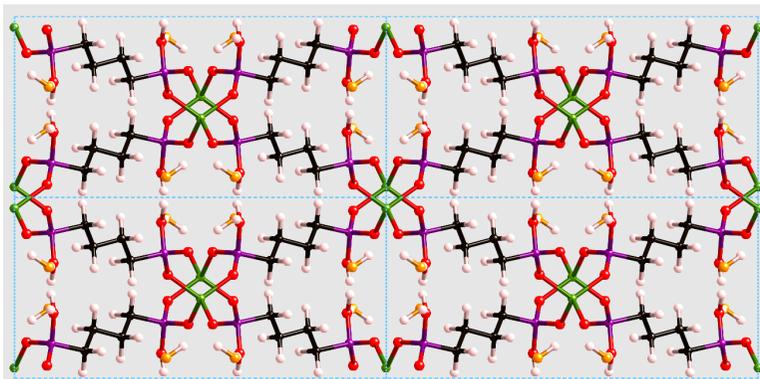


Figure 4.11 : Structure de la ZAG-4. Les atomes de zinc sont représentés en vert, les atomes de phosphore en violet, les atomes d'oxygène du ligand organique en rouge, les atomes d'oxygène des molécules d'eau en orange, les atomes de carbone en noir et les atomes d'hydrogène en blanc.

À partir de la structure cristallographique expérimentale de la ZAG-4 j'ai effectué dans un premier temps une relaxation de la position atomique et de la maille du matériau par calculs quantiques. Le tableau 4.5 présente les paramètres cristallographiques de la structure expérimentale et de la structure relaxée. On observe un bon accord entre les deux structures. De plus, cela m'a permis de confirmer la position des atomes d'hydrogène (qui n'avait pas pu être déterminée expérimentalement) et notamment la présence d'une molécule d'eau liée par liaison hydrogène au groupement phosphonate. La longueur de cette liaison $\text{POH}-\text{OH}_2$ dans la structure relaxée est de 1.46 Å (distance H-O).

La figure 4.12 présente l'évolution des paramètres de maille de la ZAG-4 sous pression hydrostatique, mesurée expérimentalement par diffraction de rayons X.[201] Cette compression entraîne une diminution du volume de l'ordre de 27% entre 0 et 7.3 GPa qui correspond à une augmentation de la densité du matériau de 36%. On observe de plus une compressibilité linéaire négative

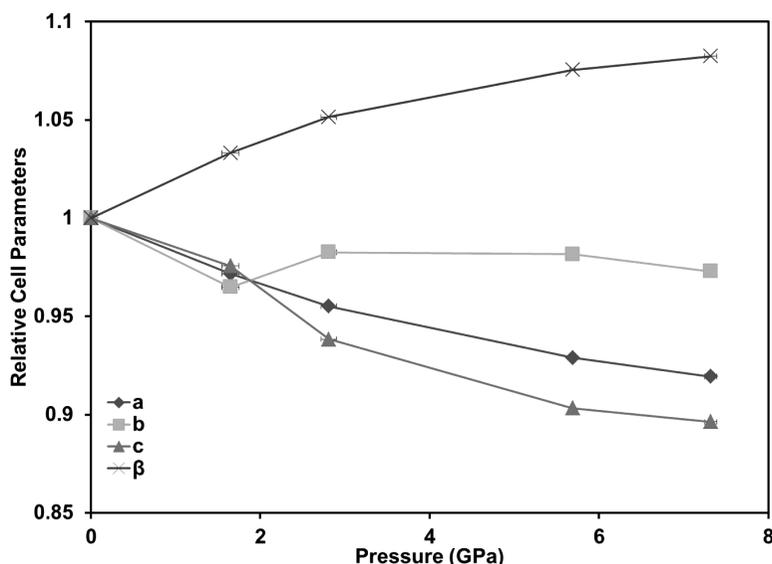


Figure 4.12 : Évolution expérimentale des paramètres de maille de ZAG-4 en fonction de la pression.[201]

		Groupe d'espace	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å ³)
ZAG-4	exp	$C2/c$	18.515	8.291	8.265	113.837	1160.5
ZAG-4	simul	$C2/c$	18.764	8.440	8.173	112.63	1194.7

Tableau 4.5 : Données cristallographiques de la structure expérimentale et relaxée par DFT de la ZAG-4.

(NLC) dans la gamme de pression 1.65–2.81 GPa. À partir de la méthodologie établie dans le chapitre précédent, j'ai calculé les constantes élastiques de la ZAG-4 relaxée, dans l'idée de montrer si la compressibilité linéaire négative observée expérimentalement peut être attribuée à une déformation dans le régime élastique comme dans les cas présentés auparavant. La matrice des constantes élastiques est présentée ci-dessous (unités en GPa) :

$$C = \begin{pmatrix} 79.1 & 16.7 & 6.4 & & & -25.0 \\ . & 20.6 & 11.5 & & & -5.7 \\ . & . & 24.1 & & & -3.6 \\ & & & 11.5 & & -5.8 \\ . & . & . & & 11.4 & \\ & & & & & 7.9 \end{pmatrix} \quad (4.4)$$

Le tableau 4.6 répertorie les valeurs des propriétés mécaniques de la ZAG-4 ainsi que l'anisotropie des différents modules élastiques. La figure 4.13 montre les représentations dans les trois directions de l'espace du module de Young (E) et de la compressibilité linéaire (β) de la ZAG-4. On note une anisotropie du module de Young avec des directions de forte rigidité et des directions plus faiblement résistantes à une contrainte de compression uniaxiale. Cependant l'analyse quantitative des valeurs minimales et maximales du module de Young, et du module de cisaillement (G) (tableau 4.6) révèle que la valeur de l'anisotropie de ces deux modules ($A_E = 12$

E_{min} (GPa)	E_{max} (GPa)	A_E	G_{min} (GPa)	G_{max} (GPa)	A_G	β_x (TPa $^{-1}$)	β_y (TPa $^{-1}$)	β_z (TPa $^{-1}$)	ν_{min}	ν_{max}
6.18	74.12	12.0	3.19	18.03	5.7	37.9	29.3	33.4	0.14	1.33

Tableau 4.6 : Valeurs minimales, maximales et anisotropie des propriétés mécaniques de la ZAG-4.

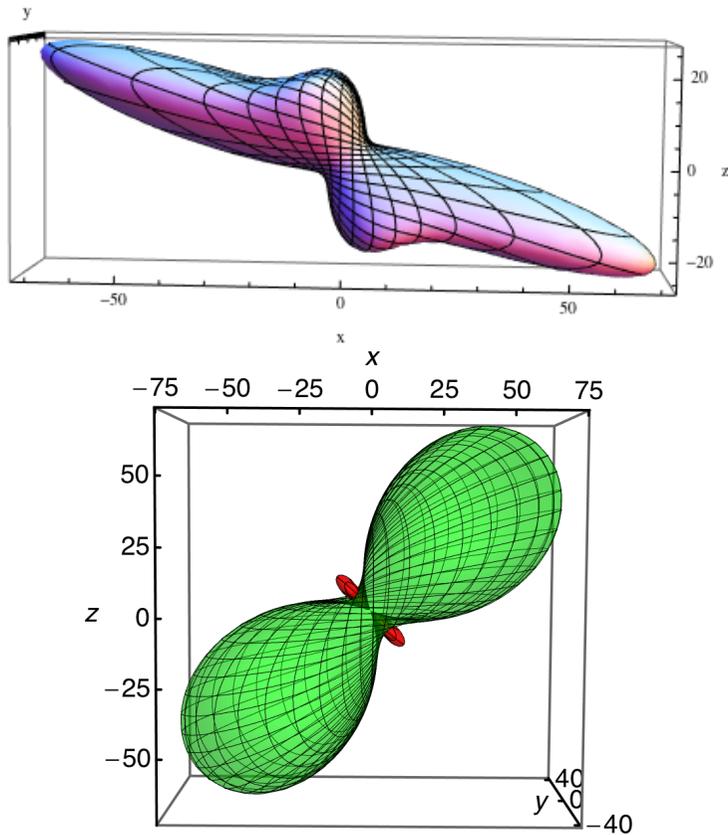


Figure 4.13 : En haut : représentation 3D du module de Young directionnel de la ZAG-4. En bas : représentation 3D de la compressibilité linéaire de la ZAG-4 (les valeurs positives sont indiquées en vert et les valeurs négatives en rouge).

et $A_G = 5.7$) est comprise entre celle des MOFs rigides (≈ 2) et celle des MOFs flexibles (≈ 100). En effet, la ZAG-4 est une MOF assez flexible localement (réseau à motif treillis) mais très dense. On remarque également sur la figure 4.13 que la compressibilité linéaire prend une valeur négative, $\beta = -18 \text{ TPa}^{-1}$, mais elle est orientée selon une direction différente de l'axe b . De plus, la valeur de la compressibilité linéaire négative est relativement faible comparée à celle observée dans le cas des *Soft Porous Crystals*.

Les propriétés mécaniques du matériau dans son domaine élastique ne permettent donc pas de rationaliser le comportement observé expérimentalement sous pression ($P \approx 2$ GPa). En effet, l'analyse des modules élastiques indique que selon l'axe b la valeur de la compressibilité linéaire est positive, $\beta = +29 \text{ TPa}^{-1}$, alors qu'expérimentalement on observe une expansion selon cette direction (NLC). Afin d'expliquer ce phénomène nous avons réalisé, *in silico*, l'expérience de compression mécanique du matériau. La figure 4.14 présente l'évolution des paramètres de maille pour la ZAG-4 en fonction de la pression mécanique exercée sur la charpente du matériau en minimisant la structure à des valeurs croissantes de pression par des calculs de chimie quantique (0 K). On observe un très bon accord avec les résultats expérimentaux présentés sur la figure 4.12. Nos calculs permettent de confirmer l'évolution non-monotone du paramètre b de la ZAG-4 sous l'effet de la pression. De plus, on remarque que le changement de signe de la pente du paramètre b est corrélé à une diminution brutale du paramètre c qui correspond à une contraction selon la chaîne inorganique entre 3.6 et 3.8 GPa. L'analyse des structures du matériau avant et après la transition qui se produit à 3.6 GPa montre qu'elle est associée à un transfert de proton depuis le groupement phosphonate du ligand organique vers la molécule d'eau présente dans le pore et liée par liaison hydrogène :

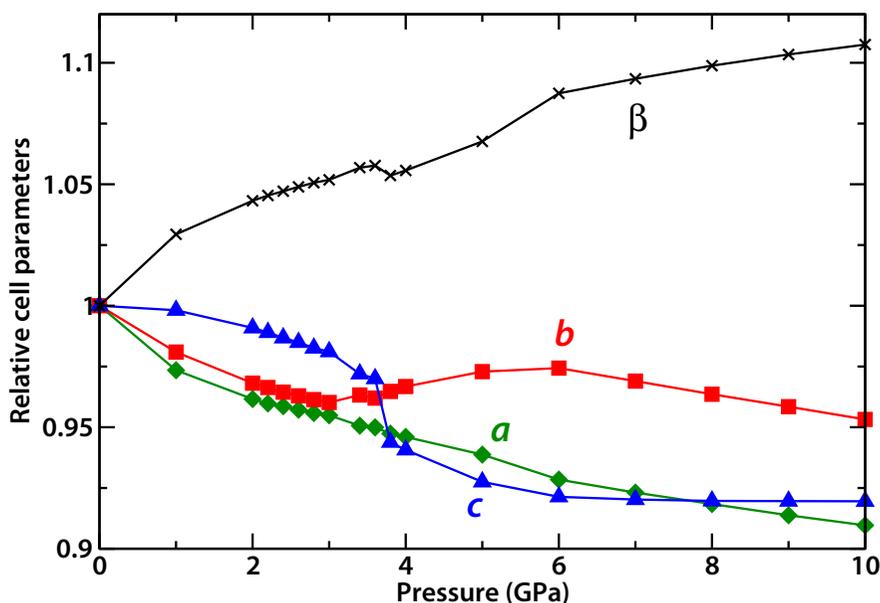
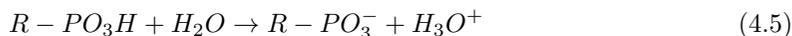


Figure 4.14 : Évolution des paramètres de maille de la ZAG-4 en fonction de la pression mécanique exercée sur la structure, calculée par DFT.

