

Propriétés mécaniques des *Soft Porous Crystals*

Depuis ces dernières années, les MOFs ont suscité un grand engouement de la communauté scientifique en raison de leur grande diversité structurale et de la possibilité de moduler leurs propriétés physico-chimiques. Plus récemment, une nouvelle catégorie de MOFs a émergé : les *Soft Porous Crystals* (SPCs) [11], présentant une grande flexibilité structurale en réponse à de nombreux stimuli physico-chimiques. Certains de ces matériaux présentent notamment des transitions structurales induites par l'adsorption de gaz. Ces nouveaux matériaux poreux flexibles ont été proposés pour un grand nombre d'applications industrielles dans les domaines de la séparation gazeuse, de la catalyse ou encore de la vectorisation thérapeutique (chapitre 1). Cependant si l'on dénombre plus de 1000 publications par an sur le domaine, il existe très peu d'études s'intéressant à la stabilité mécanique [114] ou hydrothermale [115] des MOFs, bien que cruciales pour envisager des applications à l'échelle industrielle. L'étude présentée dans ce chapitre s'inscrit dans ce contexte, en lien avec les travaux récents de l'équipe qui a proposé que la pression mécanique externe exercée sur la charpente du matériau joue un rôle important dans l'observation des transitions structurales des SPCs.[59, 116, 117]

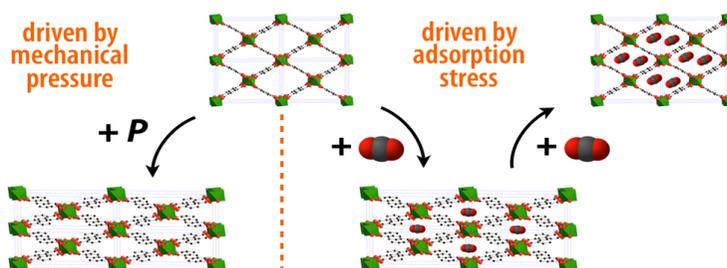


Figure 3.1 : Représentation de la transition structurale de la MIL-53(Al)-lp (*large pore*) vers la phase np (*narrow pore*) qui peut être induite par la pression mécanique ou l'adsorption.[118]

Les caractérisations expérimentales montrent que les transitions structurales des MOFs présentent systématiquement de larges hystèreses. Des expériences de diffraction des rayons X *in*

situ ont mis en évidence qu'au cours des transitions, les deux phases du matériau coexistent et que leur proportion évolue continûment. En collaboration avec Alexander Neimark, l'équipe a développé un modèle donnant une vision plus mécanique des transitions structurales des SPCs, qui jusqu'alors étaient traitées principalement avec des considérations structurales, énergétiques ou thermodynamiques. Cette approche repose sur l'hypothèse que les contraintes mécaniques créées par l'adsorption au sein du matériau constituent la grandeur clef qui détermine l'occurrence des transitions structurales. Ce modèle introduit naturellement une dissymétrie conduisant à l'existence de boucles d'hystérèse autour de chaque transition.

Tout d'abord, je me suis intéressée au comportement de ces matériaux dans leur domaine élastique afin de mettre en évidence le lien entre la flexibilité structurale de ces matériaux (existence de transitions structurales) et leur flexibilité dans le régime élastique. Ensuite, j'ai développé et utilisé une méthodologie, basée sur des calculs quantiques et la dynamique moléculaire "premiers principes", pour prédire et caractériser la flexibilité de certains MOFs présentant une structure de type treillis ("*wine-rack*"). Mais avant de présenter ces résultats, je reviendrai brièvement sur les concepts de base de la mécanique des matériaux.

Les travaux de thèse décrits dans ce chapitre ont donné lieu à trois publications.[119, 120, 121]

3.1 De la mécanique des matériaux aux constantes élastiques des MOFs

3.1.1 La mécanique des matériaux

La mécanique des matériaux permet d'étudier le comportement d'un matériau lorsqu'il est soumis à une contrainte mécanique extérieure (en anglais *stress*, et généralement noté σ). Sous l'effet de cette contrainte, le matériau peut réagir de différentes manières. Généralement on observe une modification de la taille et de la forme du solide. On distingue deux types de déformation du solide en fonction de l'intensité de la force extérieure exercée sur le matériau. Dans le domaine élastique du matériau les déformations sont réversibles, le matériau retrouve son état initial lorsque la sollicitation mécanique s'arrête. Au-delà du domaine élastique, le matériau va se déformer plastiquement, de manière irréversible jusqu'à la rupture (figure 3.2).

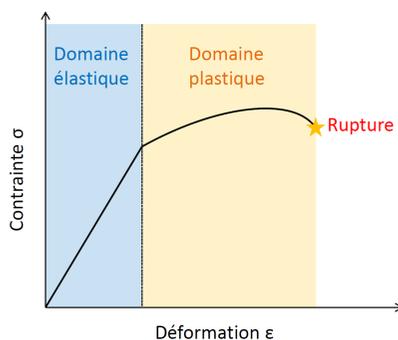


Figure 3.2 : Courbe schématique contrainte vs déformation d'un matériau.

La loi de Hooke généralisée

Dans le régime linéaire (*i.e.* à la limite des faibles déformations), le comportement élastique d'un matériau est déterminé par la loi de Hooke tensorielle reliant le tenseur des contraintes σ_{ij} et le tenseur des déformations ε_{ij} à travers le tenseur des constantes élastiques de 2^e ordre (*stiffness tensor*) \mathbf{C} ou le tenseur des compliances élastiques de 2^e ordre (*compliance tensor*) \mathbf{S} , tous deux de rang 4 :

$$\sigma_{ij} = \sum_{kl} C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (3.1)$$

$$\varepsilon_{ij} = \sum_{kl} S_{ijkl} \sigma_{kl} \quad (3.2)$$

où les indices $\{i, j, k, l\}$ vont de 1 à 3. Le tenseur élastique \mathbf{C} est alors composé de 81 constantes élastiques notées C_{ijkl} (*i.e.* coefficients du tenseur). La symétrie des tenseurs ε et σ , de rang 2, impose de manière générale des symétries sur les indices, permettant de réduire à 21 le nombre de coefficients élastiques indépendants nécessaires à la description d'un solide totalement anisotrope. On introduit la notation de Voigt afin de simplifier l'écriture des tenseurs. Dans cette représentation, à chaque couple d'indices (i, j) est associé un indice k ($k = 1, 2, \dots, 6$) selon la correspondance suivante : 11 \rightarrow 1, 22 \rightarrow 2, 33 \rightarrow 3, 23 \rightarrow 4, 13 \rightarrow 5, 12 \rightarrow 6. On peut alors exprimer le tenseur élastique sous la forme d'une matrice symétrique 6×6 composée de 21 constantes élastiques indépendantes C_{ij} . Dans la notation de Voigt, les tenseurs des contraintes σ et des déformations ε s'expriment alors sous la forme de vecteurs de longueur 6. La symétrie des matériaux cristallins, tels que les MOFs, permet également de réduire le nombre de constantes élastiques indépendantes du tenseur élastique. Par exemple, le comportement élastique d'un matériau de symétrie monoclinique sera décrit par 13 constantes élastiques, alors que seulement 9 constantes élastiques seront nécessaires pour décrire le comportement mécanique dans le domaine élastique d'un matériau de symétrie orthorhombique, et 3 dans le cas des groupes d'espace cubiques :

$$C_{\text{mono}} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & & & \\ \cdot & C_{22} & C_{23} & & & \\ \cdot & \cdot & C_{33} & & & \\ & & & C_{44} & & \\ \cdot & \cdot & \cdot & & C_{55} & \\ & & & & & C_{66} \end{pmatrix} \quad (3.3)$$

$$C_{\text{ortho}} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & & & \\ \cdot & C_{22} & C_{23} & & & \\ \cdot & \cdot & C_{33} & & & \\ & & & C_{44} & & \\ & & & & C_{55} & \\ & & & & & C_{66} \end{pmatrix} \quad (3.4)$$

$$C_{\text{cubique}} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & & & \\ \cdot & C_{11} & C_{12} & & & \\ \cdot & \cdot & C_{11} & & & \\ & & & C_{44} & & \\ & & & & C_{44} & \\ & & & & & C_{44} \end{pmatrix} \quad (3.5)$$

Signification physique des constantes élastiques

Les propriétés mécaniques du matériau, dans le domaine élastique, sont intégralement décrites par le tenseur des constantes élastiques défini précédemment. On peut également l'exprimer sous la forme de plusieurs grandeurs "dérivées", dont l'interprétation physique est plus directe que le tenseur lui-même. La figure 3.3 présente de manière schématique les différentes propriétés mécaniques d'un matériau :

- Le module de Young caractérise la déformation du matériau dans la direction d'application d'une contrainte mécanique uniaxiale.
- La compressibilité linéaire définit la déformation du matériau dans une direction donnée, sous l'application d'une compression isostatique.
- Le module de cisaillement caractérise la déformation du matériau sous l'effet d'une contrainte de cisaillement.
- Le ratio de Poisson définit quant à lui la déformation du matériau dans une direction perpendiculaire à la direction selon laquelle une contrainte uniaxiale est appliquée.

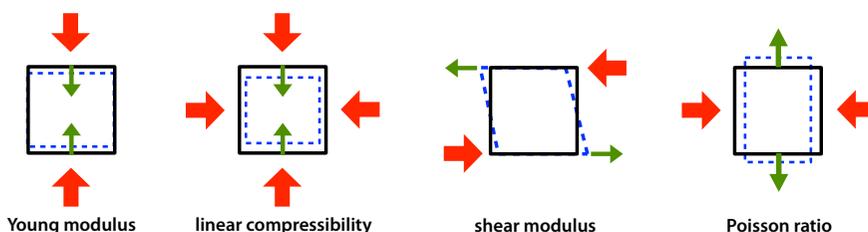


Figure 3.3 : Représentation schématique des propriétés mécaniques d'un matériau. Les flèches rouges représentent les directions des contraintes exercées sur le matériau et les flèches vertes la direction dans laquelle est mesurée la déformation du matériau.

3.1.2 La méthodologie de calculs

Calcul des constantes élastiques

Au cours de ma thèse, j'ai utilisé des méthodes de chimie quantique afin de déterminer les constantes élastiques des différentes MOFs étudiées. Il existe deux approches différentes pour le calcul des constantes élastiques à partir de calculs *ab initio*. La première méthode, introduite par Nielsen et Martin [122, 123] en 1983, consiste à résoudre dans le cas général un système de six équations linéaires (six composantes du *stress*) à 21 variables (*i.e.* constantes élastiques). Ce jeu d'équations est construit à partir du tenseur de stress calculé pour chaque déformation. Cette méthode directe a notamment été utilisée pour la prédiction des constantes élastiques des matériaux céramiques par Yao *et al.*[124] Dans notre approche, le calcul des constantes élastiques repose sur le développement de Taylor au second ordre de l'énergie totale du système en fonction de la déformation ε :

$$C_{ij} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_i \partial \varepsilon_j} \right) \quad (3.6)$$

Nous avons utilisé le code CRYSTAL09 [125, 126] dans lequel est implémenté le calcul des tenseurs élastiques.[127] La procédure de calcul est la suivante :

1. La première étape consiste en la relaxation de la géométrie du système. La position des atomes et les paramètres de maille du matériau sont optimisés. La structure d'énergie minimale ainsi obtenue sert de référence ($\varepsilon = 0$).
2. La symétrie de la structure cristalline est ensuite analysée afin de déterminer les modes de déformation indépendants ε_i ($i = 1 \dots 6$) compatibles avec la symétrie du matériau.
3. Pour chaque mode de déformation ε_i , $2n$ structures déformées sont créées pour différentes amplitudes de déformation $\varepsilon_k = k\delta\varepsilon_i$, avec $-n \leq k \leq n$. Ensuite, pour chaque structure déformée, l'énergie du système est minimisée en relaxant seulement la position des atomes de la maille. Les dérivées premières $\left(\frac{\partial E}{\partial \varepsilon_j}\right)$ sont obtenues en chaque point de manière analytique (figure 3.4).
4. Pour chaque mode de déformation i , la donnée des $\left(\frac{\partial E}{\partial \varepsilon_j}\right)_{\varepsilon_k = k\delta\varepsilon_i}$ vs k permet par différences finies de calculer les dérivées secondes, c'est-à-dire les constantes C_{ij} .
5. Chaque mode de déformation ε_i permet le calcul d'une ligne de la matrice élastique \mathbf{C} , ainsi à partir de tous les modes de déformation du matériau, la matrice élastique peut être reconstruite. La symétrie de la matrice obtenue permet de valider (ou non) le calcul mixte analytique/numérique des dérivées secondes.

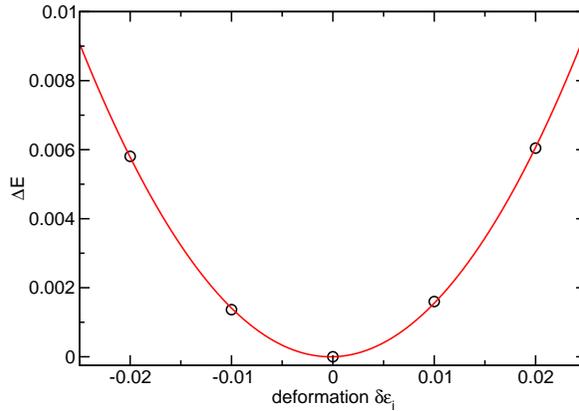


Figure 3.4 : Représentation de la courbe d'énergie en fonction de la déformation $\delta\varepsilon_i$ (en rouge : courbe ajustée).

Calcul et représentation des modules élastiques

À partir de la matrice élastique \mathbf{C} , les modules élastiques qui caractérisent le comportement du matériau sont calculés. La première étape consiste en la vérification des conditions de stabilité de Born. La matrice élastique \mathbf{C} doit être définie positive *i.e.* ses valeurs propres doivent être strictement positives.[128] Par exemple, dans le cas des systèmes de symétrie cubique, cela implique :

$$C_{44} > 0 \quad ; \quad C_{11} - C_{12} > 0 \quad ; \quad C_{11} + 2C_{12} > 0 \quad (3.7)$$

Ensuite, nous calculons la matrice des compliances élastiques \mathbf{S} qui est l'inverse de la matrice élastique \mathbf{C} . À partir de cette matrice, nous pouvons calculer les modules élastiques

directionnels.[129] La variation des modules élastiques en fonction des directions peut être représentée par une surface tridimensionnelle. On définit alors deux vecteurs unitaires perpendiculaires entre eux \mathbf{u} et \mathbf{v} tels que :

$$\mathbf{u} = \begin{pmatrix} \sin \theta \cos \varphi \\ \sin \theta \sin \varphi \\ \cos \theta \end{pmatrix}, \quad \text{et} \quad \mathbf{v} = \begin{pmatrix} \cos \theta \cos \varphi \cos \chi - \sin \theta \sin \chi \\ \cos \theta \sin \varphi \cos \chi + \cos \theta \sin \chi \\ -\sin \theta \cos \chi \end{pmatrix} \quad (3.8)$$

avec $0 \leq \theta \leq \pi$, $0 \leq \varphi \leq 2\pi$ et $0 \leq \chi \leq 2\pi$.

En appliquant la formule de rotation du tenseur \mathbf{S} , on peut exprimer, dans la convention de sommation d'Einstein, le module de Young selon la direction \mathbf{u} , $E(\mathbf{u})$ de la manière suivante :

$$E(\mathbf{u}) = \frac{1}{u_i u_j u_k u_l \mathbf{S}_{ijkl}} \quad (3.9)$$

De manière similaire, la compressibilité linéaire $\beta(\mathbf{u})$ s'exprime sous la forme :

$$\beta(\mathbf{u}) = u_i u_j \mathbf{S}_{ijkk} \quad (3.10)$$

La compressibilité linéaire $\beta(\mathbf{u})$ caractérise alors la compression du matériau selon la direction \mathbf{u} , en réponse à une compression isostatique.

