



**HAL**  
open science

# Transport ionique à travers un nanotube de carbone : Etude théorique des effets spécifiques aux ions et des effets quantiques dans la conductivité.

Théo Hennequin

► **To cite this version:**

Théo Hennequin. Transport ionique à travers un nanotube de carbone: Etude théorique des effets spécifiques aux ions et des effets quantiques dans la conductivité.. Mécanique statistique [cond-mat.stat-mech]. Université Toulouse 3 - Paul Sabatier, 2023. Français. NNT: . tel-04199947v1

**HAL Id: tel-04199947**

**<https://hal.science/tel-04199947v1>**

Submitted on 1 Jun 2023 (v1), last revised 8 Sep 2023 (v2)

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Public Domain



# THÈSE

En vue de l'obtention du  
**DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE**  
Délivré par l'Université Toulouse 3 - Paul Sabatier

---

Présentée et soutenue par  
**Théo HENNEQUIN-NESPOULOUS**

Le 17 avril 2023

**Transport ionique à travers un nanotube de carbone : Etude théorique des effets spécifiques aux ions et des effets quantiques dans la conductivité.**

---

Ecole doctorale : **SDM - SCIENCES DE LA MATIERE - Toulouse**

Spécialité : **Physique**

Unité de recherche :  
**LPT - Laboratoire de Physique Théorique**

Thèse dirigée par  
**Manoel MANGHI**

Jury

**M. Laurent JOLY**, Rapporteur  
**M. Benjamin ROTENBERG**, Rapporteur  
**M. John PALMERI**, Examinateur  
**Mme Hélène BERTHOUMIEUX**, Examinatrice  
**M. Patrice BACCHIN**, Examinateur  
**M. Manoel MANGHI**, Directeur de thèse



# Remerciements

Arrivé au terme de ce long travail, j'accompagne ce manuscrit de remerciements envers ceux et celles qui m'ont accompagné au cours de ces années passées au sein du Laboratoire de Physique Théorique. Je remercie tout d'abord mon directeur de thèse Manoel Manghi avec qui on a collaboré pour produire ce travail scientifique exigeant, qui m'a accompagné dans ma recherche et le monde universitaire, et qui m'a formé sur des techniques avancées pour traiter des questions de physiques théoriques encore non explorées. Ta volonté d'aller dans les calculs et dans la technicité m'a beaucoup inspiré et porté vers des travaux intéressants, et ce fut très agréable et formateur de travailler avec toi, et notre relation était autant professionnelle qu'amicale.

Je souhaite également remercier John Palmeri, avec qui nous avons fait une véritable équipe à trois, pour ses apports majeurs sur l'élaboration des modèles grâce à ses incomparables connaissances du domaine du transport des ions en solution.

Je tiens aussi à remercier les collègues du consortium ANR IONESCO. Ceux de la partie numérique du projet : Fabien Picaud, Guillaume Herlem et Alia Mejri, et ceux de la partie expérimentale : Vicent Jourdain, François Henn, Adrien Noury, Saïd Tahir, Christophe Roblin, Clément Delacou, Laure Bsawmaïi. Faire partie d'un projet qui dépassait mon travail théorique a été très enrichissant et la possibilité de faire des réunions régulières à Montpellier a été très enrichissant pour échanger avec les autres parties. Cela permet de connaître les difficultés des uns et des autres, de voir comment chacun peut apporter à l'autre et de voir d'autres aspects du sujet.

Dans ma construction académique, Nicolas Destainville a également joué un rôle important. En tant qu'enseignant, en tant que collègue de la même équipe, mais aussi en tant qu'ami. C'est toi qui m'avais proposé de proposer ma candidature à la Commission Recherche de l'université, une expérience très intéressante pour voir et comprendre comment fonctionne la partie décisionnelle de l'Université.

Merci aux chercheurs et chercheuses qui ont constitué mon jury et qui ont relu mon travail : Laurent Joly, Benjamin Rotenberg, Hélène Berthoumieux, Patrice Bacchin qui ont pris de leur temps et se sont déplacé pour évaluer mon travail et ont donné des pistes très

intéressantes pour la suite des travaux.

A mes camarades doctorants et post-doctorants, qui sont partis ou resteront après moi, avec qui j'ai partagé la même salle et les mêmes repas depuis tout ce temps : un grand merci. C'est un plaisir d'avoir passé ce temps avec vous, merci d'avoir donné une vie au laboratoire. A ceux qui sont partis : Julie Cornet, qui a cimenté l'entente entre tous, Olivier Gauthé, pionnier du python dans le laboratoire, Benjamin Reichert, qui m'a laissé sa place, Hugo Théveniault qui fut un long moment en face, Jordan Héraut, Benjamin Evano, Maxime Martinez, Nicolas Macé et Nathan Dupont avec qui nous avons partagé de belles sessions musicales. A ceux qui ont commencé en même temps que moi et ont soutenu récemment : Ulysse Godereau, Claire Lacouture, Faedi Loulidi, Ashley Béguin. Merci d'avoir été là, d'avoir partagé cette expérience ensemble, d'avoir essuyé des plâtres et de m'avoir inspiré pour la dernière ligne droite. Et à ceux qui vont soutenir bientôt, Naïmo Davier, Thomas Bassanetti, et Thomas Repplinger, bon courage pour les derniers moments et les quelques mois (ou moins!) qui vous reste. Et à ceux qui restent encore : Jeanne Colbois, Sasank Budaraju, Bhupen Dabholkar. Léa Costes et Quentin Bédél, vous aurez la suite pour l'équipe de Biophysique, je vous souhaite une belle thèse !

Merci aux permanents du LPT que je n'ai pas encore cité, avec qui j'ai donné des cours, avec qui on s'est entraîné au cours de ces années : Mohamed Belkacem, Mai Dinh, Pierre Pujol, Didier Poilblanc, Bertrand Georgeot, Sylvain Caponi, Matthieu Mambrini, Nicolas Lafflorencie, Fabien Alet, Hadrien Kurkjan, Clément Sire. Je souhaite également remercier particulièrement Malika Bentour, qui fait un travail admirable pour organiser et faire fonctionner le laboratoire, et qui accompagne tous ces jeunes doctorants ignorants des épreuves administratives qui les attendent.

Merci à mes amis avec qui je partage la musique, le jeu de rôle, le GN et autres moments d'évasions qui me sont si chers. Beaucoup sont allés assister à ma soutenance, et en sont revenus vivants. Qui sans doute ne liront jamais ce manuscrit, mais s'ils le font auront le plaisir de découvrir leur nom au générique : Ludo, Gaspard, Jack, Maud, Quentin, Alix, Vincent (toujours en quête du PGD), Dr. Sarah, Sophie, Délia, Klemens, Marie, Ronan, Romane, Sylvain, Jonathan, Jérémy, Pavel, Maurine, Indi, Tanguy, Sikan, Lois, Lydia, Lolv, Florian, Vanessa, Tom, Corentin, Laura, Théodore, Alya, Rémi, Lyzandre, Bast, Floriane, Théo (le n°2), Théodore, Kilian, Théa, Stanker, Benjamin, Thibault, Heik, Antonin, et la liste pourrait encore être longue. Je remercie tout particulièrement Clara d'avoir parcouru les dernières lieues à mes côtés, et d'avoir adouci l'épreuve.

Antonin et Anaïs, mes très chers frère et sœur, vous avez été là pour me soutenir dans chaque difficulté que j'ai rencontré. J'ai pu m'appuyer sur votre solide soutien pour ne jamais vaciller. Au cours de la dernière année, avoir un port d'attache a été très important pour

moi. Natalie, merci pour tout également. Chloé et Lois, vous allez entrer dans les études quand je les quitterai : ce sera à votre tour.

À ma famille, qui a été également présente en nombre à ma soutenance. Oncle et tantes : Françoise, Christian, Jacques, Annie, cousins et cousines : Mailis, Audrey, Laurent, et autres personnes avec qui je partage fêtes et repas : Benjamin, Annick, Hervé, Jean-Philippe, Sophie, Gérard et Lilian, qui nous a quittée il y a peu.

A mon père, Gilles, que je n'ai pas connu, mais qui a été fondateur de cette famille.

A ma mère, Chantal, qui plus que tout aurait souhaité participer à ce moment solennel et important.

## Résumé

Les enjeux modernes de filtration de l'eau, de production d'énergie à partir de l'eau salée, et de stockage d'énergie avec des liquides ioniques nécessitent une description des phénomènes physiques à l'échelle du nanomètre, à l'interface entre la description continue des fluides et de la description particulaire de la matière. Cette thèse se concentre sur les phénomènes physiques qui ont cours lors du transport des ions en solution dans l'eau à travers les nanotubes en se concentrant sur l'interaction entre les ions et la surface des nanopores, et plus spécifiquement des nanotubes de carbone. Ceux-ci semblent prometteurs d'un point de vue technologique. Ce travail adopte une approche théorique mais nous comparons nos résultats aux données expérimentales lorsqu'elles existent. Dans un premier temps, après avoir passé en revue les mécanismes connus du transport des ions, nous nous intéressons à l'origine de la charge de surface du nanotube de carbone qui participe grandement aux grandes conductivités ioniques de l'électrolyte confiné dans le tube. Pour cela, nous explorons d'abord un mécanisme de régulation de charges des groupements chimiques de la surface, pour ensuite étudier la charge surfacique du nanotube de carbone quand il est soumis à une tension de grille par une électrode apposée au pore. Pour cela, nous avons exploré les propriétés intrinsèques de ce matériau et les inclure dans notre modèle théorique pour la conductivité. Ensuite, nous étudions les effets spécifiques aux ions pour analyser leur impact possible sur cette conductivité. En effet, en plus des effets purement électrostatiques, il existe d'autres effets non-décrits en champ moyen comme la répulsion diélectrique de la surface et le déficit de solvatation, déjà étudiés en partie pour un modèle d'ions ponctuels. De plus de récentes études expérimentales montrent que l'eau confinée à l'échelle nanométrique voit sa permittivité diélectrique diminuer drastiquement, ouvrant la possibilité qu'une énergie de Born intervienne également dans la barrière d'énergie d'entrée des ions dans le pore. Nous développons pour cela une approche variationnelle de théorie des champs pour des ions de taille finie et montrons à la fois l'impact de la taille des ions et de l'énergie de Born sur la concentration en ions dans la nanopore, directement reliée à la conductivité. Dans un dernier chapitre, nous développons au deuxième ordre notre approche variationnelle dans le but d'inclure la formation de paires d'ions dans la théorie.

The modern challenges of water filtration, energy production from salt water, and energy storage with ionic liquids require a description of physical phenomena at the nanometer scale, at the interface between the continuous description of fluids and the particle description of matter. This thesis focuses on the physical phenomena that take place during the transport of ions in solution in water flowing through nanotubes with an emphasis on the interaction between the ions and the surface of nanopores, and more specifically of carbon nanotubes. These seem promising from a technological point of view. This work adopts a theoretical approach but we compare our results with experimental data when they exist. First, after reviewing the known mechanisms of ion transport, we focus on the origin of the surface charge of the carbon nanotube which participates greatly in the high ionic conductivity of the electrolyte confined in the tube. To do so, we first explore a mechanism of charge regulation of the chemical groups on the surface, and then study the surface charge of the carbon nanotube when a gate voltage is applied on it by an electrode affixed to the pore surface. To carry out this study we explored the intrinsic properties of this material and include them in our theoretical model for conductivity. Then, we study the specific effects of the ions to analyze their possible impact on this conductivity. Indeed, in addition to the purely electrostatic effects, there are other less-studied medium field effects such as the dielectric repulsion from the surface and the solvation deficit, already studied in part for a point ion model. Moreover, recent experimental studies show that water confined at the nanoscale sees its dielectric permittivity decrease dramatically, opening the possibility that a Born energy also intervenes in the energy barrier of entry of the ions in the pore. We develop a variational field theory approach for finite size ions and show the impact of both the ion size and the Born energy on the ion concentration in the nanopore, which is directly related to the conductivity. In a last chapter, we develop a second order variational approach in order to include the formation of ion pairs in the theory.





## Tableau des paramètres utilisées

Symbole	Grandeur	1ère vue en page
$b$	Longueur de glissement	25
$\tilde{b}$	$\frac{b}{R}$	30
$C_q$	Capacité quantique	42
$C_p$	Capacité du pore	42
$\tilde{c}$	$\pi \ell_b R^2 c$	28
$c$	Concentration	12
$c_s$	Concentration en sel	21
$c_{\pm}$	Concentration en cation ou en anion	20
$c_p$	Concentration en ions dans le pore	37
$D$	Constante de diffusion	12
$\vec{E}$	Champ électrostatique	11
$e$	Charge élémentaire $1,602176634 \times 10^{-19}$ C	12
$\vec{f}_{el}$	Force électrostatique	13
$F_{el}$	Energie libre électrostatique	74
$G$	Conductance de l'électrolyte $\frac{\pi R^2}{L} \kappa_c$	12
$G_p$	Conductance de l'électrolyte dans le pore	37
$G_a$	Conductance d'entrée	37
$g(E)$	Densité d'état du CNT	44
$H$	Hamiltonien	84
$H_0$	Hamiltonien gaussien	84
$h_{pH}$	$10^{\text{pK}-\text{pH}}$	30
$h$	Constante de Planck $6,62607015 \times 10^{-34}$ m <sup>2</sup> .kg/ s	44
$\hbar$	$\frac{h}{2\pi}$	44
$I$	Courant électrique	11
$J$	Courant total des ions $J_+ + J_-$	11
$J_{\pm}$	Courant des ions positifs (ou négatifs) moyenné dans le pore	11
$j_{\pm,z}$	Courant des ions individuels selon l'axe z	11
$J$	Flux total sur le pore	11
$k_{\pm}$	Coefficient de partage des anions et cations	15
$k_B$	Constante de Boltzmann $1,380649 \times 10^{-19}$ J.K <sup>-1</sup>	12
$k_h$	Perméabilité hydraulique $\frac{R^2}{8\eta}$	12
$L$	Longueur du pore	11
$\ell_b$	Longueur de Bjerrum	14
$\Delta P$	Différence de pression entre les deux réservoirs	11

$q$	Charge d'une particule	
$R$	Rayon du pore	11
$R_i$	Rayon de l'ion	74
$R_{vdw}$	Rayon de Van der Waals	37
$T$	Température	12
$\Delta V$	Différence de potentiel électrique entre 2 réservoirs	19
$\bar{y}$	Moyenne géométrique dans le pore cylindrique	11
$v_z$	Vitesse de l'écoulement selon $z$	11
$v_0$	Potentiel variationnel	106
$\delta v_0$	Partie du potentiel due au confinement	63
$V$	Volume du pore	106
$V_{ch}$	Tension chimique agissant sur le CNT	42
$V_g$	Tension de grille	11
$\Delta W_p$	Barrière d'énergie de l'ion	84
$z$	Valence	70

$\beta$	$\frac{1}{k_B T}$	19
$\Gamma$	Poids de Boltzmann	62
$\gamma_{\pm}$	Mobilité des ions	37
$\tilde{\gamma}$	$2\pi\eta\ell_b\gamma_{\pm}$	30
$\delta$	Saut diélectrique $\frac{\epsilon_b}{\epsilon}$	70
$\eta$	Viscosité de l'eau $8.94 \times 10^{-4}$ Pa.s	12
$\Delta\mu$	Décalage de potentiel chimique	11
$\mu_b$	Potentiel chimique dans le réservoir	71
$\mu_p$	Potentiel chimique dans le pore	75
$\epsilon$	Constante diélectrique d'un milieu	13
$\epsilon_0$	Permittivité diélectrique du vide $8.854 \times 10^{-12}$ F.m <sup>-1</sup>	13
$\epsilon_{\text{eau}}$	Constante diélectrique de l'eau	13
$\epsilon_i$	Constante diélectrique interne de l'ion (= 1)	75
$\kappa_b$	Constante d'écrantage dans le réservoir	37
$\kappa_{\text{DH}}$	Constante d'écrantage venant de Debye-Hückel	21
$\kappa_v$	Constante d'écrantage variationnelle	62
$\kappa_c$	Conductivité de l'électrolyte	56
$\tilde{\kappa}_c$	$\kappa \frac{2\pi^2 R^2 \ell_b^2 \eta}{e^2}$	56
$\lambda_{\text{DH}}$	$(8\pi\ell_b c_s)^{-1/2}$	23
$\Pi$	Pression osmotique	12
$\rho_{el}$	Densité de charges électriques $\rho_{el}(\vec{r}) = ec_+(\vec{r}) - ec_-(\vec{r})$	13
$\sigma$	Densité surfacique de charges	18
$\sigma^*$	$\pi\ell_b R_e^{\sigma}$	23
$\sigma_f$	Densité surfacique de charge indépendante du pH	27
$\sigma_q$	Densité surfacique de charge d'origine quantique	51
$\phi$	$e\beta\psi$	22
$\Phi_0$	Potentiel créé par la charge de surface du pore	84
$\psi$	Potentiel créé par les ions	13
$\psi_0$	Potentiel vu par les ions à la surface des CNT	41
$\Omega$	Grand potentiel	79
$\omega$	$\beta \frac{\Omega}{V}$	79

# Table des matières

<b>1</b>	<b>Introduction</b>	<b>16</b>
1.1	Projet . . . . .	16
1.2	Energie osmotique . . . . .	19
1.3	Dispositif expérimental . . . . .	20
1.4	Introduction à l'électrocinétique dans un pore . . . . .	21
1.4.1	Equations électrocinétiques . . . . .	23
<b>2</b>	<b>Conductivité d'un électrolyte dans un nanopore</b>	<b>25</b>
2.1	État de l'art . . . . .	25
2.1.1	Formules d'interpolation pour la conductivité . . . . .	25
2.1.2	Ajout du glissement . . . . .	28
2.1.3	Modèle de régulation de charges . . . . .	30
2.2	Ajustement des données de Siria <i>et al.</i> . . . . .	34
2.3	Ajout des effets des ions hydroniums et hydroxydes . . . . .	36
2.4	Influence de la résistance d'entrée . . . . .	39
2.5	Conclusion . . . . .	42
<b>3</b>	<b>Influence des propriétés quantiques d'un nanotube de carbone sur la conductivité ionique</b>	<b>44</b>
3.1	Introduction . . . . .	44
3.2	Caractéristiques électroniques d'un CNT . . . . .	46
3.2.1	Gaz de Fermi d'électrons libres . . . . .	46
3.2.2	Distribution de Fermi-Dirac . . . . .	48
3.2.3	Isolants, conducteurs et semi-conducteurs . . . . .	49
3.2.4	Chiralité d'un SWCNT . . . . .	49
3.2.5	Modèle $\vec{k} \cdot \vec{p}$ . . . . .	51
3.2.6	Méthode de <i>tight-binding</i> . . . . .	51
3.2.7	Charge quantique . . . . .	53

3.3	Etude de la conductivité . . . . .	55
3.3.1	Modélisation électrique du CNT rempli d'électrolyte . . . . .	55
3.3.2	Conductivité du pore à tension fixe . . . . .	59
3.3.3	Conductivité du pore à concentration fixe . . . . .	61
3.3.4	Inclusion de la vitesse de glissement de l'écoulement dans le modèle . . . . .	64
3.4	Influence des sauts diélectriques . . . . .	65
3.4.1	Modèle . . . . .	65
3.4.2	Cas métallique . . . . .	66
3.4.3	Cas semi-conducteur . . . . .	67
3.5	Conclusion et discussion . . . . .	68
<b>4</b>	<b>Effets spécifiques aux ions</b>	<b>70</b>
4.1	Motivations . . . . .	70
4.1.1	Effets diélectriques et applications . . . . .	70
4.1.2	Effet du confinement de l'eau sur sa constante diélectrique . . . . .	71
4.1.3	Transition de phase liquide-vapeur ionique . . . . .	73
4.1.4	Travaux préalables sur l'énergie propre de Born . . . . .	75
4.2	Energie propre d'un ion dans un nanopore sphérique . . . . .	76
4.2.1	Equations fondamentales . . . . .	76
4.2.2	Modèle d'un ion de taille finie avec saut diélectrique . . . . .	77
4.2.3	Ion placé au centre d'un pore sphérique diélectrique . . . . .	79
4.2.4	Ion dans un électrolyte . . . . .	80
4.2.5	Ion au centre d'un nanopore sphérique rempli d'électrolyte . . . . .	83
4.3	Etude de l'équilibre ionique entre le nanopore et le réservoir . . . . .	87
4.3.1	Méthode variationnelle pour un électrolyte dans un nanopore sphérique . . . . .	87
4.3.2	Minimisation du grand-potentiel . . . . .	89
4.4	Coefficients de partage . . . . .	93
4.4.1	Diagrammes de phase . . . . .	93
4.5	Discussion et conclusion . . . . .	98
<b>5</b>	<b>Second ordre de la théorie des champs variationnelle appliquée aux électrolytes</b>	<b>102</b>
5.1	Étude d'un modèle simple de la théorie variationnelle . . . . .	102
5.1.1	Introduction à l'approche variationnelle . . . . .	102
5.1.2	Modèle simple au deuxième ordre . . . . .	103
5.1.3	Modèle simple alternatif au deuxième ordre . . . . .	106
5.2	Théorie variationnelle au second ordre pour un électrolyte . . . . .	109

5.2.1	Cas d'ions ponctuels . . . . .	109
5.2.2	Approche variationnelle pour des ions de taille finie . . . . .	113
<b>6</b>	<b>Conclusion</b>	<b>119</b>
	<b>Table des annexes</b>	<b>124</b>
A	Calcul variationnel . . . . .	125
B	Molecular dynamics . . . . .	129
C	Cas général de l'ion ponctuel décentré . . . . .	140
D	Calcul du grand-potentiel variationnel au 2d ordre pour des ions ponctuels . . . . .	141





# Chapitre 1

## Introduction

### 1.1 Projet

Cette thèse présente les trois ans et demi passés au Laboratoire de Physique Théorique (LPT) de Toulouse à travailler sur diverses questions concernant le transport ionique dans les nanotubes de carbone d'un point de vue théorique. Elle se place dans le cadre d'une collaboration entre plusieurs équipes :

- Un groupe de théoriciens composés de membres du LPT et du Laboratoire Charles Coulomb (LCC) de Montpellier, Manoel Manghi, John Palmeri et moi-même
- Un groupe d'expérimentateurs du LCC : François Henn, Vincent Jourdain, Adrien Noury, Christophe Roblin, Saïd Tahir, Clément Delacou, Laure Bsawmaïi, Sébastien Méance
- Un groupe de numériciens du Laboratoire de Nanomédecine, Imagerie Thérapeutique (LNIT) : Fabien Picaud, Guillaume Herlem, Alia Mejri.

Ces équipes collaborent jusqu'en 2023 dans le consortium IONESCO (*Coupling between Ionic and Electronic Transport in Single-Walled Carbon Nanotubes*) financé par l'Agence Nationale de la Recherche (ANR). L'objectif est multiple. Le premier est de fabriquer des systèmes capables de mesurer et de contrôler, à l'aide de courants électriques, la vitesse et la nature des ions contenus dans l'eau (ce que l'on appelle un électrolyte) passant à travers des nanotubes de carbones mono-feuillets (SWCNT) entre deux réservoirs distants de quelques micromètres. Le second est d'avancer sur les questions théoriques qui pourraient être abordées expérimentalement par de tels modules : le comportement des ions dans le tube, l'interaction entre les ions et la surface, ou le contrôle de la charge de surface par l'ajout d'une électrode sur le CNT afin d'en contrôler la tension de grille. Nous pensons tirer bénéfice des propriétés exceptionnelles des CNT :



FIGURE 1.1 – Photographie des membres du consortium ANR IONESCO en mars 2019. De gauche à droite : Saïd Tahir, Théo Hennequin (moi-même), Fabien Picaud, François Henn, Manoel Manghi, John Palmeri, Adrien Noury, Christophe Roblin, Vincent Jourdain. D'autres personnes sont arrivées par la suite.

- Un rapport d'aspect géométrique exceptionnel (son petit rayon  $\leq 10$  nm par rapport à sa longueur de plusieurs  $\mu\text{m}$ ). L'équivalent serait un cheveu humain de quelques dizaines de mètres de long.
- Une surface très hydrophobe, et presque sans aucun défaut.
- Des propriétés électriques leur conférant un caractère métallique ou semi-conducteur en fonction de leur fabrication.

Le contrôle du transport ionique dans ces nanotubes de carbone permettrait de créer des systèmes capables de :

- Filtrer des solutions contenant plusieurs types d'ions. Le système agit alors comme un filtre.
- Générer du courant quand les deux réservoirs contiennent des électrolytes avec des concentrations en ion différentes. On peut alors utiliser cette technologie comme unité de base d'une centrale de production d'énergie. On parle d'énergie osmotique ou d'"énergie bleue".
- Utiliser le CNT comme un transistor "ionique" en bloquant ou non le transport ionique à l'aide d'une tension de grille.

- Faire un détecteur de molécule unique en mesurant le potentiel électrique à la surface du nanotube, permettant d’observer la nature des molécules qui passent à travers.

Les CNT sont donc de très bons candidats pour être les outils électro-ioniques du futur. En effet, le rapport d’aspect permet d’offrir le couplage électrostatique optimal entre la paroi du nanopore et les ions de l’électrolyte, avec cependant un couplage minimal avec les électrolytes du réservoir [82]. Ensuite, le transport des électrolytes à travers les CNT est intrinsèquement plus rapide que dans d’autres pores grâce à la très faible friction sur la paroi du nanotube [95]. De plus, les CNT peuvent être très sélectifs pour des ions spécifiques en contrôlant la nature et la charge des fonctions chimiques à leurs extrémités. Au-delà de ces qualités, les CNT montrent des propriétés électroniques intéressantes : selon leur chiralité, ils peuvent être soit de bons conducteurs (M : métalliques) soit semi-conducteurs (SC). Connecter un SWNCT avec une électrode appliquant une tension de grille permettrait de contrôler sa charge de surface et donc le transport des ions à travers son canal. On s’attend à ce que ces CNT aient de bonnes performances en tant que transistors ioniques dans cette configuration, mais ce genre de système n’a pour l’instant jamais été étudié. De plus, contrôler leur charge de surface permettrait d’étudier des phénomènes prédits théoriquement, mais jamais mis en évidence de façon expérimentale comme l’évaporation ionique capillaire, c’est-à-dire la transition entre deux phases de densités ioniques différentes : faible (vapeur ionique) et forte (liquide ionique), comme prédit dans ref.[16].

Ce manuscrit de thèse présente six chapitres, qui commencent par une introduction permettant de placer cette recherche dans son contexte théorique, expérimental et socio-économique. Le second chapitre présente des résultats autour des modèles déjà développés de conductivité d’un électrolyte dans un nanopore, en cherchant à les comparer à des résultats expérimentaux ou à les améliorer grâce à des phénomènes supplémentaires que nous incluons. Le troisième chapitre présente également une amélioration de ces modèles, mais en se focalisant sur les propriétés électroniques intrinsèques du nanotube de carbone afin d’étudier l’action d’une tension de grille appliquée au CNT sur la conductivité ionique. Le quatrième chapitre se concentre sur les propriétés d’un électrolyte en situation de nanoconfinement dans un pore sphérique, où l’on développe une approche de théorie des champs variationnelle pour décrire simultanément l’impact de divers effets : diélectriques, de solvation et l’énergie propre de Born. Ce travail fait suite à des recherches récentes montrant que la permittivité diélectrique d’un solvant diminue en fonction de son confinement, notamment à l’échelle nanométrique. Le cinquième chapitre étend l’approche variationnelle à un développement au second ordre dans un réservoir, afin de chercher des effets qui incluent les corrélations entre deux ions, par exemple la formation de paires d’ions dites de Bjerrum. Le dernier chapitre propose finalement une conclusion en revenant sur les approximations

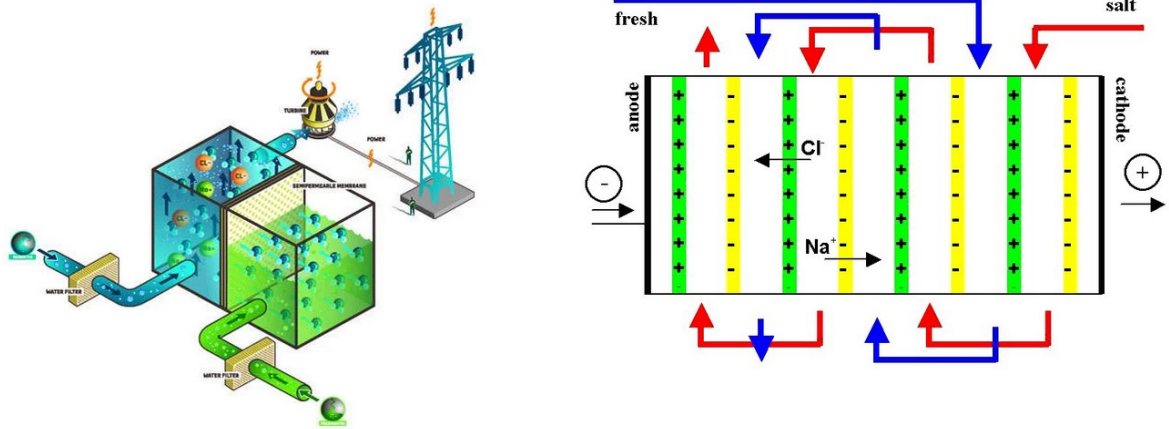


FIGURE 1.2 – A gauche, schéma d’une centrale osmotique à pression retardée (PRO), et à droite schéma de la méthode d’électrodialyse inverse (RED).

utilisées au cours des autres chapitres, et présente plusieurs perspectives qui nous paraissent intéressantes.