La position de l'ion hydronium est montrée sur la figure 4.15, tandis que l'évolution des distances O–H au cours de la compression du matériau est donnée sur la figure 4.16. La longueur de cette liaison dans l'ion H_3O^+ isolée vaut 1.05 Å. De plus, la distance d_{O-O} entre l'atome d'oxygène du groupement phosphonate et de l'atome d'oxygène de la molécule d'eau vaut 2.5 Å, avant le saut de proton et 2.4 Å après. Le transfert de proton permet donc une réduction de la distance d_{O-O} ce qui rend enthalpiquement plus favorable l'état "ionique" à haute pression ; et explique la transition.

J'ai également étudié d'un point de vue énergétique ce transfert de proton en calculant les profils d'énergie en fonction du déplacement du proton. Pour chaque valeur de pression j'ai

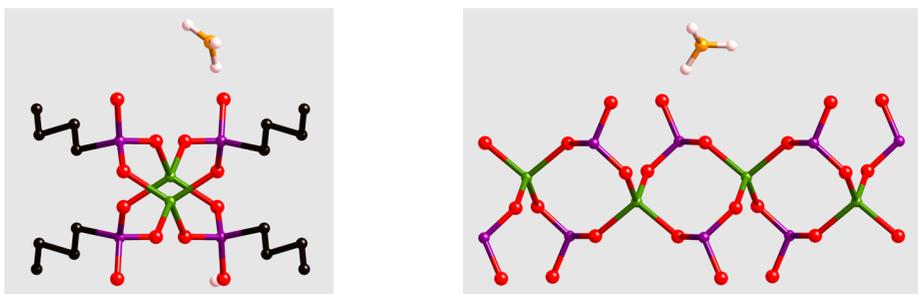


Figure 4.15 : Visualisation d'une partie de la structure de la ZAG-4 à 4 GPa et de la molécule d'eau protonée. À gauche : vue selon l'axe b , et à droite : vue selon la chaîne inorganique. Les atomes d'hydrogène de la molécule d'eau sont représentés en blanc et les autres sont omis pour plus de clarté. Les atomes d'oxygène de la structure sont représentés en rouge, celui de la molécule d'eau en orange, les atomes de phosphore en violet, les atomes de zinc en vert, et les atomes de carbone en noir.

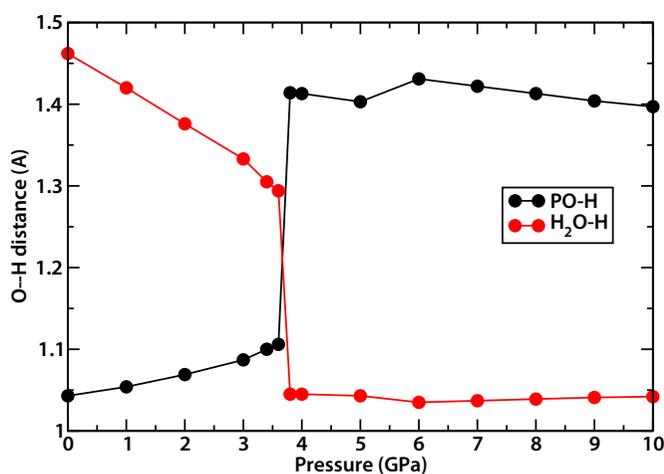


Figure 4.16 : Évolution de la distance entre le proton transféré et le groupement phosphate (en noir) ou la molécule d'eau (en rouge), en fonction de la pression.

calculé l'évolution de l'enthalpie en fonction de la distance $\text{PO-H}\cdots\text{OH}_2$ que l'on fait varier de 1 Å à 1.5 Å comme représenté sur la figure 4.17. À pression nulle, la barrière d'énergie à franchir pour le transfert de proton est de l'ordre de 25 kJ/mol. Au fur et à mesure que la pression exercée sur le matériau augmente la barrière d'énergie diminue. Pour une pression de 2.2 GPa, les deux structures ont la même énergie et la barrière énergétique pour passer de l'une à l'autre est de 5 kJ/mol ($\approx 2 \times kT$). Puis, lorsque que l'on continue d'augmenter la pression mécanique exercée sur le matériau, la structure contenant l'ion hydronium (H_3O^+) est favorisée énergétiquement.

Cette étude nous a permis de rationaliser le comportement mécanique particulier de la ZAG-4 sous pression mécanique. Grâce à la modélisation moléculaire nous avons pu expliquer les observations expérimentales à l'échelle moléculaire et mettre en évidence un transfert de proton au cours de la compression. La ZAG-4 est la première MOF reportée dans la littérature qui présente sous l'effet de la pression un transfert de proton au sein de sa structure, ce qui lui confère des propriétés conductrices intéressantes pour des applications. En effet, on peut envisager un

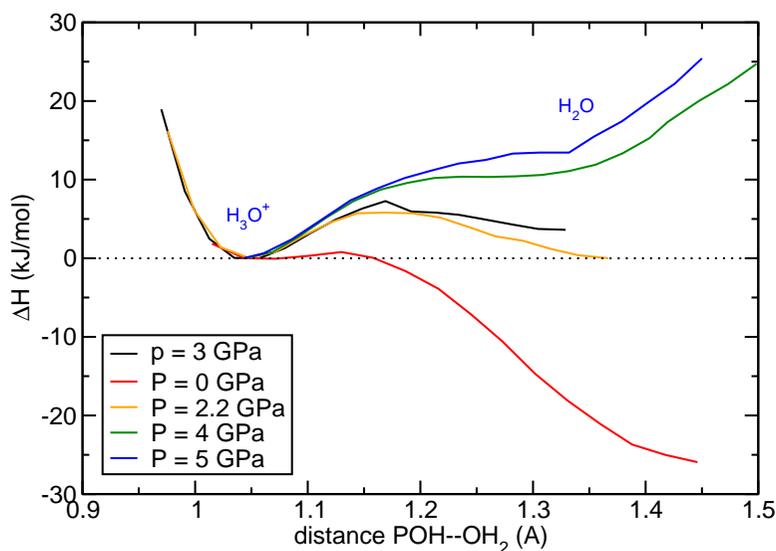


Figure 4.17 : Courbe d'énergie en fonction de la distance entre le proton transféré et l'atome d'oxygène de la molécule d'eau pour différentes pressions.

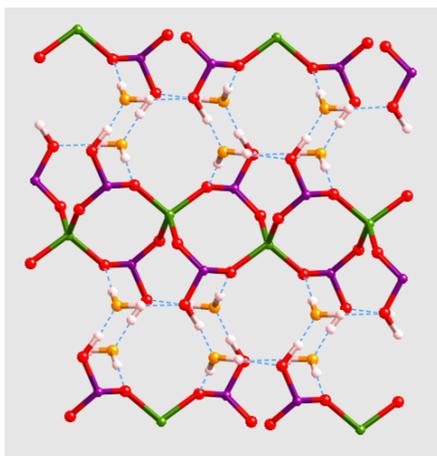


Figure 4.18 : Représentation schématique d'une partie de la ZAG-4 selon l'axe c . Le réseau de liaisons hydrogène est représenté par les lignes en pointillés bleus.

phénomène de conduction du proton au sein du matériau selon la direction c à travers le réseau de liaisons hydrogène du système illustré par la figure 4.18.

Pour poursuivre cette étude je me suis intéressée à l'effet de la longueur de la chaîne alkyle sur le comportement mécanique du matériau. Après contact avec Kevin Gagnon nous avons lancé une collaboration pour étudier la ZAG-6 formée à partir du ligand organique 1,6-hexanebisphosphonate. Les données cristallographiques de la structure expérimentale et de la

		Groupe d'espace	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å ³)
ZAG-4	exp	$C2/c$	23.186	8.2881	8.2031	120.389	1359.8
ZAG-4	simul	$C2/c$	23.753	8.371	8.180	117.18	1447.0

Tableau 4.7 : Données cristallographiques de la structure expérimentale et relaxée par DFT de la ZAG-6.

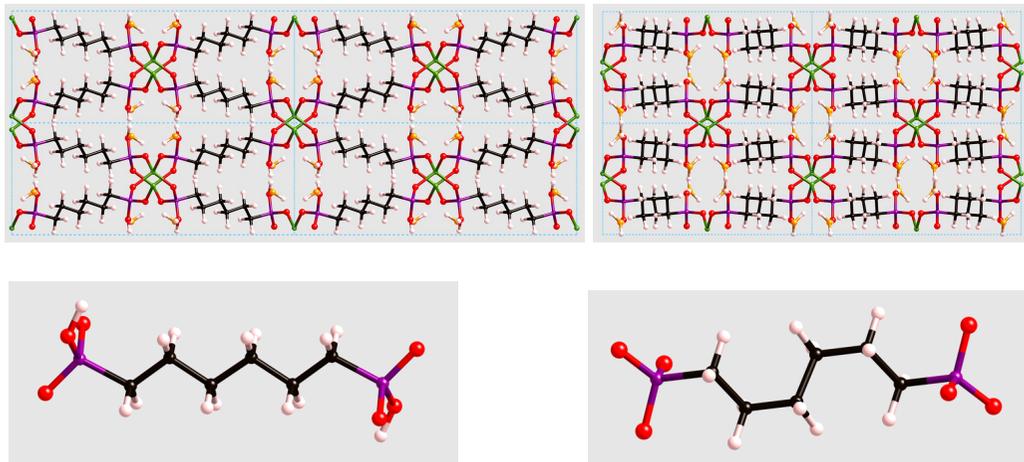


Figure 4.19 : En haut : visualisation de la structure de la ZAG-6 à différentes pressions obtenue expérimentalement et relaxée par DFT, et en bas : représentation de la conformation de la chaîne carbonée pour chaque structure. À gauche : à 0 GPa, chaîne non-déformée et à droite : à 5.5 GPa, chaîne déformée sous la pression.

structure obtenue après relaxation de la ZAG-6 sont répertoriées dans le tableau 4.7. Expérimentalement la structure du matériau sous compression a été déterminée à 0 GPa et à 6.9 GPa. Ces mesures ont ainsi mis en évidence un phénomène de torsion (*coiling*) de la chaîne carbonée comme représenté sur la figure 4.19.

