

# Étude ab initio des propriétés de l'état excité des MOF photosensibles fonctionnalisés à l'azobenzène

Aseem Rajan KSHIRSAGAR

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

Mercredi 24 mars 2021 à 14h00

SIMaP/visioconférence

## Jury :

LUCIA REINING, DR CNRS, DELEGATION ILE-DE-FRANCE SUD	Rapporteur
MAURIZIA PALUMMO, PR assistant, UNIVERSITE DE ROME	Rapporteur
LARS HEINKE, PR assistant, INSTITUT DE TECHNOLOGIE DE KARLSRUHE	Rapporteur
VALERIO OLEVANO, DR CNRS, DELEGATION ALPES	Examineur
YVES JOLY, DR CNRS, DELEGATION ALPES	Examineur

**Résumé :** De nouveaux matériaux poreux agissant comme des adsorbants à l'état solide pour le gaz CO<sub>2</sub> ont montré une utilisation prometteuse de la capture du carbone à haut rendement énergétique en utilisant un fonctionnement à température et pression variables. Les cadres métal-organique (MOF), des matériaux poreux hybrides cristallins constitués de liaisons organiques et de nœuds métalliques, constituent une famille importante de matériaux candidats pour le piégeage du carbone. Les MOF fonctionnalisés avec de l'azobenzène, un photoswitch largement étudié capable de changer sa géométrie de configuration trans à cis et vice-versa, sont capables de capturer le carbone avec un processus stimulé par la lumière. L'utilisation de la lumière comme stimulus peut réduire considérablement les coûts énergétiques du captage du carbone. En modélisant atomiquement l'azobenzène fonctionnalisé PCN-123 MOF dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), la géométrie correcte de l'état fondamental du photoswitch en configuration cis et trans est déterminée en calculant les surfaces d'énergie potentielles selon les degrés de liberté pertinents. Cela révèle immédiatement que le mécanisme microscopique de la capture du carbone est le blocage et le déblocage du nœud métallique, un site d'adsorption important du CO<sub>2</sub>, par les configurations cis et trans de l'azobenzène. Pour obtenir une grande efficacité du captage de gaz à l'aide de ces MOF, la commutation de la lumière doit être contrôlée en utilisant des stimuli lumineux de longueurs d'onde appropriées qui donnent des fractions plus élevées de l'un ou l'autre des isomères. Une compréhension détaillée de l'absorption optique des photoswitches de l'azobenzène est indispensable pour cela. Les méthodes de pointe de la théorie des perturbations à corps multiples (MBPT), à savoir la GW et l'équation de Bethe-Salpeter (BSE), sont utilisées pour calculer et caractériser avec précision les spectres optiques des azobenzènes solvatés et des MOF fonctionnalisés par l'azobenzène. Dans le cas des molécules d'azobenzène solvatées, l'approche GW/BSE est combinée avec un schéma d'encastrement hors équilibre pour tenir compte du criblage diélectrique par les solvants. Le problème de la dépendance des spectres de l'ESB à la fonction d'échange-corrélation de la TFD est résolu en

réglant la fonction hybride globale PBE de telle sorte que les potentiels d'ionisation (IP) de la TFD et de la GW soient adaptés à la réalisation du théorème du potentiel d'ionisation (IP) de la TFD. Le réglage du potentiel d'ionisation couplé à l'intégration en non-équilibre à l'ESB/GW permet d'obtenir des énergies d'excitation très précises et des séparations de bandes cis-trans d'une série de dérivés de l'azobenzène. Les spectres ESB/GW du MOF PCN-123 avec des configurations cis ou trans sont calculés à l'aide des modèles périodiques et moléculaires en utilisant le point de départ de la TFD semi-focale. Dans le régime de basse énergie, le visible, le proche UV et le moyen UV, les excitations optiques du MOF fonctionnalisé par l'azobenzène sont associées à l'azobenzène. Dans le régime de basse énergie, les spectres ESB/GW des modèles moléculaires intégrés des MOF sont en accord raisonnable avec ceux des MOF périodiques, ce qui permet d'estimer à moindre coût les spectres optiques des MOF fonctionnalisés par des ligands. L'utilisation des méthodes MBPT permet également une estimation quantitative des énergies d'addition et d'élimination des électrons pour les MOF. Le MOF-5, le MOF parent du PCN-123, était auparavant considéré comme un semi-conducteur par plusieurs études informatiques et expérimentales. Les calculs GW/BSE effectués ici suggèrent qu'il s'agit d'un isolant à large gap (8 eV) avec ses excitations optiques présentant de fortes liaisons excitoniques de plus de 3 eVs.