## 1.2 Energie osmotique

Une des applications particulièrement prometteuse est la production d’énergie renouvelable en utilisant la différence de concentration en sel entre deux réservoirs. En prenant par exemple de l’eau de mer d’un côté et de l’eau d’une rivière de l’autre, on obtient un gradient de concentration en sel que l’on peut exploiter. On a en effet une énergie libre liée à la dissolution du sel pouvant mener à produire  $30 - 40 \text{ kJ/m}^3$  d’eau de mer [98]. Plusieurs centrales électriques de tests ont vu le jour (en Norvège : Hurum, aux Pays-Bas : Afsluitdijk, et en projet dans le delta du Rhône). Pour l’instant, personne n’a été capable d’obtenir une production d’énergie significative de l’ordre du Mégawatt.

On illustre sur la Fig. 1.2 deux méthodes utilisées pour la production d’énergie bleue. A gauche, c’est la méthode dite d’osmose à pression retardée (PRO), où on sépare l’eau salée et l’eau claire par une membrane semi-perméable. La pression osmotique résultante est utilisée pour faire tourner une turbine. A droite, l’autre méthode utilise l’électrodialyse inverse (RED), elle consiste à alterner plusieurs couches d’eau salée et d’eau claire séparées par des membranes chargées ne laissant passer qu’un seul type d’ions (les contre-ions). En appliquant un champ latéral à l’aide d’une électrode, on obtient un système semblable à une pile.

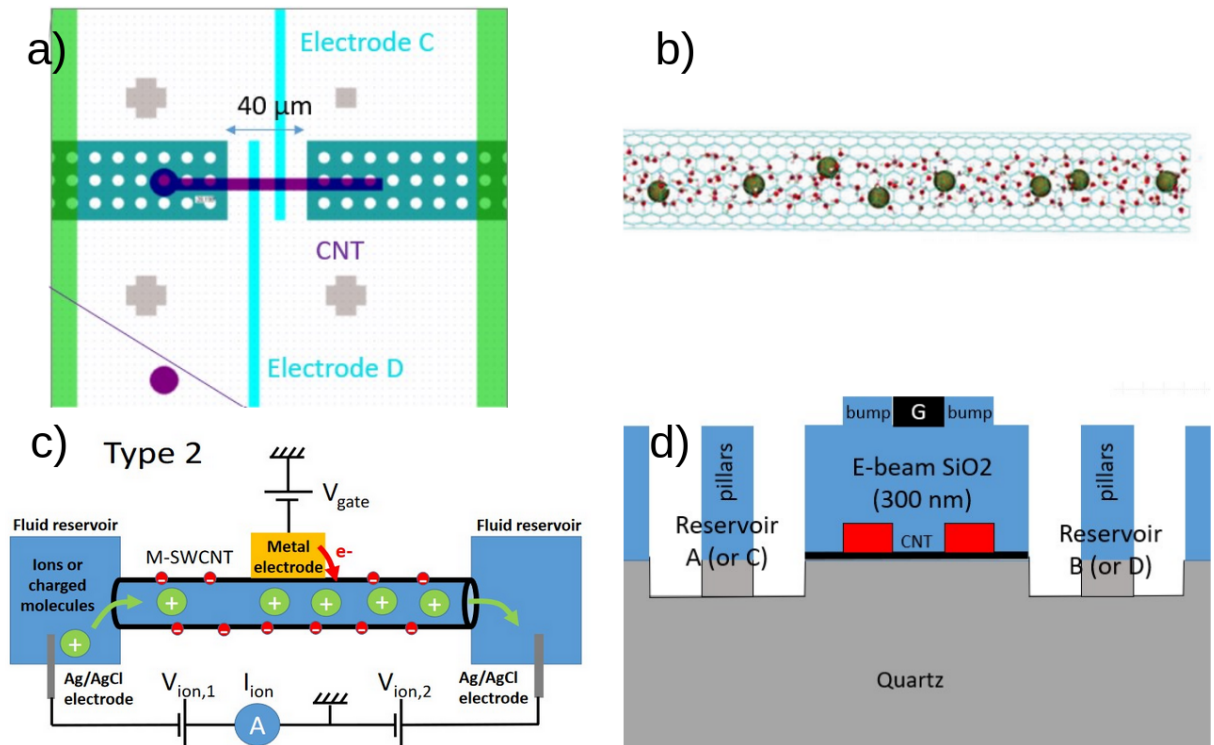


FIGURE 1.3 – a) Schéma du dispositif vu du dessus de la présentation de Vincent Jourdain du 11/07/2019. En violet, on a le CNT, relié aux réservoirs. En bleu ciel, ce sont les électrodes qui sont apposées au CNT. b) Image d'un nanotube de carbone mono-feuillet venant d'une simulation numérique, avec atomes et molécules représentées, tirée de [109]. c) Schéma du nanotube de carbone expérimental visé par le projet IONESCO, il s'agit d'un nanotube de carbone sur lequel est apposée une électrode métallique reliant deux réservoirs d'électrolytes où se trouvent des électrodes Ag/AgCl. d) Schéma du dispositif vu en coupe, avec en noir le CNT pris entre un substrat de quartz et un de SiO<sub>2</sub>, qui relie deux réservoirs, avec des électrodes apposées en rouge.

### 1.3 Dispositif expérimental

Nous allons d'abord nous familiariser avec le sujet en parlant de l'aspect expérimental du projet IONESCO. Comme illustré en Fig. 1.3 (a), il consiste à relier deux réservoirs d'électrolyte par un nanotube de carbone (en violet sur la figure), qui sera lui-même apposé aux électrodes C et D afin d'en contrôler sa charge de surface. On montre sur la Fig. 1.3 (b) image d'un nanotube de carbone d'une simulation tirée de [6]. Les CNT sur lesquels nous travaillons sont assez similaires. Nous pouvons donc supposer le nanotube de rayon constant sur toute sa longueur et négliger l'impact des irrégularités sur l'écoulement de l'électrolyte. Nous précisons sur la Fig. 1.3c) les mécanismes que nous souhaitons étudier. Une différence de potentiel est appliquée entre les deux électrodes Ag/AgCl se trouvant dans les réservoirs

de concentrations salines égales, ce qui a pour effet de créer un mouvement des ions à travers le nanotube. Les parois du CNT sont chargées négativement. Lorsque cette densité de charge surfacique est grande, les cations sont donc favorisés par rapport aux anions qui restent dans les réservoirs : c'est le régime dit de bonne exclusion des coions (GCE pour *Good Coion Exclusion*). Nous verrons également d'autres régimes de conductivité ionique. Notre objectif est en effet de contrôler cette charge de surface qui est supposée jouer un rôle important dans la conductivité [69], en la contrôlant par une tension de grille appliquée par une électrode métallique,  $V_g$ .

Nous voyons ensuite en Fig. 1.3d) le schéma en coupe du dispositif expérimental. L'intérêt de cette figure est de comprendre que même si nous ne le prenons pas en compte pour l'instant dans l'étude théorique, le CNT et les ions évoluent dans tout un environnement complexe imposé par les conditions expérimentales, comme les substrats en quartz et en silice. Ces choix ne sont pas anodins et impactent nécessairement les comportements des objets que nous cherchons à étudier, mais dans un souci de simplification et d'étude la plus analytique possible, il est évident que nous ne chercherons pas pour le moment à prendre en compte ces complexités. Il est cependant central dans le travail de nos partenaires expérimentaux d'évaluer l'impact des matériaux, du substrat et du milieu extérieur afin de le minimiser le plus possible.

## 1.4 Introduction à l'électrokinétique dans un pore

Pour des raisons de simplicité et en guise de première approche, nous supposons que le solvant, la membrane et la surface du pore peuvent être traités comme des milieux continus et homogènes caractérisés par une constante diélectrique continue et une densité surfacique de charge constante  $\sigma$ . Dans un premier temps nous décrivons d'une façon générale le transport d'un électrolyte dans un nanopore. On peut pour cela utiliser le modèle des coefficients de transport d'Onsager décrit dans la théorie de la réponse linéaire. Nous prenons comme grandeurs mesurables 3 flux : le courant électrique  $I$  causé par le mouvement des ions dans l'eau, le débit d'eau  $Q$  et le courant total des ions  $J = J_+ + J_-$ . Ces flux sont créés par les forces thermodynamiques : la différence de potentiel électrique  $\Delta V$ , la différence de pression  $\Delta P$ , et la différence de potentiel chimique  $\Delta\mu$ , dans les deux réservoirs. On définit les flux moyennés dans le pore  $J_+ = \bar{j}_{+,z}$  et  $J_- = \bar{j}_{-,z}$  à partir du flux individuel des ions  $j_{\pm,z}$  et la vitesse de l'écoulement  $v_z$ , où l'on a défini la moyenne géométrique dans le pore cylindrique de rayon  $R$  et de longueur  $L$  selon [20]

$$\bar{y} = \frac{2}{R^2} \int_0^R y(r)rdr \quad (1.1)$$

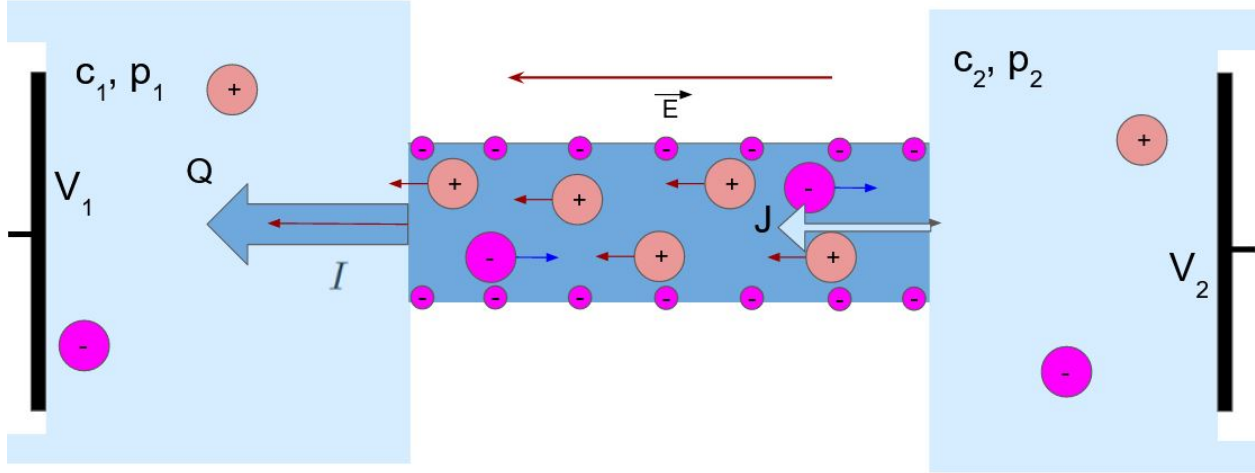


FIGURE 1.4 – Illustration du comportement des ions dans un pore chargé négativement soumis à un champ électrique  $\vec{E}$  lié à une différence de potentiel entre les deux électrodes  $\Delta V = V_1 - V_2$  et à un gradient de pression  $\Delta P = P_1 - P_2$  et un gradient de concentration  $\Delta c = c_1 - c_2$ , induisant un courant électrique  $I$ , un débit volumique  $Q$  et un courant de particules  $J$  par mouvement combiné des ions et de l'eau.

Nous avons donc

$$Q = \bar{v}_z \quad (1.2)$$

$$I = eJ_+ - eJ_- \quad (1.3)$$

$$J = J_+ + J_- \quad (1.4)$$

Selon la théorie de la réponse linéaire s'appliquant aux phénomènes irréversibles, les relations linéaires entre ces 6 grandeurs conduisent à la matrice d'Onsager

$$\begin{pmatrix} Q \\ I \\ J \end{pmatrix} = -\frac{1}{L} \begin{pmatrix} k_h & K_{12} & K_{13} \\ K_{12} & \kappa_c & K_{23} \\ K_{13} & K_{23} & D \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta P_0 \\ \Delta V \\ \Delta \mu \end{pmatrix} \quad (1.5)$$

avec la perméabilité hydraulique  $k_h = \frac{R^2}{8\eta}$  pour un écoulement de Poiseuille cylindrique d'un solvant de viscosité  $\eta$ ,  $\kappa_c$  la conductivité,  $D$  la somme des coefficients de diffusion des ions et  $K_{ij}$  pour  $i \neq j$  les 3 autres coefficients linéaires de couplage. Il est important de noter que c'est la pression  $P_0 = P - \Pi$  qui intervient dans l'Eq. (1.5), où  $\Pi = 2k_B T c$  est la pression osmotique. Pour un soluté  $\mu = \mu_0(T) + k_B T \ln c$  et donc la différence de potentiel chimique est relié à la différence de concentration. Notons de plus que la conductivité est reliée à la grandeur expérimentale, la conductance, par  $G = \frac{\pi R^2}{L} \kappa_c$ .

### 1.4.1 Equations électrocinétiques

Prenons le cas d'ions en réservoir supposés pour le moment ponctuels en solution dans un liquide dans un écoulement de Stokes ( de nombre de Reynolds  $R_e \ll 1$ ) de champ de vitesse  $\vec{v}$ , stationnaire ( $\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} = \vec{0}$ ) et incompressible ( $\vec{\nabla} \cdot \vec{v} = 0$ ). Quand on applique un champ électrostatique  $\vec{E}$ , l'équation de Stokes s'écrit :

$$\vec{0} = -\vec{\nabla}P + \eta\Delta\vec{v} + \vec{f}_{el} \quad (1.6)$$

où  $\eta = 8.94 \times 10^{-4}$  Pa.s est la viscosité de l'eau à température ambiante (25°C), en supposant qu'il n'y ait pas de différence entre la valeur du réservoir et celle dans le pore et avec  $\vec{f}_{el}$  la force électrostatique définie comme

$$\vec{f}_{el} = \rho_{el}(\vec{r})\vec{E} \quad \text{où} \quad \rho_{el}(\vec{r}) = ec_+(\vec{r}) - ec_-(\vec{r}) \quad (1.7)$$

et  $c_{\pm}(\vec{r})$  les concentrations des cations et anions, supposés monovalents, au point  $\vec{r}$ . On calcule le potentiel électrostatique créé par les ions  $\psi(\vec{r})$  grâce à l'équation de Poisson

$$\Delta\psi = -\frac{\rho_{el}(\vec{r})}{\varepsilon_{\text{eau}}} \quad (1.8)$$

où  $\varepsilon_{\text{eau}} = \varepsilon\varepsilon_0$  (la permittivité diélectrique de l'eau avec  $\varepsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12}$  F.m<sup>-1</sup> la permittivité diélectrique du vide et  $\varepsilon = 78$ ). Les ions de vitesse  $\vec{v}_{\pm}$  obéissent à l'équation de conservation

$$\frac{\partial c_{\pm}}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{j}_{\pm} = 0 \quad \text{où} \quad \vec{j}_{\pm} = c_{\pm}\vec{v}_{\pm} \quad (1.9)$$

et la relation d'Onsager entre le flux des ions (dans le repère du fluide en mouvement) et les forces généralisées thermodynamiques s'écrit

$$\vec{j}_{\pm} = c_{\pm}(\vec{v}_{\pm} - \vec{v}) = -D_{\pm}c_{\pm} \left[ \vec{\nabla} \left( \frac{\mu_{\pm}}{k_B T} \right) - \frac{\vec{f}_{\pm}}{k_B T} \right] \quad (1.10)$$

où  $\mu_{\pm} = \mu_{\pm,0} + k_b T \ln c_{\pm}$  est le potentiel chimique des ions en soluté  $k$ ,  $\vec{f}_{\pm}$  la force extérieure à laquelle ils sont soumis et  $D_{\pm}$  leurs coefficients de diffusion. Le flux de courant total dans le référentiel du laboratoire est donc

$$\vec{j}_{\pm} = -D_{\pm}\vec{\nabla}c_{\pm} \mp \frac{ec_{\pm}D_{\pm}}{k_B T}\vec{\nabla}\psi + c_{\pm}\vec{v} \quad (1.11)$$



Le dernier terme correspondant à la contribution électro-osmotique. Dans l'état stationnaire,  $\frac{\partial c_{\pm}}{\partial t} = 0$ , d'après Eq. (1.9) on obtient  $\vec{\nabla} \cdot \vec{j}_k = 0$ . A l'équilibre  $\vec{j}_k = \vec{0}$  et  $\vec{v} = \vec{0}$  et donc l'Eq. (1.11) conduit, une fois intégrée, à la distribution de Boltzmann pour les ions

$$k_B T \ln \left( \frac{c_{\pm}}{c_s} \right) = \mp e \psi \quad \text{ou} \quad c_{\pm} = c_s e^{\mp \frac{e \psi}{k_B T}} \quad (1.12)$$

où  $c_s$  correspond à la concentration de référence loin dans le réservoir où  $\psi = 0$ . L'équation de Poisson, Eq. (1.8), est alors

$$\Delta \psi = -\frac{e}{\varepsilon \varepsilon_0} (c_+ - c_-) = \frac{e}{\varepsilon \varepsilon_0} c_s (e^{+\beta e \psi} - e^{-\beta e \psi}) \quad (1.13)$$

soit l'équation de Poisson-Boltzmann (PB). Celle-ci décrit l'électrostatique d'un électrolyte en champ moyen. Pour  $\beta e \psi \ll 1$ . On note  $\beta = 1/(k_B T)$ . Elle se simplifie selon l'équation de Debye-Hückel (DH)

$$\Delta \psi = \kappa_{\text{DH}}^2 \psi \quad (1.14)$$

de solution

$$\psi(r) = \frac{k_B T \ell_b}{e} \frac{1}{r} e^{-\kappa_{\text{DH}} r} \quad (1.15)$$

où  $r = |\vec{r}|$  avec  $\kappa_{\text{DH}}$  l'inverse de la longueur d'écrantage  $\lambda_{\text{DH}} = \kappa_{\text{DH}}^{-1}$  défini comme  $\kappa_{\text{DH}}^2 = 8\pi \ell_b c_s$ , avec la longueur de Bjerrum  $\ell_b = e^2/(4\pi \varepsilon_0 \varepsilon k_B T)$  ( $\approx 0.7$  nm pour  $T = 300\text{K}$ ), la longueur où le potentiel électrostatique est de la même échelle de grandeur que  $k_B T$ . L'ordre de grandeur de la longueur d'écrantage pour des électrolytes symétriques d'une concentration en ions  $c_s = 10^{-2}$  M est  $\lambda = 2$  nm, c'est-à-dire que le potentiel créé par un ion est atténué au bout de 2nm dans ces conditions. Nous utiliserons souvent cette équation (Eq. (1.15)) pour décrire par la suite la concentration et le potentiel écranté dans le pore. Le modèle présenté ici s'appelle le modèle de Poisson-Nernst-Planck (PNP). Nous nous sommes intéressés au cas des nanopores, mais ce formalisme s'utilise également dans le cadre de canaux micrométriques pour les colloïdes par exemple [3, 4]. Dans la suite nous allons nous concentrer sur le calcul de la conductivité  $\kappa_c$ .

# Chapitre 2

## Conductivité d'un électrolyte dans un nanopore

### 2.1 État de l'art

#### 2.1.1 Formules d'interpolation pour la conductivité

La concentration des cations et des anions dans le pore cylindrique à une distance  $r$  du centre est donnée par

$$c_{\pm}(r) = c_s k_{\pm}(r) = c_s e^{\mp\phi(r)} \quad (2.1)$$

où nous définissons le coefficient de partage dans le pore,  $k_{\pm}(r)$ , où  $\phi(r) = e\beta\psi(r)$  est le potentiel électrostatique adimensionné. En partant des équations de Poisson-Nernst-Planck (PNP), la conductivité  $\kappa_c$  peut être écrite en fonction de  $k_{\pm}$  en moyennant sur le pore. En utilisant les Eqs. (1.3,1.11) et en résolvant l'équation de Stokes pour trouver  $v_z$ , nous trouvons

$$\kappa_c = \kappa_c^{em} + \kappa_c^{ad} = e^2 c_s (\gamma_+ \bar{k}_+ + \gamma_- \bar{k}_-) + \frac{(ec_s R)^2}{\eta} (\overline{k_+ g} - \overline{k_- g}) \quad (2.2)$$

Nous avons supposé la même concentration  $c_s$  dans les deux réservoirs. La fonction auxiliaire  $g$  s'écrit

$$g(r) = \frac{1}{R^2} \int_r^R \frac{dr_1}{r_1} \int_0^{r_1} r_2 dr_2 [k_+(r_2) - k_-(r_2)] = 2 \left( \frac{\lambda_{\text{DH}}}{R} \right)^2 [\phi(r) - \phi(R)] \quad (2.3)$$

avec  $\lambda_{DH} = (8\pi\ell_b c_s)^{-1/2}$  déjà définie dans l'introduction. La dernière égalité vient de l'Eq. (1.13). Le premier terme de l'Eq. (2.2),  $\kappa_c^{em}$ , est la contribution d'électro-migration associée à la force électrostatique s'appliquant sur les ions (qui vient du second terme de l'Eq. (1.11)). Le second terme de l'Eq. (2.2)  $\kappa_c^{ad}$  est la contribution advective associée à l'écoulement électro-osmotique dans le pore (3e terme de l'Eq. (1.11)).

Le problème majeur pour la suite du calcul est qu'il n'y a pas de solution analytique pour l'équation de PB à l'intérieur d'un cylindre qui permet de déterminer  $\phi$ . Nous allons donc utiliser deux types d'approximations :

— si  $\sigma^* < 1$  où

$$\sigma^* = \pi\ell_b R \frac{|\sigma|}{e} \quad (2.4)$$

alors le potentiel électrostatique varie radialement peu dans le cylindre et on peut utiliser l'approximation homogène où  $\phi(r) = \phi_H$  est supposé constant.

— si  $\sigma^* > 1$  le pore est fortement chargé et seuls les contre-ions entrent dans le pore (régime GCE). Dans ce cas, il existe une formule analytique (voir l'Eq. (2.10) ci-dessous).

Dans l'approximation homogène,  $k_{\pm} = e^{\mp\phi_H}$  où  $\phi_H$  est le potentiel de Donnan fixé par l'électroneutralité dans un pore et créé par une densité de charge surfacique  $\sigma$  :

$$k_+ - k_- = -\frac{2\sigma}{eRc_s} \quad (2.5)$$

Les coefficients de partage s'écrivent donc

$$k_{\pm} = \frac{|\sigma|}{eRc_s} \left[ \sqrt{1 + \left(\frac{eRc_s}{\sigma}\right)^2} \mp \text{sgn}(\sigma)1 \right] \quad (2.6)$$

où  $\text{sgn}(\sigma)$  est le signe de  $\sigma$  la conductivité de l'Eq. (2.2) devient

$$\kappa_c = e^2 c_s (\gamma_+ + \gamma_-) \sqrt{1 + \left(\frac{\sigma}{eRc_s}\right)^2} - \frac{e\sigma}{R} (\gamma_+ - \gamma_-) + \frac{\sigma^2}{2\eta} \quad (2.7)$$

Le dernier terme en  $\sigma^2$  vient du fait qu'il soit proportionnel à  $(k_+ - k_-)^2$  d'après l'Eq. (2.2). Regardons deux cas limites. Le premier est celui pour  $Rc_s \gg |\sigma|/e$  où  $k_{\pm} \approx 1$  et les 2 premiers termes, correspondant à  $\kappa_c^{em}$ , deviennent la conductivité dans les réservoirs égaux à

$$\kappa_{c,b} = e^2 c_s (\gamma_+ + \gamma_-) \quad (2.8)$$

Le second cas est la limite de bonne exclusion des co-ions (GCE), quand  $c_s \ll |\sigma|/(Re)$  qui correspond au cas où tous les co-ions sont exclus du pore ( $k_- \rightarrow 0$ ) et  $k_+ = 2|\sigma|/(eRc_s)$  (dans le cas  $\sigma < 0$ ). L'approximation GCE s'écrit donc pour la conductivité

$$\kappa_c^{\text{h,GCE}} = \frac{2e|\sigma|}{R}\gamma_+ + \frac{\sigma^2}{2\eta} \quad (2.9)$$

qui devient indépendant de  $c_s$ . Bien que la première contribution d'électro-migration soit exacte dans le cadre du modèle PNP à basse concentration saline, car le comportement de la conductivité est alors mené par l'électroneutralité, le second terme advectif est très approché et peut être amélioré pour une forte densité de charge de surface  $\sigma$ . Dans ce cas, l'approximation homogène ne s'applique plus car les contre-ions s'accumulent sur la surface chargée du pore, il faut alors résoudre l'équation de Poisson-Boltzmann dans le pore dans l'approximation GCE [38]

$$k_+(r) = e^{-e\phi_{\text{GCE}}(r)/k_B T} = \left(\frac{\lambda_{\text{DH}}}{R}\right)^2 \frac{16\sigma^*(1+\sigma^*)}{(1+\sigma^* - \sigma^*(\frac{r}{R})^2)^2} \quad (2.10)$$

On vérifie que  $k_+ = 16\sigma^*(\frac{\lambda_{\text{DH}}}{R})^2 = \frac{2|\sigma|}{eRc_s}$  en  $r = 0$  et en utilisant l'Eq. (2.2) nous obtenons

$$\kappa_c^{\text{GCE}} = \frac{2e|\sigma|}{R}\gamma_+ + \frac{\sigma^2}{2\eta}f(\sigma^*) \quad (2.11)$$

où le second terme est corrigé par rapport à l'Eq. (2.9) par la fonction

$$f(\sigma^*) = \frac{2}{\sigma^*} \left[ 1 - \frac{\ln(1+\sigma^*)}{\sigma^*} \right] \quad (2.12)$$

qui est une fonction de  $\sigma^*$  décroissante monotone tenant compte des corrections à grand  $\sigma^*$  pour la partie advective dans les approximations homogènes (car  $f(\sigma^* \rightarrow 0) = 1$ ) et GCE. Comme attendu,  $\kappa_c^{\text{GCE}}$  ne dépend pas de  $c_s$  mais seulement de  $\sigma$ . Pour  $|\sigma|$  ou  $R$  grands l'Eq. (2.11) se simplifie en

$$\kappa_c^{\text{GCE}} \approx \frac{2e|\sigma|}{R} \left( \gamma_+ + \frac{1}{2\pi\ell_b\eta} \right) \quad (2.13)$$

qui est le résultat obtenu pour une surface plane. Les deux comportements limites approchés Eq. (2.8) et Eq. (2.9) ont été simplement ajoutés ensemble pour ajuster les résultats expérimentaux sur la conductivité  $\kappa_c(c_s)$ , avec ou sans le terme advectif par le groupe de L. Bocquet [99, 52]. Dans la suite de ce travail, nous utiliserons une approche hybride dé-

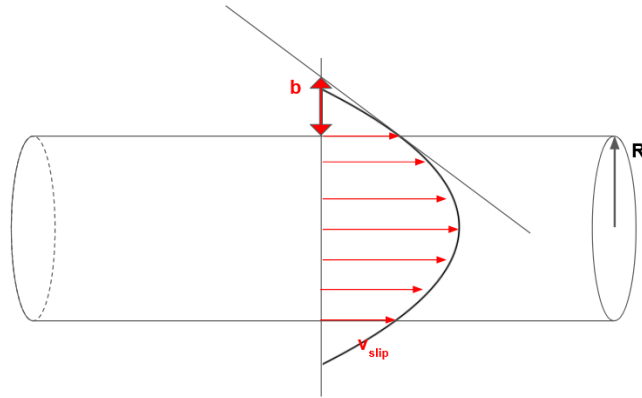


FIGURE 2.1 – Schéma illustratif de la longueur de glissement  $b$  dans un nanotube. Il s'agit de la longueur entre la surface du nanotube et l'endroit où  $v = 0$  croise la tangente en  $v(R)$ , et  $\vec{v}_{\text{slip}}$  est la vitesse de glissement, c'est-à-dire la vitesse du fluide à la surface du nanotube de carbone.

veloppée dans [6], plus précise, où l'approximation homogène Eq. (2.7) est utilisée pour la partie électro-migratoire de la conductivité et l'approximation GCE Eq. (2.11) pour la partie advective :

$$\kappa_c = e^2 c_s (\gamma_+ + \gamma_-) \sqrt{1 + \left(\frac{\sigma}{e R c_s}\right)^2} - \frac{e\sigma}{R} (\gamma_+ - \gamma_-) + \frac{e\sigma}{\pi \eta \ell_b R} \left[1 - \frac{\ln(1 + \sigma^*)}{\sigma^*}\right] \quad (2.14)$$

Dans le modèle PNP, cette formule est exacte dans la limite homogène et dans le régime GCE et reste une très bonne approximation sur toute la gamme de paramètres [6]

### 2.1.2 Ajout du glissement

Nous allons maintenant introduire un élément important dans le modèle de la conductivité d'un nanotube : la longueur de glissement. L'eau suit un écoulement de type Poiseuille à l'intérieur du nanotube, mais le graphène est une surface *a priori* hydrophobe et les frottements entre l'eau et la surface sont très faibles (dans les simulations numériques, on observe une fine couche de vide entre l'eau et la surface [110]). C'est pourquoi nous supposons une vitesse de glissement  $v_{\text{slip}}$ , c'est-à-dire une vitesse non-nulle sur la surface du nanotube de carbone. La longueur de glissement  $b$  est alors définie par la longueur tronquée du profil de vitesse : la distance entre la surface et le point théorique où la vitesse du fluide s'annulerait. On l'illustre sur la figure Fig. 2.1.