Dans un premier temps, j'ai calculé la matrice des constantes élastiques de la ZAG-6, présentée ci-dessous (en GPa) :

$$C = \begin{pmatrix} 93.3 & 14.3 & 1.5 & & -21.5 & \\ . & 15.3 & 7.8 & & -4.1 & \\ . & . & 15.2 & & -3.3 & \\ & & & 9.0 & & -5.1 \\ . & . & . & & 8.0 & \\ & & & & & 5.8 \end{pmatrix} \quad (4.6)$$

À partir des constantes élastiques, j'ai calculé les propriétés mécaniques caractéristiques de la ZAG-6. Les valeurs minimales, maximales et l'anisotropie des modules élastiques sont répertoriées dans le tableau 4.8. On remarque que l'anisotropie du module de Young est légèrement plus élevée que celle de la ZAG-4 (19.6 vs 12.0) ce qui est dû à la nature plus flexible de la chaîne carbonée qui est plus longue. De plus la ZAG-6 présente une faible compressibilité linéaire négative, comme la ZAG-4, de l'ordre de -18 TPa^{-1} . La structure relaxée de la ZAG-6 présente donc un comportement mécanique dans le régime élastique similaire à celui de la ZAG-4.

E_{min} (GPa)	E_{max} (GPa)	A_E	G_{min} (GPa)	G_{max} (GPa)	A_G	β_x (TPa^{-1})	β_y (TPa^{-1})	β_z (TPa^{-1})	ν_{min}	ν_{max}
4.26	83.51	19.6	2.62	15.50	5.9	37.7	28.8	79.8	-0.30	1.64

Tableau 4.8 : Valeurs minimales, maximales et anisotropie des propriétés mécaniques de la ZAG-6.

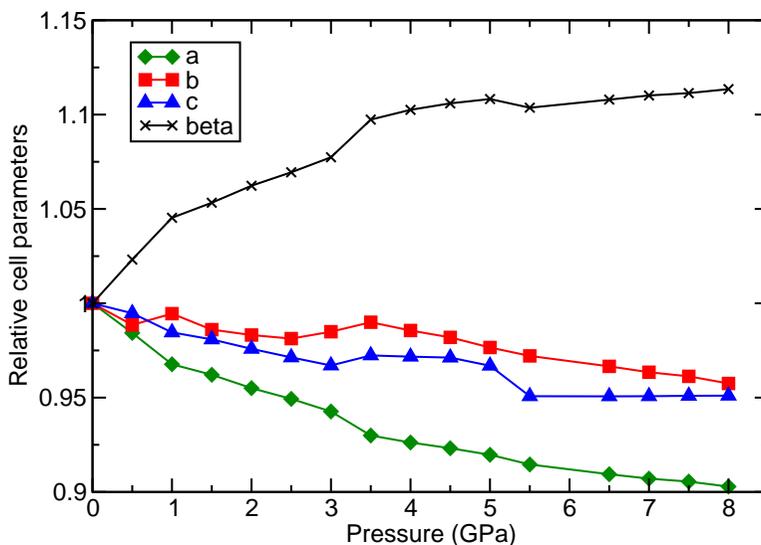


Figure 4.20 : Évolution des paramètres de maille de la ZAG-6 en fonction de la pression mécanique exercée sur la structure, calculée par DFT.

J'ai ensuite étudié l'évolution des paramètres de maille de la ZAG-6 en fonction de la pression mécanique (figure 4.20). On retrouve le même type d'évolution des paramètres de maille que pour la ZAG-4. L'analyse de la structure du matériau aux différentes pressions nous permet d'obtenir plusieurs informations sur le comportement sous pression de ce matériau. Premièrement, on observe une irrégularité dans l'évolution de l'angle β et des paramètres a et c entre 3 et 3.5 GPa. En regardant le détail des structures, elle peut être attribuée à une réorganisation de la molécule d'eau présente dans les pores du matériau. Deuxièmement, la transition visible sur l'évolution du paramètre c entre 5 et 5.5 GPa est induite par un transfert de proton du groupement phosphonate vers la molécule d'eau liée par liaison hydrogène. Cependant, si expérimentalement on observe une torsion de la chaîne carbonée de la ZAG-6 sous compression, la structure simulée obtenue à 5.5 GPa ne présente pas de torsion. De plus, la décompression (relaxation à 0 GPa) de la structure expérimentale obtenue en pression (6.9 GPa) ne conduit pas à la "dé-torsion" de la chaîne carbonée.

Pour étudier le comportement sous pression de ce matériau j'ai donc adopté une approche différente qui consiste à considérer les quatre états structuraux possibles du matériau :

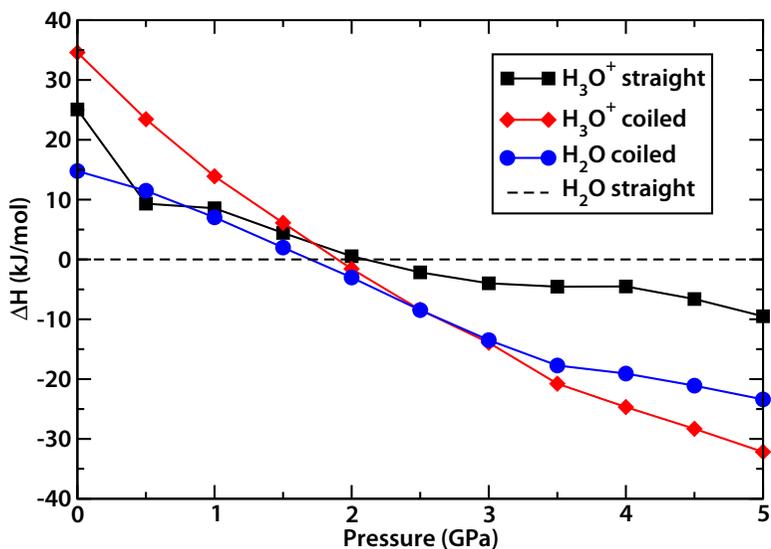


Figure 4.21 : Évolution de l'enthalpie relative des quatre structures possibles de la ZAG-6 en fonction de la pression. L'enthalpie de référence est celle de la structure obtenue expérimentalement à pression ambiante (*straight*, H₂O).

- chaîne carbonée droite (*straight*) et molécule d'eau (structure expérimentale à basse pression)
- chaîne carbonée déformée par torsion (*coiled*) et molécule d'eau (structure hypothétique)
- chaîne carbonée droite et molécule d'eau protonée (structure obtenue par simulation à haute pression)
- chaîne carbonée déformée par torsion et molécule d'eau protonée (structure expérimentale à haute pression)

J'ai alors calculé l'évolution de l'enthalpie de chacune des quatre structures en fonction de la pression (figure 4.21). À pression ambiante (0 GPa), on retrouve bien que la structure la plus stable est celle contenant une molécule d'eau non protonée et une chaîne carbonée droite comme observé expérimentalement. On peut également estimer que le coût énergétique pour déformer la chaîne carbonée à pression ambiante est de l'ordre de 15 kJ/mol. De même, l'énergie à fournir au système pour transférer le proton depuis le groupement phosphonate vers la molécule d'eau est de l'ordre de 25 kJ/mol. Sur la base de ces résultats, nous pouvons conclure que dans des conditions de pression ambiante la molécule d'eau présente dans les pores du matériau est non-protonée (H₂O) et la chaîne carbonée est non-déformée, en accord avec les données expérimentales. Lorsque l'on augmente la pression, on observe que l'enthalpie des structures présentant une chaîne carbonée déformée et celles contenant des molécules d'eau protonées (H₃O⁺) devient plus stable que celle de la structure obtenue à P = 0 GPa. La stabilisation de ces différentes structures est due au fait qu'elles sont plus denses (volume de la maille plus faible). En effet, la déformation de la chaîne carbonée par torsion induit une réduction de la longueur de la chaîne (8.5 Å vs 9.4 Å). De la même manière, comme nous l'avons vu dans le cas de la ZAG-4, le saut de proton entraîne une diminution de la distance entre le groupement phosphonate et la molécule d'eau (2.5 Å vs 2.4 Å). Dans la gamme de pression allant de 2 GPa à 3 GPa, les structures dont la chaîne carbonée est déformée et contenant la molécule sous la forme protonée ou déprotonée sont similaires d'un point de vue énergétique. La précision de notre méthode ne nous permet pas de déterminer laquelle est la plus favorable. De plus, nous n'avons pas accès aux effets entropiques. Puis, au-delà de 3 GPa, c'est la structure présentant

la chaîne carbonée déformée et la molécule d'eau protonée (H_3O^+) qui est favorisée, là encore en bon accord avec les résultats expérimentaux sur ce matériau. Théoriquement et d'un point de vue purement enthalpique une phase intermédiaire (chaîne organique déformée et molécule d'eau) peut exister dans une gamme de pression restreinte autour de 2 GPa. Néanmoins, son existence dépend également de la cinétique de la transition et des expériences devront être effectuées à cette pression pour confirmer son existence.

En conclusion, l'étude de ces deux matériaux de la famille des *Zinc Alkyl Gate* nous a permis de mieux comprendre les observations expérimentales et de rationaliser le comportement du matériau sous pression. En effet, nous avons montré que ces deux matériaux présentent une compressibilité linéaire négative (NLC) hors du régime élastique linéaire. Nous avons également mis en évidence la présence d'un transfert de proton induit par la pression à l'origine du comportement particulier de ces matériaux sous compression. Cette étude est la première à reporter un tel phénomène au sein d'une MOF. L'étude de la ZAG-6, nous a également permis de montrer que deux mécanismes sont à l'origine de la flexibilité de ce matériau sous pression : le transfert de proton et la déformation de la chaîne carbonée.