Le module de cisaillement $G(\mathbf{u}, \mathbf{v})$ qui caractérise la déformation du matériau lors de l'application d'une contrainte de cisaillement selon le vecteur \mathbf{u} dans le plan normal à \mathbf{v} est donné par la formule suivante :

$$G(\mathbf{u}, \mathbf{v}) = (u_i v_j u_k v_l \mathbf{S}_{ijkl})^{-1} \quad (3.11)$$

Enfin le ratio de Poisson $\nu(\mathbf{u}, \mathbf{v})$ qui caractérise la déformation du matériau selon la direction \mathbf{v} en réponse à l'application d'une contrainte uniaxiale selon le vecteur \mathbf{u} est défini par l'expression suivante :

$$\nu(\mathbf{u}, \mathbf{v}) = -\frac{u_i u_j v_k v_l \mathbf{S}_{ijkl}}{u_i u_j u_k u_l \mathbf{S}_{ijkl}} \quad (3.12)$$

Le module de Young et la compressibilité linéaire, $E(\mathbf{u})$ et $\beta(\mathbf{u})$, qui ne dépendent que d'une direction de l'espace, peuvent être représentés par des surfaces 3D. Le module de cisaillement et le ratio de Poisson dépendent de deux directions, \mathbf{u} et \mathbf{v} , ce qui rend difficile leur représentation graphique. Un moyen de simplifier leur représentation est de considérer pour chaque θ et φ , le minimum et le maximum de la valeur. Par exemple pour le module de cisaillement on représentera :

$$G_{min}(\theta, \varphi) = \min_{\chi} G(\theta, \varphi, \chi) \quad \text{et} \quad G_{max}(\theta, \varphi) = \max_{\chi} G(\theta, \varphi, \chi) \quad (3.13)$$

3.1.3 Détails techniques

Calculs quantiques

Le calcul des constantes élastiques des différentes MOFs étudiées a été effectué avec le code CRYSTAL09 qui se base sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en bases atomiques localisées. Les calculs quantiques ont été réalisés sur une maille élémentaire du matériau en

considérant les éléments de symétrie de la structure et en utilisant des conditions périodiques aux limites. Nous avons choisi la fonctionnelle d'échange corrélation B3LYP [111] avec une correction empirique des interactions de dispersion introduite par Grimme (D2).[130, 131] Nous avons comparé les valeurs des constantes élastiques obtenues avec et sans corrections de Grimme, car cette méthode correctrice des énergies peut, selon les systèmes, surestimer les interactions de Van der Waals. Les variations sur les constantes élastiques étant inférieures à 3%, nous avons conclu que la correction de Grimme n'a pas d'impact notable sur les propriétés mécaniques des MOFs étudiées. Nous avons utilisé des bases atomiques "tous électrons" pour les atomes H, C, O, Al, et Zr, et un pseudo-potentiel de type Durand-Barthelat pour l'atome In.[132] Cette méthodologie est maintenant bien établie pour le calcul des structures [133], des énergies [131], des propriétés électroniques [134] et des constantes élastiques [125, 127] des MOFs.

Afin de calculer les constantes élastiques des matériaux, la structure de départ doit être convergée avec des critères de convergence stricts de manière à s'approcher le plus possible de la structure d'énergie minimale. Le critère de convergence du déplacement de carré moyen a été fixé à 0.0005 et celui des gradients à 0.0003. L'amplitude de déformation δ utilisée pour le calcul des constantes élastiques est $\delta = 0.005$ (0.5 %), et le nombre de points $(2n + 1)$ pour chaque mode de déformation vaut 5. Des calculs sous pression isostatique ont également été effectués avec le code CRYSTAL09. La symétrie des structures obtenues a ensuite été systématiquement vérifiée avec le code PLATON.[135]

Dans le cas de la NOTT-300, la symétrie du matériau a été réduite du groupe tétragonal ($I4_122$) vers un groupe orthorhombique ($I2_12_12_1$) pour être en bon accord avec la nature de la déformation de cisaillement imposée. Les calculs quantiques ont été effectués à l'IDRIS sur les machines vargas et ada et nous avons utilisé pour chaque calcul quantique 32 à 64 processeurs sur une durée qui varie de 100 h à 500 h en fonction du matériau.

Calculs premiers principes

En complément des calculs "statiques" décrits ci-dessus, nous avons effectué des calculs de dynamique moléculaire "premiers principes" (FPMD) de la NOTT-300 avec le code CP2K [136]. Ce programme se base sur la formulation de Kohn-Sham de la fonctionnelle de la densité comme implémenté dans le module QUICKSTEP [137] : les orbitales de Kohn-Sham sont développées comme des bases atomiques gaussiennes et la densité électronique est développée sur une base auxiliaire d'ondes planes. Nous avons effectué des simulations à pression constante ce qui nécessite une grande précision dans l'évaluation des forces atomiques afin de faire converger la contrainte mécanique exercée sur la charpente du matériau, comme démontré au sein de l'équipe par les travaux de Volker Haigis.[138] Nous avons donc utilisé des bases TZV2P pour tous les atomes (Al, O, C, H) et une valeur de *cut-off* relativement élevée de 600 Ry pour l'énergie. Les interactions entre les noyaux ioniques et les électrons de valence sont décrites par les pseudo-potentiels GTH [139]. La fonctionnelle d'échange-corrélation utilisée est PBE [140]. Nous avons également utilisé une correction empirique de l'énergie de dispersion de type Grimme (D2).[130]

Une seule maille de la NOTT-300 a été simulée en raison de la taille de ce système. La déformation de la structure du matériau a été étudiée à partir de simulations FPMD dans l'ensemble (N, σ, T) pour lequel tous les paramètres de maille sont autorisés à évoluer au cours du temps (la symétrie du système n'est donc pas fixée). Le pas de temps pour l'intégration des équations de Newton utilisé est de 0.5 fs. Le matériau a été deutéré. Le thermostat CSVR [141] a été utilisé avec une constante de temps de 0.1 ps. La constante de temps du barostat utilisé est de 0.2 ps de manière à pouvoir imposer différentes valeurs de la pression isostatique (0 MPa, 500

MPa, 700 MPa et 1 GPa). Pour toutes ces simulations, le temps total de simulation est 6 ps.

3.2 État de l'art

Depuis 2006, seulement quelques études concernant les propriétés mécaniques des matériaux hybrides organiques-inorganiques ont été publiées. La plupart de ces études portent sur la MOF-5, l'une des premières MOF synthétisées, et sur la famille très étudiée des IRMOFs.[142, 143, 144, 145, 146, 147, 148] D'autres études portent sur la HKUST-1 (ou Cu-BTC) [149, 150] et sur les matériaux de la famille des ZIFs.[151] La plupart de ces études sont théoriques car les mesures expérimentales sont difficiles à réaliser.

Le tableau 3.1 répertorie les différentes valeurs des constantes élastiques C_{ij} de la MOF-5 obtenues par simulation moléculaire. Bahr *et al.* [145] sont les premiers à proposer une étude expérimentale et théorique du comportement mécanique de la MOF-5. Ils ont ainsi estimé, expérimentalement par nanoindentation, la valeur moyenne du module élastique (*i.e.* module de Young) selon la face (100) du cristal, $E_{(100)} = 7.9$ GPa (en tenant compte de l'anisotropie élastique du cristal cubique). Les valeurs obtenues par calcul DFT du module de Young directionnel sont : $E_{(100)} = 21.6$ GPa et $E_{(111)} = 7.5$ GPa. On observe alors que les valeurs de $E_{(100)}$ calculées par les méthodes quantiques, hormis celle obtenue par Mattesini *et al.*, sont trois fois plus grandes que celle mesurée par nanoindentation. On note que les résultats sont qualitatifs et non quantitatifs, car les mesures expérimentales (méthode macroscopique) et théoriques sont effectuées à différentes échelles. Des études en température ont également été menées pour mettre en évidence l'influence de la température sur les propriétés mécaniques des matériaux de la famille des IRMOFs.[148] Cette étude a montré que le module de Young dépend non seulement de la densité du matériau et de son volume poreux mais aussi de la température (figure 3.5). Plus le matériau est dense et plus la rigidité élastique du matériau est importante. Selon le matériau, on observe que le module élastique diminue de 20% à 30% lorsque la température augmente de 10 à 300 K.

Source	Year Published	Method	Computational Details	Temp. (K)	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)	K (GPa)	$E_{(100)}$ (GPa)	ν
Zhou and Yildirim	2006	DFT	LDA, USP	0	29.42	12.56	1.16	18.18	21.90	0.30
Samanta <i>et al.</i>	2006		LDA, PAW		29.2	13.1	1.4	18.5	21.1	0.31
Mattesini <i>et al.</i>	2006		LDA, Norm conserving		21.52	14.77	7.54	17.02	9.50	0.41
Bahr <i>et al.</i>	2007		LDA, PAW		27.8	10.6	3.6	16.3	21.9	0.28
			GGA, PAW		28.5	12.1	1.7	17.6	21.3	0.30
			Average LDA-GGA		28.2 ± 0.4	11.4 ± 0.8	2.7 ± 1.0	17.0 ± 0.6	21.6	0.29
Han and Goddard	2007	MD	DREIDING force field	10	44.53	6.79	1.82	19.37	42.73	0.13
				300	34.13	7.93	1.36	16.66	31.14	0.19
Greathouse and Allendorf	2008		CVFF force field	0	—	—	—	20	35.5	—
				300	—	—	—	4	14.9	—
Tafipolsky and Schmid	2009		MM3(2000) force field	0	25.3	8.9	2.3	14.4	20.67	0.26
				300	≈ 21.5	≈ 5.3		≈ 10.8		

Tableau 3.1 : Tableau répertoriant les constantes élastiques C_{ij} de la MOF-5 (ou IRMOF-1) calculées par simulation moléculaire (DFT ou dynamique moléculaire). L'axe principal (100) est parallèle à la direction des ligands organiques.[114]

Les ZIFs constituent une classe de matériaux hybrides possédant une grande stabilité thermique et chimique. Tan *et al.* ont étudié par nanoindentation les propriétés mécaniques de sept matériaux de cette famille (figure 3.6). Ils ont alors montré que leurs propriétés élastiques dépendent fortement de la structure chimique, de la topologie du réseau et de la porosité du matériau.[151] Les matériaux présentant une structure dense sont plus rigides, par exemple le module élastique

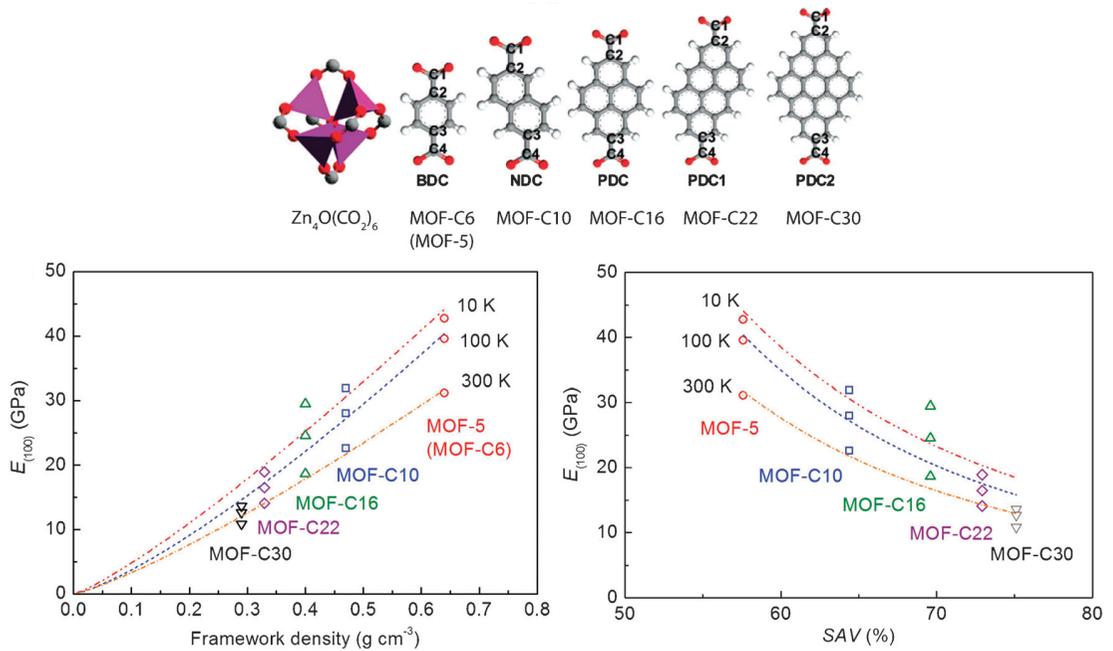


Figure 3.5 : Évolution en température du module de Young $E_{(100)}$ en fonction de la densité (à gauche) et de la porosité (% SAV, à droite) pour différents matériaux de la famille des IRMOFs (en haut).[114]

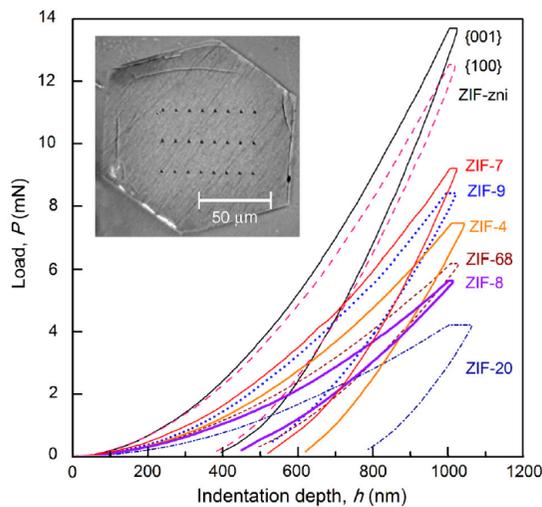


Figure 3.6 : Courbes de nanoindentation des ZIFs, et image de la surface indentée de la ZIF-8.[151]

de la ZIF-zni ($1.56 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) est de l'ordre de 8 – 9 GPa alors que celui de la ZIF-8 ($0.95 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) est de 3 – 4 GPa. De plus, la substitution du ligand imidazolate par un groupement de taille importante confère une plus grande rigidité à la ZIF. La première étude complète expérimentale (diffusion de Brillouin) et théorique (calculs DFT) de l'anisotropie des propriétés mécaniques des MOFs a été publiée très récemment en 2012 par Tan *et al.*[152] On note un bon accord

entre les constantes élastiques mesurées par diffusion de Brillouin (mesure locale) et par des calculs DFT, ce qui nous permet de souligner l'importance de l'échelle de mesure. Cette étude a permis de décrire le comportement élastique de la ZIF-8 ainsi que sa stabilité mécanique. Ils ont ainsi étudié l'anisotropie élastique de la ZIF-8 à partir de l'analyse tensorielle des constantes élastiques (C_{ij}), et mis en évidence la faible valeur du module de cisaillement, $G_{\min} \approx 0.9$ GPa.

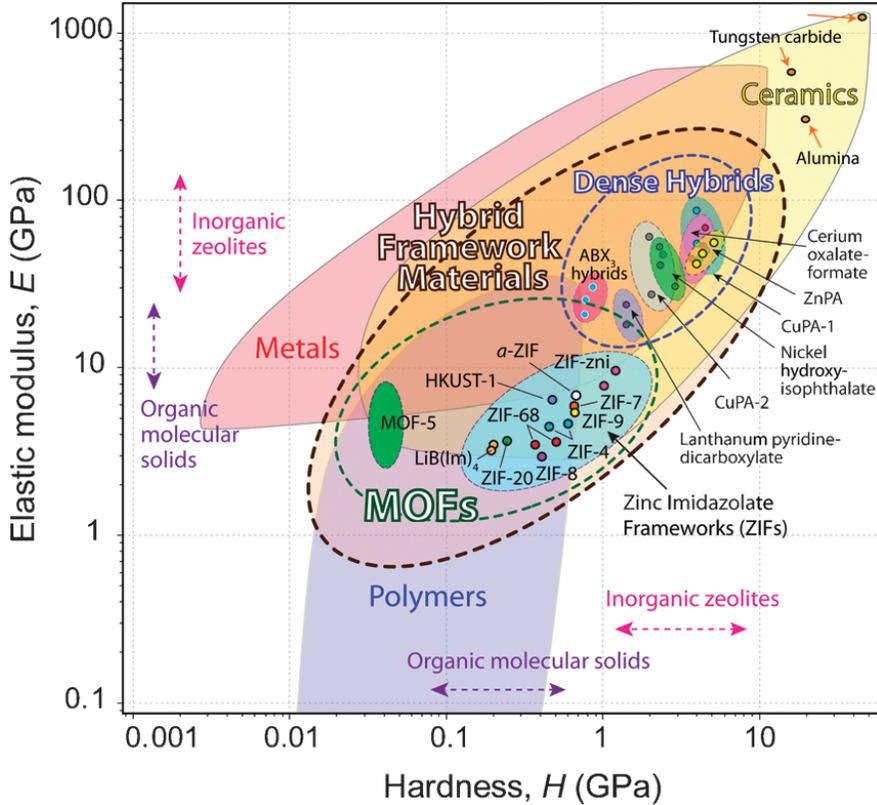


Figure 3.7 : Représentation du module de Young (E) et de la dureté (H) des matériaux hybrides organiques-inorganiques en comparaison avec les autres classes de matériaux. Image issue de la référence [114].