Cependant, déterminer cette longueur expérimentalement n'est pas une tâche facile. La

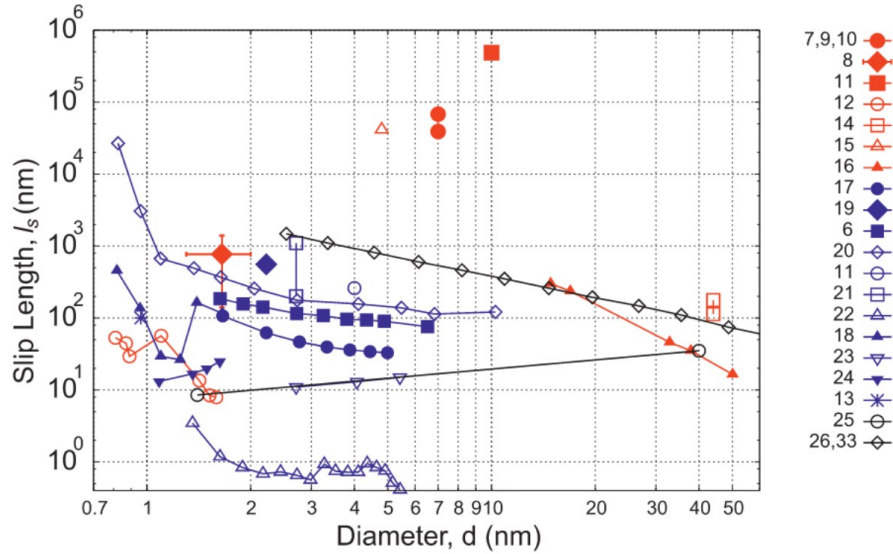


FIGURE 2.2 – Compilation tirée de [46] des différentes longueurs de glissement obtenues à travers les expériences et les simulations numériques. Nous travaillerons surtout sur des nanotubes de rayons compris entre 1 et 3 nm. En rouge les expériences (pour les références voir [46]), en bleu les simulations numériques et en noir les méthodes théoriques.

Fig. 2.2 venant de Kannan *et al.* [46] résume toutes les tentatives de mesures de la longueur de glissement en fonction du diamètre du nanotube  $d$ , à travers les expériences ou les simulations. On voit que  $b$  varie de  $b = 10$  nm à  $b = 1000$  nm pour des rayons de 1 à 3 nm, ce qui peut beaucoup changer le comportement de la conductivité, notamment si la densité charge de surface  $\sigma$  domine. Le paramètre le plus déterminant est le diamètre, mais on comprend également qu'il y a d'autres facteurs qui ne sont pas contrôlés et qui provoquent une forte dispersion des résultats en fonction des expériences, la distribution des charges à la surface [107] ou la température [37] pouvant également jouer. Elle a été étudiée pour l'interface eau-graphène dans des études de dynamique moléculaire [90]. Dans l'annexe de l'article de Manghi *et al.* [69], on montre que la contribution de glissement à la conductivité dans le modèle PNP est l'ajout d'un terme à l'Eq. (2.14)

$$\kappa_{c,slip} = \frac{2\sigma^2 b}{\eta R} \quad (2.15)$$

Pour le montrer nous partons de l'équation de Stokes Eq. (1.6) et de l'équation de Poisson Eq. (1.8) et on résout le champ de vitesse  $v_z(r)$  en utilisant la condition de glissement aux bords

$$v_z(r) + b\partial_r v_z(r)|_{r=R} = 0 \quad (2.16)$$

pour obtenir l'équation de Helmholtz-Smoluchowski,

$$v_z(r) = -\frac{\varepsilon_0 \varepsilon}{\eta} [\phi(R) - \phi(r)] \partial_z V - \frac{\partial_z p}{4\eta} (R^2 - r^2) + v_{slip,z} \quad (2.17)$$

où la vitesse de glissement est

$$v_{slip,z} = \frac{b}{\eta} \left( \sigma \partial_z V - \frac{R}{2} \partial_z p \right) \quad (2.18)$$

Pour  $\partial_z V = \frac{\Delta V}{L}$  constant et  $\partial_z p = 0$ , la vitesse de glissement est une constante et la contribution électro-osmotique au courant électrique moyen à travers le pore est directement

$$J_{slip,z} = v_{slip,z} \langle \rho_c(r) \rangle = -2 \frac{\sigma^2 b \Delta V}{\eta R L} \quad (2.19)$$

où l'électroneutralité dans le pore  $\langle \rho_c(r) \rangle = -2\sigma/R$  est utilisée. La contribution de glissement à la conductivité définie par  $\kappa_{c,slip} = -J_{slip,z}/\Delta V$  pour  $\partial_z p = 0$  est donc donnée par Eq. (2.15). La mesure de la conductivité permet ainsi un accès expérimental à cette grandeur. Plus l'effet de glissement hydrophobe est important, plus la densité de charge de surface a d'impact sur la conductivité, indépendamment de la concentration en ion de la solution.

### 2.1.3 Modèle de régulation de charges

Le modèle que nous allons utiliser ici est celui développé dans l'article [69]. Ce modèle combine la mobilité des ions, et la régulation de charges portées par la surface. En effet, les groupements chimiques de la surface du nanotube de carbone sont en un équilibre avec les protons qui peuvent neutraliser les charges libres de la surface comme illustré sur la Fig. 2.3. La charge de surface effective  $-|\sigma|$  est donc fixée selon une isotherme de Langmuir et dépend de la charge de surface maximale du nanotube  $\sigma_0$  et du pH selon :

$$|\sigma| = \frac{\sigma_0}{1 + 10^{pK - pH} e^{|\phi_s|}} + \sigma_f \quad (2.20)$$

où  $pK = -\log(Ka)$ ,  $Ka$  désigne la constante d'équilibre du mécanisme de régulation de charges,  $pH = -\log[H_3O^+]$  (où  $[H_3O^+]$  est exprimé en mol/L) dans le réservoir externe,  $\sigma_0 = \frac{ne}{2\pi RL}$  avec  $n$  groupes ionisables, et  $\phi_s$  est le potentiel électrostatique à la surface du pore (négatif pour  $\sigma < 0$ ). La charge surfacique résiduelle  $\sigma_f$  intervient à cause des défauts dans le nanotube, et est supposée indépendante du pH. Elle correspond à des charges qui ne peuvent pas être neutralisées par des protons. Nous traçons cette régulation de charges sur la Fig. 2.4. On comprend que diminuer la concentration en sel augmente le potentiel de

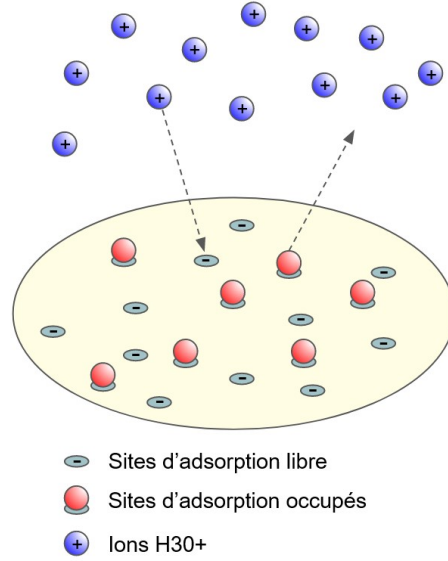


FIGURE 2.3 – Schéma d'illustration de la régulation de charges

surface  $|\phi_s|$  à pH constant et favorise la formation de groupes neutres. Pour des  $pH \gg pK$  suffisamment grands,  $|\sigma|$  reste proche de la saturation ( $\sigma_0$ ) sauf pour des  $|\phi_s|$  extrêmement grands.

Dans l'approximation homogène, le potentiel électrostatique est constant sur la section du pore

$$e^{|\phi_s|} \approx e^{|\phi_H|} = \frac{|\sigma|}{eRc_s} \left[ \sqrt{1 + \left( \frac{eRc_s}{\sigma} \right)^2} + 1 \right] = \frac{\sigma^*}{\tilde{c}_s} \left[ \sqrt{1 + \left( \frac{\tilde{c}_s}{\sigma^*} \right)^2} + 1 \right] \quad (2.21)$$

où

$$\tilde{c}_s = \pi \ell_b R^2 c_s \quad (2.22)$$

est valable pour tout  $\tilde{c}_s$  tant que  $\sigma^* < 1$ . Dans la limite de bonne exclusion des co-ions où  $\phi_{\text{GCE}}$  est donné par l'Eq. (2.10),

$$e^{|\phi_s|} \approx e^{|\phi_{\text{GCE}}(R)|} = 16\sigma^*(1 + \sigma^*) \left( \frac{\lambda_{\text{DH}}}{R} \right)^2 = 2 \frac{\sigma^*(1 + \sigma^*)}{\tilde{c}_s} \quad (2.23)$$

valable tant que  $|\phi|_{\text{GCE}} > 1$ , soit  $\ln \left[ 16 \frac{\sigma^*}{1 + \sigma^*} \left( \frac{\lambda_{\text{DH}}}{R} \right)^2 \right] > 1$  c'est-à-dire pour

$$\tilde{c}_s < \tilde{c}_{\text{GCE}} \equiv \frac{\sigma^*}{1 + \sigma^*} \quad (2.24)$$



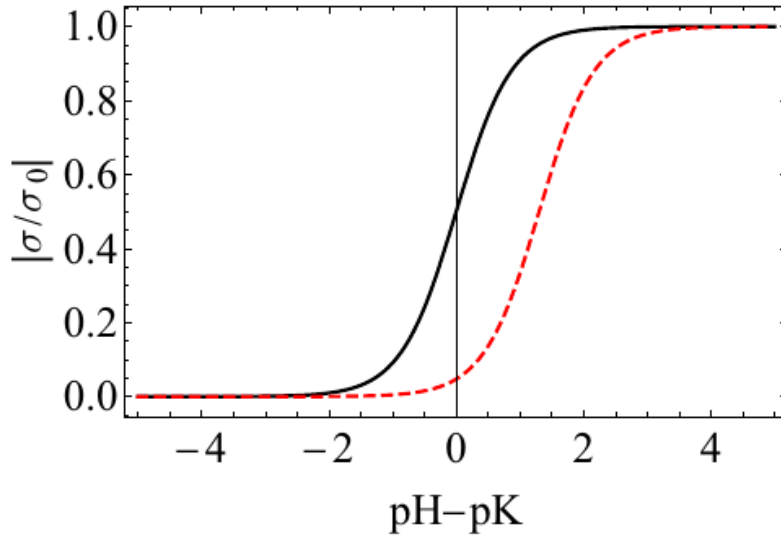


FIGURE 2.4 – Valeur absolue de la densité surfacique de charge adimensionnée en fonction de  $pH - pK$  pour  $|\phi_s| = 0$  (en noir) et 3 (rouge pointillé) de l'Eq. (2.4). ( $\sigma_f = 0$ ).

Quand  $\sigma^* \gg 1$ , le potentiel électrostatique augmente de plus en plus à la surface, on entre alors dans le cadre de l'approximation GCE. On peut alors combiner les Eqs. (2.21,2.23) en utilisant une formule d'interpolation :

$$e^{|\phi_s|} \approx \frac{\sigma^*(1 + \sigma^*)}{\tilde{c}_s} \left[ \sqrt{1 + \left[ \frac{\tilde{c}_s}{\sigma^*(1 + \sigma^*)} \right]^2} + 1 \right] \quad (2.25)$$

Cette équation nous permet d'obtenir correctement trois limites comme indiquées sur la Fig. 2.5 : 1) Celle à haute concentration,

$$\tilde{c}_s \gg \tilde{c}_b \equiv \sigma^*(1 + \sigma^*) \quad (2.26)$$

où  $\phi_s \rightarrow 0$ ; 2) la limite homogène pour  $\sigma^* < 1$ , et 3) la limite GCE à basse concentration, donnée par Eq. (2.26). L'équation Eq. (2.25) devrait donc être une bonne approximation pour  $\phi_s$  pour toute valeur de la densité de charge de surface et de la concentration. La Fig. 2.5 résume ces différents régimes dans le plan  $(\sigma^*, \tilde{c}_s)$ . La zone intéressante se trouve en haut à droite, où l'on est dans aucun régime connu (GCE, homogène ou bulk) et la formule d'interpolation 2.25 est utile. Cette figure comporte de plus 4 lignes rouges correspondant à  $\tilde{c}_s(\sigma^*)$  pour des valeurs de pH qui correspondent à l'Eq. (2.28) pour  $\sigma_f = 0$  :  $(\sigma_0^*, pH - pK) = (10, 5)$  (tirés), et  $(100, 5)$  (ligne pleine) se trouvent à haute concentration dans un régime que l'on ne peut qualifier que d'interpolation. On peut facilement les comparer à la

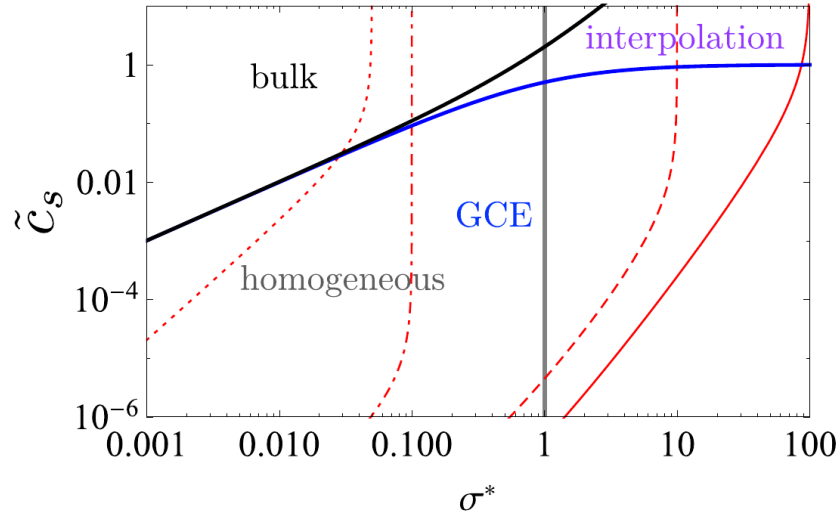


FIGURE 2.5 – Tiré de Manghi *et al.* [69], diagramme dans le plan  $(\sigma^*, \tilde{c}_s)$  dans les différents régimes : *bulk* (réservoir) au-dessus de la ligne noire (Eq. (2.26), *homogène* pour  $\sigma^* < 1$ , GCE en dessous de la ligne bleue (Eq. (2.24)) et en haut à droite le régime d'interpolation. Les quatre lignes fines rouges correspondent à  $\sigma^*(c_s)$  pour de gauche à droite  $(\sigma_0^*, pH - pK) = (0.1, 0)$  (en points),  $(0.1, 5)$  (tirets-points),  $(10, 5)$  (tirets), et  $(100, 5)$  (ligne pleine).

courbe de points-tirets  $(0.1, 5)$  car les trois courbes ont le même  $pH - pK$ . Augmenter  $\sigma_0^*$  augmente évidemment la valeur de  $\sigma^*$  où l'on atteint une saturation. La dernière courbe rouge (pleine) est celle qui est le plus influencée par l'interpolation. En prenant l'expression de la conductivité Eq. (2.14) adimensionnée selon  $\tilde{\kappa}_c = \kappa_c \frac{2\pi^2 R^2 \ell_b^2 \eta}{e^2}$ , auquel on ajoute le terme de contribution de glissement Eq. (2.15), on obtient

$$\tilde{\kappa}_c = (\tilde{\gamma}_+ + \tilde{\gamma}_-) \tilde{c}_s \sqrt{1 + \left(\frac{\sigma^*}{\tilde{c}_s}\right)^2} - \text{sgn}(\sigma) \sigma^* (\tilde{\gamma}_+ - \tilde{\gamma}_-) + 2\sigma^* \left[1 - \frac{\ln(1 + \sigma^*)}{\sigma^*}\right] + 4\tilde{b}\sigma^{*2} \quad (2.27)$$

avec  $\tilde{\gamma}_\pm = 2\pi\eta\ell_b\gamma_\pm$  les coefficients de mobilité ionique adimensionnés,  $\tilde{b} = \frac{b}{R}$  et  $h_{\text{pH}} = 10^{pK - \text{pH}}$ . Les deux premiers termes de l'Eq. (2.27) donnent la contribution de la migration ionique, et les deux derniers termes la contribution électro-osmotique. En combinant les Eqs. (2.20, 2.25) on obtient une expression pour la concentration

$$\tilde{c}_s = \frac{2h_{\text{pH}}\sigma^*(1 + \sigma^*)(\sigma^* - \sigma_f^*)(\sigma_0^* + \sigma_f^* - \sigma^*)}{[\sigma_0^* - (1 + h_{\text{pH}})(\sigma^* - \sigma_f^*)][\sigma_0^* - (1 - h_{\text{pH}})(\sigma^* - \sigma_f^*)]} \quad (2.28)$$

où pour rappel,  $\sigma_f^*$  est la charge de surface résiduelle. On peut aussi chercher à obtenir la conductivité en fonction du pH à  $\tilde{c}_s$  constant. Il faut alors exprimer  $h_{\text{pH}} = 10^{pK - \text{pH}}$  en

fonction de  $\sigma^*$ . En partant de l'expression Eq. (2.28) on obtient

$$h_{\text{ph}} = \frac{\sigma_0^* + \sigma_f^* - \sigma^*}{\tilde{c}_s(\sigma^* - \sigma_f^*)} \left[ \sqrt{1 + \left( \frac{\tilde{c}_s}{\sigma^*(1 + \sigma^*)} \right)^2} - 1 \right] \quad (2.29)$$

On trace ensuite la conductivité de manière paramétrique en utilisant les Eqs. (2.27,2.28) en fonction de la concentration et les Eqs. (2.27,2.29) en fonction du pH.

## 2.2 Ajustement des données de Siria *et al.*

Siria *et al.* [99] ont mesuré expérimentalement la conductivité d'un électrolyte contenu dans un nanotube et proposé un modèle théorique qui permet une interprétation de ces résultats en fonction des différents paramètres qui influent sur cette conductivité. La formule utilisée par les auteurs de l'article pour la conductance  $G = \frac{\pi R^2}{L} \kappa_c$  est :

$$G = \frac{\pi R^2}{L} \left[ 2e^2 \gamma_m c_s + \frac{e|\sigma|}{R} \gamma_m (1 + \alpha) \right] \quad (2.30)$$

Il s'agit d'une formule approchée de celle plus précise donnée en Eq. (2.27), avec  $\gamma_m = (\gamma_+ + \gamma_-)/2$  la mobilité moyenne,  $\sigma$  la charge surfacique et  $\alpha = (2\pi\ell_b\gamma_m\eta)^{-1}$  proche de 1 qui tient compte de la contribution électro-osmotique dans le cas où  $R$  est grand (voir 2.13). Il a été montré dans [6] que cette formule est la superposition de deux expressions pour la conductivité : le premier terme correspond au cas valable dans la limite  $Rc_s \gg |\sigma|$  de l'Eq. (2.27) alors que le second terme correspond au cas limite GCE et grand rayon de l'Eq. (2.27). Il n'y a pas de régulation de charges dans cette formule,  $\sigma$  est donc indépendant du pH. Dans cet article est étudié un nanotube de nitrure de bore qui montre expérimentalement de très hautes conductivités avec un électrolyte composé de KCl, de mobilités  $\gamma_{K^+} \approx \gamma_{Cl^-} = 5 \times 10^{-11} \text{ s/kg}$  [26]

Nous montrons sur la Fig. 2.6b l'ajustement de l'Eq. (2.30) en fonction  $c_s$  et sur la Fig. 2.6c en fonction du pH. Sur cette dernière, l'ajustement est réalisé en utilisant un modèle de régulation de charges avec une densité de sites chargés  $\frac{|\sigma_0|}{e} = 18 \text{ nm}^{-2}$  et un  $pK = 5.5$ . Pour les tubes en nitrure de bore, c'est donc supposer que chaque site du nanotube est chargé, ce qui est physiquement impossible ! C'est d'ailleurs d'un ordre de grandeur supérieur à ce qui est usuellement admis [41].

Nous pouvons ajuster ces données avec notre modèle Eq. (2.27) et les mêmes paramètres que ceux de la Fig. 2.6, ce qui est montré en Fig. 2.7. Nous observons que nous obtenons quasiment les mêmes courbes, ce qui justifie l'approximation menant à l'Eq. (2.30). En

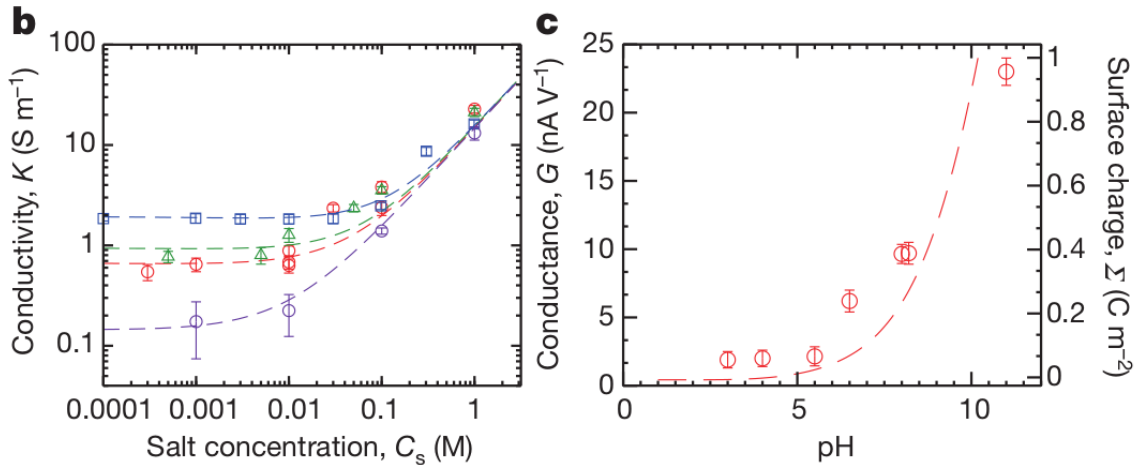


FIGURE 2.6 – Figure 2 de Siria *et al* [99], ajustement sur les mesures de la conductivité  $\kappa_c$  du nanopore en fonction de la concentration en sel de la solution et ce pour plusieurs t-BNNTs (*Boron-nitride Nanotubes*), de rayons et de longueurs différents :  $R, L = 40$  nm, 1250 nm (violet), 29 nm, 900 nm (rouge), 22 nm, 1500 nm (vert) et 15 nm, 800 nm (bleu) à  $pH = 5$ . Les lignes en pointillés sont des prédictions qui utilisent l’Eq. (2.30) avec  $|\sigma| = 25, 85, 90, 125$  mC.m<sup>-2</sup>. Sur la figure (c) sont tracées les mesures de la conductance  $G$  en fonction du pH à l’aide d’un modèle de régulation de charges approché pour le nanotube désigné en rouge dans b et  $c_s = 0.01$  M.

revanche, ces ajustements ne sont pas cohérents. En effet, le modèle de régulation de charges conduit à une dépendance de  $\sigma$  avec  $c_s$ . On ne peut donc pas supposer  $\sigma$  indépendant de  $c_s$  sur la Fig. 2.6b puis utiliser un tel modèle pour la Fig. 2.6c. De plus, le modèle de régulation de charges proposé dans [99] n’est valable que pour une interface plane (cf Eq.(1) du SI de [99]) et non pour un nanopore cylindrique. Pour corriger ces incohérences, nous allons utiliser notre modèle proposé à la section 2.1 conduisant aux Eqs. (2.27,2.28).

Nous travaillons uniquement sur le BNT de rayon  $R = 29$  nm et de longueur  $L = 900$  nm (rouge) de la Fig. 2.8 afin de trouver des paramètres cohérents en obtenant un compromis pour que les deux courbes,  $\kappa_c(c_s)$  et  $\kappa_c(pH)$  correspondent aux points expérimentaux en utilisant des paramètres  $pK$ ,  $\sigma_0$  et  $\sigma_f$  communs aux deux courbes. Nous obtenons alors les résultats présentés sur la Fig. 2.8. Sur la courbe (a) nous voyons que les courbes sont plutôt bien ajustées aux points. Nous obtenons comme paramètres d’ajustement,  $\sigma_0^* = 345$  bien inférieur à la valeur non physique de [99] de  $\sigma_0^* = 1150$ , un  $pK = 4.7$  proche de 5.5 et un  $\sigma_f^*$  qui varie avec le nanotube considéré de 12 à 28.3 (cf Fig. 2.8). L’ajustement de  $\kappa_c(pH)$  sur la figure de droite conduit à une courbe profondément différente de celles des Fig. 2.7 et Fig. 2.6 à fort pH : à la place d’une divergence incontrôlée, on a un plateau correspondant à la saturation dans le modèle de régulation de charges.

En convertissant en unités du système international, nous trouvons  $\sigma_f = \{25, 71, 88, 120\}$  mC.m<sup>-2</sup>,

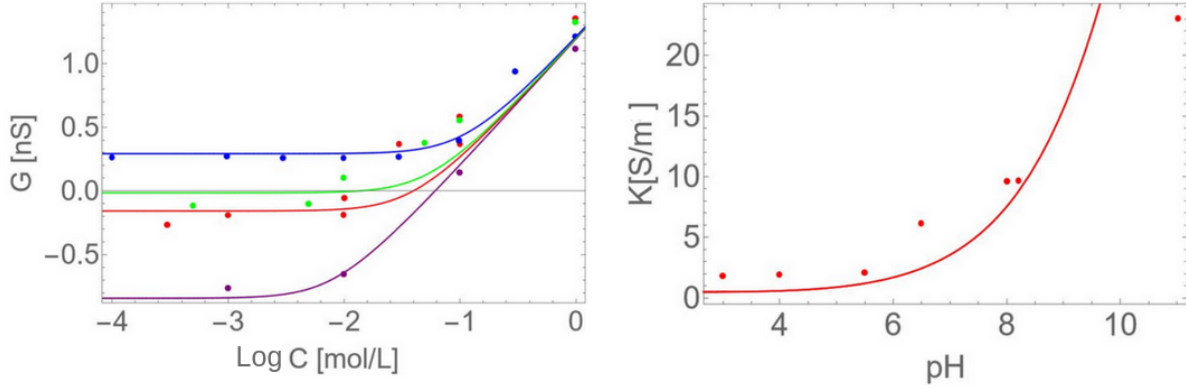


FIGURE 2.7 – Reproduction naïve des courbes de la figure 2.6 en utilisant les Eqs. (2.27,2.28). A gauche : Pour reproduire le fit de la Fig. 2.6b, nous avons choisi les  $\sigma = \sigma_f$  comme étant constants comme dans [99], soit de haut en bas  $\sigma_f^* = 13.7, 33.8, 27.2, 25.7$ . Les valeurs de mobilités sont  $\gamma_{K^+} \approx \gamma_{Cl^-} = 5 \times 10^{-11}$  s/kg. A droite, pour reproduire l’ajustement de la Fig. 2.6c, on prend comme valeur de saturation la densité de sites chargeables  $\frac{|\sigma_0|}{e} = 18$  nm $^{-2}$ , soit  $\sigma_0^* = 1150$  et le  $pK = 5.5$  déterminé dans [99]. Ces valeurs sont mesurées pour le BNT correspondant à la couleur rouge.

valeurs proches des valeurs de Siria *et al.*[99]. Cependant, nous obtenons une valeur de saturation de  $\sigma_0 = 870$  mC.m $^{-2}$ , bien inférieure à la valeur proposée dans [99] de  $\sigma = 2880$  mC.m $^{-2}$ , correspondant à la densité maximale de sites ionisables du BNN. Une implémentation cohérente du modèle de régulation de charges est donc indispensable pour comprendre simultanément ces deux jeux de données expérimentales.