4.3 Polymorphisme du cyanure de zinc $Zn(CN)_2$

Des travaux expérimentaux récents ont montré l'existence d'une famille entière de polymorphes de cyanure de zinc ($Zn(CN)_2$). [202, 203] Les phases de $Zn(CN)_2$ sont constituées de tétraèdres métalliques de zinc (Zn^{2+}) liés entre eux par leurs sommets par des anions cyanures ($Zn-CN-Zn'$). La structure cristalline de la phase stable en conditions ambiantes est de topologie diamant et constituée de deux réseaux interpénétrés (*dia-c*) (voir figure 4.22). Cette phase non poreuse de $Zn(CN)_2$, appelée phase I, présente néanmoins une certaine flexibilité structurale qui permet l'observation d'une contraction de son volume sous l'effet d'une augmentation de la température (*Negative Thermal Expansion*, NTE). Lapidus *et al.* [202] ont récemment découvert que sous l'application d'une pression par un fluide de l'ordre du gigapascal, différents polymorphes poreux du cyanure de zinc sont créés à partir de la phase I non poreuse. De plus, la topologie de ces différents polymorphes poreux dépend de la nature du fluide utilisé pour la compression (figure 4.22). La compression de la phase I en présence d'éthanol, isopropanol ou de fluorinert conduit pour une pression de 1.5 GPa à la formation d'une phase non poreuse de topologie diamant déformée présentant un réseau interpénétré et appelée phase II. En présence d'eau, la compression ($P = 1.2$ GPa) de la phase I conduit à une réorganisation complète de la structure du matériau et à la formation d'une phase poreuse de topologie diamant (phase *dia*). Un deuxième polymorphe poreux de topologie lonsdaléite (*lon*) est obtenu en présence d'un mélange MEW (méthanol-éthanol-water, 16 : 3 : 1) pour une pression de 1.2 GPa. À plus haute pression ($P = 1.5$ GPa), ce polymorphe conduit à la formation d'un troisième polymorphe poreux de topologie pyrite (*pyr*). Ce dernier polymorphe peut également être obtenu directement à partir de la phase I sous compression ($P = 1.5$ GPa) en présence de méthanol.

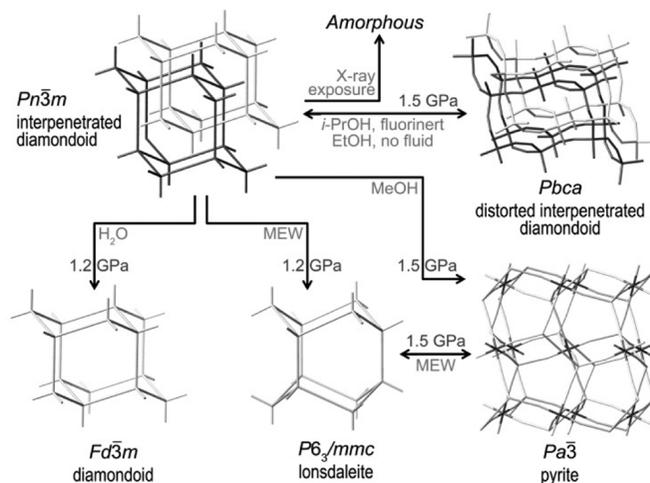


Figure 4.22 : Résumé des différentes phases de $Zn(CN)_2$ obtenues expérimentalement sous compression dans différents fluides. Image tirée de la référence [202].

Ces transitions structurales sont assez inattendues puisque généralement la compression d'un matériau conduit à la formation de phases plus denses. Hormis le fait qu'elles ne reposent pas uniquement sur la compression, mais mettent en jeu l'intrusion des fluides dans l'espace poreux créé, ces transitions restent inexplicables dans la littérature. La rationalisation de ce phénomène de polymorphisme induit par l'intrusion de fluide pourrait être une bonne méthode de modification post-synthétique conduisant à la formation de phases difficilement accessibles par synthèse directe. À partir de calculs quantiques et de simulations de dynamique moléculaire

nous avons étudié le comportement en compression, et les propriétés mécaniques des différents polymorphes de $Zn(CN)_2$. De plus, un modèle thermodynamique nous a permis de comprendre comment l'intrusion de différents fluides dans la $Zn(CN)_2$ -I conduit à différents polymorphes.

4.3.1 Détails techniques

Pour la dynamique moléculaire de $Zn(CN)_2$, j'ai suivi la méthodologie établie par Fang et al.[204, 205] dans une étude de la transition $I \rightarrow II$. Le champ de force utilisé pour décrire les interactions interatomiques est de type "lié" : les molécules de CN^- sont considérées comme rigides, et des termes d'élongation, de pliage et de torsion sont utilisés pour décrire les interactions avec les cations Zn^{2+} . De plus, les interactions électrostatiques sont prises en compte par la présence de charges partielles sur chacun des atomes. Ce champ de force, développé sur la base de calculs quantiques [205], a été testé par ses auteurs pour vérifier qu'il reproduit bien la dynamique du réseau (notamment la présence d'expansion thermique négative) de la phase ambiante de $Zn(CN)_2$, et la transition vers une phase désordonnée à haute pression (dont je discuterai ci-après).

Les simulations de dynamique moléculaire ont été faites à l'aide du code `DL_POLY Classic`,[206] sur une supermaille $10 \times 10 \times 10$ contenant 10 000 atomes, avec des conditions périodiques aux limites. Elles ont été menées dans l'ensemble iso-stress (N, σ, T), à l'aide d'un thermostat/barostat de Nosé-Hoover.[207, 208] Les interactions électrostatiques à longue distance sont prises en compte par la technique de sommation d'Ewald, avec une précision fixée à 10^{-6} . Les équations du mouvement sont intégrées avec un pas de temps de 1 fs selon l'algorithme *leap frog*. Les simulations sont d'une durée de 100 ps, précédées de 20 ps pour l'équilibration. La convergence des paramètres de maille a été vérifiée par comparaison avec une simulation longue de 5 ns.

4.3.2 Propriétés des phases non-poreuses

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés aux phases denses de $Zn(CN)_2$. Nous avons commencé notre étude par la phase I, $Zn(CN)_2$ -I, qui est stable dans les conditions ambiantes. À partir de la structure expérimentale obtenue par Goodwin *et coll.* [203], nous avons effectué une relaxation de la position des atomes et de la maille du matériau. Nous obtenons un bon accord entre la structure expérimentale et la structure relaxée (respectivement $a = 5.92 \text{ \AA}$ vs $a = 5.96 \text{ \AA}$, et $V = 207.8 \text{ \AA}^3$ vs $V = 211.2 \text{ \AA}^3$, tableau 4.9). Ensuite, nous avons calculé les constantes élastiques de la $Zn(CN)_2$ -I. La matrice élastique de ce matériau est présentée ci-dessous (en GPa) :

$$C = \begin{pmatrix} 50.029 & 45.137 & 45.137 & & & \\ . & 50.029 & 45.137 & & & \\ . & . & 50.029 & & & \\ & & & 6.897 & & \\ & & & & 6.897 & \\ & & & & & 6.897 \end{pmatrix} \quad (4.7)$$

Le tableau 4.10 répertorie les valeurs minimales, maximales et l'anisotropie des propriétés mécaniques de la $Zn(CN)_2$ -I. On note une faible valeur de l'anisotropie des modules de Young et

	Groupe d'espace	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å ³)
$Zn(CN)_2$ -I exp	$Pn\bar{3}m$	5.92			90	207.8
$Zn(CN)_2$ -I simul	$P\bar{4}3m$	5.96			90	211.2
$Zn(CN)_2$ -II exp (5.36 GPa)	$Pbca$	12.584	7.052	6.8128	90	604.57
$Zn(CN)_2$ -II simul (5 GPa)	$P2_1/c$	6.80	13.25	6.94	90	620.21

Tableau 4.9 : Données cristallographiques des structures $Zn(CN)_2$ -I et $Zn(CN)_2$ -II expérimentales et relaxées par DFT. Les groupes d'espace des structures expérimentales et relaxées sont différents car expérimentalement les structures présentent du désordre et pas celles simulées.

E_{min} (GPa)	E_{max} (GPa)	A_E	G_{min} (GPa)	G_{max} (GPa)	A_G	β_x (TPa ⁻¹)	β_y (TPa ⁻¹)	β_z (TPa ⁻¹)	ν_{min}	ν_{max}
7.21	19.72	2.7	2.44	6.90	2.8	7.13	7.13	7.13	-0.003	0.90

Tableau 4.10 : Valeurs minimales, maximales et anisotropie des propriétés mécaniques de la $Zn(CN)_2$ -I.

de cisaillement (respectivement 2.7 et 2.8) similaire à celle des MOFs rigides telle que la MOF-5 ($A_E = 2.1$ et $A_G = 2.2$). Globalement, le comportement mécanique de cette phase du matériau est proche dans toutes les directions de l'espace.

Ensuite, nous avons étudié la déformation du matériau sous compression mécanique isotrope pour mettre en évidence l'existence de la transition de phase I \rightarrow II. La figure 4.23 présente l'évolution des paramètres de maille de la $Zn(CN)_2$ -I dans le groupe d'espace $P\bar{4}3m$, en fonction de la pression mécanique exercée sur la charpente du matériau. On observe une contraction du matériau de l'ordre de 13% en volume sur la gamme de pression 0 – 10 GPa. Si l'on trace la pression en fonction du volume du matériau, on peut estimer le module d'élasticité isostatique (module *bulk*) à partir de l'équation d'état de Birch-Murnaghan [209] :

$$P(V) = \frac{3B_0}{2} \left(\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{7}{3}} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \right) \left(1 + \frac{3}{4}(B'_0 - 4) \left(\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right) \right) \quad (4.8)$$

La valeur du module *bulk* que nous obtenons est en accord raisonnable avec celle mesurée expérimentalement à 300 K par Goodwin *et coll.* ($B_0^{calc} = 50.17$ GPa vs $B_0^{exp} = 36.9$ GPa). Cependant, on n'observe pas d'affaiblissement du matériau sous pression mécanique ($B'_0 = +4.73$) contrairement à ce qui a été montré expérimentalement ($B'_0 = -8.6$). La valeur négative de B'_0 indique que le module *bulk* du matériau diminue lorsque la pression augmente. Goodwin *et coll.* ont récemment montré que ce phénomène se produit au-delà d'une température minimum de l'ordre de 30 K.[205] Or mes simulations sont effectuées à 0 K ce qui justifie le fait que nous n'observons pas l'affaiblissement du matériau sous l'effet de la pression. Cependant, sous l'effet de la pression exercée on n'observe pas de transition structurale de la phase I vers la phase II du matériau. En effet, la transition de la phase I vers la phase II s'accompagne d'une réduction de la symétrie du cristal ($P\bar{4}3m \rightarrow P2_1/c$) que je n'avais initialement pas prise en compte (calculs dans le groupe $P\bar{4}3m$).