La figure 3.7 présente une vue d'ensemble des propriétés mécaniques (module élastique E et dureté H) des matériaux hybrides organiques-inorganiques par comparaison avec celles des trois grandes catégories de matériaux classiques : les métaux, les céramiques et les polymères. La dureté définit la résistance du matériau à une déformation irréversible (plastique) sous l'application d'une contrainte mécanique. Les matériaux hybrides nanoporeux et denses occupent deux régions distinctes de la carte. La famille des ZIFs se situe à l'interface des matériaux métalliques, purement inorganiques (céramiques) et purement organiques (polymères). Comparées aux matériaux hybrides denses, les ZIFs sont relativement plus flexibles et plus fragiles (*i.e.* faible valeur du module de Young E et de la dureté H). Cela peut être attribué à la liaison M-Im-M, ainsi qu'à la porosité de la structure. Les ZIFs possèdent néanmoins une stabilité mécanique plus importante que certaines autres MOFs, ce qui a été attribué dans la littérature à leur proximité structurale avec les zéolithes. Le nouveau domaine défini par les matériaux hybrides (représenté en pointillés sur la figure 3.7) est assez vaste. La possibilité de moduler les propriétés mécaniques des MOFs en fonction de l'application souhaitée, combinée à la grande diversité structurale et chimique de ces matériaux, ouvre des perspectives intéressantes pour

cette nouvelle classe de matériaux.

Dans la littérature, la seule propriété mécanique des MOFs flexibles (SPCs) reportée est le module d'élasticité isostatique (i.e. *bulk modulus*) qui rend compte de la raideur mécanique du matériau sous compression isostatique. Il a en effet été estimé pour la MIL-53(Cr) à partir de données expérimentales de porosimétrie au mercure [116] et confirmé par des simulations moléculaires.[153] Il a également été mesuré pour la NH₂-MIL-53(In) par diffraction de rayons X sous compression.[154] Cependant, ces mesures du module d'élasticité isostatique ne permettent pas de caractériser le comportement élastique complet des SPCs car elles ne donnent pas d'informations sur les propriétés mécaniques directionnelles du matériau telles que le module de Young, le module de cisaillement, ou encore le ratio de Poisson.

3.3 La signature élastique de la flexibilité structurale

3.3.1 Les matériaux étudiés

Dans cette étude nous nous sommes intéressés à cinq matériaux hybrides flexibles différents : deux matériaux de la famille MIL-53, la MIL-53(Al)-lp et la MIL-53(Ga)-lp, la MIL-47 et la DMOF-1 (structures carrée et losange). Les propriétés mécaniques de ces matériaux ont ensuite été comparées à celles de deux matériaux hybrides rigides (i.e. ne présentant pas de transitions structurales de large amplitude), la MOF-5 et la ZIF-8 afin d'identifier la signature élastique de la flexibilité de ces *Soft Porous Crystals*.

Les matériaux de la famille MIL-53

Les matériaux de la famille MIL-53 (MIL = Matériaux de l'Institut Lavoisier) sont formés par des chaînes infinies d'octaèdres AlO₄(OH)₂ interconnectées par des ligands organiques 1,4-benzène-dicarboxylates. Le réseau tridimensionnel ainsi formé est constitué de canaux unidimensionnels en forme de losange.[67] Ces matériaux font partie des *Soft Porous Crystals* et présentent une structure dynamique en réponse à des stimuli externes. Cette flexibilité se manifeste alors par un phénomène de « respiration », caractérisé par une oscillation entre deux structures métastables du matériau, appelées phase *large-pore* (lp) et phase *narrow-pore* (np) présentées sur la figure 3.8.[155, 156] La transition structurale lp → np implique une variation des paramètres de maille de la structure et par conséquent une modification des dimensions des pores du matériau. Le phénomène de respiration des matériaux de la famille MIL-53 a pour la première fois été mis en évidence en réponse à l'adsorption de molécules de gaz.[157] Ensuite, d'autres études ont montré que les stimuli physiques tels que la température et la pression mécanique peuvent également engendrer la transition structurale du matériau (lp → np).[59] Liu *et al.* ont mis en évidence l'existence d'une transition de phase du matériau sous l'effet de la température et en l'absence de molécules de gaz.[58]

La MIL-47 est un matériau de structure similaire à celle des matériaux de la famille MIL-53, constitué de centres métalliques vanadium formant des chaînes inorganiques VO interconnectées par les mêmes ligands 1,4-benzènedicarboxylates. Il n'existe pas encore de preuve expérimentale de la respiration du matériau MIL-47 induite par l'adsorption de molécules. Néanmoins, il a récemment été montré que la MIL-47 se contracte (environ 43% en volume) sous compression mécanique (≈ 137 MPa).[158]

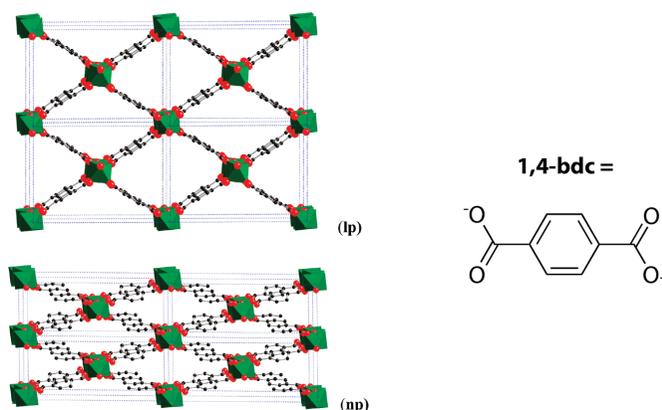


Figure 3.8 : Représentation des deux structures métastables de la MIL-53 et du ligand organique (1,4-benzènedicarboxylate). En haut : la phase ouverte, *large pore*. En bas : la phase fermée dite *narrow pore*. Les clusters métalliques sont représentés en vert, les atomes d'oxygène et de carbone respectivement en rouge et noir

La DMOF-1

La DMOF-1 est composée de dimères de zinc interconnectés par des ligands organiques 1,4-benzènedicarboxylates de manière à former des réseaux 2D $[Zn_2(1,4-bdc)_2]$ reliés entre eux par des ligands 1,4-diazobicyclo[2.2.2]octane (DABCO). La structure tridimensionnelle ainsi formée, que l'on nommera DMOF-1(sq), est constituée de canaux unidimensionnels de section carrée (figure 3.9).[159] Sous l'adsorption de benzène et d'alcool isopropylique le matériau présente un phénomène de respiration, alors qu'il reste rigide en présence de CO_2 et d' H_2 . [160] La structure contractée appelée DMOF-1(loz), possède des canaux unidimensionnels en forme de losange.

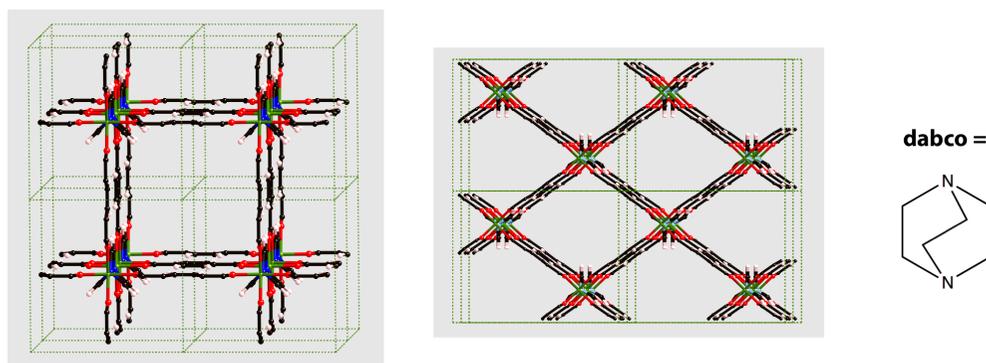


Figure 3.9 : Représentation des deux structures métastables de la DMOF-1 et du ligand organique DABCO. À gauche : la structure carrée et, à droite : la structure losange.

3.3.2 Les constantes élastiques

Les constantes élastiques calculées à partir de la méthodologie présentée précédemment sont reportées dans le tableau 3.2. Le tableau 3.3 répertorie les paramètres de maille et le volume

C_{ij} (GPa)	MIL-53(Al) lp	MIL-53(Ga) lp	MIL-47	DMOF-1 loz	DMOF-1 sq	MOF-5[144]	ZIF-8[152]
C_{11}	90.85	112.32	40.69	57.15	35.33	21.52	9.52
C_{22}	65.56	56.66	62.60	35.59	58.2		
C_{33}	33.33	18.52	36.15	17.68	58.45		
C_{44}	7.24	5.48	50.83	0.62	0.112	7.54	0.97
C_{55}	39.52	21.71	7.76	16.39	0.444		
C_{66}	8.27	6.64	9.30	0.69	0.284		
C_{12}	20.41	22.87	12.58	9.85	7.32	14.77	6.86
C_{13}	54.28	45.35	9.28	31.43	7.55		
C_{23}	12.36	10.86	46.98	5.47	11.68		

Tableau 3.2 : Constantes élastiques C_{ij} (notation de Voigt) des MOFs étudiées.

		Groupe d'espace	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å ³)
MIL-53(Al)-lp	exp	<i>Imma</i>	6.81	16.73	13.04	90	1486.1
	relaxée	<i>Imma</i>	6.68	16.48	13.24	90	1458.0
MIL-53(Ga)-lp	exp	<i>Imma</i>	17.29	6.73	12.46	90	1449.2
	relaxée	<i>Imma</i>	17.65	6.84	12.03	90	1452.72
MIL-47	exp	<i>Pnma</i>	6.82	16.14	13.94	90	1534.1
	relaxée	<i>Pnma</i>	6.79	16.05	13.98	90	1524.1
DMOF-1 sq	exp	<i>Pmm2</i>	9.61	10.93	10.93	90	1147.6
	relaxée	<i>Pmm2</i>	9.61	11.04	11.04	90	1170.26
DMOF-1 loz	exp	<i>Pmma</i>	17.07	9.67	13.50	90	2228.34
	relaxée	<i>Pmma</i>	17.29	9.62	13.6	90	2261.93

Tableau 3.3 : Données cristallographiques des structures expérimentales et relaxées par DFT des matériaux de la famille MIL-53 étudiés, de la MIL-47 et des deux phases de la DMOF-1 étudiées.

des structures expérimentales et minimisées par DFT à partir desquelles nous avons calculé les constantes élastiques des matériaux de la famille MIL-53, de la MIL-47 et des deux structures de DMOF-1. À partir des coefficients C_{ij} de la matrice élastique, nous pouvons calculer les grandeurs physiques qui nous intéressent pour décrire le comportement élastique de ces matériaux. Pour cela, nous avons utilisé le logiciel Mathematica pour faire l'analyse tensorielle, calculer et représenter graphiquement les propriétés mécaniques anisotropes de chacun des matériaux étudiés.

3.3.3 Le module de Young

Dans un premier temps, je me suis intéressée au module de Young $E(\mathbf{u})$ qui représente la déformation du matériau dans la direction d'application d'une contrainte mécanique uniaxiale. Ainsi, plus la valeur du module de Young est grande et plus il est difficile de déformer le matériau dans cette direction. La figure 3.10 présente la dépendance dans les trois directions de l'espace du module de Young de la MIL-53(Al)-lp. Dès la première observation, on note la forte anisotropie de ce module élastique. Le comportement mécanique du matériau est alors différent en fonction des directions d'application de la contrainte mécanique. Les lobes de la figure 3.10 correspondent aux directions selon lesquelles le module de Young prend les valeurs

les plus fortes. La première direction de fort module de Young (60.9 GPa), selon y , correspond

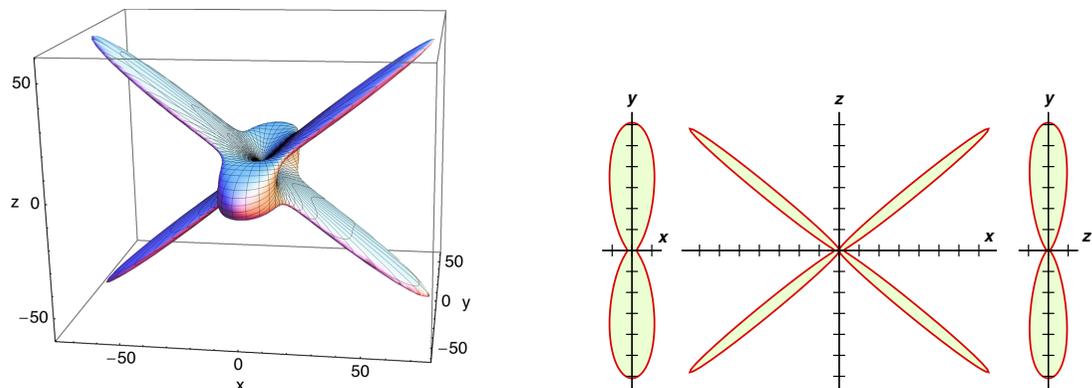


Figure 3.10 : À gauche : représentation 3D du module de Young de la MIL-53(Al)-lp (unités en GPa). À droite : schéma de la projection du module de Young sur les plans xy , xz , yz (une graduation correspond à 10 GPa).



Figure 3.11 : À gauche : représentation schématique de la maille d'une MIL-53, les flèches correspondent aux valeurs minimales (en vert) et maximales (en rouge) du module de Young de la MIL-53(Al)-lp. À droite : structure de la MIL-53(Al)-lp.

à la chaîne inorganique Al(OH). La forte valeur du module de Young indique la rigidité de la chaîne inorganique sous compression. La deuxième direction de rigidité du matériau fait un angle de $\pm 38^\circ$ avec l'axe x , ce qui correspond à l'angle de demi-ouverture de la phase lp de la MIL-53(Al). Elle correspond donc à la compression du ligand organique constituant la structure de la MOF.

Dans les autres directions, selon les axes cristallographiques a et c , le module de Young est faible : de l'ordre de quelques gigapascals (figure 3.11). Ces deux directions de faible module de Young correspondent aux deux diagonales du losange qui forment le pore du matériau. On remarque que ces deux directions ne sont pas équivalentes, la direction selon la grande diagonale est plus résistante à la compression que la direction parallèle à la petite diagonale (respectivement $E_x = 2,4$ GPa et $E_z = 0,9$ GPa). La direction de la grande diagonale du losange est presque alignée avec celle du ligand organique rendant ainsi la compression selon cette direction plus difficile que selon la petite diagonale qui est presque perpendiculaire à la direction du ligand organique, et qui repose principalement sur des interactions de dispersion entre les cycles aromatiques. La flexibilité du matériau, qui se manifeste par un phénomène de

module de Young	E_{min} (GPa)	E_{max} (GPa)	$A_E = \frac{E_{max}}{E_{min}}$
MIL-53(Al)-lp	0.90	94.7	105
MIL-53(Ga)-lp	0.16	69.7	444
MIL-47	0.9	96.6	108
DMOF-1 loz	0.39	46.3	119
DMOF-1 sq	0.45	55.0	123
MOF-5	9.5	19.7	2.1
ZIF-8	2.7	3.9	1.4

Tableau 3.4 : Valeurs minimales, maximales et anisotropie du module de Young des MOFs étudiées.

respiration, implique la déformation de la charpente du matériau selon ces deux directions. En effet, la contrainte mécanique exercée sur le solide selon l'axe c induit alors la déformation du matériau par élongation selon l'axe a .

