

# Étude ab initio de matériaux avec spin crossover pour des applications dans l'adsorption de gaz

**Antonio Lorenzo MARIANO**

Sous la direction de M. De Boissieu et R. Poloni

**16 mars 2021 à 14h00**

Amphithéâtre Jean BESSON (Phelma Campus)

## **Jury :**

Andrea FERRETTI, CR S3 Center, Istituto Nanoscienze, (CNR)	Rapporteur
Julien TOULOUSE, MCF, Sorbonne Université	Rapporteur
Guillaume MAURIN, PR, Institut Charles Gerhardt Montpellier (ICGM)	Examineur
Thierry DEUTSCH, Ingénieur-Chercheur, CEA Grenoble	Examineur
Xavier BLASE, DR CNRS	Examineur

**Résumé :** Malgré de nombreux efforts en faveur de l'utilisation des énergies renouvelables, les combustibles fossiles continuent de dominer la production énergétique mondiale, ce qui entraîne des émissions importantes de gaz à effet de serre dans l'atmosphère.

L'utilisation d'adsorbants solides très poreux et chimiquement accordables, tels que les cadres métallo-organiques (MOF), a suscité beaucoup d'intérêt au cours des 20 dernières années en raison de leur application potentielle dans les technologies de séparation des gaz et de capture du carbone. Dans ce travail, nous proposons de concevoir par calcul des MOFs dont la haute affinité pour les molécules invitées peut être modifiée par traitement thermique. Avec un choix approprié de ligands et de centres métalliques, les MOF présentant un croisement de spin induit thermiquement (SCO) et un changement concomitant des propriétés d'adsorption peuvent être développés pour éventuellement produire une capture et une libération de gaz plus efficaces sur le plan énergétique.

D'un point de vue informatique, le défi de la simulation du phénomène de SCO en utilisant des méthodes de structure électronique ab initio est représenté par l'évaluation de la thermodynamique du SCO. Pour résoudre ce problème, nous développons un schéma basé sur la DFT+U pour obtenir une description précise des différences d'énergie à l'état de spin dans les complexes de Fe(II). Une évaluation critique de l'approche Hubbard U dans la description de l'énergie à l'état de spin est présentée et les résultats de cette analyse sont utilisés pour proposer une manière pratique et efficace de les surmonter. Cette approche, qui est testée et validée par rapport aux expériences et aux résultats de CASPT2/CC, est ensuite utilisée pour proposer la preuve de concept in silico du SCO-MOF induit par la température pour une libération efficace du gaz.