Pour contourner cette limitation, j'ai relaxé sous pression mécanique initialement (5 GPa) la structure de la phase II obtenue expérimentalement car cette phase du matériau n'est pas

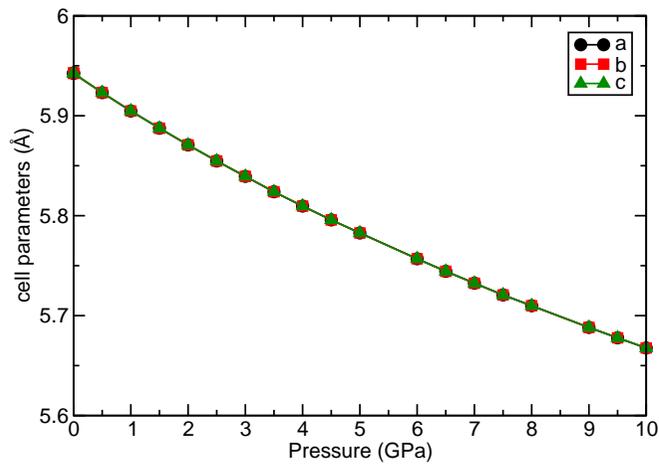


Figure 4.23 : Évolution des paramètres de maille de la phase I sous compression.

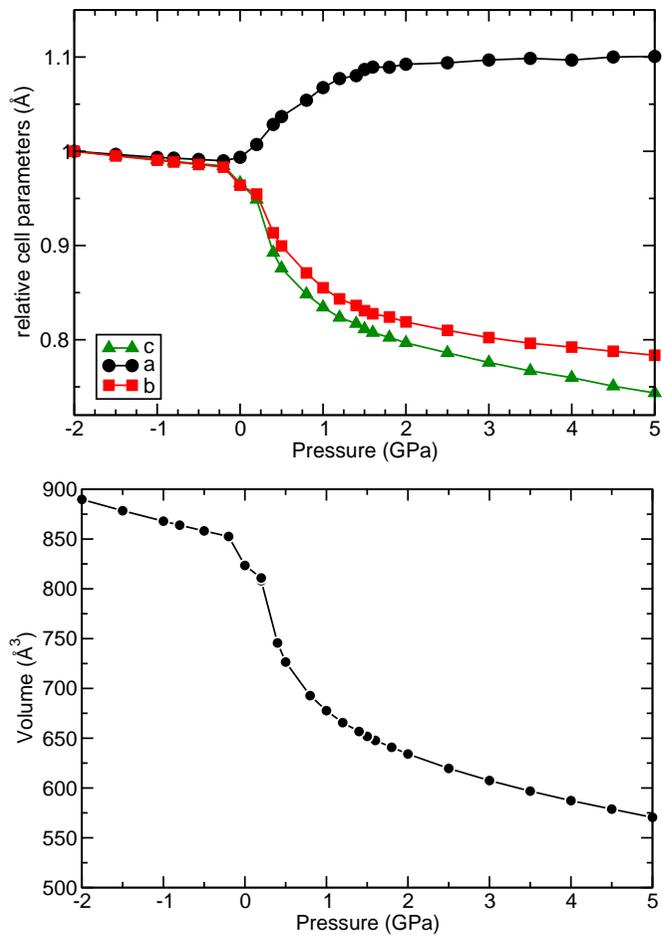


Figure 4.24 : Évolution des paramètres de maille de la phase II (en haut) et du volume (en bas) sous décompression depuis 5 GPa.

stable à pression ambiante (tableau 4.9). On obtient un bon accord entre la structure relaxée à 5 GPa et celle obtenue expérimentalement à $P = 5.36$ GPa. Ensuite, à partir de la structure de la $Zn(CN)_2$ -II relaxée nous avons diminué la pression exercée sur le matériau de 5 GPa à 0 GPa. L'évolution des paramètres de maille de la $Zn(CN)_2$ -II sous décompression est présentée sur la figure 4.24. La courbe est en excellent accord avec les données expérimentales reportées par Chapman *et coll.* [202] et Goodwin *et coll.* [203] présentées sur la figure 4.25. On observe une transition de la phase II vers la phase I dans la gamme de pression 0 – 0.5 GPa. On remarque que la compression de la phase I est isotrope alors que celle de la phase II présente un comportement anisotrope et une compressibilité linéaire négative (NLC). En effet, le paramètre a augmente avec la pression tandis que les paramètres b et c se contractent. La transition de phase I \rightarrow II, de type *ordre-désordre*, est caractérisée par une distorsion de la liaison linéaire Zn-CN-Zn qui entraîne une réorientation des tétraèdres $Zn(C/N)_4$ et conduit à la phase II de topologie diamant déformée comme représentée sur la figure 4.26. Cependant, à température ambiante, la transition de phase est expérimentalement observée à plus haute pression (vers 1.52 GPa) que dans nos calculs. Or, il a été montré par dynamique moléculaire que plus la température est élevée et plus la pression de transition I \rightarrow II est élevée.[204] La valeur de la pression de transition que nous obtenons est en accord raisonnable avec la valeur calculée à basse température par Fang *et al.* (0.7 GPa à 10 K) par simulations de dynamique moléculaire avec champ de force classique.[204]

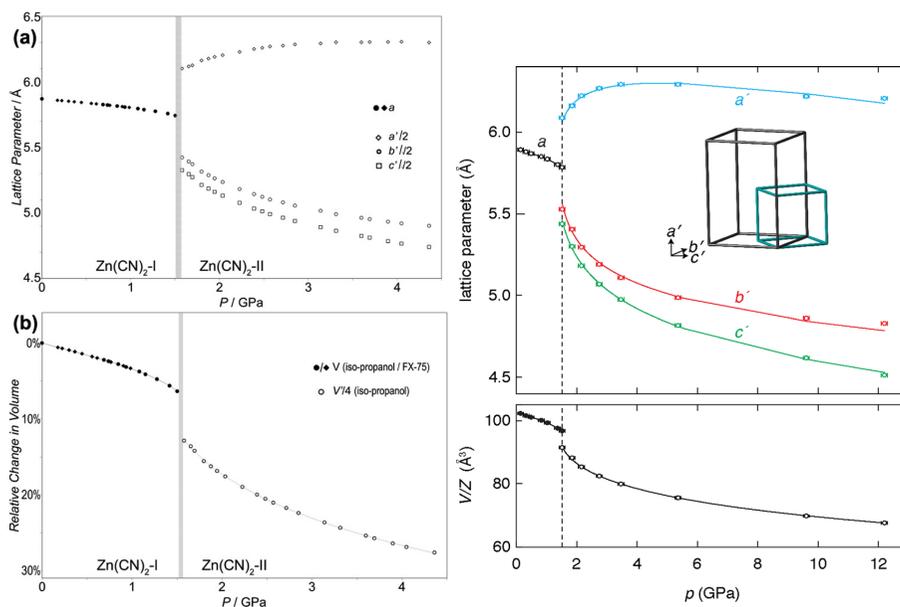


Figure 4.25 : Évolution expérimentale des paramètres de maille du $Zn(CN)_2$ (en haut) et du volume (en bas) sous pression par Chapman *et coll.* (à gauche) [202] et Goodwin *et coll.* (à droite) [203].

Afin d'étudier l'influence de la température, nous avons également effectué des simulations de dynamique moléculaire en reprenant le champ de force de Fang *et al.* La figure 4.27 présente l'évolution du volume de la phase I sous pression mécanique calculée à 300 K ainsi que l'évolution des paramètres de maille de la phase II sous décompression depuis 5 GPa à 300 K. Dans les deux cas, on retrouve une valeur de la pression de transition proche de celle mesurée expérimentalement (respectivement 1.2 GPa et 1.52 GPa). Quelle que soit la méthode de simulation utilisée, calculs DFT ou dynamique moléculaire, la transition I \rightarrow II que nous observons est

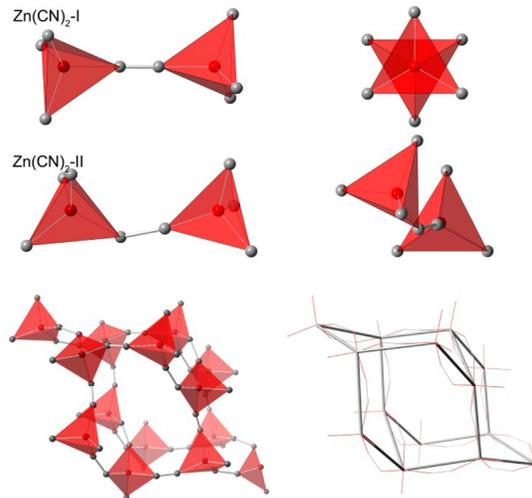


Figure 4.26 : Représentation schématique du mode de coordination des tétraèdres $Zn(C/N)_4$ de la phase $Zn(CN)_2$ -I (en haut), et de la phase $Zn(CN)_2$ -II (au milieu). En bas : représentation de la structure diamant déformée de la $Zn(CN)_2$ -II. Image tirée de la référence [202].

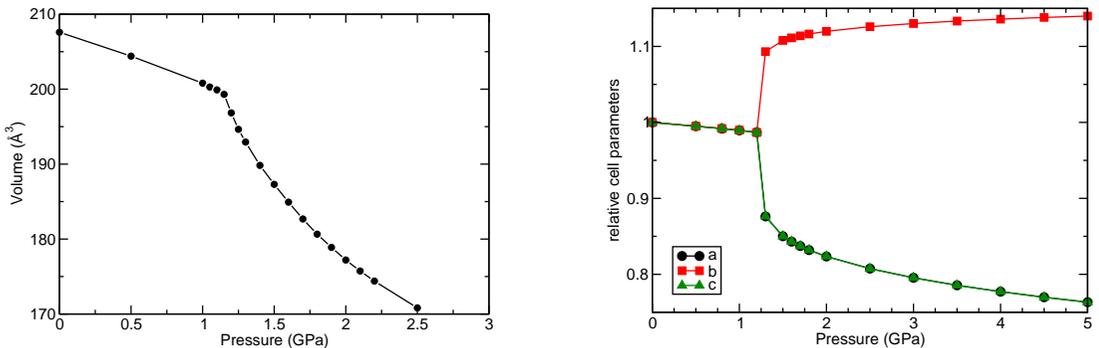


Figure 4.27 : À gauche : évolution du volume de la phase I calculée à 300 K par dynamique moléculaire. À droite : évolution des paramètres de maille de la phase II sous décompression depuis 5 GPa calculée par dynamique moléculaire.

continue, contrairement à la transition mesurée expérimentalement. Nous pouvons attribuer cela à un effet de taille finie : plus la taille du système est petite et plus la transition est continue.