La figure 3.12 présente le module de Young directionnel des quatre autres matériaux flexibles étudiés. On observe alors, comme dans le cas de la MIL-53(Al)-lp, une grande anisotropie de leur module de Young. Il existe donc dans la structure de ces matériaux des directions de forte rigidité, de l'ordre de quelques dizaines de gigapascals, ainsi que des directions plus "molles" qui sont à l'origine de la flexibilité de la charpente du matériau. Les directions rigides correspondent aux mouvements de compression des chaînes inorganiques et des ligands organiques qui sont rigides et donc faiblement compressibles. On note notamment la grande ressemblance du module de Young de la MIL-53(Al)-lp et de la MIL-47, qui sont deux matériaux isomorphes mais constitués de centres métalliques différents. Les propriétés mécaniques de ces matériaux sont similaires et sont donc plus liées à la topologie treillis qu'à la nature chimique du matériau. La valeur du module de Young selon la chaîne inorganique est néanmoins différente : $E_y = 60,9$ GPa et $E_x = 38,1$ GPa respectivement pour la MIL-53(Al)-lp et la MIL-47, indiquant que la chaîne Al(OH) est plus rigide que la chaîne VO. Les deux matériaux présentent une rigidité similaire selon les directions des ligands organiques (94,7 et 96,6 GPa), la chimie de coordination n'influence donc pas la raideur à la compression du matériau selon ces directions. Pour comparaison, le module de Young des deux MOFs rigides, la MOF-5 et la ZIF-8, présenté sur la figure 3.12, a été calculé à partir des constantes élastiques publiées dans la littérature.[144, 152] Contrairement aux MOFs flexibles, on observe une très faible anisotropie de ce module, c'est-à-dire que quelle que soit la direction d'application de la contrainte mécanique, le matériau réagit mécaniquement de manière similaire.

Le tableau 3.4 présente les valeurs minimales et maximales ainsi que l'anisotropie du module de Young ($A_E = \frac{E_{max}}{E_{min}}$) des MOFs flexibles étudiées et des deux MOFs rigides prises pour comparaison. L'anisotropie du module de Young des MOFs flexibles est très élevée, $A_E = 444$ pour la MIL-53(Ga), alors qu'elle n'est que de l'ordre de l'unité pour les MOFs rigides. De plus, selon les directions "molles" des MOFs flexibles le module de Young prend des valeurs très faibles et inférieures à 1 GPa tandis qu'elles sont comprises entre 1 et 10 GPa pour les MOFs rigides et les zéolithes. L'analyse du module de Young, nous a permis de proposer que la présence de directions de faible module de Young et la forte anisotropie de ce module sont des signatures élastiques caractéristiques de la flexibilité structurale des *Soft Porous Crystals*.

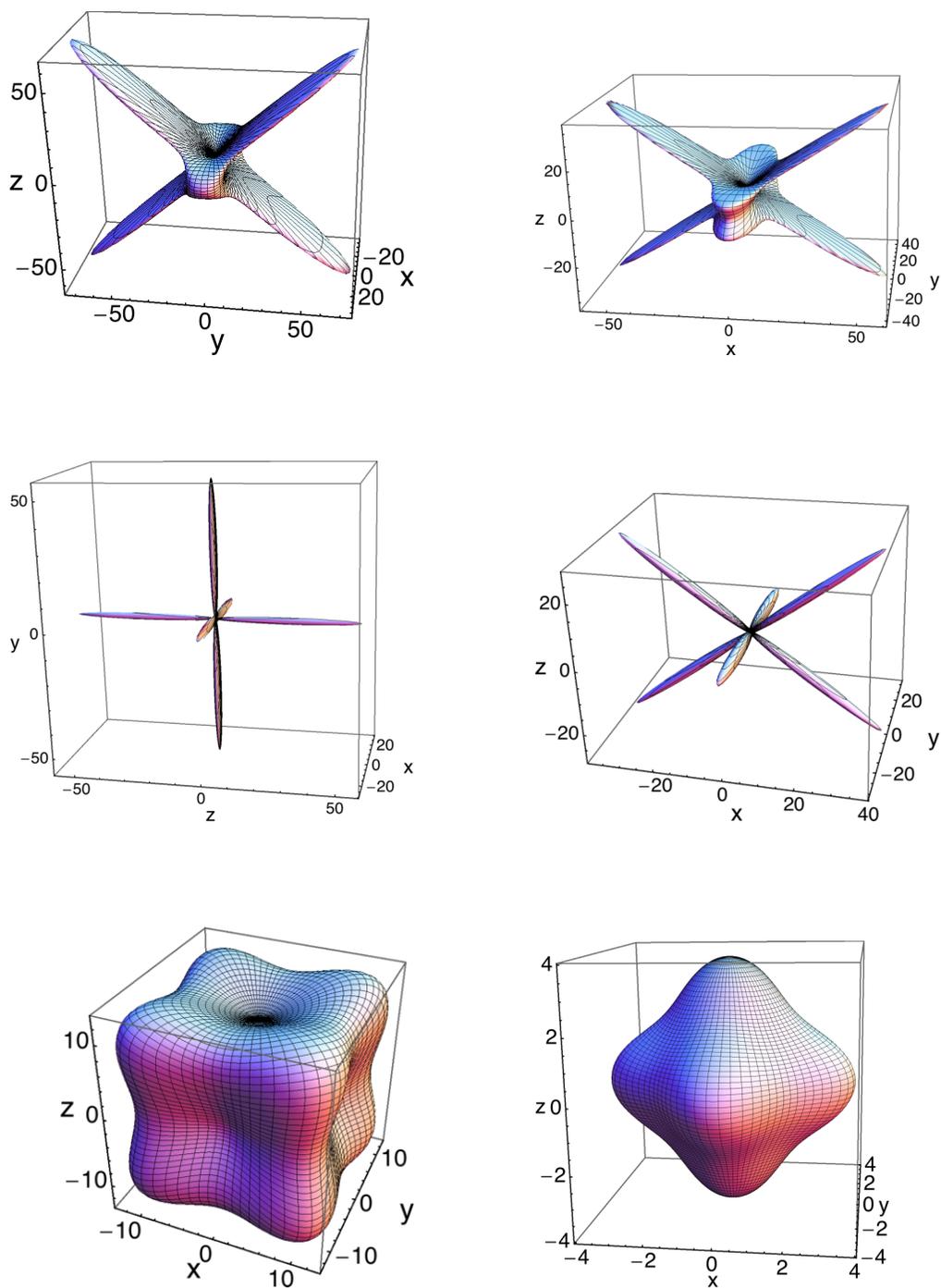


Figure 3.12 : Représentation 3D du module de Young des MOFs flexibles. En haut : la MIL-47(V) et la MIL-53(Ga) respectivement à gauche et à droite. Au milieu : la DMOF-1(sq) et la DMOF-1(loz) respectivement à gauche et à droite. En bas : la MOF-5 à gauche et la ZIF-8 à droite. Les axes sont gradués en GPa.

module de cisaillement	G_{min} (GPa)	G_{max} (GPa)	A_G
MIL-53(Al)-lp	0.35	39.5	112
MIL-53(Ga)-lp	0.08	21.7	270
MIL-47	0.29	50.8	175
DMOF-1 loz	0.16	16.4	102
DMOF-1 sq	0.11	18.4	165
MOF-5	3.4	7.5	2.2
ZIF-8	0.94	1.4	1.4

Tableau 3.5 : Valeurs minimales, maximales et anisotropie du module de cisaillement des MOFs étudiées.

3.3.4 Le module de cisaillement

Ensuite, j'ai analysé le module de cisaillement noté $G(\mathbf{u}, \mathbf{v})$ des MOFs étudiées. La visualisation en 3D est plus difficile que celle du module de Young car il dépend non plus d'un vecteur unitaire mais de deux. J'ai donc caractérisé le module de cisaillement à partir de ses valeurs minimale et maximale (tableau 3.5). On retrouve à nouveau une grande anisotropie de ce module élastique pour les matériaux flexibles ($A_G = 112$ pour la MIL-53(Al)-lp) alors que celle des MOFs rigides est beaucoup plus faible ($A_G = 1.4$ pour la ZIF-8). La structure flexible des *Soft Porous Crystals* présente donc également des modes de déformation mous par cisaillement. La figure 3.13 présente la représentation graphique du module de cisaillement (G_{min} et G_{max}) de la MIL-53(Al)-lp. Les directions de faible rigidité aux contraintes de cisaillement des matériaux flexibles correspondent aux mouvements selon les ligands organiques et dans le plan perpendiculaire aux canaux (figure 3.14). Ces directions mécaniquement peu résistantes correspondent en effet, aux modes de déformation impliqués dans la respiration de ces matériaux. La présence de directions "molles" ainsi que la grande anisotropie des matériaux flexibles soumis à une contrainte de cisaillement sont donc des signes de la flexibilité structurale.

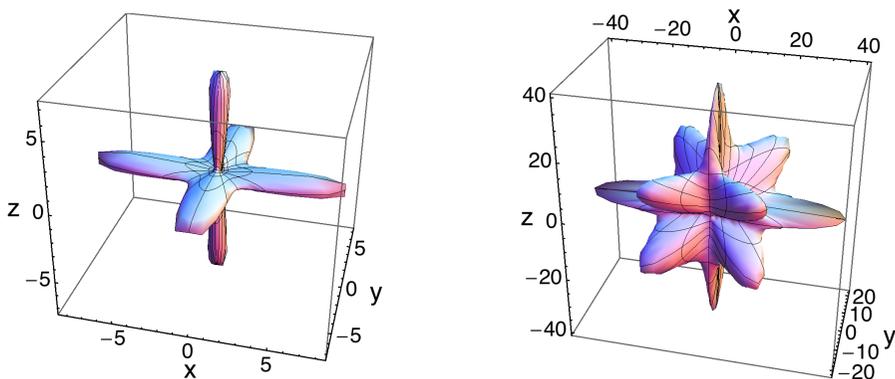


Figure 3.13 : Représentation 3D du module de cisaillement de la MIL-53(Al)-lp. Les modules de cisaillement minimal et maximal sont respectivement représentés à gauche et à droite. Les axes sont gradués en GPa.

Cette étude du module de cisaillement des matériaux de la famille MIL-53 apporte également une justification supplémentaire du mécanisme de déformation structurale à l'échelle du cristal proposé par Carles Triguero (post-doctorant au sein de l'équipe en collaboration avec Alexander

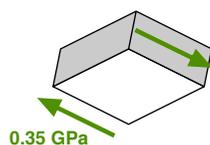


Figure 3.14 : Représentation schématique de la maille d'une MIL-53 soumise à une contrainte de cisaillement et valeur minimale du module de cisaillement.

Neimark).[161] La première étape du mécanisme de déformation à l'origine de la transformation structurale implique la transition d'un plan entier de mailles du monocristal par cisaillement, qui entraîne ensuite le basculement des autres plans cristallins (figure 3.15). La coexistence des deux structures métastables du matériau (np et lp) au sein d'un même cristal et au cours de la transition structurale, notamment induite par l'adsorption, a également été observée par simulation moléculaire.[162] Ce modèle considère que la chaîne inorganique et le ligand organique sont rigides et donc indéformables, et que seul l'angle d'ouverture θ du pore varie au cours de la transition structurale. L'étude des tenseurs élastiques des MOFs flexibles, et notamment ceux des matériaux de la famille MIL-53, à travers l'analyse des modules de Young et de cisaillement, a permis de montrer que ce mode de déformation est bien le plus mou du matériau (correspondant à G_{min}).

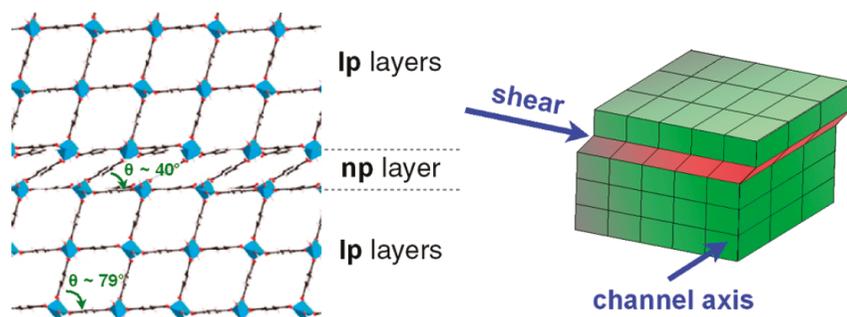


Figure 3.15 : Représentation schématique du mécanisme de déformation des matériaux de la famille MIL-53 et de la transition structurale d'un plan entier de mailles vers une phase np alors que le cristal est en phase lp. Image issue de la référence [161]

3.3.5 La compressibilité linéaire

La compressibilité linéaire β caractérise la déformation du matériau dans chaque direction de l'espace lors de l'application d'une compression mécanique isotrope. Les valeurs selon les axes cristallographiques de la compressibilité linéaire des MOFs étudiées sont données dans le tableau 3.6. Les représentations 3D de la compressibilité linéaire de la MIL-53(Al)-lp, de la DMOF-1(loz) et de la DMOF-1(sq) sont présentées sur la figure 3.16. Les MOFs rigides ZIF-8 et MOF-5 présentent, en raison de leur symétrie cubique, une compressibilité linéaire positive et isotrope ($\beta_{\mathbf{u}} = \frac{1}{C_{11}+2C_{12}}$). Sous l'effet de la contrainte mécanique, le matériau se contracte de manière similaire dans toutes les directions. Contrairement à la plupart des matériaux qui, sous l'effet d'une compression isostatique, se contractent dans toutes les directions, les *Soft Porous Crystals* présentent une grande anisotropie. La déformation de la structure est alors différente

Compressibilité linéaire	β_x (TPa ⁻¹)	β_y (TPa ⁻¹)	β_z (TPa ⁻¹)
MIL-53(Al)-lp	-257	11	445
MIL-53(Ga)-lp	-1441	-98	3680
MIL-47	22	-201	283
DMOF-1 loz	-623	23	1158
DMOF-1 sq	23	12	12
MOF-5	20	20	20
ZIF-8	36	36	36

Tableau 3.6 : Compressibilité linéaire des MOFs étudiées.

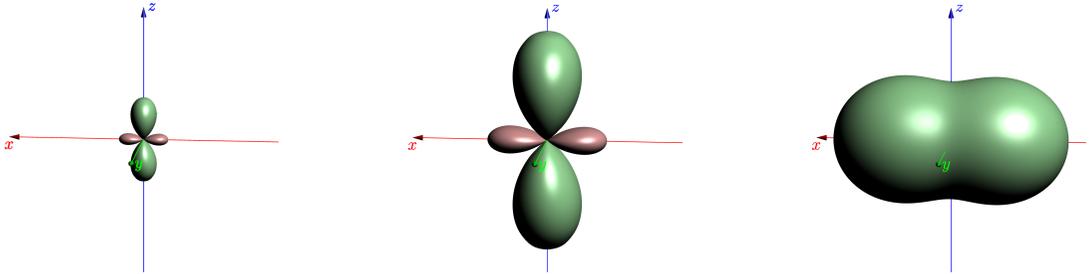


Figure 3.16 : Représentation tridimensionnelle de la compressibilité linéaire de la MIL-53(Al)-lp (à gauche), DMOF-1-loz (au milieu) et DMOF-1-sq (à droite). Les valeurs positives et négatives sont respectivement représentées en vert et rouge. La longueur des axes des deux figures de gauche est de 1500 TPa⁻¹, et pour la figure de droite de 30 TPa⁻¹.

selon la direction.