## 2.3 Ajout des effets des ions hydroniums et hydroxydes

En utilisant les mêmes données issues de [99], il est intéressant de regarder l’impact des ions hydroxydes HO $^-$  et des ions hydroniums H $_3$ O $^+$  sur la conductivité. En effet, nous avons pour l’instant négligé leur contribution à la conductivité, qui pourtant pourrait être importante aux pH extrêmes. En partant de l’électroneutralité, on écrit :

$$\pi R^2 L e (c_+ - c_- - c_0[\text{OH}^-] + c_0[\text{H}_3\text{O}^+]) = 2\pi|\sigma|RL \quad (2.31)$$

$$\iff (c_s + c_0[\text{H}_3\text{O}^+]_b) e^{-\phi} - (c_s + c_0[\text{OH}^-]_b) e^{\phi} = \frac{2|\sigma|}{eR} \quad (2.32)$$

où  $c_0 = 10^3 \mathcal{N}_a$  L/mol/m $^3$ . Les  $c_{\pm}$  désignent les concentrations des ions  $K^+$  et  $Cl^-$  dans le nanopore et  $c_s$  désigne la concentration en sel dans le réservoir, telles que  $c_{\pm} = c_s e^{\mp q\phi}$ . On

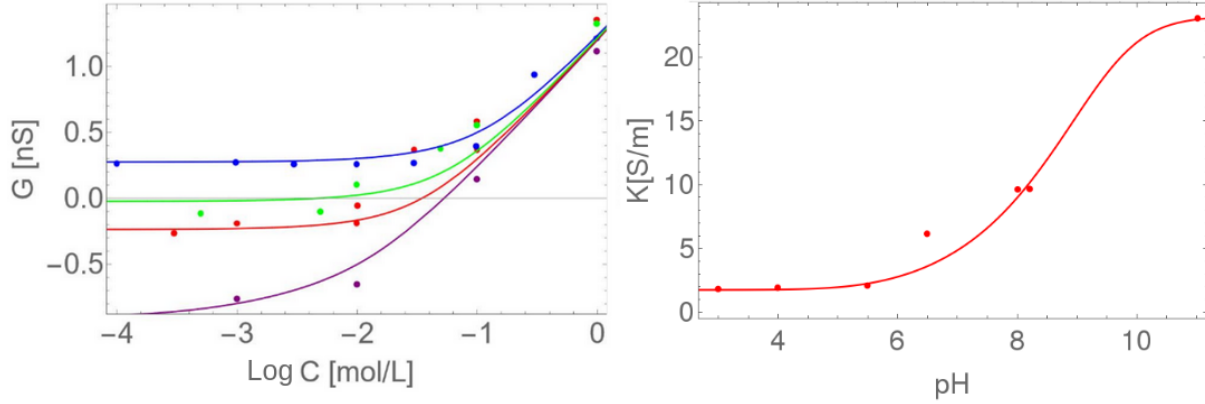


FIGURE 2.8 – Ajustement cohérent entre les deux jeux de données expérimentales. Les paramètres sont  $pK = 4.7$ ,  $\sigma_0^* = 345$  avec des charges de surfaces résiduelles  $\sigma_f$  différentes selon le BNT. On a  $\sigma_f^* = 12$  (violet), 28.3 (rouge), 26.7 (vert), 24.7 (bleu).

réécrit Eq. (2.32) selon

$$\frac{2\sigma^*}{\tilde{c}_s} = \frac{2|\sigma|}{Rec_s} = \left(1 + \frac{c_0 10^{-pH}}{c_s}\right) e^{-\phi} - \left(1 + \frac{c_0 10^{-pKe+pH}}{c_s}\right) e^{\phi} \quad (2.33)$$

$Ke$  étant le produit ionique de l'eau,  $pKe = -\log(Ke) = 14$ . On peut alors isoler  $e^{-\phi} = e^{|\phi|}$  :

$$e^{|\phi|} = \frac{\sigma^*}{\tilde{c}_s \left(1 + \frac{\tilde{c}_0 [H_3O^+]}{\tilde{c}_s}\right)} \left[1 + \sqrt{1 + \left(\frac{\tilde{c}_s}{\sigma^*}\right)^2 \left(1 + \frac{\tilde{c}_0 [HO^-]}{\tilde{c}_s}\right) \left(1 + \frac{\tilde{c}_0 [H_3O^+]}{\tilde{c}_s}\right)}\right] \quad (2.34)$$

où nous avons introduit les variables sans dimensions  $\tilde{c}_0 \equiv c_0 \pi \ell_b R^2$ ,  $[HO^-] = \frac{10^{pK-pKe}}{h}$ ,  $[H_3O^+] = h 10^{-pK}$ .

On a donc comme expression de la charge de surface  $\sigma^* = \frac{\sigma_0^*}{1+h e^{|\phi|}} + \sigma_f^*$  soit :

$$\sigma^* = \frac{\sigma_0^*}{1 + h_{\text{ph}} \frac{\sigma^*}{\tilde{c}_s \left(1 + \frac{\tilde{c}_0 [H_3O^+]}{\tilde{c}_s}\right)} \left[1 + \sqrt{1 + \left(\frac{\tilde{c}_s}{\sigma^*}\right)^2 \left(1 + \frac{\tilde{c}_0 [HO^-]}{\tilde{c}_s}\right) \left(1 + \frac{\tilde{c}_0 [H_3O^+]}{\tilde{c}_s}\right)}\right]} + \sigma_f^* \quad (2.35)$$

On en déduit l'expression de la concentration en sel adimensionnée en fonction de tous ces paramètres

$$\tilde{c}_s = \frac{-\tilde{c}_0 \left([H_3O^+](-\sigma^* + \sigma_0^* + \sigma_f^*)^2 - h_{\text{ph}}^2 [HO^-](\sigma^* - \sigma_f^*)^2\right) + 2h_{\text{ph}} \sigma^* (\sigma^* + 1) (\sigma^* - \sigma_f^*) (\sigma_0^* + \sigma_f^* - \sigma^*)}{[\sigma_0^* - (1 - h_{\text{ph}})(\sigma^* - \sigma_f^*)][\sigma_0^* - (1 + h_{\text{ph}})(\sigma^* - \sigma_f^*)]} \quad (2.36)$$

Nous voyons que si  $c_0 = 0$ , on retrouve l'expression de la concentration avant la correction, Eq. (2.28). Le problème est que le terme correctif précédé de  $\tilde{c}_0$  est plus faible de plusieurs ordres de grandeurs que l'autre terme, à part pour une petite valeur de saturation  $\sigma_0^* < \tilde{c}_0$ , où l'on peut avoir de faibles corrections. L'essentiel de la correction est en fait sur la conductivité en fonction de la charge surfacique.

Pour obtenir l'expression corrigée de la conductivité, il faut ajouter à la conductivité déjà connue les contributions des ions hydroxides et hydroniums. Cela nous donne dans l'approximation homogène

$$\tilde{\kappa}_c = \tilde{\kappa}_{c,old} + \tilde{\gamma}_{HO^-} \tilde{c}_0 [HO^-] \left[ \sqrt{1 + \left( \frac{\sigma^*}{\tilde{c}_s} \right)^2} - \frac{\sigma^*}{\tilde{c}_s} \right] + \tilde{\gamma}_{H_3O^+} \tilde{c}_0 [H_3O^+] \left[ \sqrt{1 + \left( \frac{\sigma^*}{\tilde{c}_s} \right)^2} + \frac{\sigma^*}{\tilde{c}_s} \right] \quad (2.37)$$

Le terme correspondant aux ions  $HO^-$  va être petit pour  $\frac{\sigma^*}{\tilde{c}_s} > 1$ , à cause du signe  $-$  dans le terme entre crochets, ainsi que des valeurs des mobilités ioniques :  $\tilde{\gamma}_{HO^-} = 10.13$  et  $\tilde{\gamma}_{H_3O^+} = 34.4$ [26]. Cependant, le terme correspondant à  $H_3O^+$  va être non négligeable pour les pH faibles. C'est la conséquence du signe de la charge de surface, qui est négative, et qui donc exclut les ions hydroxides du nanotube dans le régime de bonne exclusion des co-ions (GCE).

Nous observons la conséquence de ces corrections sur la Fig. 2.9 à faible  $c_s$  (en effet  $pH = 5$  donc  $[H_3O^+] = 10^{-5}$  M est négligeable pour des grands  $c_s$ ), les ions hydroniums ajoutent une conductivité non négligeable comme observé sur la figure de gauche. En pointillés, nous avons, pour faciliter la comparaison, tracé la conductance sans correction due aux ions hydroniums. On observe néanmoins que la courbe est moins bien ajustée aux points pour des petites concentrations. Sur la figure de droite, la conductivité en bleu atteint des valeurs importantes pour un  $pH \leq 3$ . Cette correction est en effet non négligeable, car  $c_s = 10^{-2}$  M et donc les ions hydroniums ont un fort impact sur la conductivité dès que  $pH = 3$ .

Pour obtenir un effet plus prononcé des ions hydroniums, il faudrait un pH faible. Nous avons des données expérimentales à  $pH = 3$  obtenues par un de nos collaborateurs de Montpellier, Sébastien Balme, reproduite sur la Fig. 2.10 sur un dispositif appelé Kite Mai18. Il ne s'agit plus d'un BNT mais d'un pore "*track-etched*" où l'on observe une hausse de conductivité lorsque  $c_s$  diminue. En effet, pour  $c_s < 10^{pH} < 10^{-3}$  M, la conductivité du sel devient négligeable devant celle des ions hydroniums, et à cause de la grande différence de mobilité entre d'un côté les ions  $K^+$  et  $Cl^-$  et de l'autre les ions hydroniums de l'autre, la courbe augmente de nouveau à faible concentration, et devrait de nouveau saturer à très basse concentration à une valeur correspondant au régime GCE des hydroniums, seuls ions

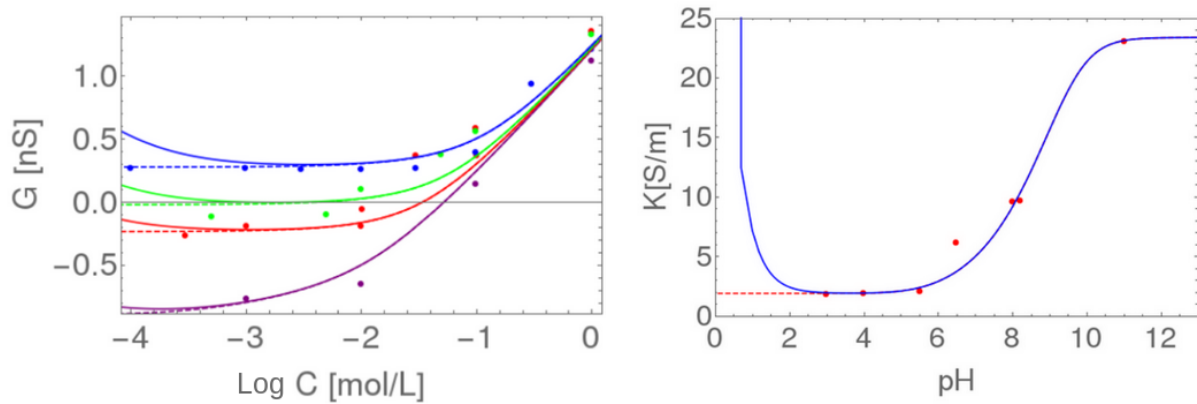


FIGURE 2.9 – Même graphique que Fig. 2.8 avec l'ajout des effets des ions hydroniums  $H_3O^+$ . En pointillé les courbes de Fig. 2.8.

dans le pore. Quand la concentration en sel augmente, les ions du sel prennent le dessus et on retrouve le même régime qu'avant la correction. La courbe théorique est bien ajustée aux données, et il semble prometteur de faire d'autres d'expériences de conductivités présentant ce phénomène.

## 2.4 Influence de la résistance d'entrée

Une de mes contributions lors de ma thèse a été de collaborer avec nos partenaires de Besançon sur la modélisation numérique tout atome de la conductivité dans des nanotubes de carbone. L'article associé est inclus en annexe B.

Les principaux résultats de l'article concernent l'impact de la géométrie du nanopore et du choix entre trois modèles numériques d'eau sur la conductivité. Le premier point est étudié ci-dessous d'un point de vue théorique, mais dans les grandes lignes, nous montrons comment la conductance augmente en fonction du rayon du pore  $R$  et diminue avec sa longueur  $L$ . Pour le second point, nous montrons que les 3 modèles d'eau non polarisable TIP3P [45], SPC/E [7], TIP4P/2005 [1] donnent des résultats similaires avec des temps de calculs supérieurs pour TIP4P/2005 et une sur-estimation du coefficient de diffusion de l'eau pour TIP3P menant à une conductivité dans le nanopore deux fois plus grande, et disqualifiant ainsi le modèle.

Afin d'étudier l'influence de la géométrie du pore sur sa conductance et sachant que dans les simulations les pores simulés sont courts, nous avons utilisé un modèle développé dans l'article [68] qui combine deux résistances : celle d'accès  $1/G_a$  utilisée en nanofluidique [10, 109, 6, 95], associée à la concentration des lignes de courant lors du passage du fluide du réservoir vers le pore ; et la résistance du canal  $1/G_p$  qui dépend de la géométrie et de la longueur de glissement  $b$ , présentée précédemment. Dans les simulations, nous avons choisi



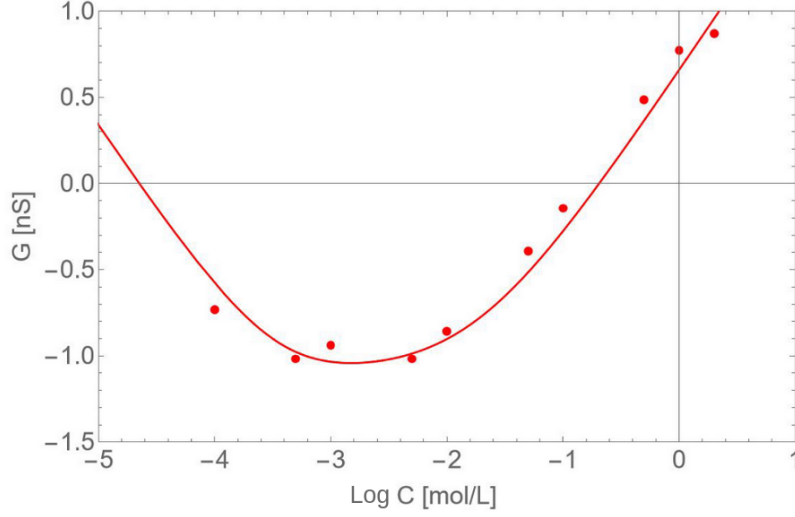


FIGURE 2.10 – Validation expérimentale du modèle de l'Eq. (2.37) tenant compte de la conductivité des ions hydroniums. Les données fournies par S. Balme ont été obtenues pour  $pH = 3$  et des nanopores *track-etched*  $L = 13 \text{ } \mu\text{m}$ , de rayon  $R = 75 \text{ nm}$ , avec  $\tilde{\sigma}_0 = 30$  et un  $pK = 4$  (on suppose  $b = 0$  et  $\sigma_f = 0$  pour un nanopores *track-etched*).

des pores neutres,  $\sigma = 0$ . La résistance totale du nanotube est alors la somme de ces deux résistances en série :

$$\frac{1}{G} = \frac{1}{G_p} + \frac{1}{G_a} = \frac{1 + \frac{G_p}{G_a}}{G_p} \kappa_p \quad (2.38)$$

où  $G_p = \frac{\pi R^2}{L} \kappa_p$ , et  $\kappa_p$  est la conductivité dans le nanopore donnée en Eq. (2.27). Pour  $\sigma = 0$  on obtient simplement  $\kappa_p = e^2 c_p (\gamma_+ + \gamma_-)$  où  $c_p$  est la concentration en ions dans le pore. La conductance d'accès est  $G_a = 2R\kappa_p$ , qui est la formule standard obtenue par Hall [34] valable tant que  $\kappa_p \approx \kappa_b$  (constante d'écrantage dans le réservoir), ce qui est le cas ici tant que  $c_p \simeq c_s$ . Ainsi la conductance totale s'écrit[68] :

$$G(R) = \pi \frac{R^2}{L} \frac{1}{1 + \frac{\pi R}{2L}} e^2 c_p (\gamma_+ + \gamma_-) \quad (2.39)$$

L'ajout de la résistance d'entrée a donc pour effet de réduire la conductance quand la longueur du nanotube est du même ordre de grandeur que son rayon. Le rapport d'aspect, négligeable quand  $L \gg R$  devient d'ordre 1 et doit donc être pris en compte. On propose une correction supplémentaire associée à l'hydrophobicité du pore qui a pour conséquence de diminuer le rayon effectif du pore. On définit alors un nouveau rayon  $R_{\text{eff}} = R - R_{\text{vdw}}$  où  $R_{\text{vdw}}$  est le

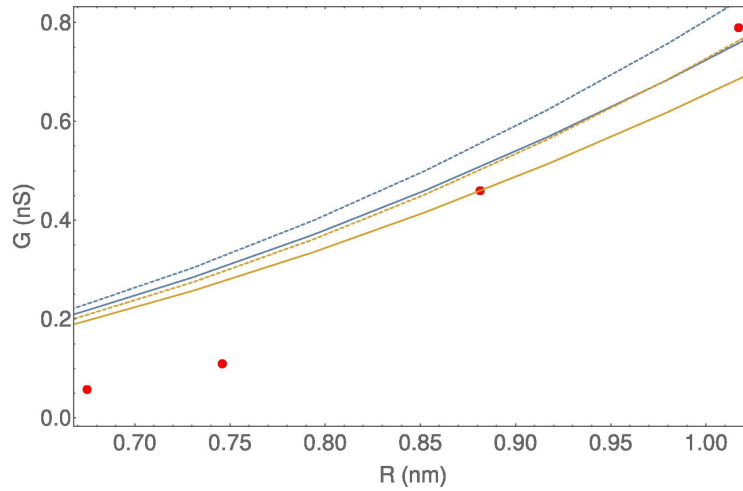


FIGURE 2.11 – Conductance  $G$  en fonction du rayon  $R$  pour  $L = 10$  nm pour NaCl,  $c_p = 0.49$  M et  $R_{vdw} = 0.3$  nm [72]. Les points des simulations numériques sont en rouge, la courbe pointillée correspond au modèle sans la résistance d'entrée  $G_p$  et la courbe pleine celui qui l'inclut Eq. (2.40). En orange, nous ajustons la courbe à tous les points et en bleu, nous l'ajustons seulement aux deux derniers qui semblent plus pertinents vis-à-vis du modèle.

rayon de Wan der Waals pris ici à  $R_{vdw} = 0.3$  nm. L'Eq. (2.39) se réécrit

$$G(R - R_{vdw}) = \pi \frac{(R - R_{vdw})^2}{L} \frac{1}{1 + \frac{\pi}{2} \frac{R - R_{vdw}}{L}} e^2 c_p (\gamma_+ + \gamma_-) \quad (2.40)$$

Diminuer le rayon effectif à cause des effets hydrophobes conduit à diminuer encore la conductivité et donc sa variation en fonction du rayon  $R$ . Dans l'article [72] nous avons comparé les modèles avec les résultats des simulations de dynamique moléculaire pour tenter de valider ou invalider ces formules. La difficulté principale est le faible nombre de points issus des simulations numériques pour pouvoir ajuster correctement les modèles aux données numériques. On obtient la Fig. 2.11 avec comme seul paramètre d'ajustement, la concentration dans le pore,  $c_p = 0.49$  M  $< c_s$ . On voit notamment sur la figure qu'à petits rayons les points ne correspondent pas. Une limitation évidente du modèle est que c'est un modèle continu, or la structuration de l'eau sous forme de couches dans le nanopore est d'autant plus prononcée que  $R$  est petit.

Nous traçons sur la Fig. 2.12 la conductivité en fonction de la longueur pour les nanotubes de carbones (10,10)(a) et (13,13)(b) en affichant les points issus des simulations numériques et les courbes ajustées correspondant aux modèles analytiques. Les effets de résistance d'entrée s'observent notamment pour des SWCNT courts et disparaissent au fur et à mesure qu'ils s'allongent. Notons que les axes des abscisses ne sont pas à la même échelle dans les 2 figures. Là encore, nous avons trop peu de points pour faire un ajustement précis de la théorie à la

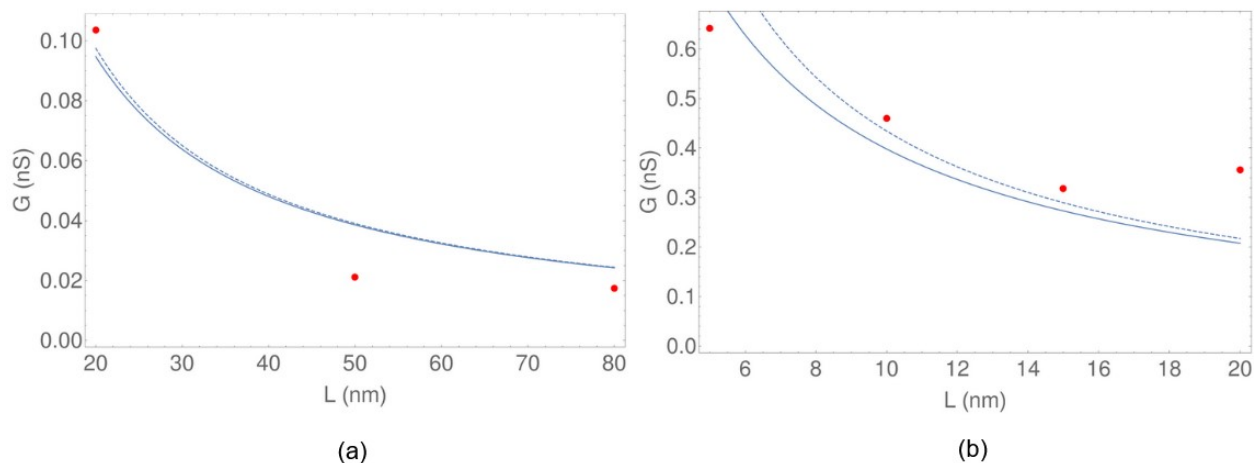


FIGURE 2.12 – Conductance  $G$  en fonction de la longueur  $L$  pour les nanotubes de carbones (10,10)(a) et (13,13)(b). Les points rouges montrent les résultats des simulations numériques, les lignes bleues pleines les conductances en prenant en compte la résistance d'entrée, contrairement aux lignes pointillées qui correspondent au modèle plus simple de conductance  $G_p$ .

simulation, mais nous trouvons tout de même la même valeur de la concentration dans le pore  $c_p$  dans le modèle que celle mesurée dans les simulations  $c_p = 0.3 \text{ mol.L}^{-1}$ . Il est par contre impossible en l'état de conclure sur la pertinence de l'ajout de la résistance d'entrée sur ce modèle à partir de la Fig. 2.12. Il faut ici souligner que l'utilisation des équations de l'hydrodynamique pour déterminer la résistance d'entrée est sujette à caution pour les très petits systèmes simulés (habituellement une particule fluide contient  $\approx 10^{3-7}$  molécules [89]).

Le fait que  $c_p < c_s$  peut être interprété comme résultant de l'existence d'une barrière d'entrée de l'ordre de  $1.2k_bT$  qui peut être due à l'exclusion diélectrique, à l'exclusion de Born ou à un déficit de solvation [16].

L'article intitulé *Molecular dynamics investigations of ionic conductance at the nanoscale : Role of the water model and geometric parameters* par Mejri *et al.* publié dans *Journal of Molecular Liquids* en 2022 se trouve en annexe B.

## 2.5 Conclusion

Nous avons traité lors de ce chapitre divers aspects concernant la conductivité d'un électrolyte dans un nanotube de carbone. Nous avons d'abord exploré divers mécanismes en faisant des rappels préalables aux travaux menés. Nous avons évoqué la contribution de la régulation de charges contrôlant la charge de surface du nanotube de carbone, et la longueur de glissement du champ de vitesse de l'électrolyte qui ajoute une contribution supplémentaire

à la conductivité.

Ces mécanismes réunis dans les équations Eqs. (2.27,2.28) nous ont permis d'ajuster les données de Siria *et al.* [99] obtenues pour des nanotubes de nitrure de bore et de proposer une nouvelle interprétation plus cohérente de leurs résultats expérimentaux. Nous avons ensuite ajouté les effets des ions hydroniums et hydroxydes pour les pH extrêmes que nous avons comparés à un jeu de données expérimentales, avec des résultats encourageants. Comme le nanotube de nitrure de bore (BNT) est beaucoup moins hydrophobe que le graphène[104], la longueur de glissement  $b$  est considérée comme nulle.

Finalement, nous avons présenté nos travaux réalisés avec nos collaborateurs de Besançon concernant les simulations numériques du transport des ions à travers un nanotube de carbone neutre, où nous avons tenté d'appliquer une modification à la conductance induite par une résistance d'entrée contrôlée par un rapport d'aspect proche de 1 ( $R \simeq L$ ).

En conclusion, l'apport de ce chapitre est d'avoir fait un état de l'art des modèles continus de conductivité des nanopores et de proposer un modèle complet qui s'ajuste bien aux données expérimentales. Ce modèle a été étendu pour des pH extrêmes et permet d'accéder expérimentalement à la longueur de glissement. Un des principaux enjeux qui reste est de déterminer la nature de la charge de surface : d'où vient la composante fixe ? Comment réagit-elle en fonction d'un potentiel électrostatique extérieur ? Ce phénomène n'est pas encore bien compris, et nous allons développer un modèle plus poussé au Chapitre 2.

# Chapitre 3

## Influence des propriétés quantiques d'un nanotube de carbone sur la conductivité ionique

### 3.1 Introduction

Bien que des efforts expérimentaux, théoriques et numériques ont été faits au cours des précédentes années pour comprendre le transport des ions en solution dans l'eau à travers les nanotubes de carbone, l'origine de la charge électrique sur leur surface reste indéterminée [69], alors que c'est une question importante pour l'industrie. Une théorie possible est que cette charge de surface vienne des groupes fonctionnels chargés à l'entrée du CNT [109], ou encore de l'adsorption spécifique d'ions comme  $\text{OH}^-$  [96]. Alors que les études citées ci-dessus mènent à conclure que cette charge de surface joue un rôle important dans le transport, elle est difficile à réguler directement et on est réduit à des hypothèses, par exemple en étudiant la variation de la conductance avec le  $pH$  ou la concentration en sel du réservoir extérieur. Des résultats intéressants ont été obtenus, incluant des comportements de la conductance en loi de puissance en fonction de la concentration du réservoir en sel, qui peuvent être interprétés comme les manifestations d'un mécanisme de régulation de charges de surface sous-jacent [80, 85, 22].

Dans ce chapitre, nous proposons d'ajouter une tension à la surface d'un CNT à partir d'une électrode,  $V_g$  pour "*gate voltage*" ou tension de grille. En prenant en compte la capacité quantique  $C_q$  d'un CNT, assimilé à une structure de carbone quasi-1D, il pourrait être possible sous certaines conditions de quantifier la densité de charges de surface et d'établir un lien entre les propriétés électroniques intrinsèques du CNT et le transport d'ions à travers

celui-ci. Il est important de noter que ces propriétés électroniques intrinsèques dépendent de si oui ou non le CNT est métallique ou semi-conducteur. La capacité quantique du CNT vient de la densité d'états (DOS pour "*density of states*") des charges (électrons et trous) dans ce système quasi-1D. La tension appliquée  $V_g$  crée une charge nette sur le CNT en perturbant l'équilibre d'occupation des niveaux d'énergie. La charge de surface créée dépend donc de la structure électronique (DOS et bandes d'énergie). Une partie de  $V_g$  contribue à augmenter le potentiel électrique du CNT,  $\psi_0$ , et une autre partie contribue à augmenter le potentiel chimique (requis à cause de la statistique de Fermi des porteurs de charges). Le potentiel électrique à la surface du CNT va alors être plus bas que la force électromotrice appliquée [110] (en l'absence d'autres capacités), la différence entre les deux,  $V_{ch}$  ( $ch$  pour *chemical*) conduit à un décalage du potentiel chimique  $\Delta\mu = -eV_{ch} = -e(V_g - \psi_0)$  par rapport au système non-perturbé. Notons que contrairement à Zhang [111] la seconde plaque du condensateur était traitée quantiquement. Dans notre cas il s'agit de la première plaque [8].

Le CNT auquel on a apposé une électrode va alors se comporter comme s'il avait une capacité additionnelle, la capacité quantique  $C_q$ , qui agit en série avec les autres capacités présentes dans le système que l'on appellera  $C_p$ , pour capacité du pore. L'amplitude de la différence de potentiel chimique est déterminée par  $V_g$  et la valeur relative de ces capacités, la plus petite donnant la plus grande contribution. Si la capacité quantique peut être calculée et que les autres capacités sont connues, alors la charge présente sur le CNT à cause d'excès de porteurs de charge (dépendant du signe de la tension de l'électrode) peut être calculée. Cette charge de surface, qui peut être modulée en changeant  $V_g$  va directement influencer la conductance de l'électrolyte à travers le CNT, une quantité qui peut être mesurée expérimentalement de façon précise. Rappelons que  $V_g = 1$  V conduit à une énergie importante de  $38 k_B T$

Dans la réf.[36] on étudie la capacité de l'électrolyte externe en utilisant un modèle très simple qui ne capture pas la totale complexité d'une capacité non-linéaire d'un électrolyte. La capacité quantique de feuillets ou rubans de graphène [106] a également été étudiée expérimentalement en les immergeant dans des liquides ioniques et des électrolytes, ainsi que numériquement [27, 90]. Les résultats de ces études sur les CNT [57, 35, 58] et le graphène, bien que proposant une autre disposition des éléments du système que nous, mènent à penser que même en présence de capacités classiques résiduelles ainsi qu'une capacité surface/électrolyte non-linéaire, la capacité quantique peut être suffisamment petite pour jouer un rôle important dans la densité de surface de charge des CNT.