Certains matériaux tels que les oxydes présentent une expansion thermique négative (*Negative Thermal Expansion*, NTE) qui se manifeste par la contraction du volume du matériau lorsque la température augmente. Cette propriété est assez recherchée car la plupart des matériaux présentent une expansion thermique positive. Généralement, les matériaux formés de polyèdres de coordination reliés entre eux par des liaisons simples métal-oxygène-métal (M-O-M') telles que la liaison Zr-O-W du ZrW_2O_8 , ou oxygène-métal-oxygène (O-M-O') comme les liaisons O-Cu-O dans Cu_2O , présentent une expansion thermique négative. Le mécanisme qui induit ce phénomène est lié aux déplacements vibrationnels de l'atome central qui entraîne la réduction de la distance séparant les deux atomes de métal ou d'oxygène. Récemment, des études

	100 K	300 K	600 K
V (\AA^3)	209.2	207.6	206.2

Tableau 4.11 : Évolution du volume de la structure de la $Zn(CN)_2$ -I en fonction de la température (P=0 GPa).

ont montré que les matériaux de la famille $Zn(CN)_2$ présentent une expansion thermique négative due aux vibrations du groupement CN qui induit le rapprochement des deux atomes de zinc.[210, 211, 212] Je me suis donc intéressée à cette propriété des $Zn(CN)_2$ et j'ai effectué trois simulations de dynamique moléculaire de la $Zn(CN)_2$ -I à pression ambiante et à différentes températures (100, 300 et 600 K). Le tableau 4.11 donne les valeurs du volume de maille du matériau pour les trois températures considérées. On note une contraction du matériau sous l'effet de la température qui caractérise le phénomène d'expansion thermique négative (NTE). À partir des valeurs répertoriées dans le tableau 4.11, j'ai calculé le coefficient d'expansion thermique défini de la manière suivante :

$$\alpha_V = \frac{1}{V} \frac{dV}{dT} \quad (4.9)$$

Dans la gamme de température 100 – 600 K, le coefficient d'expansion thermique de la $Zn(CN)_2$ -I calculé par dynamique moléculaire vaut $\alpha_V = -28.3 \text{ M.K}^{-1}$. Collings *et al.* ont reporté expérimentalement un coefficient d'expansion thermique de $\alpha_V = -50.7 \text{ M.K}^{-1}$ pour cette phase du matériau entre 25 et 325 K.[203] À titre de comparaison, le coefficient d'expansion thermique de la ZrW_2O_8 est de $\alpha_V = -27.3 \text{ M.K}^{-1}$ [213] tandis que la plupart des matériaux présentent une expansion thermique positive (*i.e.* augmentation du volume en chauffant) de l'ordre de $\alpha_V = +30 \text{ M.K}^{-1}$ [214].

4.3.3 Les phases poreuses

Je me suis ensuite intéressée aux phases poreuses de $Zn(CN)_2$ obtenues expérimentalement par intrusion de fluides par Lapidus *et al.*[202] J'ai étudié en particulier la phase *dia* et la phase *lon* car la structure de la phase *pyr* présente du désordre structural (défauts désordonnés) difficile à modéliser par une approche de chimie quantique sur un système de taille finie. L'analyse de la densité électronique expérimentale (diffraction RX) a permis de montrer que les phases de $Zn(CN)_2$ obtenues sont poreuses et contiennent des molécules de fluide à l'intérieur de leurs pores : $Zn(CN)_2$ -*dia* $1H_2O$ et $Zn(CN)_2$ -*lon* $1/2CH_3OH$. J'ai effectué une optimisation géométrique par calculs DFT des positions atomiques et de la maille des structures vides de la phase *dia* et de la phase *lon* (tableau 4.12). Ces calculs mettent en évidence que les deux phases, *dia* et *lon*, vides et à pression ambiante sont des structures métastables de $Zn(CN)_2$: elles correspondent à des minima locaux de l'enthalpie.

Les matrices élastiques de chacune des deux phases poreuses de $Zn(CN)_2$ à partir desquelles j'ai calculé leurs propriétés mécaniques sont présentées ci-dessous (en GPa) :

$P = 2$ GPa (figure 4.29). Les paramètres de maille a et b diminuent très légèrement au cours de la compression tandis que le paramètre c s'écroule au-delà de 2 GPa. Cependant, contrairement à la $Zn(CN)_2$ -II la phase poreuse *lon* ne présente pas de phénomène marqué de compressibilité linéaire négative sous pression.

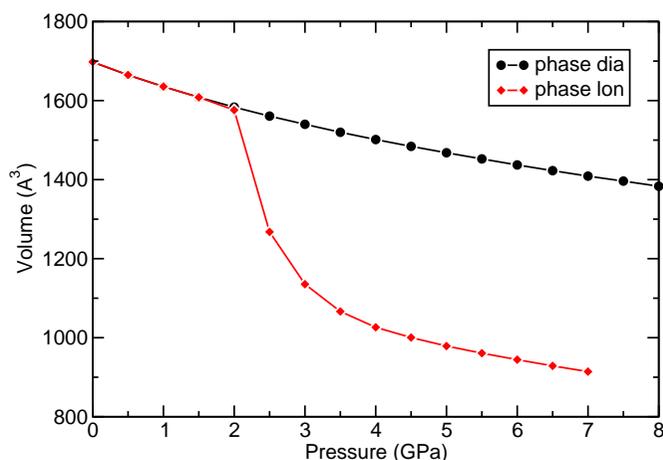


Figure 4.28 : Évolution du volume des phases *dia* et *lon* sous compression calculée par calculs DFT.

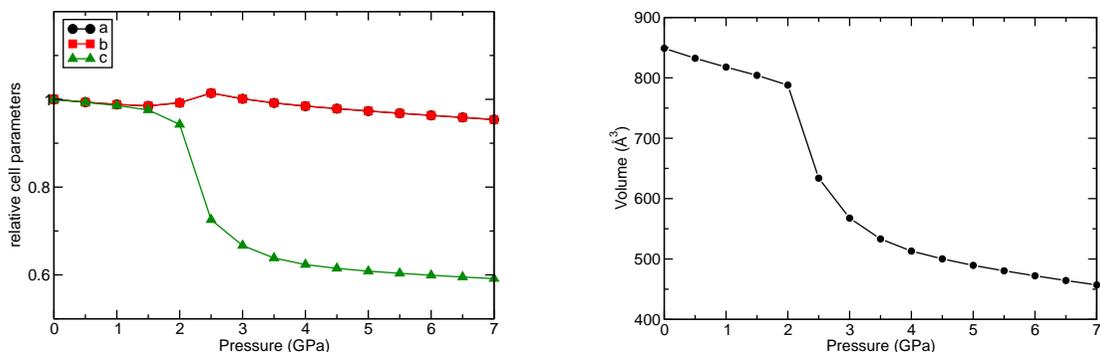


Figure 4.29 : À gauche : évolution des paramètres de maille de la phase *lon* sous compression calculée par DFT. À droite : évolution du volume de la phase *lon* sous compression.

La topologie de la phase *dia* est la même que celle de la phase I, à la seule différence qu'elle est constituée d'un seul réseau non-interpénétré. Elle devrait donc présenter, comme la phase I, une transition structurale *ordre-désordre* induite par la pression. Si l'on fait l'hypothèse que la structure de la phase *dia*-II est similaire à la structure d'un réseau de la phase II, nous pouvons construire à partir de la phase II relaxée à 5 GPa, une structure *hypothétique* de la phase *dia*-II en supprimant l'un des deux sous-réseaux. J'ai relaxé à pression ambiante cette structure *hypothétique* qui converge alors vers une structure *dia*. Puis, j'ai étudié le comportement sous compression de cette nouvelle structure *dia* de symétrie $Pmn2_1$, symétrie réduite par rapport à la structure *dia* d'origine (figure 4.30). On remarque alors une transition structurale de type *ordre-désordre* à $P = 1.6$ GPa conduisant à la formation d'une structure dense.

À partir de l'évolution du volume des phases *dia* et *lon* en fonction de la pression nous avons estimé leur module *bulk* en ajustant la courbe avec l'équation d'état de Birch-Murnaghan (équation

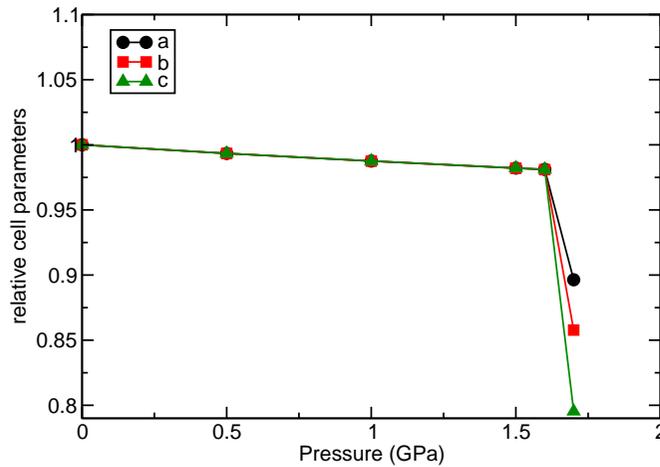


Figure 4.30 : Évolution des paramètres de maille de la phase *dia* issue de la relaxation à pression ambiante de la phase *dia-II hypothétique* sous compression calculée par DFT.

	100 K	300 K	600 K
Volume phase <i>dia</i> (\AA^3)	1652.0	1638.43	1620.7
Volume phase <i>lon</i> (\AA^3)	826.6	819.9	810.6

Tableau 4.14 : Évolution du volume de la structure de la $Zn(CN)_2$ -*dia* et de la structure $Zn(CN)_2$ -*lon* en fonction de la température ($P=0$ GPa).

tion 4.8), obtenant respectivement 24.8 GPa et 27.0 GPa. On note que ces deux phases de $Zn(CN)_2$ sont plus compressibles que la phase I ($B_0 = 50.17$ GPa) en raison de leur porosité. J'ai également effectué des simulations de dynamique moléculaire à 300 K en variant la pression. L'évolution des paramètres de maille des phases *dia* et *lon* est représentée sur la figure 4.31. On observe pour les deux phases métastables une transition structurale pour une pression de l'ordre de 0.5 GPa. On note un effet de la température sur la valeur de la pression de transition par rapport à celle calculée par calculs quantiques. Cependant, si dans le cas des phases non poreuses, la température décale la pression de transition vers les plus hautes valeurs, dans le cas des phases poreuses c'est l'inverse. On attribue cela au champ de force qui est optimisé pour les phases interpénétrées (non poreuses) de $Zn(CN)_2$.