On voit également que la compressibilité linéaire peut prendre des valeurs positives ou négatives selon les axes cristallographiques. La compressibilité linéaire négative (*Negative Linear Compressibility*, NLC) est une propriété plutôt rare mais recherchée des matériaux pour des applications comme capteurs de pression, actuateurs (*switch* moléculaires) ou dans le développement de muscles artificiels.[163] De manière indépendante, Ogborn *et al.* avaient prédit que les matériaux de la famille MIL-53, de par leur structure, devaient présenter une compressibilité positive et négative fortement anisotrope.[164] C'est par exemple le cas de la MIL-53(Al)-lp, dont la compressibilité linéaire présente des lobes positifs selon les axes z et y et un lobe négatif selon l'axe x (figure 3.16, à gauche). La pression isotrope exercée sur la structure de la MIL-53(Al)-lp induit une contraction globale du matériau (le volume diminue) avec une expansion selon une direction spécifique. La chaîne inorganique, selon l'axe y , est très peu compressible comme nous l'a révélé l'analyse de son module de Young, ce qui explique la très faible déformation du matériau selon cette direction avec $\beta_y = +11$ TPa⁻¹. Le mode de déformation à l'origine du phénomène de respiration du matériau implique une contraction selon l'axe z et donc une valeur positive de la compressibilité linéaire selon cette direction ($\beta_z = +445$ TPa⁻¹) et une expansion simultanée selon l'axe x induisant une compressibilité linéaire négative ($\beta_x = -257$ TPa⁻¹). Les autres MOFs flexibles étudiées présentent le même comportement, à l'exception de la DMOF-1(sq). Du fait de la symétrie de ce matériau dans le plan perpendiculaire à l'axe du canal, la pression isostatique appliquée sur la structure empêche la respiration du matériau. Il en résulte alors une compressibilité linéaire positive dans toutes les directions avec une lé-

Ratio de Poisson	ν_{min}	ν_{max}
MIL-53(Al)-lp	-2.4	1.9
MIL-53(Ga)-lp	-6.2	2.9
MIL-47	-1.5	2.2
DMOF-1 loz	-0.4	3.2
DMOF-1 sq	0.0	1.0
MOF-5	0.03	0.67
ZIF-8	0.33	0.57

Tableau 3.7 : Valeurs minimales et maximales du coefficient de Poisson des MOFs étudiées.

gère asymétrie entre l'axe du canal x ($\beta_x = +23 \text{ TPa}^{-1}$) et les directions y et z dans le plan perpendiculaire ($\beta_y = \beta_z = +12 \text{ TPa}^{-1}$).

L'analyse de la compressibilité linéaire nous a permis de montrer que la présence de valeurs négatives (NLC) selon certaines directions est un indicateur élastique de la flexibilité structurale. Néanmoins, pour des raisons de symétrie, certains matériaux, bien que flexibles, ne présentent pas de compressibilité linéaire négative. Les valeurs de compressibilité linéaire négative obtenues pour les matériaux de la famille MIL-53 ($\beta_x = -1441 \text{ TPa}^{-1}$ pour la MIL-53(Ga)-lp) sont plusieurs ordres de grandeur supérieurs à celles observées pour les structures inorganiques denses, où le record actuel est de -75 TPa^{-1} pour $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$. [165] Depuis les prédictions de notre étude, des travaux expérimentaux ont très récemment confirmé l'existence de la compressibilité linéaire négative des matériaux de la famille MIL-53 : la MIL-53(Al) et une variante fonctionnalisée avec un groupe NH_2 , la $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$. [166]

3.3.6 Coefficient de Poisson

Le coefficient de Poisson ν (ou ratio de Poisson) caractérise la déformation du matériau dans une direction perpendiculaire à la direction d'application de la contrainte mécanique. Ce module élastique, tout comme le module de cisaillement, est fonction de deux vecteurs unitaires orthogonaux entre eux, \mathbf{u} et \mathbf{v} . On s'intéresse alors aux valeurs minimales et maximales de ce module élastique répertoriées dans le tableau 3.7. Le ratio de Poisson des MOFs flexibles prend des valeurs négatives selon certaines directions qui correspondent au mode de déformation impliqué dans le phénomène de respiration du matériau. En effet, lorsque l'on comprime selon l'axe z (*i.e* la petite diagonale du losange), la direction perpendiculaire qui correspond alors à l'axe x (*i.e* la grande diagonale) s'allonge. Les MOFs rigides considérées présentent quant à elles des valeurs du ratio de Poisson uniquement positives. À travers l'analyse de ce module, on retrouve la signature élastique spécifique de la flexibilité des *Soft Porous Crystals*.

3.3.7 Module d'élasticité isostatique

Le module d'élasticité isostatique (*bulk modulus*) permet de caractériser de manière volumique la raideur mécanique du matériau sous compression isostatique. Expérimentalement, le volume du matériau est mesuré en fonction de la pression mécanique exercée sur le matériau. Ensuite, cette courbe peut être ajustée par une équation d'état (par exemple celle de Birch-Murnaghan) afin de déterminer la valeur du module *bulk* du matériau. Le module d'élasticité isostatique des deux phases de la MIL-53(Cr) a été estimé à partir des résultats de porosimétrie au mercure. [116]

Module Bulk (K)	K (GPa)	Température (K)	Référence
MIL-53(Cr)-lp	1.8 ^b	300	[153]
	2.0 ^a	300	[116]
NH ₂ -MIL-53(In)	10.9 ^a	300	[154]
ZIF-8	7.8 ^a	295	[152]
	9.3 ^b	0	[152]
	6.5 ^a	300	[168]
MOF-5	17.0 ^b	0	[144]
	18.2 ^b	0	[142]
	18.5 ^b	0	[143]
	16.3 ^b	0	[145]
	20.0 ^b	0	[146]
	4 ^b	300	[146]
	14.4 ^b	0	[147]
IRMOF-8	16.6 ^b	300	[148]
	11.3 ^b	300	[148]
IRMOF-14	10.0 ^b	300	[148]
MOF-177	10.1 ^b	0	[169]
DUT-6	10.73 ^b	0	[169]
HKUST-1	30.7 ^a	300	[149]
	25 ^b	300	[150]
UiO-66	39.5 ^b	0	[170]
	41.01 ^b	0	[171]

Tableau 3.8 : Valeurs du module *bulk* de quelques MOFs. ^a valeurs obtenues expérimentalement et ^b valeurs calculées par simulation.

En effet, le mercure étant un fluide non-pénétrant, il exerce une pression hydrostatique sur les particules du matériau. Pour une pression comprise entre 10 MPa et 35 MPa, on observe une compression réversible de la phase lp du matériau dans le domaine élastique. À partir de la pente de la courbe d'intrusion, il est possible d'estimer le module d'élasticité isostatique de la phase lp du matériau noté K_{lp} :

$$K = V_0 \frac{\partial P}{\partial V} \quad (3.14)$$

Ces mesures présentent néanmoins une grande incertitude, car elles sont menées sur une poudre et non pas sur un cristal unique. Pour la MIL-53(Cr), le module d'élasticité isostatique de la phase lp est de l'ordre de 2 GPa, ce qui est en bon accord avec les valeurs reportées dans la littérature pour d'autres MOFs (tableau 3.8). De la même manière, le module *bulk* de la phase np, K_{np} , est estimé à 10 GPa, ce qui est plus grand que la phase lp. En effet, cette phase du matériau est moins compressible car plus dense que la phase lp. Par ailleurs, on remarque que d'autres MOFs telles que l'UiO-66 et l'HKUST-1 possèdent un module *bulk* plus important, de l'ordre de 30 à 40 GPa, comparé à celui des autres MOFs et justifie alors la grande stabilité mécanique de ces matériaux.[167]

À partir des constantes élastiques calculées, le module *bulk* des MOFs flexibles étudiées peut être déterminé dans l'approximation de Voigt-Reuss-Hill (VRH) pour les matériaux polycristallins. Le schéma de Voigt basé sur la matrice élastique (suppose une déformation uniforme) définit

Module Bulk (K)	K_V	K_R	K_{VRH}
MIL-53(Al)-lp	40.4	5.0	22.7
MIL-53(Ga)-lp	38.4	0.5	19.4
MIL-47	30.8	9.6	20.2
DMOF-1 loz	22.3	1.8	12.2
DMOF-1 sq	22.7	21.3	22.0

Tableau 3.9 : Valeurs du module *bulk* dans l'approximation Voigt-Reuss-Hill des MOFs flexibles étudiées.

la limite supérieure (équation 3.15), alors que le schéma de Reuss basé sur la matrice des compliances (suppose une contrainte uniforme) définit la limite inférieure (équation 3.16). La moyenne de Hill consiste en la moyenne arithmétique des deux valeurs précédentes. Elle est la plus largement utilisée dans ce domaine.

$$K_V = \frac{A + 2B}{3}, \quad \text{avec} \quad A = \frac{C_{11} + C_{22} + C_{33}}{3} \quad \text{et} \quad B = \frac{C_{23} + C_{13} + C_{12}}{3} \quad (3.15)$$

$$K_R = \frac{1}{3a + 6b}, \quad \text{avec} \quad a = \frac{S_{11} + S_{22} + S_{33}}{3} \quad \text{et} \quad b = \frac{S_{23} + S_{13} + S_{12}}{3} \quad (3.16)$$

Le tableau 3.9 présente les valeurs du module d'élasticité isostatique calculées à partir des constantes élastiques et dans l'approximation Voigt-Reuss-Hill pour les différentes MOFs étudiées. Les *Soft Porous Crystals* présentant une forte anisotropie élastique, les trois valeurs obtenues pour chacun des matériaux sont très différentes. La valeur du module *bulk* que nous obtenons pour la MIL-53(Al)-lp, $K_R = 5$ GPa, est du même ordre de grandeur que celle mesurée expérimentalement à partir d'expériences de porosimétrie de mercure effectuée sur la MIL-53(Cr)-lp ($K = 2$ GPa). La valeur obtenue est dans la bonne gamme 1 – 20 GPa, mais compte tenu de l'anisotropie du matériau, il est difficile d'être plus précis. De plus, nous ne pouvons pas comparer directement ces deux valeurs. D'une part parce que la nature du métal est différente et, d'autre part parce que les expériences sont menées à 300 K alors que nos calculs quantiques sont effectués à 0 K, et comme l'on peut le voir dans le tableau 3.8 le module *bulk* diminue avec la température.

3.4 Prédiction de la flexibilité structurale

Nous nous sommes ensuite intéressés à deux autres familles de MOFs présentant, comme les matériaux de la famille MIL-53, une structure à motif en treillis (figure 3.17). Nous avons alors choisi la MIL-53(Al), la MIL-122(In) et la MIL-140A pour représenter chacune des trois familles de MOFs considérées. Si la flexibilité structurale des matériaux de la famille MIL-53 a été largement reportée dans la littérature, il n'existe aucune preuve expérimentale concernant la nature flexible de ces deux autres familles de matériaux hybrides. Elles partagent cependant certaines caractéristiques topologiques avec les matériaux de la famille MIL-53, suscitant ainsi notre curiosité. De manière à obtenir des informations sur la flexibilité de ces matériaux qui présentent une topologie structurale similaire, nous avons analysé et comparé leurs propriétés mécaniques à partir du calcul de leurs tenseurs élastiques.

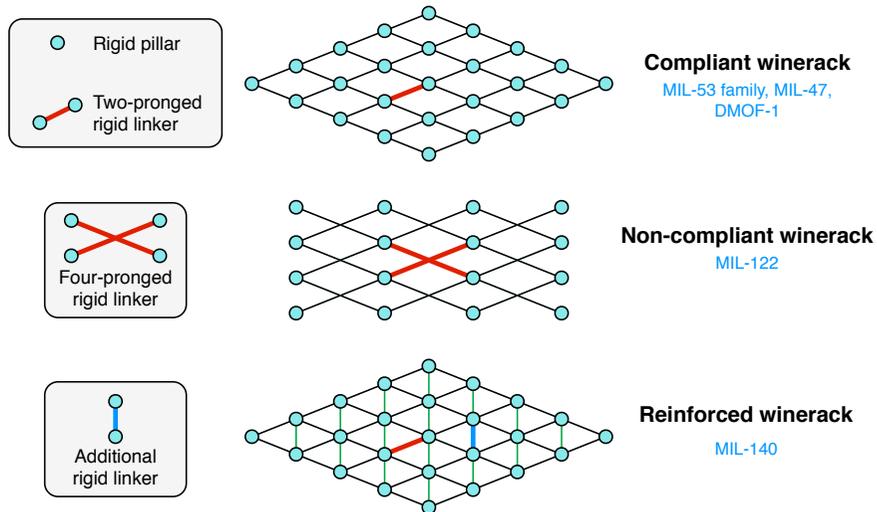


Figure 3.17 : Représentation schématique des trois familles de MOFs présentant un motif en treillis.

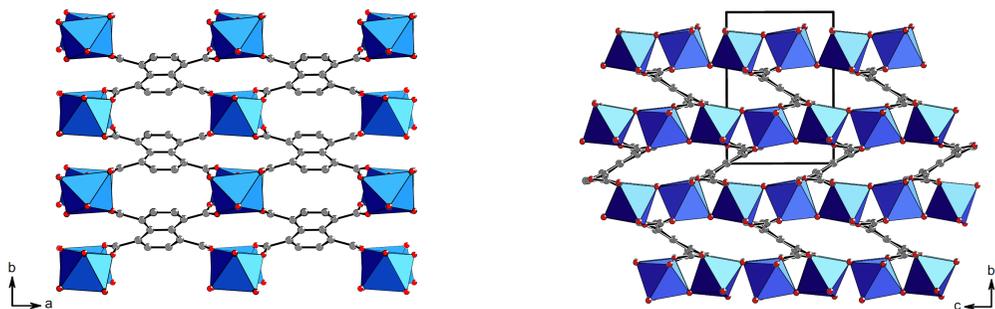


Figure 3.18 : Structure de la MIL-122(In). Les tétraèdres métalliques d'indium sont représentés en bleu, les atomes d'oxygène en rouge, les atomes de carbone en noir. Image issue de la référence [172].

3.4.1 MIL-122(In)

Les matériaux de la famille MIL-122(M) (M=Al, Ga ou In) sont constitués d'octaèdres métalliques $\text{MO}_4(\text{OH})_2$ interconnectés, en configuration *trans*, par des groupements hydroxy formant ainsi des chaînes unidimensionnelles inorganiques infinies (figure 3.18, à droite). Les chaînes inorganiques sont reliées entre elles par des ligands organiques tétradentates 1,4,5,8-naphtalène-tétracarboxylates (figure 3.18, à gauche).[172] Les quatre groupements carboxylates du ligand organique se lient à quatre chaînes inorganiques distinctes et chaque carboxylate se coordine de manière bidentate à deux centres métalliques adjacents appartenant à la même chaîne inorganique. La structure tridimensionnelle de ce matériau présente alors un motif treillis analogue à celui des matériaux de la famille MIL-53, à la différence qu'un centre métallique sur deux est remplacé par le ligand organique naphtalène, qui par nature est peu flexible. Par conséquent, on s'attend *a priori* à ce que les matériaux de la famille MIL-122 présentent une flexibilité structurale limitée. Néanmoins, les groupements naphtalènes formant un angle proche de 25° avec

	Groupe d'espace	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å ³)
MIL-122(In) exp	$P2_1/c$	9.92	10.19	7.19	92.55	727.0
MIL-122(In) simul	$P2_1/c$	9.93	9.89	7.13	93.01	698.9

Tableau 3.10 : Données cristallographiques de la structure de la MIL-122(In) expérimentale et relaxée par DFT pour le calcul des constantes élastiques.

les chaînes inorganiques dans le plan bc (figure 3.18, à droite), il est possible d'envisager une réorientation du ligand organique en présence de molécules adsorbées conduisant à l'ouverture de cet angle vers une valeur proche de 90° . Cependant, aucune transition structurale du matériau n'a été rapportée expérimentalement sous l'effet de la température ou de l'adsorption.[172] Nous nous proposons donc d'étudier les propriétés mécaniques de la MIL-122(In) afin d'apporter des éléments de réponse quant à la flexibilité de ce matériau à partir des propriétés élastiques locales.

Le tableau 3.10 répertorie les paramètres de maille et le volume de la structure expérimentale et de la structure minimisée par DFT à partir de laquelle nous avons calculé les constantes élastiques.

Le tenseur élastique calculé pour la MIL-122(In) est donné ci-dessous (en GPa) :

$$C_{ij} = \begin{pmatrix} 197.9 & 49.56 & 38.59 & & & -18.24 \\ \cdot & 54.17 & 20.97 & & & 6.49 \\ \cdot & \cdot & 96.35 & & & -2.40 \\ & & & 20.95 & & -2.94 \\ \cdot & \cdot & \cdot & & 22.25 & \\ & & & & & 24.38 \end{pmatrix} \quad (3.17)$$

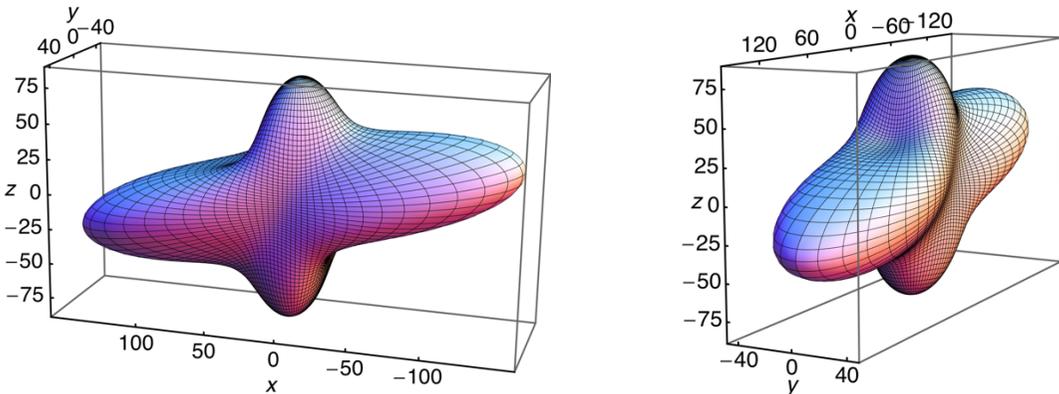


Figure 3.19 : Représentation 3D du module de Young de la MIL-122(In). Les axes sont gradués en GPa.