Le rôle probable de la capacité quantique dans le transport des électrolytes n'a pas encore été abordé. En l'absence de montages expérimentaux pouvant être modélisés en détail

et *a fortiori* en l'absence de résultats expérimentaux pour le moment, nous nous limitons ici à une étude préliminaire où seules sont considérées la capacité quantique du CNT et la capacité non-linéaire de l'électrolyte confiné, l'hypothèse étant qu'il y a des conditions expérimentales accessibles où cette capacité est assez grande pour que l'autre contribution puisse jouer un rôle important. Notre but ici est de montrer en examinant les conductances des électrolytes que la capacité quantique du CNT peut potentiellement donner un moyen de contrôler l'importante mais évasive densité de charges de surface.

En mettant en lumière d'une façon plus fondamentale le transport d'ions dans ce type de systèmes nanofluidiques, il devrait être possible d'ouvrir la voie vers des applications pratiques [44].

## 3.2 Caractéristiques électroniques d'un CNT

La charge de surface d'un CNT peut être contrôlée par une tension de grille, mais pour aller plus loin, nous avons besoin d'écrire la densité d'état du CNT. Nous commençons par un rappel simple sur les électrons libres à une dimension afin de mettre en place la théorie décrivant la physique de la charge de surface des nanotubes de carbone qui sont quasi-unidimensionnels.

### 3.2.1 Gaz de Fermi d'électrons libres

Dans le cas du carbone, les 6 électrons sont répartis en 2 électrons qui occupent la première couche  $1s^2$  et 4 électrons de valences dans l'état  $2s^2 2p^2$ . Le graphène est constitué d'atomes de carbones reliés entre eux par trois liaisons (réseau hexagonal), le quatrième étant délocalisé sur l'entièreté de la structure, servant à la conduction électrique. On aura donc pour  $N$  atomes de carbones,  $N$  électrons de conduction. Pour un électron de masse  $m$  confiné le long d'un segment unidimensionnel de longueur  $L$  on a :

$$V(x) = \begin{cases} 0 & 0 \leq x \leq L \\ \infty & x < 0 \text{ et } x > L \end{cases} \quad (3.1)$$

Sa fonction d'onde  $\Psi(x)$  est donnée par l'équation de Schrödinger avec les conditions aux bords  $\Psi(0) = \Psi(L) = 0$  ce qui conduit à

$$\Psi(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right), \quad n \in \mathbb{N} \quad (3.2)$$

d'énergie

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{n}{2L} \right)^2. \quad (3.3)$$

Selon le principe d'exclusion de Pauli, chaque niveau d'énergie est occupé par  $g_s = 2$  électrons seulement. Soit  $N$  le nombre d'atomes sur la longueur  $L$ , que l'on suppose pair. Il y a donc  $N$  électrons de valence qui peuvent remplir les niveaux d'énergie de  $n = 1$  jusqu'au niveau de Fermi  $n = n_F$  soit  $2n_F = N$  et l'énergie de Fermi est :

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{N}{4L} \right)^2 \quad (3.4)$$

Le niveau d'énergie de Fermi dépend donc du nombre d'électrons par unité de longueur  $N/L$ . On a par exemple  $\varepsilon_F = 1$  eV pour  $N/L \approx 4$  atomes/nm. Typiquement l'énergie de Fermi est comprise entre 2 et 10 eV. L'énergie totale du système  $E_0 = 2 \sum_{n=1}^{N/2} E_n$  ( $\sum_1^s n^2 \approx \frac{1}{3}s^3$  pour  $s \gg 1$ ) s'écrit donc

$$E_0 \approx \frac{2}{3} \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{1}{2L} \right)^2 \left( \frac{N}{2} \right)^3 = \frac{1}{3} N \varepsilon_F \quad (3.5)$$

La densité d'états  $g(E)$  est le nombre d'états occupés par les électrons par unité d'énergie,  $dN = g(E)dE$ , sachant que le nombre total d'états d'énergie  $\leq E$  est d'après Eq. (3.4) :

$$N = \frac{2mE}{\hbar^2} 4L \quad (3.6)$$

On trouve

$$g(E) = \frac{4L}{\hbar} \sqrt{\frac{m}{2E}} \quad (3.7)$$

Voici un résultat que l'on utilisera pour le nanotube de carbone, considéré comme un système quasi-1D : la densité d'état décroît en  $E^{-1/2}$ . Finalement, on définit la vitesse de Fermi  $v_F$  et le vecteur d'onde de Fermi  $k_F$  selon

$$\varepsilon_F = \frac{1}{2} m v_F^2 = \frac{\hbar k_F}{2m} \quad (3.8)$$

$$v_F = \frac{\hbar N}{m 4L} \quad (3.9)$$



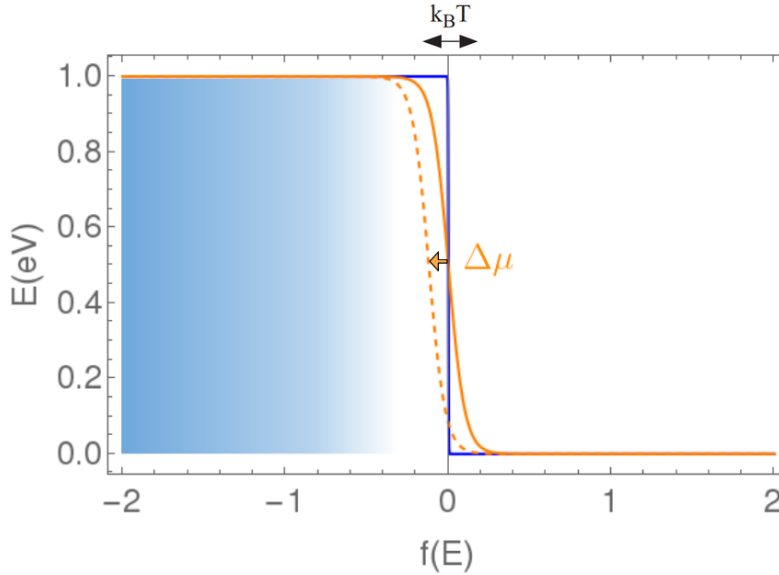


FIGURE 3.1 – Facteur de Fermi-Dirac  $f(E)$  en fonction des niveaux d'énergie. En bleu,  $k_B T = 0$  et en orange  $k_B T = \varepsilon_F/50$ . On illustre l'action du décalage de potentiel chimique  $\Delta\mu$  sur la courbe orange pointillée.

### 3.2.2 Distribution de Fermi-Dirac

Nous avons décrit un système de  $N$  électrons de valence à son état fondamental, en remplissant les niveaux d'énergie du plus bas jusqu'à son niveau de Fermi avec une vitesse de Fermi  $v_F$  exacte, à température nulle. On définira la température comme une distribution aléatoire de vitesse autour de cette vitesse moyenne  $v_F$ . Cela a un impact fort autour de l'énergie de Fermi. En effet si on considère une énergie de Fermi à 5 eV, on a  $k_B T = 0.026$  eV à  $T \approx 300$  K, c'est-à-dire  $\varepsilon_F/k_B T \approx 200$ . Ainsi seuls les états d'énergie proche de  $\varepsilon_F$  pourront être amenés à peupler les états vides au-dessus de  $\varepsilon_F$ .

La probabilité d'occuper un niveau d'énergie donné  $E$  à  $dE$  près pour un électron  $g(E)f(E)dE$  est fixée par le facteur de Fermi-Dirac

$$f(E) = \frac{1}{\exp[\beta(E - \mu)] + 1} \quad (3.10)$$

où  $\mu$  désigne le potentiel chimique est fonction de la température, avec  $\mu = \varepsilon_F$  si  $T = 0$ . On voit sur la Fig. 3.1 qu'à température nulle, seuls les états d'énergie sous  $\varepsilon_F$  sont occupés. A température non-nulle, les états d'énergie légèrement inférieurs à  $\varepsilon_F$  sont dépeuplés et se transfèrent aux niveaux légèrement supérieurs, sur un intervalle d'environ  $k_B T$ .

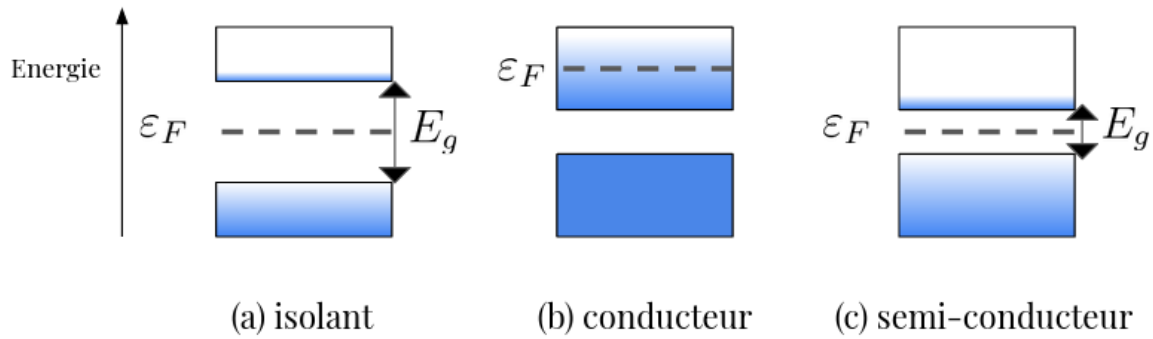


FIGURE 3.2 – Schéma des bandes d'énergie selon les différents cas, avec des porteurs de charge excités thermiquement.

### 3.2.3 Isolants, conducteurs et semi-conducteurs

Nous allons maintenant ajouter un élément essentiel au modèle, le fait que les électrons ressentent un potentiel dû au réseau des atomes, important dans le graphène. A la place du continuum d'énergie, on a maintenant des intervalles d'énergie interdits et d'autres autorisés, appelés bandes comme illustré sur Fig. 3.2. Cette description est fondamentale pour modéliser les propriétés électroniques d'un solide.

Dans le cas de l'isolant (Fig. 3.2(a)), l'énergie de Fermi se trouve au sommet d'une bande autorisée, il n'y a donc plus d'état d'énergie vacant dans la bande qu'un électron pourrait occuper par effet entropique; il n'y a donc pas de conduction possible. Dans le cas du conducteur (Fig. 3.2(b)), l'énergie de Fermi se trouve au milieu de la bande de conduction. Dans le cas d'un semi-conducteur intrinsèque la bande interdite d'intervalle d'énergie  $E_g$  ( $g$  pour "gap") est suffisamment faible pour que des effets thermiques suffisent à transférer des électrons depuis la bande de valence vers la bande de conduction (cf Fig. 3.2)(c)).

Dans notre cas, nous montrons ci-après que les CNT semi-conducteurs étudiés présentent une bande interdite de l'ordre de  $15 k_B T$ . Les électrons peuvent ainsi passer de la bande de valence vers la bande de conduction. Dans ce cas, ils laissent des trous dans la bande de valence qui correspondent à des charges positives  $e$ . Le courant dans un semi-conducteur est donc porté à la fois par les électrons et les trous.

### 3.2.4 Chiralité d'un SWCNT

Un CNT mono-feuillet (SWCNT pour *Single-Walled Carbon Nanotube*) peut être considéré comme une feuille de graphène enroulée sur elle-même pour obtenir la forme d'un cylindre. La façon dont elle est repliée peut se résumer par deux nombres chiraux ( $n, m$ ) qui

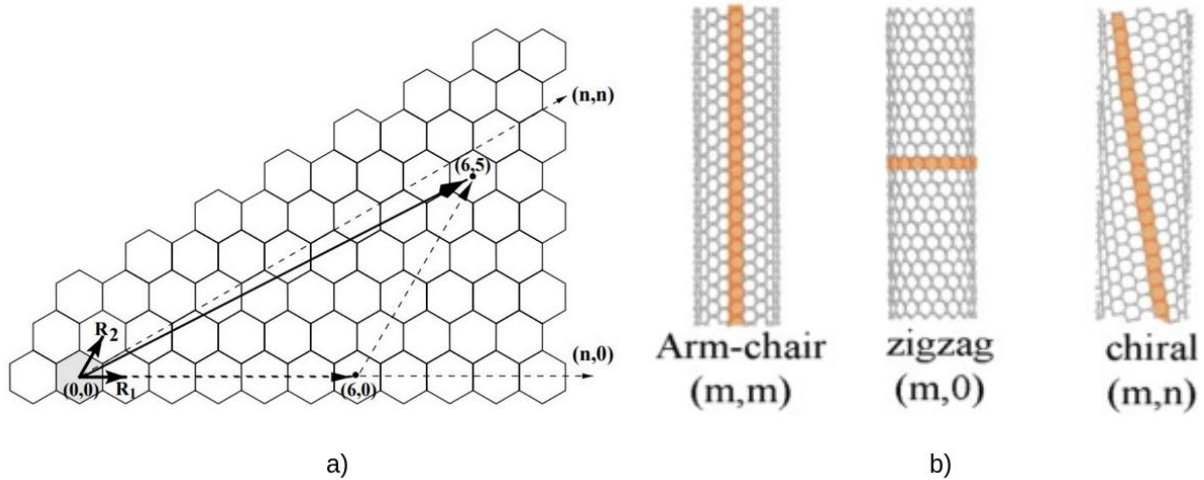


FIGURE 3.3 – Repliement d'une feuille de graphène pour former un SWCNT. Les deux nombres chiraux sont établis à partir des deux vecteurs  $\vec{R}_1$  et  $\vec{R}_2$ , qui sont des coordonnées des cycles de carbone constituant le graphène. A droite, on montre comment les feuillets sont repliés pour former les 3 géométries de nanotubes : armchair, zigzag et chiral.

sont déterminants pour le diamètre et la géométrie du SWCNT. Comme illustré sur la figure Fig. 3.3(a), ces nombres correspondent aux coordonnées de deux vecteurs unitaires  $\vec{R}_1$  et  $\vec{R}_2$  qui définissent les coordonnées d'un cycle hexagonal de carbone constituant le graphène. Le cycle  $(0,0)$  est juxtaposé au cycle  $(n,m)$  lors du repliement, ce qui détermine ensuite l'agencement des atomes de carbones du nanotube, comme illustré sur Fig. 3.3(b).

Cette géométrie détermine directement les propriétés électroniques du SWCNT, car elle change le potentiel périodique lié aux atomes ionisés qui agit sur les électrons, et donc les bandes d'énergie. Nous retiendrons deux natures électroniques qui vont nous intéresser : métallique (M) et semi-conductrice (SC). La nature métallique est caractérisée par l'absence de trou dans le spectre de densité d'état. Le SWCNT possède cette nature électronique quand  $|m - n| = 3q$  où  $q \in \mathbb{N}$ . Dans toutes les autres configurations, on a un SWCNT de nature semi-conductrice.

Nous travaillerons ci-dessous avec deux nanotubes de carbone afin de comparer les deux comportements électroniques : un métallique de nombres chiraux  $(11,11)$  de diamètre  $d = 15.12 \text{ \AA}$  et un semi-conducteur de nombres chiraux  $(19,0)$  de diamètre  $d = 15.08 \text{ \AA}$ .

Nous allons maintenant voir comment obtenir le DOS d'un SWCNT. Théoriquement il existe diverses méthodes et nous travaillerons finalement avec celle obtenue par une méthode de simulation numérique : la méthode des liaisons fortes ou "*nearest neighbour tight-binding*". Mais nous allons auparavant parler d'une méthode théorique universelle qui décrit très bien la densité d'état pour des grandes longueurs d'onde (soit  $-1 \leq E \leq 1 \text{ eV}$ ).

### 3.2.5 Modèle $\vec{k} \cdot \vec{p}$

On utilise ici les résultats d'une méthode variationnelle sur un Hamiltonien, qui prend son nom du produit du vecteur d'onde  $\vec{k}$  avec le vecteur impulsion  $\vec{p} = -i\hbar\vec{\nabla}$ . On considère un système quasi-1D, l'énergie sera donc décroissante comme  $E^{-1/2}$  (voir Eq. (3.12)).

La structure de bande du SWCNT est composée de sous-bandes venant du cône de dispersion de Dirac du graphène. Elles ont une relation de dispersion relativiste qui peut s'écrire pour une sous-bande électronique d'indice  $i$  :

$$E_{\pm}(i, k) = \pm\sqrt{(hv_F k)^2 + (E_i)^2} \quad (3.11)$$

où la vitesse de Fermi est  $v_F = 8 \times 10^5 \text{ m/s}$  et  $E_i = 2\hbar v_F \frac{i}{3d}$ , où  $d$  représente le diamètre du nanopore. Les valeurs autorisées de  $i$  dépendent de la nature du nanopore : métallique ou semi-conductrice. La densité d'état est donnée par :

$$g(E) = \sum_i g_i(E) \quad (3.12)$$

$$\text{avec } \begin{cases} g_i(E) = 0 \\ \text{si } E < E_i \text{ pour } i = 0 \text{ mod } 3 \text{ (semi-conducteur) ou } i \neq 0 \text{ mod } 3 \text{ (métallique)} \\ g_i(E) = \frac{4}{\pi^2 d \hbar v_F} \sum_i \left[ 1 - \left( \frac{E}{E_i} \right)^2 \right]^{-1/2} & \text{sinon} \end{cases}$$

On trace les courbes de  $g(E)$  sur la Fig. 3.4. Le spectre obtenu est une succession de singularités, dites de Van Hove. Elles décroissent en  $\frac{1}{\sqrt{1-x^2}}$ . On ne présente que les quelques premières bandes pour lesquelles le modèle  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  est pertinent. Il est intéressant de noter que la densité d'état du SC-CNT (nanotube de carbone semi-conducteur Fig. 3.4(b)) est nulle dans le gap, c'est-à-dire ici jusqu'à  $\frac{E_g}{2} = 0.2 \text{ eV}$ , contrairement à celle du M-SCNT (nanotube de carbone métallique Fig. 3.4(b)) qui n'est jamais nulle, sa valeur minimale étant  $g_0 = \frac{4}{\pi^2 d \hbar v_F}$ .

### 3.2.6 Méthode de *tight-binding*

Voyons maintenant la méthode à partir de laquelle nous allons obtenir les densités d'état sur lesquelles nous allons travailler. Il s'agit d'une méthode numérique proche de la méthode de combinaison linéaire des orbitales atomiques, que l'on appelle *tight-binding*. Toutes les densités d'état ont été réalisées par l'équipe de Maruyama<sup>1</sup>.

L'idée de la méthode *tight-binding*, également appelée *Linear Combination of Atomic Or-*

1. [http://www.photon.t.u-tokyo.ac.jp/~maruyama/kataura/1D\\_DOS.html](http://www.photon.t.u-tokyo.ac.jp/~maruyama/kataura/1D_DOS.html)

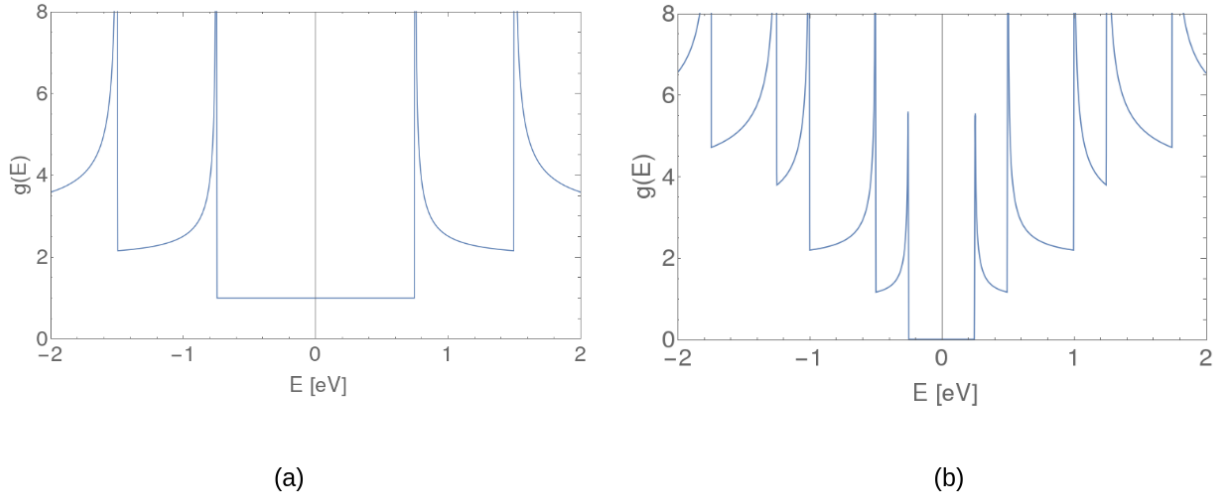


FIGURE 3.4 – Densité d'état d'un nanotube de carbone calculé par la méthode théorique  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  : (a) pour un CNT métallique et (b) pour un CNT semi-conducteur. Comme nous pouvons le voir, la bande centrale est peuplée dans le cas métallique et non dans le semi-conducteur.

*bitals* (LCAO) est une méthode qui permet un calcul rapide pour les structures de bandes de grands systèmes (plusieurs milliers d'atomes). Dans cette approche, les interactions entre les différents sites atomiques sont considérées comme des perturbations. L'Hamiltonien utilisé ici est une somme d'Hamiltoniens localisés sur chaque site atomique et un terme perturbatif qui tient compte des corrélations entre deux sites adjacents. On obtient alors une approximation des fonctions d'ondes du système, qui s'éloigne des fonctions d'onde exactes pour les hautes énergies et les structures cristallines plus complexes. Pour les CNT, ce sont des systèmes quasi-1D avec des géométries simples on aura donc une bonne approximation pour des énergies en dessous de 3 eV.

On retrouve des résultats qualitativement similaires à la méthode  $\vec{k} \cdot \vec{p}$ , mais chaque couple de nombres chiraux  $(n, m)$  donne un spectre qui lui est propre au niveau des positions et de l'intensité des singularités de Van Hove. On voit par contre que les hautes énergies ont un comportement différent et non reproduit par la méthode  $\vec{k} \cdot \vec{p}$ , d'où l'importance d'utiliser cette méthode si l'on souhaite accéder au comportement des nanotubes pour une tension plus élevée que 1 V.

Maintenant que nous sommes en possession des spectres de densité d'état électroniques pour les SWCNT, nous pouvons voir comment ils se chargent quand on leur applique une tension de grille.

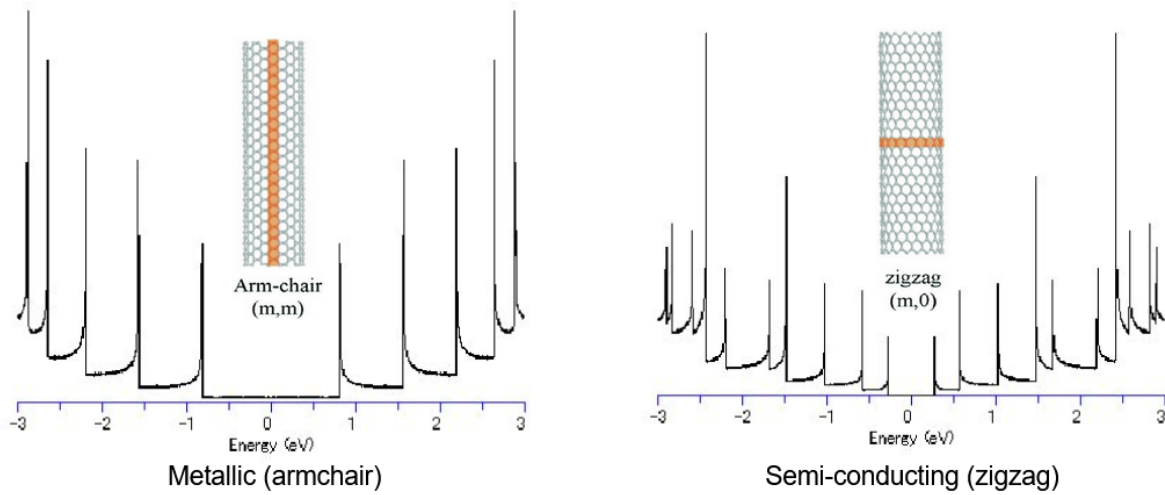


FIGURE 3.5 – Densité d'état de nanotubes de carbone par la méthode *tight-binding*. A gauche, la densité d'état d'un nanotube de carbone de chiralité (11,11) de nature métallique, et à droite celle d'un CNT de chiralité (19,0), semi-conducteur.

### 3.2.7 Charge quantique

Appliquons une tension  $V_{ch}$  sur le nanotube de carbone, dont on expliquera l'origine plus tard. Notre objectif est de comprendre l'impact de cette tension sur les densités des porteurs de charge du CNT. Nous allons supposer que  $V_{ch} > 0$  ce qui induira une densité surfacique de charge positive.

Prenons d'abord le cas des électrons. On se demande combien ils sont dans le feuillet du nanotube en fonction de la tension que l'on y applique. La densité de probabilité d'occuper un état pour un électron à une température  $T$  est donnée par la distribution de Fermi-Dirac Eq. (3.10), à laquelle on multiplie la dégénérescence de chaque niveau d'énergie, la densité d'état (par unité de surface)  $g(E)$ . Nous avons donc comme probabilité de trouver des électrons au niveau d'énergie  $E$  à  $dE$  près

$$dn(\Delta\mu) = \frac{g(E)}{1 + \exp[\beta(E - \Delta\mu)]} dE \quad (3.13)$$

où  $\Delta\mu$  est le décalage en potentiel chimique induit par la tension appliquée  $\Delta\mu = -eV_{ch}$ . A l'équilibre thermodynamique sans perturbation extérieure, le potentiel chimique est situé au point de Dirac :  $\mu = 0$ . Quand un potentiel est appliqué au CNT, apparaît un décalage dans le potentiel chimique  $\Delta\mu$ , et l'occupation des niveaux d'énergie autorisés est modifiée, ce qui mène à la création de porteurs de charges (électrons ou trous) dans les différentes sous-bandes décrites par  $g(E)$  [73, 36, 42]. Nous conservons ici les notations de Fang *et al.* [27] qui ont développé un modèle théorique équivalent pour le graphène.

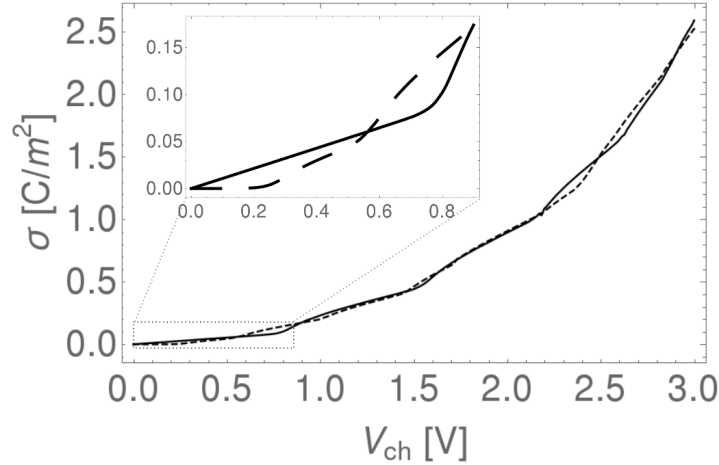


FIGURE 3.6 – Charge quantique  $\sigma_q$  en fonction du potentiel  $V_{ch}$ . En ligne pleine, il s’agit du cas métallique de nombre chiraux (11,11), en pointillés du cas semi-conducteur (19,0), avec un encadré se concentrant sur  $V_{ch} < 1$  V.

On ne se préoccupe que des électrons porteurs de charge présents au-dessus de la bande interdite,  $E > E_g/2$ , où  $E_g$  est le milieu de la bande interdite ou de conduction. Cela nous mène à la densité électronique surfacique :

$$n(\Delta\mu) = \int_{E_g/2}^{\infty} \frac{g(E)}{1 + \exp[\beta(E - \Delta\mu)]} dE \quad (3.14)$$

Pour les trous porteurs de charge, le raisonnement est le même. Ils se trouvent en dessous de la bande interdite (ou conductrice dans le cas métallique), avec la probabilité complémentaire de trouver un électron. La densité de trous est alors

$$\begin{aligned} p(\Delta\mu) &= \int_{-\infty}^{-E_g/2} g(E) \left( 1 - \frac{1}{1 + \exp[\beta(E - \Delta\mu)]} \right) dE \\ &= \int_{E_g/2}^{\infty} \frac{g(E)}{1 + \exp[\beta(E + \Delta\mu)]} dE \end{aligned} \quad (3.15)$$

ce qui revient à utiliser Eq. (3.14) pour des charges de signe opposé. La densité surfacique de charges totale  $\sigma_q$ , d’origine quantique est donc donnée par la somme des densités surfaciques d’électrons (de charge  $-e$ ) et de trous (de charge  $+e$ ), multipliées par leur charge :

$$\sigma_q = e(p - n) = e \int_{E_g/2}^{\infty} dE g(E) \left[ \frac{1}{1 + \exp[\beta(E + \Delta\mu)]} - \frac{1}{1 + \exp[\beta(E - \Delta\mu)]} \right] \quad (3.16)$$

où  $p$  et  $n$  sont donnés par les Eqs. (3.14,3.15). On comprend alors que  $V_{ch} > 0$  conduit à  $\Delta\mu < 0$  et donc  $\sigma_q > 0$ .