J'ai également effectué des dynamiques moléculaires à 100 K et 600 K et à pression ambiante de manière à étudier les propriétés thermiques et notamment le phénomène d'expansion thermique négative (NTE). Le tableau 4.14 répertorie les valeurs du volume de maille de la $Zn(CN)_2$ -*dia* et de la $Zn(CN)_2$ -*lon* pour les trois températures considérées. On remarque que sous l'effet de la température chacune des deux phases métastables de $Zn(CN)_2$ se contracte. J'ai alors calculé le coefficient d'expansion thermique de la phase *dia* : $\alpha_V^{dia} = -38.0 \text{ M.K}^{-1}$, et de la phase *lon* : $\alpha_V^{lon} = -39.0 \text{ M.K}^{-1}$. Les phases poreuses de $Zn(CN)_2$ (non-interpénétrées) possèdent un coefficient d'expansion thermique négatif plus élevé que celui de la phase I ($\alpha_V^I = -28.27 \text{ M.K}^{-1}$). Ceci est en bon accord avec les résultats expérimentaux de Phillips *et al.* qui ont montré que les structures non-interpénétrées de matériaux analogues, $Cd(CN)_2$, présentent un phénomène d'expansion thermique négative plus important que celui du matériau possédant un réseau interpénétré.[215]

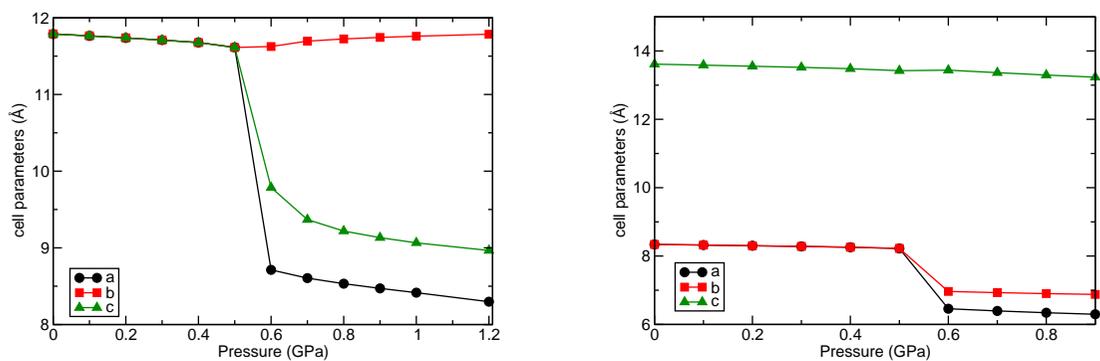


Figure 4.31 : Évolution des paramètres de maille de la phase *dia* (à gauche) et de la phase *lon* (à droite) sous compression calculée par dynamique moléculaire à 300 K.

4.3.4 Thermodynamique de l'intrusion de fluide

Dans cette partie on s'intéresse, d'un point de vue thermodynamique, au polymorphisme induit par l'intrusion de fluide observé dans la famille des $Zn(CN)_2$. De manière générale, l'adsorption d'un fluide dans un matériau flexible est décrit dans l'ensemble statistique osmotique. Dans cet ensemble, les paramètres de contrôle sont le nombre de molécules du matériau, N_{host} , le potentiel chimique du fluide μ_{ads} , la contrainte mécanique exercée sur le système σ et la température T . Dans cet ensemble le potentiel thermodynamique Ω_{os} s'écrit de la manière suivante :

$$\Omega_{\text{os}} = U - TS - \mu_{\text{ads}}N_{\text{ads}} + \sigma V \quad (4.12)$$

où V est le volume de la maille unitaire du matériau et N_{ads} le nombre de molécules de fluide adsorbées.

Dans le cas particulier où le matériau étudié possède un nombre fini de structures métastables, il est possible de se placer dans l'ensemble dit *sous-osmotique* pour décrire de manière analytique les transitions de phase du matériau au cours de l'adsorption. Dans ce sous-ensemble de l'ensemble osmotique, le nombre de degrés de liberté de la structure du matériau est limité aux conformations correspondant aux structures métastables du matériau.[62, 216] Ainsi, le potentiel thermodynamique de chaque phase i du matériau peut s'exprimer sous la forme suivante [217] :

$$\Omega_{\text{os}}^{(i)}(T, P, \mu) = F_{\text{host}}^{(i)}(T) + \sigma V_i - \int_0^\mu N_{\text{ads}}^{(i)}(T, \mu) d\mu \quad (4.13)$$

Cette expression est constituée de trois termes :

- L'énergie libre $F_{\text{host}}^{(i)}$ de la phase i du matériau vide.
- Le terme PV_i qui fait intervenir le volume de maille de la phase i noté V_i et la contrainte mécanique σ . Généralement, la contrainte mécanique σ est assimilée à une pression isotrope, P .
- Un terme qui caractérise l'interaction entre le fluide et le matériau, et qui dépend du potentiel chimique du fluide μ et la quantité adsorbée dans le matériau N_{ads} . Dans une expérience d'intrusion de fluide la potentiel chimique μ est lié à la pression externe du fluide, elle-même égale à la pression mécanique P (si le fluide est isostatique).

Ainsi, la comparaison des potentiels thermodynamiques de chaque phase du matériau permet de déterminer la stabilité relative de ces différentes phases en fonction des conditions thermodynamiques de température et de pression. Cette équation permet également de décrire de manière générale comment l'adsorption influence l'équilibre entre les différentes phases du matériau. Ce cadre thermodynamique [218, 219] développé au sein de l'équipe a notamment permis d'étudier et de rationaliser l'évolution des propriétés d'adsorption des MOFs flexibles, telles que les matériaux de la famille MIL-53, en fonction de la température et de la coadsorption de mélanges de gaz.[174, 175, 220, 176]

Afin de rationaliser le polymorphisme des matériaux de la famille $Zn(CN)_2$ induit par l'intrusion de fluide, nous avons calculé la différence de potentiel thermodynamique osmotique $\Delta\Omega_{\text{os}}$ entre la phase *dia* et la phase I ($\Delta\Omega_{\text{os}}^{\text{dia/I}}$) et entre la phase *lon* et la phase I ($\Delta\Omega_{\text{os}}^{\text{lon/I}}$). Je détaille ci-dessous comment les trois termes de l'équation 4.13 ont été calculés.

Énergie libre :

Phase du matériau		ΔU (kJ/mol/Zn)	ΔTS (kJ/mol/Zn)	ΔF (kJ/mol/Zn)
DFT	dia	+17.22	-2.16	+19.38
DFT	lon	+19.36	+3.61	+15.75
MD	dia	+5.76	-	+7.92
MD	lon	+5.89	-	+2.28

Tableau 4.15 : Contributions énergétiques par rapport à la phase I calculées par calculs quantiques (DFT) et dynamique moléculaire à 300 K (MD).

Pression (GPa)	$P\Delta V_{\text{dia/I}}$ (kJ/mol/Zn)	$P\Delta V_{\text{lon/I}}$ (kJ/mol/Zn)
0	0	0
0.5	31.4	31.4
1	61.1	61.1
1.5	89.4	89.4
2	116.5	115.4
2.5	142.7	87.5

Tableau 4.16 : Évolution du terme $P\Delta V$ par rapport à la phase I en fonction de la pression calculés à partir des résultats des calculs quantiques.

Il existe plusieurs manières de calculer l'énergie d'un système, par calculs quantiques ou dynamique moléculaire. Les valeurs d'énergie obtenues par calculs quantiques sans correction de Grimme ne sont pas satisfaisantes car on n'observe pas de grande différence entre les phases poreuses et la phase I qui contient un réseau interpénétré, ce qui n'est pas physique. Or, l'énergie d'interpénétration est principalement due aux interactions de dispersion entre les sous-réseaux d'où l'importance d'inclure la correction de Grimme dans nos calculs. J'ai donc calculé l'énergie $\Delta U^{i/I}$, de chaque phase i poreuse par rapport à la phase I, à partir de calculs quantiques (correction de Grimme). Je l'ai également comparée aux résultats issus de simulations de dynamique moléculaire. La correction de Grimme est connue pour surestimer les valeurs d'énergie, ce qui justifie le fait que les valeurs calculées par calculs quantiques sont supérieures à celles obtenues à partir des simulations de dynamique moléculaire. La valeur d'énergie réaliste est donc sûrement entre les deux valeurs calculées.

L'énergie libre d'un matériau est très dure à évaluer, et j'ai donc suivi une approximation simple : l'entropie de chaque phase est approximée par l'entropie vibrationnelle obtenue à partir d'un calcul des fréquences de vibration au point Γ . À partir de ces grandeurs, j'ai calculé les différences d'énergie libre $\Delta F^{i/I}$ (tableau 4.15).

Terme de volume :

À partir des calculs quantiques de compression des phases *dia* et *lon*, j'ai calculé le terme $P\Delta V$ dans la gamme de pression 0 – 2.5 GPa (tableau 4.16) pour les deux phases *dia* et *lon* du matériau. On remarque que l'évolution du volume des deux phases poreuses est identique jusqu'à la transition (1.5 GPa).

Terme d'adsorption :

Le dernier terme à évaluer est celui qui dépend de l'adsorption. Pour ce faire, j'ai effectué des

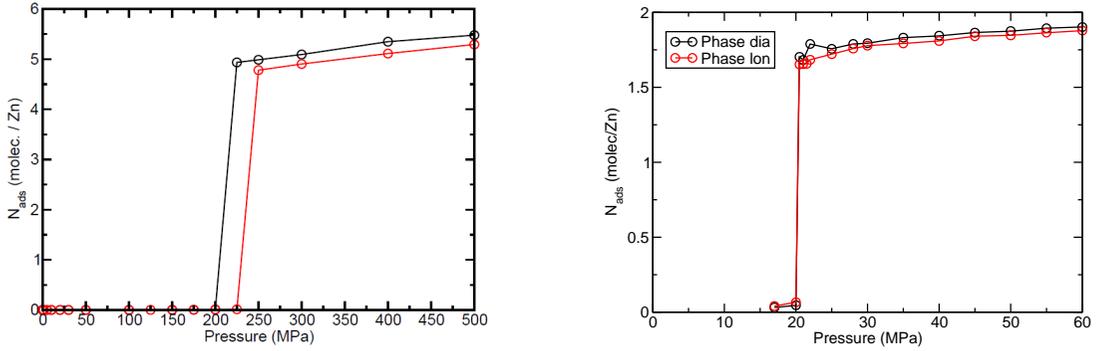


Figure 4.32 : Isothermes d'adsorption d'eau (à gauche) et de méthanol (à droite) dans la phase *dia* et la phase *lon* calculées par GCMC à 300 K.

Phase	N_{ads,H_2O} (molec./Zn)	$P_{int}^{H_2O}$ (MPa)	$N_{ads,MeOH}$ (molec./Zn)	P_{int}^{MeOH} (MPa)
dia	5.16	225	1.83	20
lon	4.94	250	1.79	20

Tableau 4.17 : Valeurs moyennes de la quantité maximale adsorbée et pression d'intrusion de l'eau et du méthanol dans la phase *dia* et la phase *lon* à 300 K déterminées par GCMC.

simulations Monte-Carlo dans l'ensemble grand canonique d'intrusion d'eau et de méthanol à 300 K (figure 4.32). Ces simulations permettent de calculer la valeur moyenne de la quantité de molécules adsorbées dans chacune des deux phases poreuses de $Zn(CN)_2$ et de déterminer la pression d'intrusion (tableau 4.17).