Le module de Young directionnel de la MIL-122(In) est présenté sur la figure 3.19. On remarque l'anisotropie de ce module élastique qui présente deux directions de forte rigidité, une selon l'axe z et l'autre dans le plan xz et, une direction de plus faible raideur selon l'axe y . Cette dernière direction de plus faible rigidité correspond à la compression selon la direction perpendiculaire

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}
42.3	160.4	3.8	12.5	48.1	3.8	-1.9	17.5	7.7	-0.2	0.7

Tableau 3.11 : Valeurs minimales, maximales et anisotropie des propriétés mécaniques de la MIL-122(In).

à l'axe du canal unidimensionnel qui implique alors une déformation "en accordéon" de la structure du matériau. Comme dans le cas des matériaux de la famille MIL-53, les directions de forte rigidité correspondent aux directions selon la chaîne inorganique z et selon les ligands organiques naphthalènes (plan xz). Cependant, l'analyse quantitative des valeurs minimales et maximales de ce module de Young présentées dans le tableau 3.11 révèle que la valeur de l'anisotropie de ce module ($A_E = 3.8$) est similaire à celle des MOFs considérées comme rigides, et de deux ordres de grandeur inférieure à celle des matériaux de la famille MIL-53. De plus, la valeur minimale du module de Young est de 42.3 GPa, soit équivalente aux valeurs maximales prises par ce module dans le cas des MOFs flexibles. Cela signifie donc que la direction de plus faible résistance à la compression de ce matériau n'est pas une direction "molle". De même, l'anisotropie du module de cisaillement est faible ($A_G = 3.8$) et la valeur minimale élevée de ce module (12.5 GPa) indique qu'il n'y a pas vraiment de direction de faible résistance aux contraintes de cisaillement.

En conclusion, on remarque que certaines propriétés mécaniques sont clairement liées à la topologie du matériau à motif treillis que l'on retrouve dans les matériaux de la famille MIL-53 : la compressibilité linéaire et le ratio de Poisson prennent des valeurs négatives. On note néanmoins que l'amplitude de variation de ces deux modules élastiques est nettement plus faible que celle des matériaux flexibles, la compressibilité linéaire varie de -1.9 TPa⁻¹ à 17.5 TPa⁻¹, et le ratio de Poisson de -0.2 à 0.7 . On déduit alors de l'analyse des propriétés mécaniques de la MIL-122(In) que ce matériau ne présente pas de structure flexible et ne peut être classé parmi les SPCs. En effet, on ne retrouve pas dans ses propriétés élastiques locales les signatures élastiques caractéristiques de la flexibilité structurale.

3.4.2 MIL-140A

Les matériaux de la famille MIL-140 sont constitués de chaînes inorganiques unidimensionnelles et infinies formées par des dimères de polyèdres d'oxyde de zirconium. La double chaîne inorganique ainsi formée est plus complexe que celle des matériaux de la famille MIL-53. Chaque chaîne inorganique est alors liée à six autres chaînes par des ligands organiques dicarboxylates créant ainsi un matériau dont les pores sont triangulaires (figure 3.20). Le réseau tridimensionnel des matériaux MIL-140 présentent alors un motif treillis similaire à celui des matériaux de la famille MIL-53, mais renforcé par les ligands organiques reliant perpendiculairement les chaînes inorganiques. Le ligand organique dicarboxylate étant rigide, cette topologie ne permet pas, *a priori*, de suspecter de flexibilité structurale du matériau. Nous avons étudié les propriétés mécaniques de la MIL-140A dont le ligand organique est le 1,4-benzènedicarboxylate comme dans le cas de la MIL-53(Al), de manière à pouvoir comparer les résultats des deux matériaux. Le tableau 3.12 présente les paramètres cristallographiques de la MIL-140A.

La matrice élastique calculée pour ce matériau est donnée ci-dessous (en GPa) :

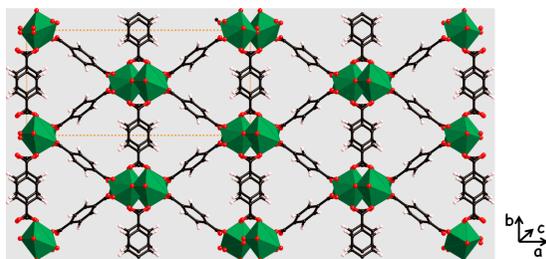


Figure 3.20 : Structure de la MIL-140A. Les polyèdres métalliques de zirconium sont représentés en vert, les atomes d'oxygène en rouge, les atomes de carbone en noir et les atomes d'hydrogène en blanc.

	Groupe d'espace	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å ³)
MIL-140A exp	<i>C2/c</i>	24.42	11.18	7.80	103.86	2068.4
MIL-140A simul	<i>C2/c</i>	24.98	11.24	7.69	104.95	2086.9

Tableau 3.12 : Données cristallographiques de la structure de la MIL-140A expérimentale et relaxée par DFT pour le calcul des constantes élastiques.

$$C_{ij} = \begin{pmatrix} 49.56 & 20.59 & 23.82 & -0.90 & & \\ \cdot & 90.52 & 14.46 & 1.96 & & \\ \cdot & \cdot & 48.04 & -0.11 & & \\ & & & 0.69 & 0.75 & \\ \cdot & \cdot & \cdot & & 4.01 & \\ & & & & & 16.69 \end{pmatrix} \quad (3.18)$$

La représentation tridimensionnelle du module de Young de la MIL-140A est présentée sur la figure 3.21. On remarque immédiatement la forte anisotropie de ce module élastique. Dans le tableau 3.13, on note qu'il existe une direction faiblement résistante à la compression ($E_{min} = 2.5$ GPa) et une direction de forte rigidité ($E_{max} = 80.1$ GPa). L'anisotropie résultante ($A_E = 31.8$) est de l'ordre de grandeur de celle des MOFs flexibles étudiées précédemment. On en déduit alors que la MIL-140A présente une certaine flexibilité structurale. Cependant, en regardant plus précisément le module de Young directionnel (figure 3.21), on s'aperçoit que la forme est complètement différente de celle rencontrée dans le cas des MOFs flexibles de topologie treillis (figure 3.10). En effet, dans le plan xy perpendiculaire à la chaîne inorganique ZrO il n'existe pas de direction "molle" : la valeur minimale prise par le module de Young (dans ce plan) est de 31.3 GPa alors qu'elle est inférieure au gigapascal dans le cas de la MIL-

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}
2.5	80.1	31.8	0.65	23.4	36.2	11.1	6.4	13.4	-0.7	1.6

Tableau 3.13 : Valeurs minimales, maximales et anisotropie des propriétés mécaniques de la MIL-140.

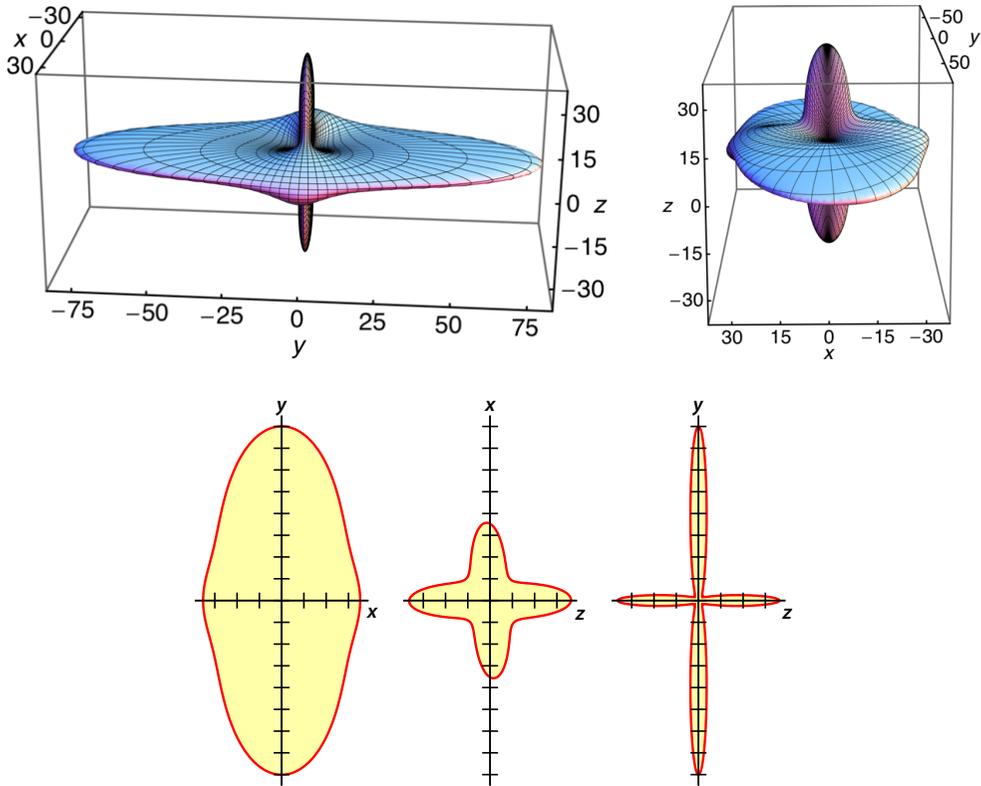


Figure 3.21 : En haut : représentation 3D du module de Young de la MIL-140A. En bas : projection du module de Young dans les plan xy , zx , et zy (un trait correspond à 10 GPa).

53(Al) par exemple. La direction qui correspond à la direction de plus faible résistance sous compression ($E_{min} = 2.5$ GPa) est selon le vecteur cristallographique $(0.05, -0.56, 0.83)$ *i.e* dans le plan yz . Le mode de déformation implique alors l'expansion selon la direction b et non pas une contraction selon a mais une contraction simultanée de la chaîne inorganique selon c comme illustré par la figure 3.22. La flexibilité structurale de ce matériau implique donc la compressibilité de la double-chaîne inorganique. Ceci est complètement différent du cas des matériaux de la famille MIL-53 où la chaîne inorganique est rigide. En effet, contrairement aux chaînes Al(OH) et VO, la chaîne ZrO contient un motif treillis et est par conséquent flexible (figure 3.23). Le module de cisaillement présente également une forte anisotropie ($A_G = 36.2$ GPa) et une direction de faible raideur aux contraintes de cisaillement ($G_{min} = 0.65$ GPa) qui implique la déformation de la chaîne inorganique. Ce matériau présente donc une résistance mécanique aux contraintes de cisaillement relativement faible, bien que légèrement plus élevée que celle des matériaux de la famille MIL-53, en raison du plus grand nombre de coordination de son centre métallique. Une étude récente a effectivement montré que l'exceptionnelle stabilité mécanique de la MOF UiO-66(Zr)[167] est liée au nombre de coordination important (12) de son centre métallique qui renforce alors la structure du matériau.[171] En effet, les valeurs minimales du module de Young et du module de cisaillement de ce matériau, respectivement $E_{min} = 40.5$ GPa et $G_{min} = 15.3$ GPa, sont très élevées et rendent donc bien compte de la grande stabilité mécanique de l'UiO-66(Zr).[170] Cet exemple me permet également de souligner

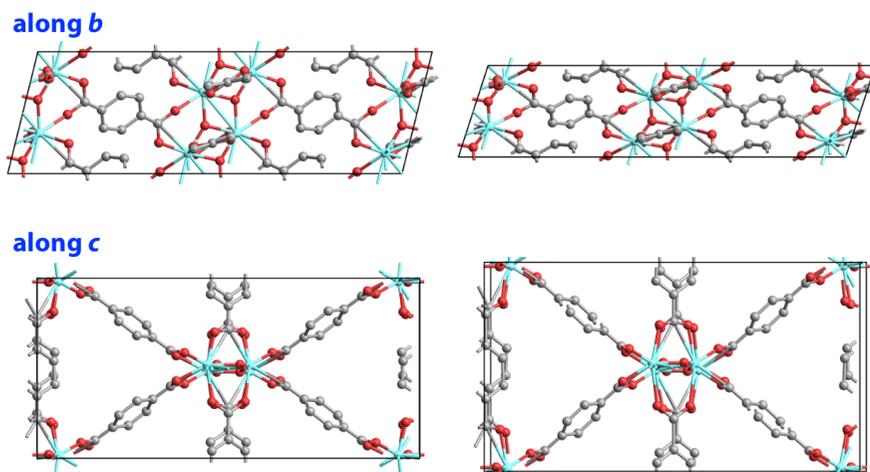


Figure 3.22 : Représentation de la déformation uniaxiale de la structure de la MIL-140A selon le vecteur $(0.05, -0.56, 0.83)$. La structure relaxée est à gauche et la structure déformée (+15 %) à droite. En haut : selon l'axe b , les axes a et c sont respectivement horizontal et vertical. En bas : selon l'axe c , les axes a et b sont respectivement horizontal et vertical.

le fait qu'à partir d'un même couple métal/ligand organique (Zr/1,4-benzènedicarboxylate) il est possible d'obtenir deux matériaux, dans notre cas la MIL-140A et l'UiO-66(Zr), dont les propriétés mécaniques sont très différentes.

Le changement de structure de la MIL-140A par rapport aux matériaux de la famille MIL-53 a un impact sur la compressibilité linéaire β qui est alors positive dans toutes les directions de l'espace (tableau 3.13) tandis qu'elle présentait des lobes négatifs dans le cas de matériaux à motif treillis (MIL-53(Al) par exemple). On peut attribuer cette différence au plus grand nombre de coordination de la chaîne inorganique qui est de six dans le cas de la MIL-140A au lieu de quatre pour les matériaux tels que la MIL-53(Al) et la MIL-122(In). Cependant, la MIL-140A présente des directions selon lesquelles le ratio de Poisson est négatif. Ces directions correspondent en effet aux directions "molles" du module de Young et donc à celles impliquées dans le mode de déformation présenté sur la figure 3.22. L'analyse des propriétés mécaniques de la MIL-140A nous a permis de mettre en évidence la flexibilité structurale inattendue de ce matériau. La nature flexible de ce matériau trouve alors son origine dans la flexibilité de la chaîne inorganique qui présente une structure à motif treillis.

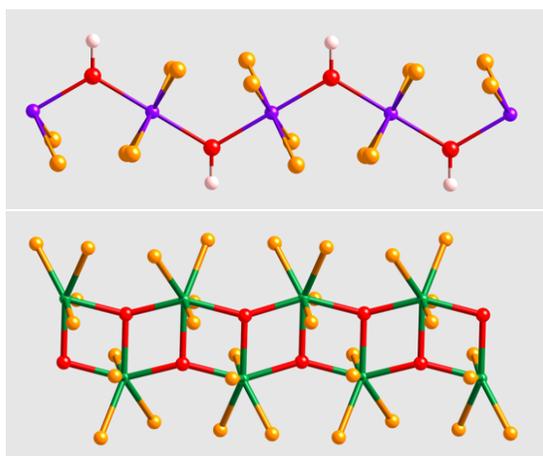


Figure 3.23 : Représentation de la chaîne inorganique de la MIL-53(Al) (en haut, la chaîne est selon l'axe b) et de la MIL-140A (en bas, la chaîne est selon l'axe c). Les atomes de Al et de Zr sont respectivement en violet et en vert. Les atomes d'oxygène sont représentés en rouge et en orange (atomes des ligands organiques) et les atomes d'hydrogène sont en blanc.