Nous avons maintenant toutes les définitions et équations nécessaires pour calculer la densité de charges quantique  $\sigma_q$  en fonction de la tension  $V_{ch}$  à partir de l' Eq. (3.16) comme représenté sur la Fig. 3.6. On voit que la densité de charges de surface est similaire pour le SWCNT SC ou M. Étant obtenues à partir de  $p$  et  $n$ , intégrales de la densité d'état modulée par la statistique d'occupation des niveaux d'énergie de Fermi-Dirac, il est attendu que l'on observe des comportements directement liés aux singularités de Van Hove. Elles induisent de brusques changements de la dérivée de  $\sigma_q$ , qui créent ces sortes d'oscillations où la densité de charges de surface d'un SWNCT M est tantôt plus grande que celle d'un SWCNT SC, tantôt plus petite. En revanche, le fait que la densité d'état d'un SWCNT semi-conducteur soit nulle en dessous de  $V_{ch} < 0.2$  V permet d'observer une forte différence avec celle du métallique à faible  $V_{ch} < 1$  V, et ce sera une observation importante pour la suite.

### 3.3 Etude de la conductivité

#### 3.3.1 Modélisation électrique du CNT rempli d'électrolyte

On modélise sur la Fig. 3.7 le système étudié. Il s'agit d'un nanotube de carbone sur lequel est apposée une électrode appliquant un potentiel de grille que l'on prend positif  $V_g > 0$ . Prendre  $V_g > 0$  conduit à  $V_{ch} > 0$  et donc à  $\sigma_q > 0$ . En effet, comme d'après la figure  $V_{ch} = V_g - \psi_0$ , or d'après le théorème de Gauss,  $\sigma_q > 0$  implique  $\psi_0 > 0$  (si le potentiel est nul à l'infini). Il a été montré expérimentalement que pour un CNT  $\sigma$  est négatif, cependant si l'électrolyte a des mobilités symétriques (les mobilités des anions  $\gamma_-$  et des cations  $\gamma_+$  sont quasiment identiques,  $\gamma_+ \approx \gamma_-$ ), nous obtiendrons les mêmes résultats pour la conductivité.

Nous allons modéliser le nanotube de carbone dans lequel s'écoule un électrolyte comme un système électrique composé de deux capacités en série : l'une quantique venant du comportement électronique intrinsèque au nanotube  $C_q$  ( $q$  pour quantique) caractérisant la façon suivant laquelle il se charge, et l'autre classique résultant de l'interaction des charges situées à la surface du CNT avec les ions contenus dans l'électrolyte,  $C_p$  ( $p$  pour pore). Le potentiel  $\psi_0$  émerge de ces deux capacités et désigne le potentiel présent à la surface interne du nanopore. Pour l'instant, nous nous plaçons en champ moyen et on ne considère pas les discontinuités diélectriques (on suppose donc  $\varepsilon_p = \varepsilon_b$ ) qui seront étudiées plus loin. La capacité quantique intégrale<sup>2</sup> (par unité de surface) est définie selon

$$C_q = \frac{\sigma_q}{V_{ch}} = \frac{\sigma_q}{V_g - \psi_0} \quad (3.17)$$

---

2. Dans la littérature, on s'intéresse souvent à la capacité différentielle  $C_{q\text{diff}} = \frac{d\sigma_q}{dV_{ch}}$  qui traduit fidèlement la densité d'état [36]). Elle ne nous intéresse pas ici.



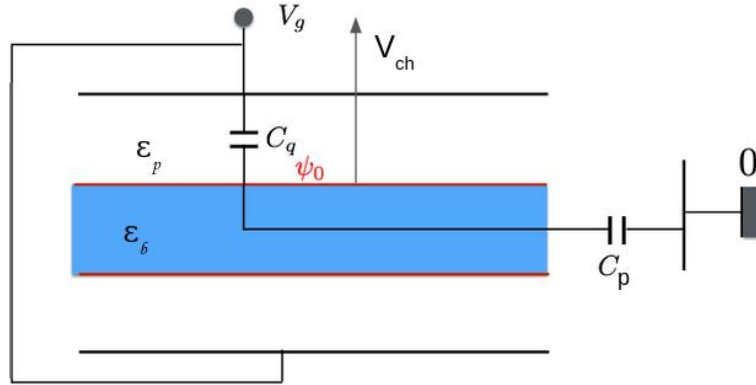


FIGURE 3.7 – Schéma d'agencement des capacités et potentiels pour un nanotube de carbone. On applique  $V_g$  à l'aide d'une électrode apposée au nanotube. On a alors 2 capacités couplées : celle quantique  $C_q$ , liée aux propriétés intrinsèques du nanotube et celle du pore  $C_p$ , qui résulte de l'interaction de la surface chargée du CNT avec les ions de l'électrolyte,  $\psi_0$  est le potentiel à la limite de l'électrolyte et  $V_{ch} = V_g - \psi_0$  (on suppose  $\epsilon_p = \epsilon_b$ ).

De plus, en considérant le système comme un circuit électrique avec  $C_p = \sigma_q/\psi_0$ , nous pouvons donc exprimer  $\psi_0$  comme :

$$\psi_0 = V_g \frac{C_q}{C_q + C_p} \quad (3.18)$$

Si  $C_q \gg C_p$  alors  $\psi_0 \lesssim V_g$  et  $V_{ch} \ll V_g$  et les effets quantiques sont négligeables, on parle de la limite classique. Au contraire, si  $C_p \gg C_q$  donc  $\psi_0 \ll V_g$  et  $V_{ch} \lesssim V_g$  les effets quantiques deviennent importants. Le décalage du potentiel chimique  $\Delta\mu$  s'écrit alors :

$$\Delta\mu = -eV_{ch} \quad (3.19)$$

$$= -e(V_g - \psi_0) \quad (3.20)$$

Grâce à cette expression, nous pouvons maintenant décrire le mécanisme de populations des bandes illustré en Fig. 3.8 pour une température ambiante. On privilégie le CNT SC pour illustrer le cas de la bande interdite, mais le cas métallique est similaire. A gauche, c'est le cas où l'on n'applique pas de potentiel de grille sur le CNT. Dans ce cas, l'énergie de Fermi  $\epsilon_F$  se trouve dans la bande interdite et la bande inférieure est pleine, empêchant la charge du semi-conducteur. Au centre et à droite, un potentiel de grille  $V_g > 0$  est appliqué. En ce cas, on observe quand  $C_p \gg C_q$  un peuplement important dû à un décalage  $\Delta\mu$  donné par Eq. (3.20) conséquent. Au contraire, à droite dans le cas  $C_p \ll C_q$ ,  $\psi_0 \lesssim V_g$ , et la charge de

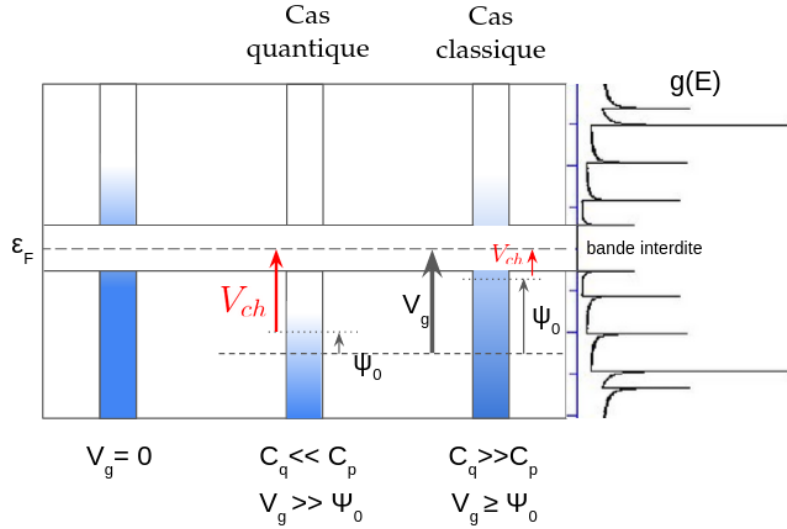


FIGURE 3.8 – Illustration des mécanismes de population des bandes pour un nanotube semi-conducteur. A gauche, on a le cas sans potentiel de grille, au centre le cas  $C_p \gg C_q$  où  $\psi_0 \ll V_g$  et à droite  $C_p \ll C_q$ ,  $\psi_0 \lesssim V_g$ . A droite, on met la densité d'état  $g(E)$  SC, qui gouverne la dégénérescence des porteurs de charges des niveaux d'énergie.

surface est induite par  $V_{ch} \ll V_g$ . La charge de surface  $\sigma_q$  donnée par Eq. (3.16) naît de la différence de population entre les porteurs de charges négatifs et positifs.

Nous traçons ensuite la capacité quantique des deux CNT (M et SC) définie à l'Eq. (3.17) sur la Fig. 3.9 en fonction du potentiel  $V_{ch} = V_g - \psi_0$ . De façon similaire à la Fig. 3.6, les cas M et SC sont différents surtout à basse tension. On perçoit plus aisément sur cette courbe que la capacité augmente par "à coups", dont les positions correspondent à celles des divergences de la densité d'état  $g(E)$  (voir Fig. 3.5). Le potentiel à la paroi du CNT  $\psi_0$  ou  $\phi_0 = \beta e \psi_0$  fixe indirectement une densité de charge surfacique adimensionnée  $\sigma_p^*$  donnée par l'Eq. (2.25) établie dans l'article [69] que l'on réécrit sous la forme

$$\sigma_p^* = \frac{1}{2} \left( \sqrt{4\tilde{c}_s \sinh(\phi_0) + 1} - 1 \right) \quad (3.21)$$

où  $\sigma^*$  et  $\tilde{c}_s$  définis en Eqs. (2.4,2.22), que l'on peut aussi réécrire comme

$$\tilde{c}_s = \frac{\sigma_p^*(1 + \sigma_p^*)}{\sinh \phi_0} \quad (3.22)$$

On voit que  $\sigma_p^*$  augmente avec  $\phi_0$  à concentration  $\tilde{c}_s$  fixe et dépend de la concentration en sel dans les réservoirs (le potentiel électrostatique dans les réservoirs est pris comme étant 0). Ainsi, à forte concentration  $\phi_0$  est faible à  $\sigma_p = \text{cste}$  et on se trouve dans le cas  $C_p \gg C_q$ ,

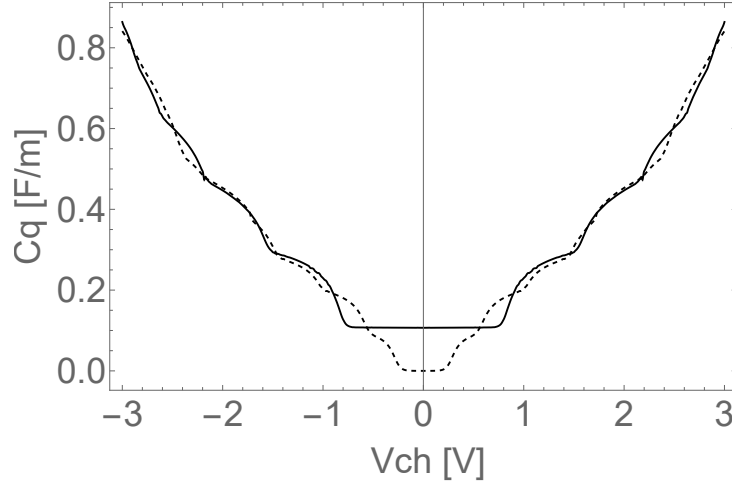


FIGURE 3.9 – Capacité quantique  $C_q$  en fonction du potentiel  $V_{ch} = V_g - \psi_0$ . En ligne pleine, il s'agit du cas métallique (11,11), en pointillés le cas semi-conducteur (19,0).

où les effets quantiques sont importants (cas du milieu de la Fig. 3.8). De même à faible concentration  $\psi_0 \lesssim V_g$  (cas de droite de la Fig. 3.8). Le cas classique ( $C_q \gg C_p$ ) correspond à

$$\sigma_p^* = \frac{1}{2} \left( \sqrt{4\tilde{c}_s \sinh(\beta e V_g) + 1} - 1 \right) \quad (3.23)$$

Pour boucler le système d'équation, on écrit que  $\sigma_p = \sigma_q$ , ce qui permet d'obtenir la charge en fonction de la tension de grille appliquée  $V_g$ . En effet, tracer la courbe de la densité de charge de surface  $\sigma_p$  par rapport à la concentration est assez complexe car, beaucoup de paramètres interviennent. Tout d'abord  $\sigma_q(V_g - \psi_0)$  de l'Eq. (3.16) permet d'écrire explicitement via l'Eq. (3.22)  $\tilde{c}_s(V_g, \psi_0)$ . Il est donc intéressant de faire un tracé paramétrique avec comme variables fixées  $\tilde{c}_s, V_g$  en faisant varier  $\psi_0$  de 0 à sa valeur maximale  $V_g$ . Nous traçons donc sur la Fig. 3.10 la densité de charges de surface adimensionnée en fonction de la concentration en ions dans le réservoir  $\sigma^*(c_s)$  pour les cas SC et M et pour des tensions de grille suivantes :  $V_g = 0.2, 1, 2$  et 3 V. A part pour le cas  $V_g = 0.2$  V (gris), il n'y a quasiment pas de différence entre le comportement SC et M. Pour ces tensions, nous voyons que la charge surfacique augmente légèrement avec  $c_s$  sur toute la gamme de concentration. On ne voit cependant pas d'impact évident de la structure de bande. Chose intéressante, pour des tensions basses ( $V_g = 0.2$  V), la densité de charge de surface du CNT SC est dix fois inférieure à celle du CNT M, ce que l'on comprend comme le fait que l'on se trouve à la frontière de la bande interdite. Elle varie plus fortement pour les faibles  $c_s$ .

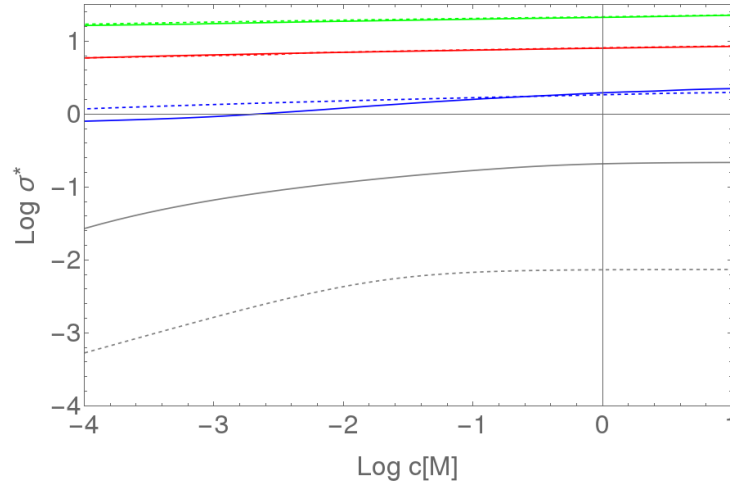


FIGURE 3.10 – Charge de surface adimensionnée,  $\sigma_p^*$ , en fonction de la concentration en sel dans les réservoirs  $c_s$  (en mol/L)(tracé log-log). En ligne pleine le nanotube métallique, et en pointillés le semi-conducteur. Les couleurs représentent les tensions de grille  $V_g$  appliquées, de bas en haut : 0.2 V (gris), 1 V (bleu), 2 V (rouge), 3 V (vert).

### 3.3.2 Conductivité du pore à tension fixe

La conductivité du pore adimensionnée  $\tilde{\kappa}_c$  est obtenue en fonction de  $\sigma_p^*$  et  $\tilde{c}_s$  en utilisant l'Eq. (2.27) avec une longueur de glissement de l'écoulement à la surface du nanotube  $b$ . Quand on applique une tension de grille  $V_g$ , la charge de surface  $\sigma_p$  est fixée en fonction de  $V_g - \psi_0$  selon l'Eq. (3.16). Nous avons précédemment caractérisé  $c_s$  et  $\sigma_p$  en fonction des potentiels  $V_g$  et  $\psi_0$  ce qui nous permet de tracer la conductivité  $\kappa_c$  en fonction de  $c_s$  sur la Fig. 3.11 pour les mêmes  $V_g$  que la Fig. 3.10. Comme pour le cas de  $\sigma^*(\tilde{c}_s)$ , Fig. 3.10, la différence entre le cas métallique et semi-conducteur apparaît à petit  $V_g$  car on se trouve proche de la bande interdite du semi-conducteur. Le fait notable est que la conductivité est bien plus grande que la conductivité dans le réservoir (ligne noire) même à haute concentration dans les cas  $V_g > 1$  V. On sait qu'à basse concentration l'Eq. (2.27) est contrôlée par  $\sigma_p^*$ , on retrouve donc une croissance similaire à celle de  $\sigma_p(c_s)$  sur la Fig. 3.10. La question subsidiaire qui va nous intéresser maintenant est la suivante : quel terme de l'Eq. (2.27) domine ? La partie gauche électrophorétique ou la partie droite advective, toutes deux ayant des termes en  $\sigma_p^*$ . Pour trancher, nous traçons ces deux composantes de la conductivité sur la Fig. 3.12(gauche) pour  $V_g = 1$  V. La partie électro-phorétique (ligne pleine) domine d'un ordre de grandeur la partie advective (ligne points-tirets), et c'est un constat que l'on retrouve également pour les autres  $V_g$ . L'explication possible est de ce fait que dans le premier terme,  $\sigma_p^*$  domine  $\tilde{c}_s$ . Nous traçons alors le rapport  $\sigma_p^*$  sur  $\tilde{c}_s$ , et il est clair que pour  $V_g > 1$  V élevés et pour des concentrations physiques, même pour  $c_s > 1$  M, le rapport  $\sigma_p^*/\tilde{c}_s$  est dominé par  $\sigma_p^*$ , ce qui explique la faible dépendance à la concentration de la conductivité.

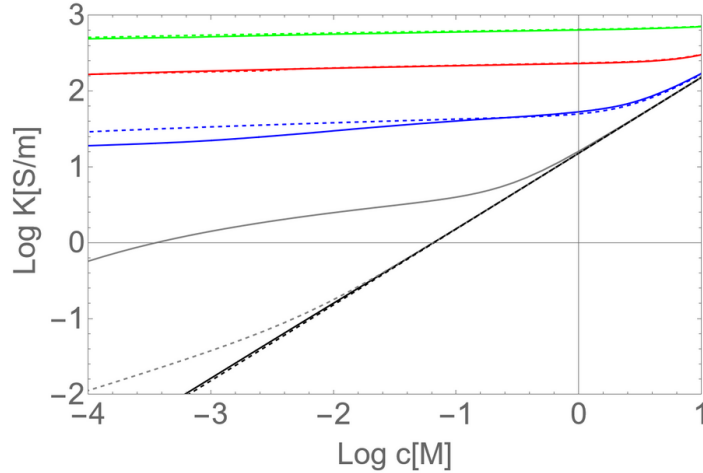


FIGURE 3.11 – Conductivité du pore  $\kappa_c$  pour un électrolyte KCl pour lequel la mobilité des ions sont  $\gamma_{K^+} \approx \gamma_{Cl^-} = 5 \times 10^{-11}$  s/kg en fonction de la concentration dans les réservoirs  $c_s$  (tracé log-log). La droite noire correspond à la conductivité du réservoir. En traits pleins le nanotube de carbone métallique, et en traits pointillés le semi-conducteur. Les couleurs représentent la tension de grille  $V_g$  : 0.2 V (gris), 1 V (bleu), 2 V (rouge), 3 V (vert). La longueur de glissement est nulle,  $b = 0$ .

Pour le cas M et  $V_g$  faible, comme  $\sigma$  augmente avec  $c_s$  pour de faibles concentrations, on retrouve un comportement similaire à celui du cas de régulation de charges [69]. Dans le chapitre précédent, la charge de surface n'était pas contrôlée, et était laissée en paramètre libre. Cela a permis d'obtenir de bons accords entre les expériences et la théorie en supposant la charge de surface composée d'une contribution fixe  $\sigma_f$  dont la valeur est un paramètre, et d'une charge venant de l'adsorption des ions à la surface, contrôlée par le pH. Ces courbes sont très utilisées pour caractériser les nanopores, car elles permettent d'observer le comportement de la conductivité quand la concentration évolue. Habituellement, elles convergent vers le comportement de la conductivité dans le réservoir pour haute concentration (entre 1 et 4 M) [69, 68] pour des valeurs de saturation  $\sigma_0$  raisonnables ( $\sigma_0^* < 10$ ) et pH pas trop basique. C'est une différence majeure avec le cas présenté ici pour  $V_g > 1$  V. En effet, à forte concentration ( $\psi_0$  faible) la régulation de charges conduit à  $\sigma = \sigma_0$  pour  $pH > pKa + 2$  (voir Fig. 2.4) alors que dans ce cas-ci  $\sigma_p$  reste grande et augmente toujours avec  $c_s$ .

Cependant, changer la concentration en ions d'un liquide dans des dispositifs micrométriques s'avère difficile et prendre une mesure prend beaucoup de temps. C'est pourquoi si l'on contrôle la tension  $V_g$  et donc *a priori* la charge de surface, on peut travailler à concentration fixée et varier la tension. Cela permettra de prendre un quasi-continuum de points, et donc d'avoir une courbe facile à évaluer d'un point de vue théorique.

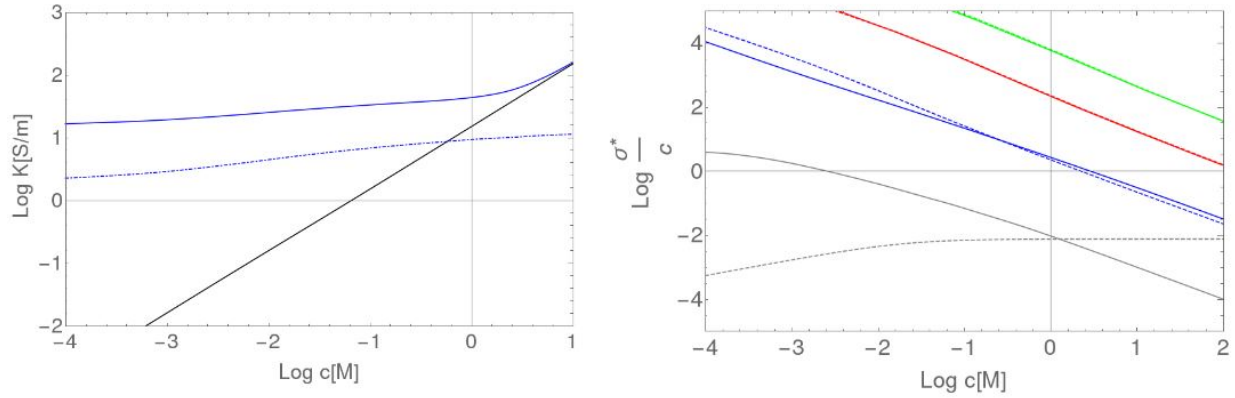


FIGURE 3.12 – A gauche, composantes électrophorétiques (ligne pleine) et advectives (ligne point-tirets) de la conductivité en fonction de la concentration pour  $V_g = 1$  V pour le cas métallique, en noir nous traçons la conductivité du réservoir. A droite, la densité de charge de surface divisée par la concentration en ions avec la même légende que la Fig. 3.10.

### 3.3.3 Conductivité du pore à concentration fixe

Pour étudier la conductivité du pore à concentration fixe, nous utilisons l'Eq. (3.21). L'idée est de calculer point par point le potentiel à la surface de l'électrolyte  $\psi_0$  pour  $V_g$  et  $c_s$  fixé en résolvant  $\sigma_q(V_g - \psi_0) = \sigma_p(c_s, \psi_0)$ . On obtient alors  $\sigma_p(V_g, c_s)$  que l'on injecte dans l'Eq. (2.27). On obtient ainsi les courbes représentées sur la figure 3.13. Ces courbes sont intéressantes car elles sont plus facilement exploitables expérimentalement que les courbes de la Fig. 3.11.

Sur la figure 3.13 (gauche), on retrouve que pour  $V_g > 1$  V la concentration n'a que peu d'impact et que toutes les courbes se rassemblent en accord avec nos observations de la Fig. 3.11. Pour  $V_g$  inférieur à 1 V, on retrouve que  $\kappa_c$  varie fortement avec  $V_g$  pour de faibles concentrations. Nous comparons également la conductivité dans les cas SC et M avec un  $\sigma_p^*$  venant de l'Eq. (3.23) que nous appellerons classique. Le comportement en  $\sinh(V_g)$  implique que bien que l'on ait les mêmes conductivités pour  $V_g = 0$ , la conductivité augmente exponentiellement en fonction du potentiel de grille, de façon irréaliste. On comprend ici l'importance de l'introduction de la capacité quantique  $C_q$  même si  $V_{ch} \ll V_g$ . La dépendance en  $V_g$  n'est plus exponentielle mais obéit plus directement aux propriétés intrinsèques du matériau. En encadré sur la Fig. 3.13(gauche), nous présentons un zoom entre  $V_g = 0$  et 1 V pour  $c_s = 0.01$  M afin d'observer plus précisément les comportements à petit  $V_g$  notamment l'impact de la bande interdite entre 0 et 0.2 V sur la conductivité, et la différence de la conductivité entre les cas métallique et classique (avec la même pente à l'origine cependant). Comme on le voit sur la Fig. 3.13(droite) pour  $V_g < 1$  V et un CNT métallique,  $\sigma(V_g)$  suit une droite de pente indépendante de  $c_s$  numériquement égale à 0.11, qui se trouve être égale à

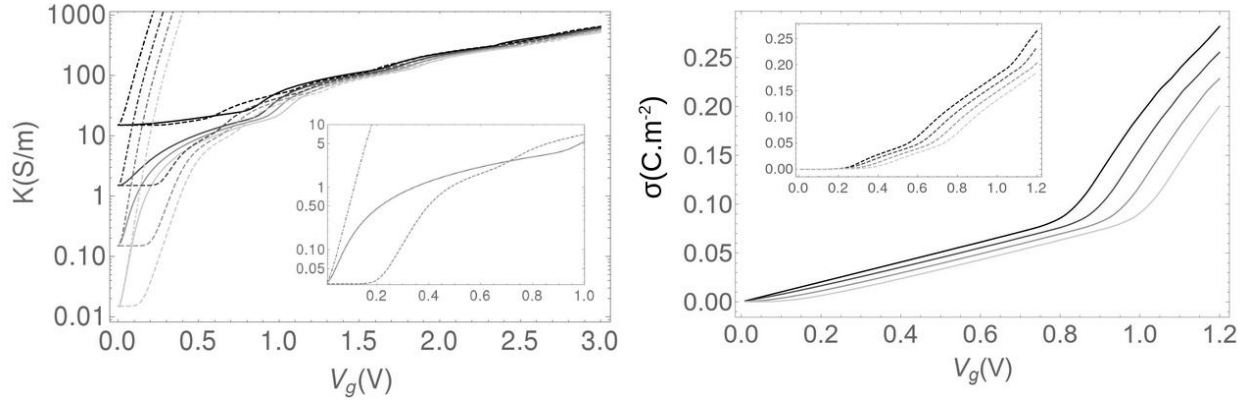


FIGURE 3.13 – À gauche, conductivité du CNT en fonction de la tension de grille appliquée. En ligne pleine le cas métallique, en ligne pointillée le semi-conducteur et en points-tirets le cas classique avec  $\sigma_p^*$  venant de l'Eq. (3.23), dans l'encadré les trois régimes à  $c_s = 0.001$  mol/L. À droite, densité de charge surfacique du CNT métallique  $\sigma_p$  en  $C/m^2$  en fonction de la tension de grille  $V_g$  en V. Les nuances de gris représentent les concentrations en sel, de bas en haut :  $c_s = 0.001, 0.01, 0.1, 1$  M. Dans l'encadré le cas semi-conducteur.