Puis, à partir des données expérimentales (volume molaire en fonction de la pression) tabulées dans la base de données des fluides du NIST, j'ai établi la relation $\mu(P)$ du méthanol et celle de l'eau, qui sont quasi-linéaires dans le domaine qui nous intéresse :

$$\mu_{MeOH} \approx 3.388 \cdot 10^{-2} \times P \quad \text{et} \quad \mu_{H_2O} \approx 1.58 \cdot 10^{-2} \times P \quad (4.14)$$

avec P en MPa et μ en kJ/mol.

Ainsi le potentiel chimique correspondant à la pression d'intrusion d'eau dans la phase *dia* est de 3.56 kJ/mol et celui correspondant à l'intrusion de méthanol dans la phase *lon* est de 0.68 kJ/mol. Le troisième terme de l'équation 4.13 relatif à l'adsorption peut alors être calculé. Les valeurs sont reportées dans le tableau 4.18.

Une fois les trois termes de l'équation 4.13 calculés nous pouvons déterminer la pression d'intrusion d'eau et méthanol à partir de laquelle chacune des deux phases *dia* et *lon* est favorisée par rapport à la phase I du matériau. La phase *dia* de $Zn(CN)_2$ est stabilisée pour une pression d'intrusion d'eau comprise entre 1.5 et 2 GPa, les valeurs respectives du potentiel thermodynamique sont $\Delta\Omega_{os}^{dia/I} = 4.88$ kJ/mol/Zn et $\Delta\Omega_{os}^{dia/I} = -8.82$ kJ/mol/Zn. La phase *lon* est quant à elle favorisée pour une pression d'intrusion de méthanol entre 2 et 2.5 GPa avec respectivement $\Delta\Omega_{os}^{lon/I} = 11.05$ kJ/mol/Zn et $\Delta\Omega_{os}^{lon/I} = -47.15$ kJ/mol/Zn. On observe un accord qualitatif avec les données expérimentales de Chapman *et coll.* [202] qui observe la transition I \rightarrow *dia* et I \rightarrow *lon* pour une pression d'intrusion de l'ordre de 1.2 GPa en présence respectivement d'eau et de méthanol.

Pression	$N_{ads}^{dia}(\mu - \mu_{int})$ (kJ/mol/Zn)	$N_{ads}^{lon}(\mu - \mu_{int})$ (kJ/mol/Zn)
0	0	0
0.5	22.42	29.1
1	63.18	59.4
1.5	103.9	89.75
2	144.7	120.1
2.5	185.5	150.4

Tableau 4.18 : Valeurs du terme relatif à l’adsorption d’eau dans la phase *dia* et de méthanol dans la phase *lon* à 300 K en fonction de la pression.

Je me suis également intéressée à la sélectivité entre la phase *dia* et la phase *lon* de manière à rationaliser les observations expérimentales. Ainsi, j’ai calculé la différence de potentiel thermodynamique $\Delta\Omega_{os}^{lon/dia}$ pour l’intrusion d’eau et de méthanol. En présence d’eau, la phase *dia* est favorisée par rapport à la phase *lon* dans la gamme de pression 0 – 1 GPa. Et la phase *lon* est stabilisée par rapport à la phase *dia* sous intrusion de MeOH pour une pression supérieure à 0.5 GPa. Il existe donc un facteur thermodynamique qui favorise la phase *dia* en présence d’eau et la phase *lon* en présence de MeOH, cependant la gamme de pression n’est pas la même que celle déterminée expérimentalement. Afin d’améliorer nos résultats et de reproduire quantitativement les expériences, il faudrait d’une part simuler l’intrusion d’un mélange MEW plutôt que du méthanol et d’autre part faire des simulations Monte-Carlo dans l’ensemble osmotique.

4.3.5 Imidazolate de cadmium

Dans cette partie, je m’intéresse à un matériau présentant, comme la $Zn(CN)_2$, une topologie anticuprite (figure 4.33). Ces deux matériaux de nature chimique très différente partagent néanmoins des caractéristiques structurales. En effet, dans la $Cd(im)_2$ les centres métalliques Cd^{2+} remplacent les cations Zn^{2+} et les ligands imidazolates occupent la place des anions CN^- . La phase de $Cd(im)_2$ stable dans les conditions ambiantes est isomorphe à la phase $Zn(CN)_2$ -II (stable à haute pression) : la liaison Cd–Im–Cd n’est pas linéaire. On peut donc envisager l’existence d’une phase $Cd(im)_2$ de structure analogue à celle de la $Zn(CN)_2$ -I de symétrie plus élevée. La transition structurale I \rightarrow II de la $Zn(CN)_2$ étant induite par la pression, l’application d’une pression négative (tension, équivalente à l’adsorption) sur la charpente de la $Cd(im)_2$ devrait induire une transition structurale vers une phase hypothétique $Cd(im)_2$ -I. Cependant, expérimentalement cette stratégie n’est pas réalisable car le matériau présente une structure non poreuse (réseau interpénétré). Collings *et al.* ont cependant mis en évidence l’existence de la transition structurale II \rightarrow I de la $Cd(im)_2$ sous l’effet la température.[203]

J’ai étudié le comportement mécanique de la $Cd(im)_2$ pour voir si comme la $Zn(CN)_2$, ce matériau présente une transition structurale induite par la pression. J’ai effectué des calculs DFT à partir de la structure hypothétique ordonnée $Cd(im)_2$ -I proposée par Ines Collings. Dans un premier temps, j’ai relaxé cette structure à -2 GPa qui s’est avérée stable en pression négative. Ensuite j’ai étudié le comportement du matériau dans la gamme de pression $-2 - 5$ GPa. La figure 4.34 présente l’évolution des paramètres de maille de la $Cd(im)_2$ sous compression. On observe alors une transition structurale du matériau vers 0 GPa ce qui est en bon accord avec les observations expérimentales puisque la phase $Cd(im)_2$ -II est stable dans les conditions ambiantes.

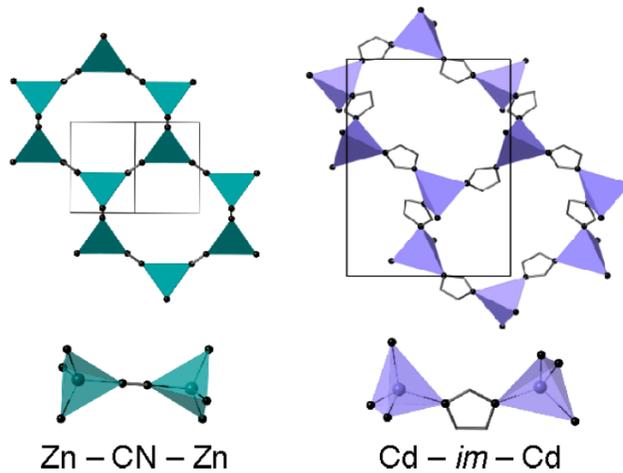


Figure 4.33 : Représentation schématique de la structure cristalline et de l'environnement de coordination des matériaux présentant une topologie anticuprite : $Zn(CN)_2$ -I et $Cd(im)_2$. Image tirée de la référence [203].

Nos résultats permettent de confirmer l'existence d'une transition structurale *ordre-désordre* de la $Cd(im)_2$ induite par la pression. Les deux matériaux $Cd(im)_2$ et $Zn(CN)_2$, bien que de nature chimique très différente, présentent un comportement mécanique sous compression similaire dû à la topologie commune de leur structure.

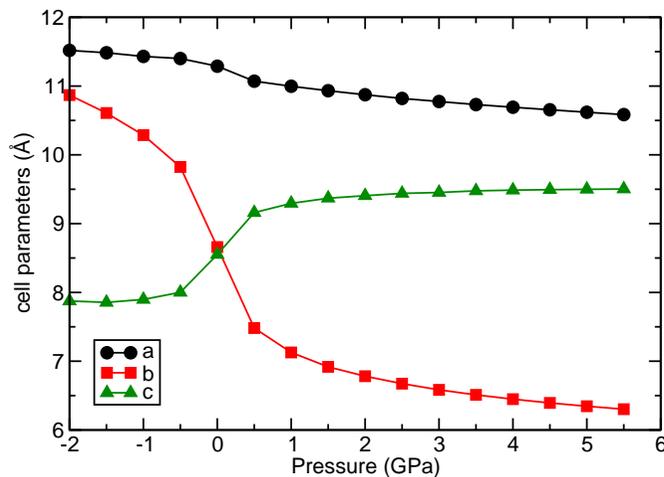


Figure 4.34 : Évolution des paramètres de maille de la $Cd(im)_2$ sous compression calculée par DFT.

4.4 Conclusion

Cette étude de la stabilité mécanique des MOFs, nous a permis de mettre en évidence que le phénomène d'amorphisation de la ZIF-8 observé sous l'effet de la pression est dû à une instabilité mécanique induite par une diminution de la résistance du matériau sous contrainte de cisaillement (*shear mode softening*). En effet, la constante élastique C_{44} diminue sous compression mécanique. De plus, nous avons montré que la température n'influence pas le comportement mécanique de la ZIF-8 ce qui est en bon accord avec les données expérimentales, et que la présence de molécules adsorbées augmente la stabilité mécanique du matériau sous compression.

Nous avons également mis en évidence la présence d'un transfert de proton dans les matériaux de la famille des *Zinc Aeryl Gate* induit par la pression mécanique, ce qui a permis d'expliquer les observations expérimentales. Ce travail constitue la première étude reportant l'observation d'un tel phénomène au sein d'une MOF.

Nous avons également confirmé l'existence de phases métastables poreuses de $\text{Zn}(\text{CN})_2$. Nous avons alors montré comment l'intrusion de différents fluides peut conduire à l'une ou l'autre des phases de $\text{Zn}(\text{CN})_2$. L'étude de la $\text{Cd}(\text{im})_2$ a révélé que ce matériau peut également présenter une transition structurale *ordre-désordre* de même nature que celle observée chez les $\text{Zn}(\text{CN})_2$ laissant penser que ce phénomène est générique.

En conclusion, cette étude illustre bien la complémentarité entre les expériences et la simulation moléculaire. Les méthodes utilisées dans cette étude constituent une boîte à outils qui pourra permettre d'orienter la synthèse de nouveaux polymorphes de MOFs par la prédiction des conditions favorisant la formation d'une phase métastable particulière (dense ou poreuse), ainsi que leurs conditions de stabilité mécanique.