Matériau	λ_1	λ_2	λ_3	λ_4	λ_5	λ_6
MIL-53(Al)-lp	0.66	7.24	8.27	39.5	57.0	132.1
MIL-53(Ga)-lp	0.14	5.48	6.64	21.72	48.89	138.48
MIL-47	0.57	7.76	9.30	36.7	50.8	102.1
DMOF-1 loz	0.30	0.62	0.69	16.4	32.6	77.6
DMOF-1 sq	0.11	0.29	0.44	32.39	46.65	72.94
MIL-122(In)	15.2	19.3	26.1	42.8	84.0	228.7
MIL-140A	0.65	3.92	16.3	24.7	55.4	108.1
MOF-5	6.75	6.75	7.54	7.54	7.54	51.06
ZIF-8	0.94	0.94	0.94	2.7	2.7	27.7

Tableau 3.14 : Valeurs propres (en GPa) de la matrice élastique \mathbf{C} des MOFs étudiées.

3.4.3 Critère simple : analyse des valeurs propres de la matrice élastique

L'énergie élastique du système pour une déformation donnée ε , $E(\varepsilon)$, s'exprime de la manière suivante :

$$E(\varepsilon) = \frac{1}{2} \varepsilon : \mathbf{C} : \varepsilon = \frac{1}{2} \sum_{ijkl} \mathbf{C}_{ijkl} \varepsilon_{ij} \varepsilon_{kl} \quad (3.19)$$

Les conditions de stabilité de Born pour le cristal relaxé requièrent que l'énergie soit positive, *i.e.* $\varepsilon \neq 0 \Rightarrow E(\varepsilon) > 0$. Cette forme quadratique est définie positive si, et seulement si, les valeurs propres de la matrice élastique \mathbf{C} sont toutes positives. Ainsi, il est possible de définir le mode de déformation le plus mou comme la déformation ε_0 qui minimise l'énergie :

$$\min_{\|\varepsilon\|=1} \left(\sum_{ijkl} \mathbf{C}_{ijkl} \varepsilon_{ij} \varepsilon_{kl} \right) \quad (3.20)$$

Ce mode de déformation est selon le vecteur propre de \mathbf{C} correspondant à la plus faible valeur propre. Ainsi, l'existence de modes de déformation mou impliquant la flexibilité structurale du matériau est corrélée à la présence de valeurs propres faibles. Le vecteur propre associé indique la nature de ce mode de déformation et la direction (composantes normale et de cisaillement). Le tableau 3.14 présente les valeurs propres des différentes MOFs, rigides et flexibles, étudiées. On remarque que toutes les MOFs présentant une flexibilité structurale possèdent une valeur propre de la matrice élastique inférieure à 1 GPa. L'analyse des valeurs propres de la matrice élastique \mathbf{C} d'un matériau est donc un bon critère pour déterminer si ce matériau présente une structure flexible.

3.5 Au-delà du domaine élastique

Jusqu'à présent nous avons uniquement considéré des déformations structurales de faible amplitude de manière à rester dans le régime élastique du matériau. Cependant, la transition structurale des *Soft Porous Crystals* vers une autre phase du matériau implique des déformations de plus large amplitude (40% en volume) et marque alors la limite du régime élastique linéaire du solide. De plus, Neimark *et al.* ont mis en évidence que le phénomène de respiration caractéristique des matériaux de la famille MIL-53, induit par l'adsorption de molécules peut être vu comme la réponse mécanique du matériau à la contrainte mécanique exercée par le

fluide adsorbé sur la charpente du matériau.[117] Dans cette partie, nous nous proposons donc d'étudier le comportement mécanique des deux matériaux, la CAU-13 et la NOTT-300, au-delà de leur domaine élastique, en appliquant des contraintes mécaniques (*i.e.* pression mécanique) de grande intensité de manière à prédire et caractériser la nature flexible de leur structure et l'occurrence de transitions structurales. Ces deux MOFs, dont la flexibilité structurale n'a pas encore été démontrée expérimentalement, présentent toutes deux une topologie de type treillis.

3.5.1 CAU-13

La CAU-13 est formée par des chaînes inorganiques Al(OH) reliées entre elles par des ligands organiques *trans*-cyclohexanedicarboxylate.[173] Il existe deux conformations possibles pour le ligand organique comme illustré par la figure 3.24. La structure tridimensionnelle de cette MOF est similaire à celle des matériaux de la famille MIL-53 et présente donc un motif en treillis (figure 3.25). Avant activation, le matériau contient deux molécules d'eau par pore comme les matériaux de la famille MIL-53. De plus, la caractérisation du matériau par adsorption de N₂ à 77 K a mis en évidence la nature microporeuse de la structure. Cependant, aucune preuve expérimentale de la flexibilité structurale de ce matériau n'a été reportée dans la littérature.

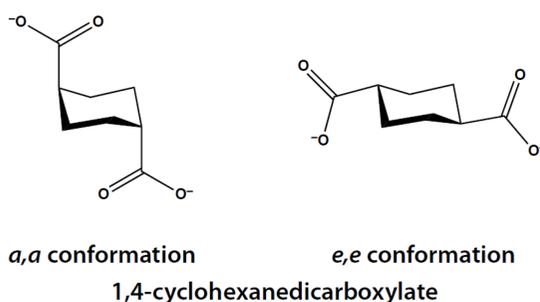


Figure 3.24 : Représentation des deux conformations du ligand organique.

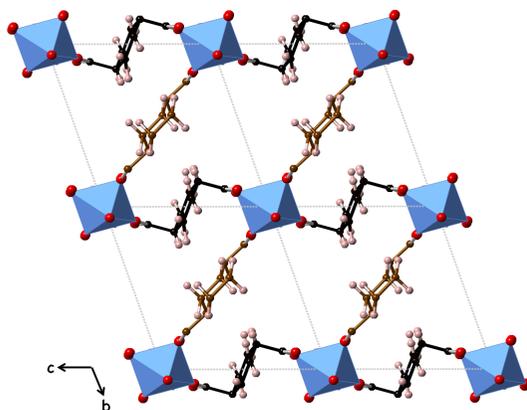


Figure 3.25 : Représentation de la structure de la CAU-13. Les polyèdres métalliques sont représentés en bleu, les atomes d'oxygène en rouge, et ceux d'hydrogène en blanc. Les atomes de carbone du ligand *a,a*-CDC et *e,e*-CDC sont respectivement colorés en noir et marron.

	Symétrie	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	V (Å ³)
CAU-13 exp	$P\bar{1}$	6.62	9.43	9.46	107.58	107.73	93.21	529.08
CAU-13 simul	$P\bar{1}$	6.65	8.55	9.23	102.06	108.79	92.11	482.30

Tableau 3.15 : Données cristallographiques de la structure de la CAU-13 expérimentale et relaxée par DFT pour le calcul des constantes élastiques.

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}
25.23	140.12	5.6	1.98	50.55	25.5	-2.0	162.1	-31.8	-1.48	3.07

Tableau 3.16 : Valeurs minimales, maximales et anisotropie des propriétés mécaniques de la CAU-13.

Tout d'abord, nous avons étudié les propriétés mécaniques de la CAU-13 déshydratée dans son régime élastique. La structure expérimentale contient des molécules d'eau, avant de relaxer la structure par calculs DFT, j'ai retiré ces molécules d'eau. La déshydratation du matériau implique une diminution du volume, ce qui explique la différence entre la valeur du volume de la structure expérimentale (529.08 Å³) et celle de la structure relaxée (482.30 Å³). Une fois la structure relaxée (tableau 3.15), j'ai calculé les constantes élastiques du matériau. La matrice élastique symétrique contient 21 coefficients (structure monoclinique) et elle est donnée ci-dessous (en GPa) :

$$C = \begin{pmatrix} 103.29 & 13.89 & 23.55 & 4.22 & 1.46 & 0.85 \\ \cdot & 24.93 & 38.57 & 17.49 & 0.50 & 7.31 \\ \cdot & \cdot & 114.94 & 34.82 & -1.05 & -2.44 \\ \cdot & \cdot & \cdot & 32.85 & 3.20 & 0.50 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & 13.20 & 1.61 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & 10.53 \end{pmatrix} \quad (3.21)$$

Le tableau 3.16 présente les valeurs des modules élastiques de la CAU-13. Je ne présenterai pas en détail l'analyse tensorielle des propriétés mécaniques de ce matériau et les conclusions sur la nature flexible de ce matériau seront basées sur les caractéristiques élastiques communes aux MOFs flexibles identifiées lors de l'étude précédente. On retrouve dans le comportement mécanique de la CAU-13 la signature élastique des *Soft Porous Crystals*, une forte anisotropie des propriétés mécaniques, notamment du module de cisaillement ($A_G = 25.5$) et l'existence de modes de déformation mous (*i.e.* faible valeur du module élastique). Comme pour les matériaux de la famille MIL-53, le mode de déformation le plus mou correspond à une déformation sous l'effet d'une contrainte de cisaillement ($G_{min} = 2$ GPa). La CAU-13 présente également une large compressibilité linéaire négative, qui comme nous l'avons vu est liée à la topologie de type treillis du matériau. Le comportement mécanique de la CAU-13 dans son domaine élastique est donc caractéristique d'un matériau flexible présentant un phénomène de respiration sous l'effet de la pression mécanique ou de l'adsorption.

De manière à renforcer notre prédiction quant à la flexibilité structurale de la CAU-13, nous avons voulu aller au-delà du domaine élastique et décrire le comportement mécanique de ce

matériau soumis à une contrainte mécanique de plus large amplitude. Deux stimuli principaux peuvent être utilisés pour induire une telle transition structurale du matériau : la pression mécanique ou l'adsorption. Les simulations d'adsorption dans l'ensemble osmotique par des calculs *ab initio* étant trop coûteuses et ne disposant pas d'un champ de force adapté à la description de ce matériau, nous avons choisi une méthode alternative. Nous avons alors simulé la contrainte exercée sur la charpente du matériau soumis à une pression mécanique extérieure en appliquant *in silico* (dans des calculs de type chimie quantique) une pression positive sur le matériau. La contrainte mécanique exercée sur le matériau par l'adsorbat au cours d'un phénomène d'adsorption a été simulée par l'application d'une pression négative (tension) sur la charpente extérieure du matériau (*i.e.* pression positive exercée à l'intérieur du pore par la molécule adsorbée). Pour chaque valeur de la pression appliquée, la structure d'enthalpie minimale est calculée par DFT. La figure 3.26 présente l'évolution du volume et des paramètres de maille de la CAU-13 dans la gamme de pression allant de -5 GPa à $+2$ GPa. On observe alors une marche entre -0.5 et -1 GPa et une boucle d'hystérèse caractéristique d'une transition structurale induite par la pression mécanique assimilée à l'adsorption de molécules. En effet, les transitions structurales des *Soft Porous Crystals* au cours de l'adsorption se traduisent par l'observation d'isotherme d'adsorption à marche de type V présentant une hystérèse marquée.[174, 175, 176] Cette transition structurale correspond à une augmentation de près de 43 % du volume de la maille unitaire, ce qui est du même ordre de grandeur que la MIL-53(Al). La transition structurale implique principalement une elongation selon l'axe cristallographique b et correspond au "redressement" du ligand a,a -CDC entre deux chaînes Al(OH) comme représenté en la figure 3.27. La structure *large pore* ainsi obtenue sous pression négative (*i.e.* tension mécanique) est plus symétrique, groupe d'espace $I2/m$, que la structure *narrow pore* (groupe d'espace $P\bar{1}$) et possède également un volume de pore plus grand (tableau 3.17). On observe exactement le même phénomène pour la MIL-53(Al), à basse température (inférieure à 200 K) et en l'absence de molécules adsorbées : la phase *narrow pore* de plus basse symétrie est la plus stable thermodynamiquement.[174]

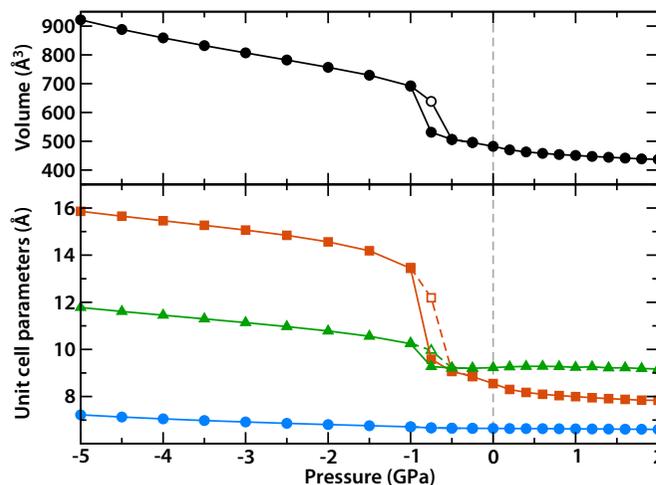


Figure 3.26 : Évolution du volume de la CAU-13 et des paramètres de maille a , b et c (respectivement en bleu, rouge et vert, en bas) en fonction de la pression mécanique, respectivement en haut et en bas.

Pour lever toute ambiguïté, je tiens à préciser que la tension mécanique (*i.e.* pression négative) exercée sur le matériau et induisant la transition structurale correspond à la contrainte mécanique critique créée par l'adsorption au-delà de laquelle la transition structurale du matériau se produit. En effet, il ne faut pas confondre la pression de gaz (ou pression du liquide, dans

le cas de l'intrusion) et la pression mécanique (*i.e.* pression hydrostatique). Ainsi, au cours de l'adsorption de gaz dans une gamme de pression raisonnable (quelques bars), la contrainte mécanique exercée sur la charpente du matériau est beaucoup plus importante. Typiquement, les contraintes mécaniques induites par l'adsorption sont de l'ordre de quelques centaines de MPa pour la contraction du matériau, et de l'ordre du GPa pour l'expansion (à saturation du matériau).[177, 178]

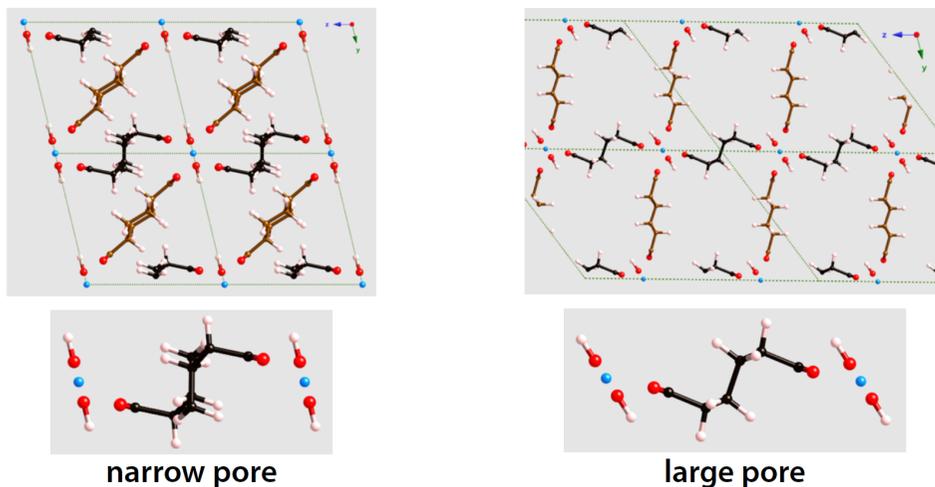


Figure 3.27 : Structure *narrow pore* de la CAU-13 à $P = 0$ GPa (à gauche) et structure *large pore* de la CAU-13 obtenue sous pression mécanique $P = -1$ GPa (à droite). Sous chaque structure, le ligand *a,a*-CDB est représenté.

	Narrow pore	Large pore
	Relaxation	Tension isotrope
	0 GPa	-1 GPa
Groupe d'espace	$P\bar{1}$	$I2/m$
<i>a</i>	6.646 Å	13.442 Å
<i>b</i>	8.550 Å	6.715 Å
<i>c</i>	9.226 Å	15.411 Å
α	102.06°	90°
β	108.79°	95.98°
γ	92.11°	90°
Volume de maille	482.3 Å ³	1383.5 Å ³ = 2 × 691.7 Å ³
Volume poreux	70.5 Å ³ (15%)	485.2 Å ³ (35%)

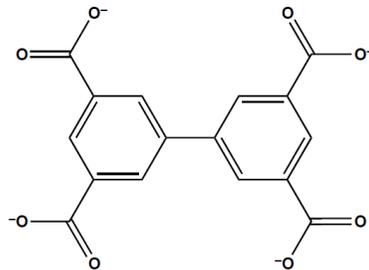
Tableau 3.17 : Paramètres de maille des deux structures de la CAU-13 obtenues par calculs quantiques.