$C_q(0) = 0.11$  F/m de la Fig. 3.9. Cela signifie que la capacité totale  $C = (1/C_q + 1/C_p)^{-1} \approx C_q$  soit  $C_q \ll C_p$  et donc d'après l'Eq. (3.18)  $\psi_0 \ll V_g$ . Vérifions analytiquement que la courbe suit à peu près  $\sigma(V_{ch})$  de la Fig. 3.6 avec  $V_g \approx V_{ch}$ , décalée par la concentration dû au fait que  $\psi_0 < V_g$ . Lorsque  $C_q = C_q(0)$  nous pouvons écrire

$$\beta e V_g = \left( 1 + \frac{\tilde{C}_p}{\tilde{C}_q(0)} \right) \phi_0 = \left( 1 + \frac{\sqrt{4\tilde{c}_s \sinh(\phi_0) + 1} - 1}{2\tilde{C}_q(0)\phi_0} \right) \phi_0 \quad (3.24)$$

Or nous avons vérifié que  $4\tilde{c}_s \sinh \phi_0 > 1$  ( $\phi_0$  diminue quand  $c_s$  augmente et inversement), sauf pour de très hautes concentrations non physiques. Nous pouvons donc écrire

$$\beta e V_g \simeq \left( 1 + \frac{\sqrt{\tilde{c}_s}}{\tilde{C}_q(0)} \frac{\sqrt{\sinh(\phi_0)}}{\phi_0} \right) \phi_0 \quad (3.25)$$

La fonction  $\frac{\sqrt{\sinh(\phi_0)}}{\phi_0}$  a un minimum environ égal à 1 pour  $\phi_0 \approx 2$ , donc

$$\beta e V_g \gtrsim \left( 1 + \frac{\sqrt{\tilde{c}_s}}{\tilde{C}_q(0)} \right) \phi_0 \quad (3.26)$$

Comme  $\tilde{C}_q(0) = 0.03$  alors  $\frac{\sqrt{\tilde{c}_s}}{\tilde{C}_q(0)} > 1$  quand  $\tilde{c}_s > 10^{-3}$  ce qui est vérifié pour les concentrations étudiées sur la Fig. 3.13. Pour toute concentration inférieure,  $\psi_0 \lesssim V_g$ ,  $\sigma$  n'a donc pas de comportement linéaires simples. Pour les cas  $c_s > 10^{-3}$  M, la pente est donc la même entre

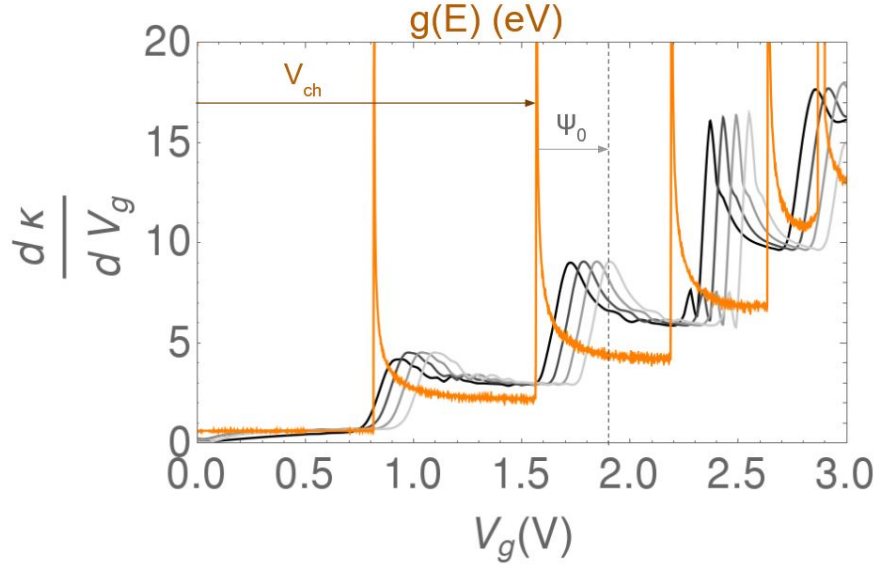


FIGURE 3.14 – Dérivée de la conductivité pour le cas métallique en fonction de  $V_g$  pour différentes concentrations en sel, du clair au foncé :  $c_s = 0.001, 0.01, 0.1, 1$  M. En orange, la densité d'état en unités arbitraires en fonction du niveau d'énergie des électrons en eV. On montre également le potentiel  $V_{ch}$  influant sur les phénomènes découlant de la densité d'état ( $\sigma$  et  $C_q$ ), ainsi que le potentiel de la surface du pore  $\psi_0$  décalant l'impact du potentiel précédent sur la conductivité  $\kappa_c$  dans le cas  $c_s = 10^{-3}$  M et  $V_g = 1.9$  V

$V_g \approx 0.2$  et  $0.7$  V et le décalage en fonction de la concentration vient du régime sur-linéaire initial où  $\psi_0 \lesssim V_g$ . La pente est quasiment indépendante de  $c_s$  car  $\frac{\sqrt{\tilde{c}_s \sinh(\phi_0)}}{\phi_0}$  varie peu pour  $0.2 < V_g < 0.8$  V (on rappelle que lorsque  $c_s$  croît  $\phi_0$  décroît). Cela traduit l'importance fondamentale des effets quantiques et explique pourquoi nous sommes loin du comportement exponentiel classique. Le cas semi-conducteur n'a pas un comportement facile à étudier analytiquement, comme ce que nous venons de faire pour le cas métallique, tel que nous le montrons dans l'encadré de la Fig. 3.13(droite). On a alors que  $\psi_0 < V_g$ , donc la courbe suit à peu près  $\sigma(V_{ch})$  de la Fig. 3.6 avec  $V_g \approx V_{ch}$ , décalée par la concentration.

En ce qui concerne la comparaison des cas SC et M, on voit une structuration des courbes avec des changements de pentes qui sont intimement liés à la structure du DOS. Pour mieux la comprendre, nous traçons sur la Fig. 3.14 la dérivée  $\frac{\partial \kappa_c}{\partial V_g}$ , avec, pour comparaison, en orange la densité d'état (en fonction de  $V_{ch}$ ). Il est visible que les augmentations locales de la dérivée correspondent à peu près aux pics de la densité d'état, mais nous remarquons toutefois quelques subtilités. Le décalage des pics va de gauche à droite quand  $c_s$  diminue. En effet, une haute concentration implique un faible  $\psi_0$ . La conductivité étant gouvernée par la densité surfacique de charge de surface dépendant de  $V_{ch} = V_g - \psi_0$ , plus  $\psi_0$  est élevé, plus  $\kappa_c(V_g - \psi_0)$  est décalé vers la droite. Donc plus la concentration est basse, plus l'impact du



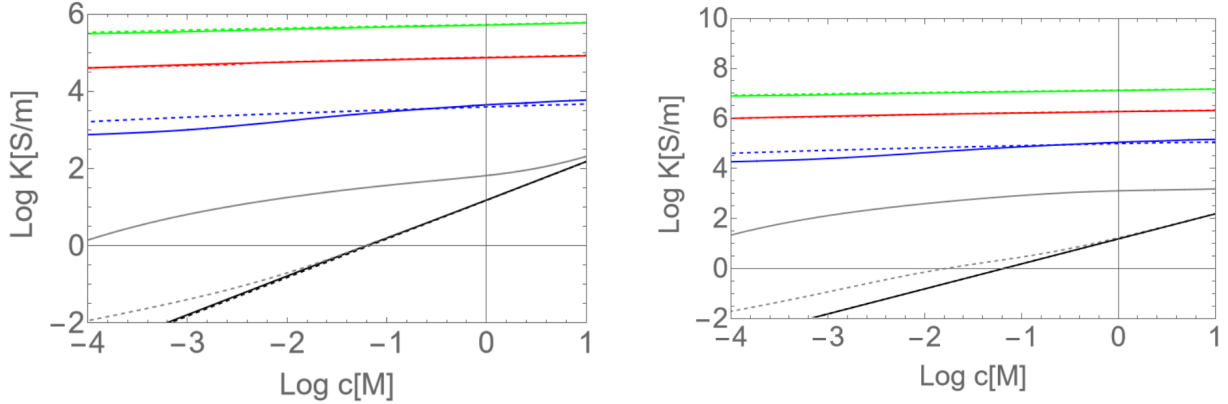


FIGURE 3.15 – Conductivité en fonction de la concentration (en log-log) pour différentes longueurs de glissement (à gauche  $\tilde{b} = 40$  et à droite  $\tilde{b} = 1000$ ). On a la même légende que sur la Fig. 3.11.

pic de la densité d'état arrive à  $V_g$  plus élevé. Nous l'illustrons sur la figure en traçant sous forme de flèche  $V_{ch}$  qui va positionner les phénomènes liés à  $g(E)$  ( $\sigma$  et  $C_q$ ), notamment les divergences de van Hove, et  $\psi_0$  qui va décaler l'impact de celles-ci dans la conductivité.

### 3.3.4 Inclusion de la vitesse de glissement de l'écoulement dans le modèle

Comme évoqué dans la partie 2.1.2, il est compliqué de prévoir quelle sera la longueur de glissement  $b$ , on va donc faire des choix pour ses valeurs. Outre le cas  $\tilde{b} = 0$  déjà étudié, nous choisissons  $\tilde{b} = 40$  et  $\tilde{b} = 1000$ , comme présenté sur la Fig. 3.15. Pour  $V_g > 0.2$  V, on a des comportements similaires, avec une conductivité presque constante mais bien plus élevée (de 1 et 3 ordres de grandeur), dominée donc par la charge de surface. Pour  $V_g = 0.2$  V, on a toujours le CNT semi-conducteur qui garde une conductivité proche de celle du réservoir, et reste ainsi très différent du métallique. La contribution de glissement domine aussi bien sur la contribution électro-phorétique que sur la contribution advective, et augmente alors radicalement la conductivité. En particulier pour  $\tilde{b} = 1000$ ,  $V_g = 1$  V, elle augmente de 3 ordres de grandeur par rapport à la conductivité du réservoir, à  $c_s = 1$  M.

Dans l'expression de la conductivité Eq. (2.27), le seul terme qui contient la longueur de glissement  $b$  est le dernier. Un fort impact de  $b$  implique nécessairement un fort impact de ce dernier terme, et on peut le vérifier avec une figure similaire à la Fig. 3.12, ce que l'on fait dans la Fig. 3.16 pour  $\tilde{b} = 40$ . Cette fois-ci, les termes advectifs en points-tirets dominés par le terme en  $b\sigma^2$  ont un ordre de grandeur de plus que les termes électro-phorétiques, et cela augmente encore plus pour  $\tilde{b} = 1000$ .

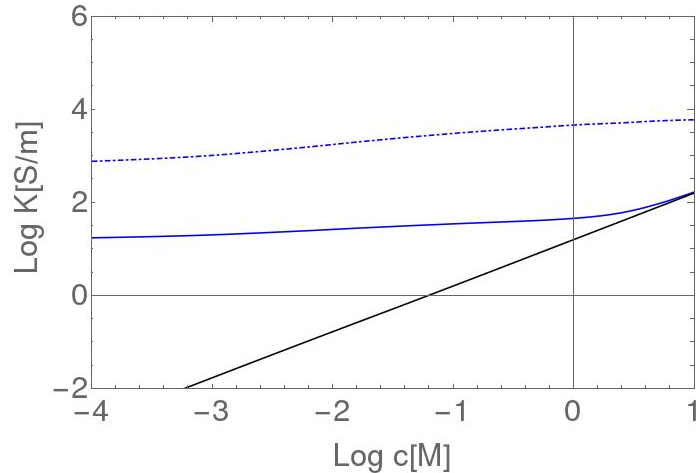


FIGURE 3.16 – Composantes électro-phorétique (ligne pleine) et advective (ligne points-tirets) de la conductivité en fonction de la concentration pour  $V_g = 1$  V pour  $\tilde{b} = 40$ . En noir la conductivité dans le réservoir.

## 3.4 Influence des sauts diélectriques

### 3.4.1 Modèle

Le modèle que nous avons élaboré jusqu'à maintenant n'inclue pas l'effet des constantes diélectriques différents dans les cas M et SC. En effet, les ions sont seulement soumis à un potentiel électrostatique lié à la charge de surface du nanopore, et non aux corrélations avec les autres ions ni à des effets diélectriques liés aux corrélations entre l'ion et la surface du nanopore. Dorénavant, nous considérons que les constantes diélectriques de l'électrolyte,  $\varepsilon_b$ , et du CNT,  $\varepsilon_p$ , sont différentes. Pour inclure ces effets, nous utilisons un modèle variationnel similaire à celui développé au chapitre 4. Il a été élaboré dans l'article [18] et nous le décrivons dans l'annexe A. L'idée est de minimiser le grand-potentiel thermodynamique variationnel par rapport aux paramètres variationnel  $\kappa_v$ , la constante de Debye dans le pore en tenant compte des sauts diélectriques. Ces sauts diélectriques conduisent à une modification des concentrations des ions dans le pore selon

$$c_{\pm}(\varepsilon_b/\varepsilon_p) = \Gamma c(\varepsilon_b/\varepsilon_p = 1) \quad (3.27)$$

où

$$\Gamma = \exp \left[ -\frac{1}{2} \overline{[(\kappa_b - \kappa_v)\ell_b + \delta v_0(r, \varepsilon_b/\varepsilon_p, \kappa_v)]} \right] \quad (3.28)$$

où la barre signifie la moyenne dans le pore. Le potentiel  $\delta v_0(r, \varepsilon_b/\varepsilon_p, \kappa_v)$  (en unités de  $k_B T$ ) a une expression compliquée pour un cylindre (de rayon  $R$ ). Nous nous contentons de

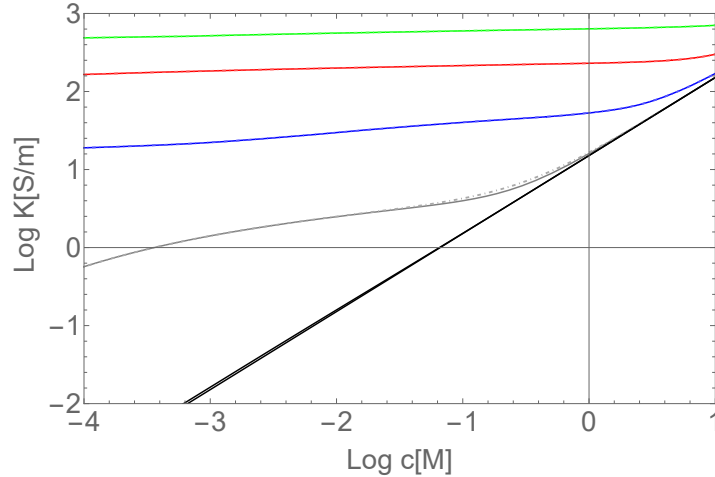


FIGURE 3.17 – Comparaison de la conductivité en fonction de la concentration avec ou sans effet diélectrique pour un nanotube métallique (11,11), avec  $V_g$  : 0.2 V (gris), 1 V (bleu), 2 V (rouge), 3 V (vert). On voit une différence seulement pour  $V_g = 0.2$  V autour de  $0.1 \leq c \leq 1$  M, mais qui reste légère.

l'approximation du point médian où il est supposé constant dans le cylindre et pris en son centre  $r = 0$  :

$$\delta v_0(\varepsilon_b/\varepsilon_p, \kappa_v) = \frac{4}{\pi} \int_0^\infty dk \frac{\varepsilon_b \chi K_0(k\tilde{R}) K_1(\chi\tilde{R}) - \varepsilon_p k K_0(\chi\tilde{R}) K_1(k\tilde{R})}{\varepsilon_b \chi K_0(k\tilde{R}) I_1(\chi\tilde{R}) + \varepsilon_p k I_0(\chi\tilde{R}) K_1(k\tilde{R})} \quad (3.29)$$

où  $\tilde{R} = R/\ell_b$  et  $\chi = \sqrt{(\kappa\ell_b)^2 + k^2}$  et  $K_m$  et  $I_m$  sont les fonctions de Bessel modifiées d'ordre  $m$ .

### 3.4.2 Cas métallique

Pour le cas métallique, nous utilisons le CNT métallique (11,11) de rayon  $R = 0.75$  nm de constante diélectrique supposée  $\varepsilon_p = \infty$ . Le potentiel  $\delta v_0$  donné en Eq. (3.29) se simplifie selon :

$$\delta v_0(0, \kappa_v) = -\frac{4}{\pi} \int_0^\infty \frac{K_0(\tilde{R}\sqrt{k^2 + \kappa_v^2})}{I_0(\tilde{R}\sqrt{k^2 + \kappa_v^2})} dk \quad (3.30)$$

Pour simplifier le calcul, nous imposons  $\kappa_v = \kappa_b$ . Le signe négatif de  $\delta v_0$  implique que  $\Gamma$  défini en Eq. (3.28) est supérieur à 1. Dans ce cas, l'interface métallique attire les ions. Le résultat pour la conductivité est montré sur la Fig. 3.17.

Nous nous attendons ici à augmenter la conductivité en attirant plus d'ions que pour le cas sans saut diélectrique. En pratique, cela modifie le premier terme électro-phorétique de

l'Eq. (2.27) selon

$$(\tilde{\gamma}_+ + \tilde{\gamma}_-) \tilde{c}_s \sqrt{\Gamma^2 + \left(\frac{\sigma_p^*}{\tilde{c}_s}\right)^2} \quad (3.31)$$

Or la Fig. 3.17 montre que la différence entre ces deux cas est invisible sauf pour  $V_g = 0.2$  V dans l'intervalle de concentration  $c = 0.1$  M et  $c = 1$  M, où il y a une très légère augmentation de la conductivité. Nous concluons qu'avec cette approche l'attraction diélectrique joue peu. Nous allons améliorer cette approche en minimisant réellement le grand-potentiel par rapport à  $\kappa_v$  (en cours). D'autres méthodes de résolution sont possibles comme par exemple prendre la vraie moyenne sur le pore comme dans l'Eq. (3.28), ce qui complique fortement le calcul. Cependant,  $\delta v_0(r)$  diverge en  $r = R$  et il faut s'arrêter à  $r = R - R_{\text{vdW}}$  avec  $R_{\text{vdW}} \approx 0.3$  nm. Pour les pores nanométriques considérés, l'impact sera certainement minime.

### 3.4.3 Cas semi-conducteur

Pour le cas semi-conducteur, nous utilisons le SWCNT (19,0) de  $R = 0.75$  nm. Nous utilisons un modèle similaire à la partie précédente, mais en utilisant  $\varepsilon_p = 2$  pour modéliser le nanotube semi-conducteur d'un point de vue diélectrique. Contrairement au cas métallique précédent, on a  $\varepsilon_p < \varepsilon_b$ , ce qui conduira à une exclusion diélectrique  $\Gamma < 1$ .

Cette fois-ci, nous avons comme  $\delta v_0$  donné par l'Eq. (3.29) avec  $\varepsilon_b = 78$  et  $\varepsilon_p = 2$ . Dans ce cas, il y a une exclusion diélectrique  $\Gamma < 1$ . Nous avons fait la minimisation et nous traçons les résultats de la conductivité en fonction de la concentration sur la Fig. 3.18. Ici, l'effet d'exclusion diélectrique est clair, à  $c = 0.1$  M, on a pour toutes les tensions de grille une transition du premier ordre entre une phase vapeur ionique, où peu d'ions sont présents dans le pore, et une phase liquide ionique, où les ions entrent. Pour  $V_g = 0.2$  V la conductivité est même inférieure à celle de l'électrolyte dans le réservoir. Une trace de cette transition existe toujours pour les plus hautes tensions, même si celle-ci est écrasée par la forte charge de surface qui gouverne majoritairement le système. Cependant, cette transition de phase n'a pas encore été observée expérimentalement, bien que divers travaux prédisent son existence. [100, 67, 25, 24, 16, 17, 18, 64]. Nous discuterons de cette transition de façon plus détaillée dans le chapitre suivant.

En conclusion, il est donc important de remarquer que les effets diélectriques diminuent encore la conductivité du CNT semi-conducteur par rapport au métallique. Le cas métallique est en cours d'étude.

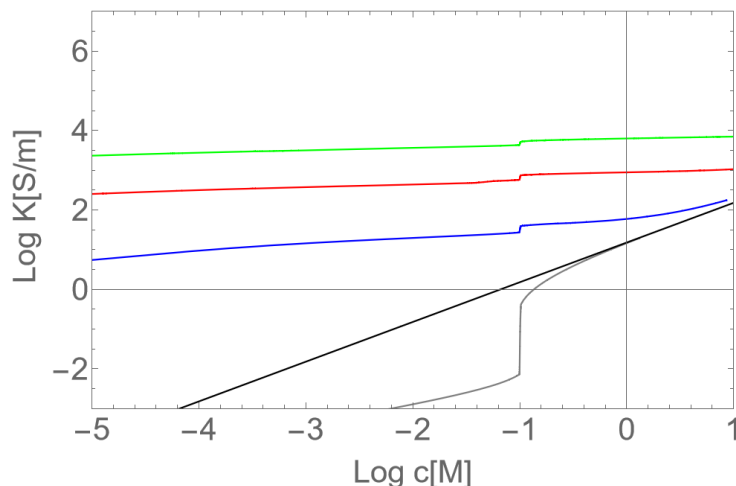


FIGURE 3.18 – Conductivité d’un électrolyte dans un nanotube de carbone semi-conducteur (19,0) en prenant en compte l’exclusion diélectrique. Même légende que sur la Fig. 3.17.

### 3.5 Conclusion et discussion

Lors de ce chapitre, nous avons développé une nouvelle théorie pour calculer la densité de charge surfacique à partir de caractéristiques intrinsèques du CNT (comme son DOS) afin de donner une explication à cette grandeur. Nous fournissons également une explication à la différence de conductivité entre des CNT M et SC d’un ordre de grandeur observé dans [59, 61], que nous expliquons comme une propriété intrinsèque de charge du CNT à basse tension de grille. Cependant, dans [59], on y observe une différence de deux ordres de grandeur. Cela peut être lié à la longueur de glissement, qui peut être significativement différente dans un CNT M ou SC, ou encore le résultat de l’approximation que nous avons faite sur les termes advectifs (de gauche) de la conductivité Eq. (2.27). Nous avons exploré diverses valeurs concentrations en sel et de tensions de grille afin de chercher les éléments les plus impactants, et nous avons été capables de voir clairement les effets venant directement de la densité d’état des porteurs de charge, qui pour le moment n’ont pas été observés dans le cadre d’une expérience sur la conductivité. Les expériences actuellement publiées mettent l’électrolyte à l’extérieur du CNT, et non à l’intérieur, en contrôlant la tension de grille ou le courant passant à travers sa surface. [57, 36, 35, 58]. Une expérience de conductivité impliquant une tension de grille est en cours de réalisation par nos collaborateurs du LCC. La prédiction théorique de ce travail est qu’à haute tension, la charge de surface contrôle la conductivité, et notamment quand on ajoute une longueur de glissement, car le terme  $b\sigma^2$  de l’Eq. (2.27) domine rapidement la conductivité du système. Cela pourrait donc être un moyen d’évaluer la longueur de glissement  $b$ . Finalement, nous avons ajouté des effets diélectriques au modèle, autres candidats importants dans la différence de conductivité entre les CNT M

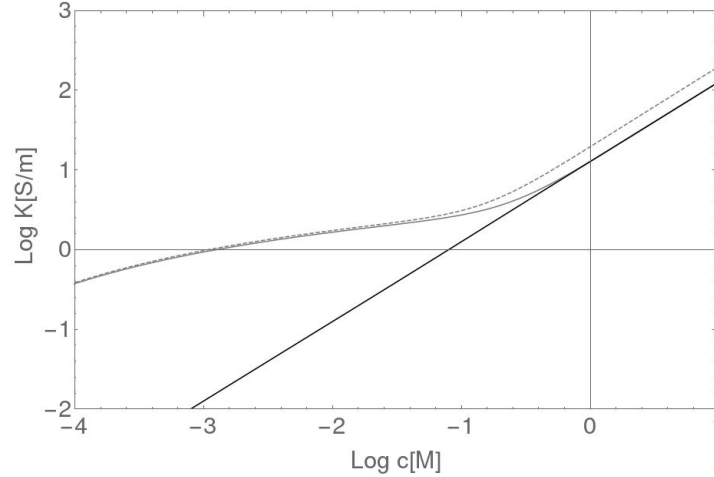


FIGURE 3.19 – Conductivité en fonction de la concentration pour  $V_g = -0.2$  V (ligne pleine) et  $V_g = +0.2$  V (ligne pointillée) dans le cas d’un électrolyte à mobilités asymétriques (NaCl) où  $\gamma_{Na^+} = 3.3 \times 10^{11}$  s/kg et  $\gamma_{Cl^-} = 5.0 \times 10^{11}$  s/kg.

et SC. En utilisant l’approximation du point médian, cela a mené à peu de différence pour le CNT métallique, mais à une exclusion diélectrique visible dans le cas semi-conducteur qui se traduit sous la forme d’une transition de phase ionique liquide-vapeur pour des tensions basses. Notons enfin que les termes advectifs sont calculés en champ moyen, c’est-à-dire que l’influence du saut diélectrique n’est pas inclus.

Deux pistes de travail se présentent alors sont, premièrement, utiliser des électrolytes dont les mobilités sont asymétriques comme NaCl au lieu de KCl. En guise de d’ouverture pour un travail ultérieur, nous pouvons, à l’aide de l’Eq. (2.27), tracer la conductivité en fonction de la concentration en ions pour  $V_g = \pm 0.2$  V sur la Fig. 3.19. La mobilité de l’ion négatif ( $Cl^-$ ),  $\gamma_{Cl^-} = 5 \times 10^{11}$  s/kg, étant supérieure à celle de l’ion positif ( $Na^+$ ),  $\gamma_{Na^+} = 3.3 \times 10^{11}$  s/kg [26], la conductivité dans le cas  $V_g = -0.2$  V est légèrement plus faible :

$$\kappa_c(\sigma > 0) - \kappa_c(\sigma < 0) = \frac{2|\sigma|e}{R}(\gamma_- - \gamma_+) \quad (3.32)$$

Deuxièmement, les impuretés présentes dans les nanotubes, ou les dopages résultants de traitements supplémentaires, conduisent à une densité de charge de surface résiduelle constante  $\sigma_f$ . Comme on le voit dans l’article [106] pour le graphène, la capacité est décalée dans un sens ou dans l’autre. Ce pourrait être également un travail à mener, surtout avec l’appui de résultats expérimentaux.

# Chapitre 4

## Effets spécifiques aux ions

### 4.1 Motivations

#### 4.1.1 Effets diélectriques et applications

La sélectivité ionique des membranes synthétiques et biologiques est contrôlée par les interactions électrostatiques entre la surface du pore, chargée, et les ions en solution [94, 20, 53, 11, 51, 48]. Un examen plus complet révèle que plusieurs mécanismes sont en compétition dans le transfert d'un ion provenant d'un réservoir vers l'intérieur d'un pore : l'attraction électrostatique des contre-ions [53, 60], ainsi que l'exclusion induite par le saut diélectrique entre l'électrolyte confiné et la membrane d'un côté, si celle-ci a une constante diélectrique inférieure à celle de l'électrolyte ; et la différence de constante diélectrique du solvant dans le réservoir et lorsqu'il est confiné, ce qui sera la base de la contribution de Born. Les mêmes mécanismes interviennent dans les liquides ioniques confinés dans des nanopores [60, 97, 105], un sujet de fort intérêt pour les scientifiques et les industriels, même si les paramètres auront des valeurs sensiblement différentes par rapport à des électrolytes aqueux. Ils sont en effet des solvants intéressants pour des réactions d'hydrogénation, oxydation, hydroformylation, ainsi que pour la synthèse de nanomatériaux, la propulsion spatiale (propulseurs colloïdaux), et les piles thermiques utilisées surtout dans les applications militaires ou dans les véhicules électriques. Ils sont constitués de cations le plus souvent organiques hétéroclites de type alkyls, et d'anions qui peuvent aussi bien être organiques (tosylate, triflate...) qu'inorganiques ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ). Parmi les plus courants, on a les sels d'imidazolium comme EMIM (de conductivité  $14 \text{ mS.cm}^{-1}$  ou BMIM  $3.5 \text{ mS.cm}^{-1}$ , à mettre en comparaison avec l'eau de mer de conductivité  $50 \text{ mS.cm}^{-1}$  pour  $0.5 \text{ mol.L}^{-1}$ ) [33, 87, 86].

L'approche théorique que nous développons est assez générale pour être employée sur les deux types de systèmes. Une meilleure compréhension théorique des électrolytes aqueux

et non aqueux est nécessaire d'un point de vue fondamental, mais aussi pour optimiser ces systèmes sur les différentes applications industrielles importantes d'un point de vue sociétal.

La caractérisation de l'impact de la permittivité diélectrique sur la concentration ionique dans les pores pourrait être également utile pour une meilleure compréhension des technologies qui sont recherchées pour la production d'énergie renouvelable, par exemple celles utilisant des membranes en nanotubes de carbone pour l'« énergie bleue » [39] et pour le dessalement de l'eau de mer [102]. En effet, la capacité des pores fabriqués dans des matériaux comme les carbones dérivés de carbures est directement dépendante de la permittivité de l'électrode et du solvant.