Ces résultats nous permettent donc de prédire que la CAU-13 peut présenter, sous l'effet de la pression mécanique ou de l'adsorption de molécules un phénomène de respiration. Depuis notre étude, la transition structurale de la CAU-13 a été observée expérimentalement sous l'adsorption de molécules de xylènes et présente un volume proche de celui prédit par nos calculs. Cependant, la structure contenant les molécules de xylènes n'a pas encore été complètement résolue, de sorte

qu'une comparaison plus poussée n'est pas, pour l'instant, possible.[179, 180]

3.5.2 NOTT-300

La NOTT-300 est constituée de chaînes inorganiques infinies $\text{Al}(\text{OH})$ reliées entre elles par le ligand organique biphenyl-3,3',5,5'-tétracarboxylate (figure 3.28).[181] Le tableau 3.18 présente les données cristallographiques de la NOTT-300. L'octaèdre d'aluminium est formé par six atomes d'oxygène, quatre provenant des ligands tétracarboxylates et deux des groupements pontants *cis*- μ_2 -OH (figure 3.29). La structure tridimensionnelle de la NOTT-300, constituée de canaux unidimensionnels, est similaire à celle des matériaux flexibles de la famille MIL-53. Yang *et al.* n'ont cependant pas observé de changement structural lors de l'activation du matériau ni sous adsorption et variation de la température.[181] Ils ont alors attribué la rigidité de la structure à la configuration *cis* des groupements pontants hydroxyl car les matériaux de la famille MIL-53 présentent des groupements hydroxyl en configuration *trans*.



biphenyl-3,3',5,5'-tétracarboxylate

Figure 3.28 : Représentation du ligand organique de la NOTT-300.

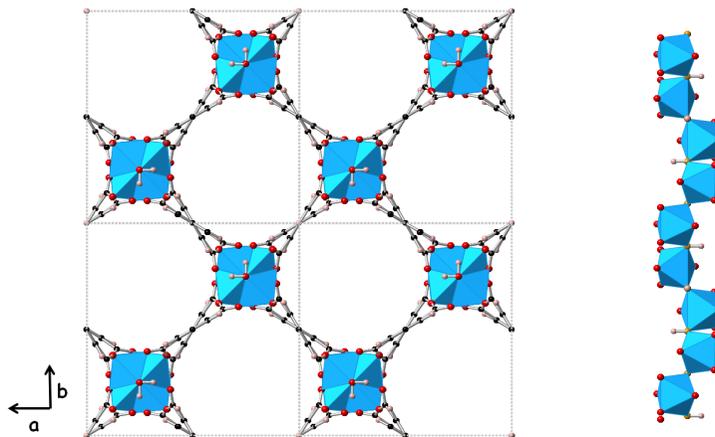


Figure 3.29 : Représentation de la structure de la NOTT-300 (à gauche). Les octaèdres d'aluminium sont représentés en bleu, les atomes d'oxygène en rouge, les atomes d'hydrogène en blanc et les atomes de carbone en noir. A droite : représentation de la chaîne inorganique, les atomes d'oxygène du ligand tétracarboxylate sont représentés en rouge, les atomes d'oxygène du groupement *cis*- μ_2 -OH sont colorés en orange.

	Groupe d'espace	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
NOTT-300 exp	$I4_122$	14.82	14.82	11.81	2594
NOTT-300 simul	$I4_122$	14.84	14.84	11.88	2616

Tableau 3.18 : Données cristallographiques de la structure de la NOTT-300 expérimentale et relaxée par DFT pour le calcul des constantes élastiques.

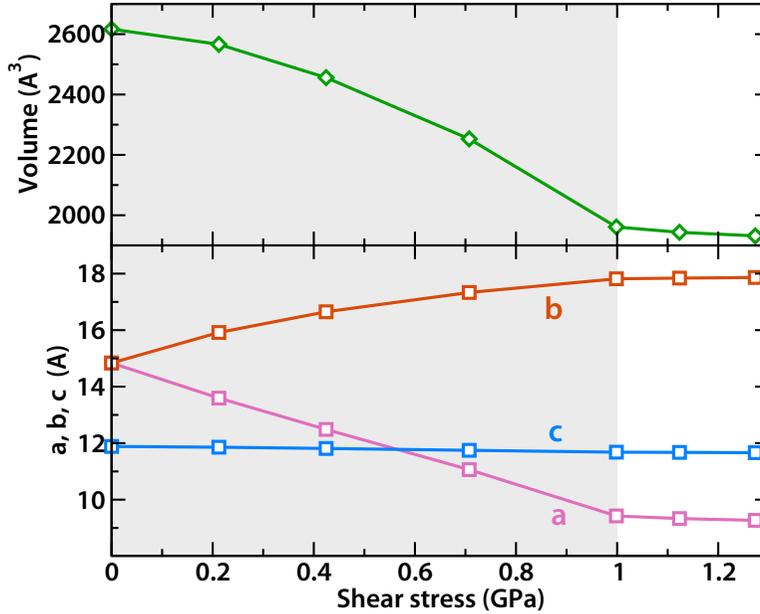


Figure 3.30 : Évolution du volume de la NOTT-300 (en haut) et des paramètres de maille a , b et c en fonction de la contrainte mécanique de cisaillement.

La matrice élastique de la NOTT-300 est donnée ci-dessous :

$$C = \begin{pmatrix} 49.34 & 47.71 & 25.64 & & & \\ \cdot & 49.34 & 25.64 & & & \\ \cdot & \cdot & 133.60 & & & \\ & & & 26.16 & & \\ & & & & 26.16 & \\ & & & & & 20.39 \end{pmatrix} \quad (3.22)$$

Le tableau 3.19 répertorie les propriétés mécaniques du matériau dans son domaine élastique. On remarque que les signes caractéristiques de la flexibilité du matériau sont clairement visibles dans son comportement mécanique. On note en particulier une direction de très faible module de cisaillement, $G_{min} = 0.8$ GPa, indiquant qu'une transition structurale du matériau peut être observée sous l'effet d'une contrainte de cisaillement dans cette direction. De manière à confirmer l'existence de deux phases du matériau, nous avons soumis le matériau à une contrainte de cisaillement dans la direction $(1 - 1 0)$ et étudié la réponse structurale du matériau. L'évolution du volume et des paramètres de maille de la NOTT-300 en fonction de la contrainte mécanique de cisaillement est présentée sur la figure 3.30. On observe une déformation continue et réversible

E_{min} (GPa)	E_{max} (GPa)	A_E	G_{min} (GPa)	G_{max} (GPa)	A_G	$\beta_x = \beta_y$ (TPa ⁻¹)	β_z (TPa ⁻¹)	ν_{min}	ν_{max}
3.19	120.06	37.7	0.8	32.55	40.09	9.3	3.9	-1.99	2.72

Tableau 3.19 : Valeurs minimales, maximales et anisotropie des propriétés mécaniques de la NOTT-300.

	Narrow pore	Large pore
	Relaxation 0 GPa	Contrainte de cisaillement 1 GPa
Groupe d'espace	$I4_122$	$I2_12_12_1$
a	14.839 Å	9.423 Å
b	14.839 Å	11.680 Å
c	11.882 Å	17.818 Å
$\alpha = \beta = \gamma$	90°	90°
Volume de maille	2616.5 Å ³	1961.1 Å ³
Volume poreux	1183.4 Å ³ (45%)	457.7 Å ³ (23%)

Tableau 3.20 : Paramètres de maille des deux structures de la NOTT-300 obtenues par calculs quantiques.

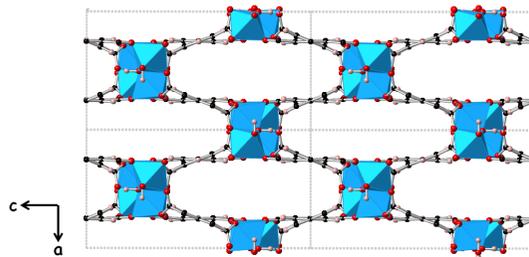


Figure 3.31 : Représentation de la structure *narrow pore* de la NOTT-300 obtenue sous contrainte de cisaillement d'une valeur de 1 GPa.

du matériau. Pour des contraintes d'intensité inférieure à 1 GPa, la compression continue du matériau implique une contraction selon l'axe a et une extension simultanée selon l'axe b . Cette déformation correspond en effet au phénomène de respiration du matériau. Par ailleurs, on n'observe pas de déformation de la chaîne inorganique (selon l'axe c), ce qui confirme sa nature peu compressible. Pour une contrainte de cisaillement supérieure à 1 GPa, les paramètres de maille et le volume du matériau se stabilisent vers une structure fermée, dite *narrow pore*, présentée sur la figure 3.31. Le tableau 3.20 présente les paramètres cristallographiques des deux structures convergées de la NOTT-300. Cette étude nous permet donc de mettre en évidence la flexibilité structurale de la NOTT-300 qui, malgré la différence de connectivité de la chaîne inorganique (*cis*- μ_2 -OH vs *trans*- μ_2 -OH), est similaire à celle des matériaux de la famille MIL-53.

Est-ce que cette transition structurale du matériau peut être également induite par une com-

pression isostatique ? Pour répondre à cette question nous avons effectué des calculs de dynamique moléculaire "premiers principes" à 300 K, car les calculs de minimisation par DFT (0 K) ne permettent pas de briser la symétrie quadratique du système sous une contrainte isotrope. Les résultats des simulations de dynamique moléculaire effectuées pour différentes valeurs de pression de 0 à 1 GPa sont présentés sur la figure 3.32. On observe alors une rupture de la symétrie du matériau engendrée par des fluctuations thermiques conduisant alors à une transition structurale spontanée du matériau soumis à une pression isostatique supérieure ou égale à 700 MPa vers une structure *narrow pore*. Cette transition structurale est réversible : on observe la ré-ouverture du matériau si on relâche la contrainte mécanique extérieure. On remarque par ailleurs que, pour une pression intermédiaire (500 MPa) les fluctuations du volume deviennent de plus en plus grandes, indiquant la nature flexible du matériau et l'approche d'une transition structurale (qui se produirait d'ailleurs peut-être avec un temps de simulation plus long). La NOTT-300 peut donc sous l'effet d'une contrainte mécanique purement isotropique présenter un phénomène de respiration.

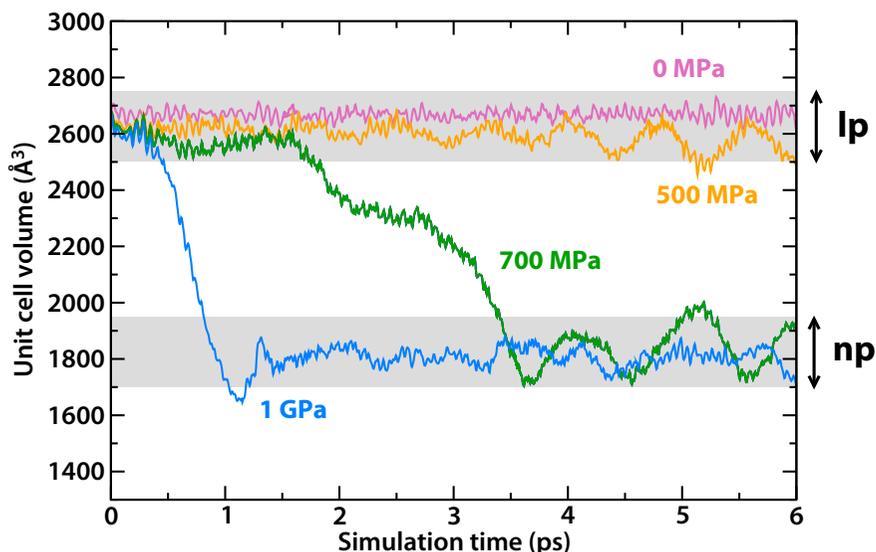


Figure 3.32 : Évolution du volume de la maille unitaire de la NOTT-300 en fonction du temps de simulation au cours d'une simulation de dynamique moléculaire "premiers principes" à 300 K pour différentes valeurs de pression.

Cependant, la valeur de la compression mécanique nécessaire pour observer la fermeture du matériau, qui est de l'ordre de 500 à 700 MPa, est nettement supérieure à celle observée expérimentalement pour la MIL-53(Cr) et la MIL-47 (respectivement 55 et 137 MPa). Nous avons alors voulu savoir si la contrainte mécanique exercée sur le matériau par des molécules adsorbées dans les pores du matériau pouvait être suffisante pour entraîner la fermeture de la structure (*i.e.* la respiration du matériau). À partir d'une configuration contenant 11 molécules d'eau (obtenue par simulation Monte-Carlo dans l'ensemble grand canonique) nous avons effectué la relaxation de la position des atomes et des paramètres de maille de la NOTT-300_{H₂O}. Le système converge alors vers une troisième structure intermédiaire (l'angle d'ouverture du pore est de $\theta = 74^\circ$) entre la phase ouverte ($\theta = 90^\circ$) et la phase fermée ($\theta = 54^\circ$). La figure 3.33 présente la structure intermédiaire hydratée de la NOTT-300 ($a = 12.9 \text{ \AA}$, $b = 11.8 \text{ \AA}$ et $c = 16.6 \text{ \AA}$, les angles sont égaux à 90°). Ce comportement a déjà été observé par Llewellyn *et al.* sur la MIL-53(Fe) qui présente un phénomène de respiration plus complexe que celui de ses analogues, la MIL-53(Al) et la MIL-53(Cr).[182] En effet, la transition depuis la phase anhydre non-poreuse

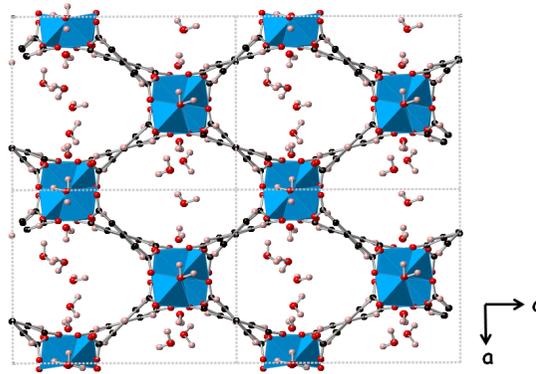


Figure 3.33 : Structure intermédiaire hydratée de la NOTT-300 obtenue par calcul FPMD.

MIL-53(Fe)_{vp} vers la phase hydratée MIL-53(Fe)_{np} fait intervenir une phase intermédiaire MIL-53(Fe)_{int}. L'existence de cette phase intermédiaire de la NOTT-300 suggère donc que le phénomène de respiration du matériau pourrait être induit par l'adsorption, en plus de la possibilité d'une transition induite par une contrainte mécanique extérieure.

3.6 Conclusion

Cette étude nous a permis de mettre en évidence que la flexibilité structurale des *Soft Porous Crystals* et l'existence de transitions structurales sont liées aux propriétés élastiques locales des matériaux. Ce travail a notamment permis l'identification d'une signature élastique de la flexibilité structurale des MOFs :

- La forte anisotropie des modules élastiques (module de Young et module de cisaillement) et la présence de directions "molles" de ces modules.
- La présence de compressibilité linéaire négative pour les matériaux de topologie treillis, dans le cas où la symétrie le permet.

Nous avons également prédit la flexibilité inattendue de la MIL-140A à partir de l'analyse de la matrice élastique, et étudié le comportement mécanique de deux MOFs au-delà de leur domaine élastique afin d'obtenir des informations sur la nature flexible de leur structure et l'occurrence de transitions structurales du matériau soumis à une contrainte mécanique. Nous avons alors prédit les structures des phases métastables de ces deux matériaux, la CAU-13 et la NOTT-300. Ce travail a également permis d'apporter une justification à l'échelle microscopique des hypothèses du modèle introduit par l'équipe pour décrire, à l'échelle du cristal, le mécanisme induisant la transition structurale des matériaux de la famille MIL-53. En effet, nous avons mis en évidence que le mode de déformation par contrainte de cisaillement est le plus mou. Ce travail en lien avec les travaux antérieurs de l'équipe constitue un premier pas vers la compréhension et la rationalisation du comportement mécanique de ces matériaux hybrides flexibles.