Le saut diélectrique entre l'électrolyte confiné et la membrane génère une charge de polarisation de surface répulsive dans le cas où l'électrolyte confiné a une constante diélectrique plus grande (un effet simplement expliqué à l'aide des forces liées aux charges d'image pour des géométries planes) [84, 108, 14, 17, 18, 16]. Un tel effet ne peut être pris en compte seulement en allant au-delà du champ moyen (où l'énergie d'un ion est uniquement liée au potentiel électrostatique) car l'effet d'exclusion diélectrique est porté par le potentiel de force moyenne (PMF, pour *Potential of Mean Force*) à travers l'excès de potentiel chimique et non par le potentiel électrostatique ressenti par l'ion. Différentes concentrations d'électrolyte dans le réservoir et dans le pore peuvent aussi modifier l'énergie de solvatation et donc le PMF, et plus précisément la valeur du paramètre d'écrantage de Debye  $\kappa$  si les corrélations sont prises en compte dans le cadre de Debye-Hückel [23].

### 4.1.2 Effet du confinement de l'eau sur sa constante diélectrique

De même, la contribution de Born à l'énergie de solvatation demande d'aller au-delà du champ moyen car c'est également un effet diélectrique qui rentre dans le PMF à travers l'excès de potentiel chimique. En effet, il est connu depuis les travaux pionniers de Stern [101] que pour avoir une modélisation fiable des expériences sur les mesures de capacité, il est nécessaire de considérer que proche de l'interface, l'eau a une constante diélectrique réduite sur un nanomètre de large. La constante diélectrique de l'eau confinée a surtout été étudiée à l'aide des simulations de dynamique moléculaire (MD) [5, 15]. Ces simulations confirment en effet que la valeur de la constante diélectrique perpendiculaire à l'interface  $\varepsilon_{\perp}$  est plus faible que celle dans le réservoir, et que cette décroissance est associée à l'organisation locale des molécules d'eau. Cet alignement induit par la présence d'une surface provoque une plus faible réponse des molécules d'eau à un champ électrique et donc à une valeur plus faible de  $\varepsilon_{\perp}$  que dans le réservoir. Plusieurs tentatives ont été menées pour modéliser ces effets en utilisant une approche Poisson-Boltzmann étendue (qui inclue un terme diélectrique dépendant de



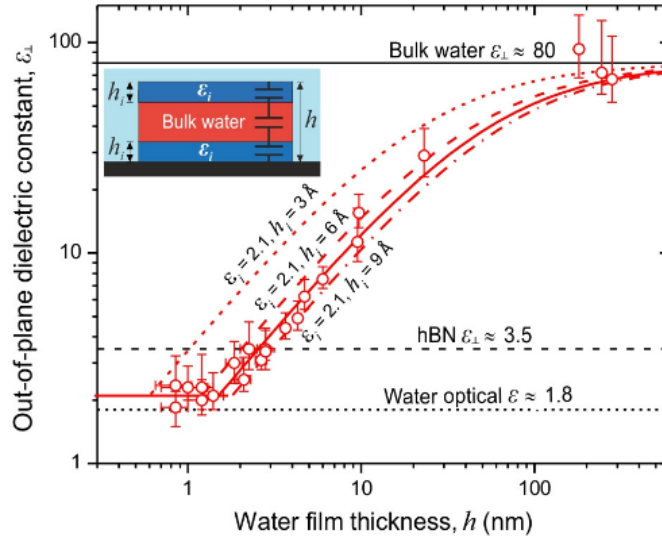


FIGURE 4.1 – Diminution de la constante diélectrique en fonction de l’épaisseur de la couche d’eau circulant entre deux plaques de nitrure de bore hexagonal (hBN). Pour des épaisseurs d’eau de moins de 10 nm la constante diélectrique est faible  $\varepsilon_{\perp} < 10$ . Il faut cependant considérer que les ions ne sont pas seulement sensibles à la constante diélectrique perpendiculaire  $\varepsilon_{\perp}$ , mais à une moyenne entre la contribution perpendiculaire et horizontale.

l’espace  $\nabla\varepsilon_{\perp}^{-1}$ ) pour décrire la double couche proche de la surface de l’eau à l’interface, et en utilisant un potentiel chimique ad hoc  $\mu$  qui reproduit la répulsion du mur, mais néglige les corrélations électrostatiques entre les ions [15, 63]. Des tentatives ont été faites pour évaluer l’importance des effets diélectriques dans la modélisation de la nanofiltration avec [103, 51] et sans [108, 14] la contribution de Born.

En 2018, Fumagalli *et al.* [32] ont été capables de mesurer, en utilisant des mesures locales de capacité Fig. 4.1, la constante diélectrique perpendiculaire  $\varepsilon_{\perp}$  de l’eau entre deux plaques de nitrure de bore hexagonal (hBN) (de constante diélectrique  $\varepsilon = 3.5$ ) distantes d’une distance  $h$  pouvant descendre jusqu’à 1 nm, dans une géométrie bien contrôlée. Ils ont mesuré une valeur limite de  $\varepsilon_{\perp} \approx 2.1$  pour  $h < 2$  nm et retrouvent la valeur de la constante diélectrique de l’eau dans le réservoir  $\varepsilon = 80$  pour  $h > 100$  nm. Leurs résultats sont bien modélisés par un modèle simple de 3 capacités en série faites d’une couche réservoir, prise en sandwich entre deux fines couches de vide d’épaisseur 0.74 nm, proches de la surface. Cette constante diélectrique  $\varepsilon_{\perp}$  basse peut donc simplement venir d’une moyenne qui inclue ces deux couches de vide proche des surfaces hydrophobes (d’épaisseur égale à deux fois le rayon de van der Waals des atomes du mur) avec  $\varepsilon = 1$  et une valeur du réservoir  $\varepsilon_b$  dans l’eau au centre, comme le suggèrent des simulations tout-atome [110].

La question qui émerge de ces expériences est si oui ou non une constante diélectrique

faible de l'eau joue un rôle important dans la barrière d'énergie qui empêche les ions d'entrer dans le nanopore. En effet, quand un ion de charge  $q = ze$  ( $z$  étant la valence et  $e$  la charge de l'électron) est transférée d'un milieu avec une grande constante diélectrique (comme  $\varepsilon_b$ ) vers un avec une plus faible  $\varepsilon$ , Born a montré en 1920 qu'une énergie de barrière de solvation  $W_{\text{Born}}$  (en unités de  $k_B T$ ) existe et est donnée par :

$$W_{\text{Born}} = \frac{q^2 \beta}{8\pi \varepsilon_0 R_i} \left( \frac{1}{\varepsilon} - \frac{1}{\varepsilon_b} \right) = \frac{z^2 \ell_b}{2R_i} (\delta - 1) \quad (4.1)$$

avec

$$\delta = \varepsilon_b / \varepsilon \quad (4.2)$$

qui mesure l'incompatibilité diélectrique entre le réservoir et l'eau confinée. Le rayon effectif de l'ion  $R_i$  est approximativement égal au rayon ionique de cœur dur (ou de Pauling) plus le « rayon » de la molécule d'eau.  $W_{\text{Born}}$  est de l'ordre de 1 pour  $\text{Na}^+$  ( $R_i \approx 1$  nm si  $\varepsilon \approx 50$ ), mais augmente rapidement avec le carré de la valence  $z$ . La valeur précise de  $\varepsilon$  qui devrait être utilisée dans l'Eq. (4.1) n'est pas connue. Dans ce qui va suivre, nous allons donc prendre  $\varepsilon$  comme un paramètre et explorer plusieurs valeurs allant de 2 à  $\varepsilon_b$ . Nous rappelons que l'énergie de solvation de Born joue un rôle important dans la détermination de l'hydratation de l'ion depuis le vide pour lequel  $\varepsilon = 1$  et donc dans ce cas  $W_{\text{Born}} \sim 100 - 200$ , selon la valeur du rayon de l'ion [40, 70, 88, 92, 93, 2].

### 4.1.3 Transition de phase liquide-vapeur ionique

Dans le cas des électrolytes dans un réservoir, les ions modélisés en tant que sphères dures ont montré une transition de phase entre une phase appelée "liquide" ionique et une phase vapeur ionique pour des températures suffisamment basses ( $T \sim 100$  K) à faibles concentrations ( $c \sim 10^{-3}$  mol.L $^{-1}$ ) [100, 67, 25, 24]. Cette transition est due à des corrélations spatiales entre des ions de charges opposés qui échappent au champ moyen, car leur contribution à l'énergie libre disparaît par électroneutralité à longue distance [53].

Dans la phase vapeur ionique, les ions de charges opposées tendent à former des paires de Bjerrum, électriquement neutres, mais qui interagissent les unes avec les autres. Dans la phase liquide ionique, les ions ne forment pas ce genre de paires et sont plutôt directement écrantés par les autres. On a pu observer cette transition se passant pour des ions dans de l'eau non confinée seulement pour certains sels, la plupart des autres ayant cette transition pour une température non physique  $T < 100$  K. On peut cependant l'observer avec des effets de confinement et de discontinuités diélectriques comme montré dans les travaux précédents

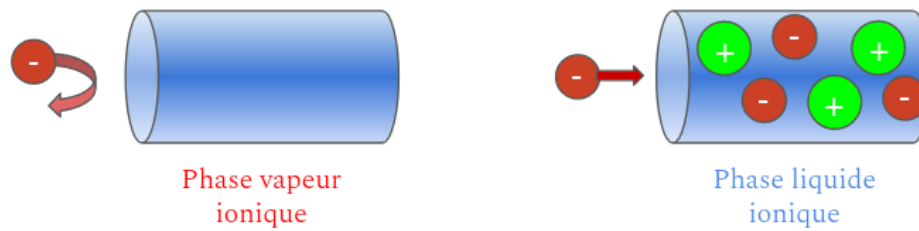


FIGURE 4.2 – Transition de phase liquide-vapeur ionique. Dans la vapeur ionique, les ions sont repoussés en dehors du pore, et on y trouve seulement de l’eau : le pore agit en filtre. Pour le cas liquide ionique, les ions entrent et traversent le pore.

de Manghi, Palmeri et coll. [16, 17, 18, 64]

Un des points d’intérêt de ce travail est d’étudier la transition de phase entre deux états : un où aucun ion ne rentre dans le pore (phase vapeur ionique), et un autre où la concentration dans le pore s’approche de celle dans le réservoir (phase liquide ionique), comme illustré en Fig. 4.2. Plusieurs facteurs sont connus pour influencer cette transition : le rayon du pore  $R$ , la température  $T$ , la concentration en ion dans le réservoir  $c_b$  et le rayon de l’ion  $R_i$ .

Nous rappelons que les travaux précédents prédisent que le confinement d’un sel minéral commun dans un nanopore pourrait mener à une transition de phase liquide ionique-vapeur à température ambiante, contrairement à ce qu’il se passe dans le réservoir. Contrairement à la plupart des études sur les électrolytes non aqueux (liquides ioniques), où le décalage de la coexistence vapeur-liquide induit par le confinement est étudié dans le plan densité-température [60], nous travaillons à température ambiante et cherchons comment la coexistence vapeur-liquide est modifiée par le rayon du nanopore  $R_i$  et la concentration dans le réservoir  $c_b$ .

Cette transition est indispensable pour modéliser la perméabilité des pores aux ions, on peut citer par exemple les travaux de Parsegian montrant qu’un pore biologique serait imperméable aux ions. A cause des effets diélectriques, la barrière d’énergie d’un ion dans le pore cylindrique de longueur infinie et de rayon  $a = 0.2$  nm depuis le réservoir jusqu’au centre de celui-ci coûte environ  $16 k_B T$  [84], bien que considérer un pore très court réduise cette barrière à  $6 k_B T$  [55]. Toujours est-il qu’il existe des conditions où les ions ne peuvent entrer dans un pore : dans le cadre de notre théorie variationnelle, ce serait la phase vapeur ionique.

#### 4.1.4 Travaux préalables sur l'énergie propre de Born

Après les travaux pionniers de Parsegian [84] le rôle de cette énergie propre de Born a été étudiée pour la traversée d'une interface diélectrique plane [12] dans le contexte du canal KcsA  $K^+$  [62] en corrigeant les équations de Poisson-Nernst-Planck, ou pour étudier la sélectivité à la liaison du canal calcium de type L [13]. Dans cet article, les auteurs utilisent des simulations Monte-Carlo en grand canonique pour comparer la barrière d'énergie en présence d'un faible  $\varepsilon$  pour des ions  $Na^+$  monovalents et des  $Ca^{2+}$  divalents avec le cas  $\varepsilon = \varepsilon_b$ . De façon intéressante, ils n'ont pas trouvé de différence importante, attribuant cela à une compensation entre l'augmentation de l'énergie propre de Born et la baisse de l'énergie propre électrostatique quand  $\varepsilon$  diminue. Cependant, cette étude numérique se concentrait sur des pores biologiques spécifiques. Kiyohara *et al* [49] ont étudié numériquement les effets de la constante diélectrique sur des électrolytes dans des électrodes poreuses avec une tension électrostatique appliquée. Ils ont essentiellement montré que la diminution de la constante diélectrique augmente les interactions électrostatiques entre les ions et ont donc expliqué le comportement observé en terme d'équilibre entre l'interaction électrostatique et l'interaction de volume exclu. Dans ces deux articles basés sur des méthodes numériques, malgré leur intérêt certain, il manque une compréhension approfondie de ces différentes contributions au PMF.

Dans ce travail, nous avons développé une théorie analytique unifiée qui comprend à la fois l'énergie de solvation de Born, l'exclusion diélectrique et l'énergie libre de corrélation ionique. On évalue ensuite le rôle joué par chacune des contributions dans la transition liquide-vapeur précédemment proposée en l'absence de contribution de Born [16, 18, 16, 64].

Pour rendre les calculs possibles et ainsi mieux mettre en lumière les mécanismes simples en jeu, nous avons choisi de nous concentrer sur une géométrie simple : un nanopore sphérique [55] et d'aller au-delà de l'approche en champ moyen Poisson-Boltzmann en utilisant une théorie des champs variationnelle [17, 14] déjà développée pour les ions assimilés à des points dans diverses géométries comme des nanopores fentes [17, 62], sphériques [13] et cylindriques [16, 18] (les ions de taille finie incluant des effets de cœurs durs ont été approximativement étudiés dans [64], bien qu'en l'absence de contribution de Born). Prendre en compte les fluctuations autour de Poisson-Boltzmann en champ moyen revient à inclure les contributions de l'énergie propre des ions dans la théorie [49, 71, 23, 21, 30]. Dans [13] la méthode de théorie des champs variationnelle a été utilisée pour étudier les électrolytes exclus d'une région sphérique, et non confinés dedans. Une méthode complémentaire de séparation du champ en deux parties pour les grandes et petites longueurs d'onde (*splitting-field*) a été aussi utilisée conjointement à des simulations Monte-Carlo pour étudier les électrolytes à l'intérieur d'un pore sphérique [65], sauf que le sujet d'intérêt différait du nôtre et la question de la transition

liquide-vapeur ionique n'a pas été posée. Il est crucial de souligner que la méthode de théorie des champs variationnelle développée ici, contrairement aux précédentes méthodes [108], donne accès à une fonction de grand-potentiel approchée qui peut être utilisée pour établir le diagramme de phase liquide-vapeur.

Dans la section 4.2, l'excès total de potentiel chimique est calculé pour un ion seul localisé au centre du pore, et on compare ses trois contributions : diélectriques, Born et de solvation ionique. Ensuite dans la section 4.3, on travaillera sur la théorie variationnelle afin de prendre en compte correctement les corrélations ioniques au niveau Debye-Hückel pour un ion de taille finie et de constante diélectrique différente de celle du solvant et de la paroi. Nous ferons l'approximation de point médian, c'est-à-dire que l'excès de potentiel chimique pour un ion localisé n'importe où dans le pore est pris tel qu'il soit égale à un ion localisé au centre du pore. On trouve une transition de phase principalement induite par le saut diélectrique et déjà étudiée pour des ions assimilés à des points [16, 18], ainsi que pour des ions de taille finie dans une approximation restreinte [64], entre un état où aucun ion ne rentre (phase vapeur ionique) et un état où la concentration dans le pore est plus ou moins égale à celle du réservoir (phase liquide ionique). On étudiera également le rôle d'une faible constante diélectrique due au confinement de l'eau.

## 4.2 Energie propre d'un ion dans un nanopore sphérique

### 4.2.1 Equations fondamentales

Nous introduisons ici les outils qui vont nous servir dans cette première partie. Nous notons dans cette partie le potentiel électrostatique  $\psi$  et les concentrations  $c$ . En coordonnées sphériques, et en supposant l'isotropie, pour une charge ponctuelle placée en  $\vec{r} = \vec{0}$  l'équation de Poisson Eq. (1.8) s'écrit  $\frac{1}{r^2} \partial_r (r^2 \partial_r \psi) = -\frac{q\delta(\vec{r})}{\epsilon_0 \epsilon}$  avec pour solution

$$\psi(r) = \frac{q}{4\pi\epsilon_0\epsilon r} \quad (4.3)$$

en supposant  $\psi \rightarrow 0$  à l'infini.

Nous allons ensuite considérer un milieu liquide où sont présents d'autres ions en grand nombre. Ces charges créent un écrantage du champ électrique de l'ion central qui conduit au potentiel de Debye-Hückel. L'équation de Debye-Hückel sphérique s'écrit  $\frac{1}{r} \partial_r^2 (r\psi) = \kappa^2 \psi$ , de solution

$$\psi_{\text{DH}} = C_{\text{DH1}} \frac{e^{-\kappa r}}{r} + C_{\text{DH2}} \frac{e^{\kappa r}}{r} \quad (4.4)$$

où  $C_{\text{DH1}}$  et  $C_{\text{DH2}}$  sont des constantes déterminées par les conditions aux bords. Pour une

interface diélectrique en  $\vec{r} = \vec{R}$  entre deux milieux de constantes diélectriques  $\varepsilon_1$  et  $\varepsilon_2$ , et de vecteur normal  $\vec{n}$  nous avons les conditions aux interfaces :

$$\vec{D}_{\text{DH,b}} \cdot \vec{n} - \vec{D}_i \cdot \vec{n} = \frac{\sigma}{\varepsilon_0} \implies \varepsilon_i \partial_r \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_b \partial_r \psi_{\text{DH,b}}(\vec{r}) - \frac{\sigma}{\varepsilon_0} \quad (4.5)$$

$$\psi_i(\vec{r}) = \psi_b^{\text{DH}}(\vec{r}) \quad (4.6)$$

$\sigma$  étant la charge surfacique de l'interface et  $\vec{D} = \varepsilon \vec{E}$  le vecteur de déplacement électrique. L'indice  $i$  désigne le milieu  $|\vec{r}| < |\vec{R}|$ , l'indice  $b$  le milieu  $|\vec{r}| > |\vec{R}|$ . Pour une charge isolée, nous pouvons calculer le travail qu'il faut pour déplacer une charge ponctuelle de l'infini jusqu'à sa position initiale, soumise au potentiel qu'elle génère. On écrit l'énergie électrique du système en unité de  $k_B T$  :

$$W_{el} = \frac{1}{2} \int \rho_{el}(\vec{r}) \psi(\vec{r}) d^3 \vec{r} \quad (4.7)$$

Pour une charge écrantée par d'autres ions, nous calculerons d'abord l'énergie libre électrostatique du système pour pouvoir ensuite calculer le potentiel chimique électrostatique d'un ion du système  $\mu^1$ . Pour cela, on part de la différentielle totale de l'énergie libre  $dF = \sum_i \Psi_i dq_i$ , avec  $dq_i = q_i d\lambda$  où  $\lambda$  varie de 0 à 1, où  $\Psi_i$  correspond au potentiel créé par les autres charges, c'est-à-dire sans le terme créé par l'ion en  $\frac{q_i}{r}$ . Pour obtenir  $F$ , on remplace les  $q$  par  $\lambda q$ , avant d'intégrer entre 0 et 1. C'est ce que l'on appelle la "charging method" utilisée par Debye-Hückel [71], ou encore la méthode des travaux virtuels. C'est une astuce permettant dans ce cas de calculer exactement l'énergie libre électrostatique de façon simple. On peut alors écrire :

$$F_{el} = Nq \int_0^1 \lambda \Psi(\lambda q) d\lambda \quad (4.8)$$

$$\mu = \frac{\partial F}{\partial N} = \frac{1}{V} \frac{\partial F}{\partial \rho} \quad (4.9)$$

### 4.2.2 Modèle d'un ion de taille finie avec saut diélectrique

Nous modélisons un ion en plaçant une charge ponctuelle  $q$  au centre d'une sphère de rayon  $R_i$  et de permittivité diélectrique  $\varepsilon_i$ , placée dans un milieu infini de permittivité diélectrique  $\varepsilon_b$  ( $b$  pour « bulk ») (Fig. 4.3). Nous utilisons le modèle de Born pour les ions qui suppose que le solvant est exclu de la région sphérique de rayon  $R_i$  autour du point de charge  $q = ze$  (modèle primitif restreint) [23]. On appelle ce rayon de Born  $R_i$  le rayon effectif de

---

1. le potentiel chimique total est alors celui d'une solution de soluté neutre plus cette contribution électrostatique.

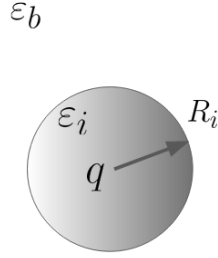


FIGURE 4.3 – Schéma de l'ion

l'ion, bien qu'il soit à peu près égal à celui du cœur dur (ou de Pauling), plus le rayon de l'eau  $R_{\text{eau}} = 0.142 \text{ nm}$  [14]. Pour  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$ , le rayon est alors  $R_i \approx 0.3 \text{ nm}$ , qui donne des valeurs correctes pour les énergies de solvation de Born en comparant avec les simulations de dynamique moléculaire [40]

Nous calculons le potentiel qu'il génère puis son énergie.  $\psi_i$  correspond à  $\psi$  dans la région de la sphère correspondant à l'ion et  $\psi_b$  à celui en dehors. L'objectif est d'étudier le rôle de  $\varepsilon_i$  la solution classique. Le potentiel électrostatique s'écrit en utilisant les Eqs. (4.5,4.6) :

$$\psi_i = \frac{q}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_i r} - \frac{q}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_i R_i} \left(1 - \frac{\varepsilon_i}{\varepsilon_b}\right) \quad (4.10)$$

$$\psi_b = \frac{q}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_b r} \quad (4.11)$$

On voit que le potentiel  $\psi_i$  à l'intérieur de l'ion a deux contributions : le terme de Coulomb et un terme constant. Il s'agit de la contribution de Born, correspondant au coût énergétique pour l'ion de rayon  $R_i$  quand il passe à travers une interface entre deux milieux de constantes diélectriques différentes  $\varepsilon_i$  et  $\varepsilon_b$ .

Pour un ion à l'énergie propre électrostatique définie dans l'Eq. (4.7), on doit soustraire l'énergie propre de Coulomb infinie ce qui conduit à la définition de l'énergie propre relative de l'ion comme

$$W_b = \frac{\beta q}{2} \Delta\psi_b \quad (4.12)$$

avec

$$\Delta\psi_b = \lim_{r \rightarrow 0} [\psi_i(r) - \psi_{i,C}(r)] \quad (4.13)$$

où

$$\psi_{i,C}(r) = \frac{q}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_i r} \quad (4.14)$$

est le potentiel de Coulomb à l'intérieur de l'ion. Ainsi d'après l'Eq. (4.10),  $\Delta\psi_b$  est constant

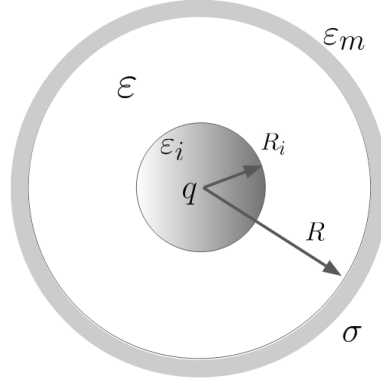


FIGURE 4.4 – Schéma de l'ion dans une sphère

et on trouve directement

$$W_b = \frac{\beta q^2}{8\pi\epsilon_0} \left[ \frac{1}{R_i} \left( \frac{1}{\epsilon_b} - \frac{1}{\epsilon_i} \right) \right] \quad (4.15)$$

### 4.2.3 Ion placé au centre d'un pore sphérique diélectrique

On place l'ion dans une sphère de permittivité intérieure  $\epsilon$ , de densité de charge surfacique  $\sigma$ , elle même se trouvant dans un milieu infini de permittivité  $\epsilon_m$  voir Fig. 4.4. On peut calculer le potentiel dans ce milieu  $\psi_3$  en utilisant le théorème de Gauss, la densité de charge s'écrivant  $\rho(\vec{r}) = q\delta(\vec{r}) + \sigma\delta(R - r)$

$$\oint_S \vec{E}(\vec{r}) \cdot d\vec{S} = \frac{Q}{\epsilon_0\epsilon_m} = \frac{q + 4\pi\sigma R^2}{\epsilon_0\epsilon_m} \quad (4.16)$$

$$\implies \psi_m(r) = \frac{Q}{4\pi\epsilon_0\epsilon_m r} \quad (4.17)$$

où  $\psi_m$  désigne le milieu de la membrane autour de la sphère.  $Q = q + 4\pi R^2\sigma$  est ici la charge excédentaire qui rompt l'électronéutralité du système. On trouve

$$\psi_i(r) = \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{\epsilon_i r} - \frac{1}{R_i\epsilon_i} + \frac{1}{R_i\epsilon} - \frac{1}{R\epsilon} \right) + \frac{Q}{4\pi\epsilon_0\epsilon_m R} \quad (4.18)$$

$$\psi_p(r) = \frac{q}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \left( \frac{1}{r} - \frac{1}{R} \right) + \frac{Q}{4\pi\epsilon_0\epsilon_m R} \quad (4.19)$$

De même que précédemment, l'énergie propre dans le pore s'écrit maintenant

$$W_p = \frac{\beta q^2}{8\pi\epsilon_0} \left[ \frac{1}{R_i} \left( \frac{1}{\epsilon} - \frac{1}{\epsilon_i} \right) + \frac{1}{R} \left( \frac{1}{\epsilon_m} - \frac{1}{\epsilon} \right) \right] \quad (4.20)$$



Nous calculons maintenant la différence d'énergie de l'ion en passant du réservoir au centre de la sphère  $\Delta W_p = W_p - W_b$

$$\Delta W_p = \frac{\beta q^2}{8\pi\epsilon_0} \left[ \frac{1}{R_i} \left( \frac{1}{\epsilon} - \frac{1}{\epsilon_b} \right) + \frac{1}{R} \left( \frac{1}{\epsilon_m} - \frac{1}{\epsilon} \right) \right] \quad (4.21)$$

Le premier terme s'identifie à une d'énergie de Born, le second à une énergie diélectrique. On voit que quand  $\epsilon_m < \epsilon$  et  $\epsilon < \epsilon_b$  les deux mécanismes travaillent contre l'entrée des ions dans le pore depuis le réservoir. Quand le pore a une densité de charge de surface non nulle, on ajoute la contribution

$$\Delta W_{p,\sigma} = \frac{\beta q R \sigma}{2\epsilon_0 \epsilon_m} \quad (4.22)$$

#### 4.2.4 Ion dans un électrolyte

Prenons maintenant un ion dans une solution ionique de longueur inverse d'écrantage  $\kappa$ . Pour l'intérieur, on prendra un potentiel électrostatique classique car il n'y a pas d'autres charges que celle centrale, et le potentiel de Debye-Hückel pour l'extérieur. C'est le même système que la partie 4.2.2, avec un électrolyte à la place du vide. On prend donc la solution de l'équation de DH, dont on va déterminer les constantes  $C_{DH,i}$  pour  $\psi_{DH}$  et  $C_{ion,i}$  pour les constantes du potentiel interne à l'ion, et  $C_{ext,i}$  pour ceux externes à la sphère Eq. (4.4)

$$\psi_{DH} = C_{DH1} \frac{e^{-\kappa r}}{r} + C_{DH2} \frac{e^{\kappa r}}{r} \quad (4.23)$$

Grâce au théorème de Gauss, on obtient une première partie du potentiel à l'intérieur de l'ion :

$$\psi_i = \frac{q}{4\pi\epsilon_0\epsilon_i r} + C_{ion,2} \quad (4.24)$$

On sait également que  $C_{ext,2} = 0$  (constante devant le potentiel de coulomb extérieur) pour que le potentiel soit nul à l'infini. A l'aide des équations de continuité du potentiel et du déplacement électrique à l'interface Eqs. (4.6,4.5), on obtient :

$$\begin{aligned} C_{ion,2} &= \frac{q(1 - \frac{\epsilon_b}{\epsilon_i}(1 + \kappa R_i))}{4\pi\epsilon_0\epsilon_b R_i(1 + \kappa R_i)} \\ C_{ion,1} &= \frac{q}{4\pi\epsilon_0\epsilon_i} \frac{e^{\kappa R_i}}{1 + \kappa R_i} \end{aligned} \quad (4.25)$$

Ce qui donne les potentiels suivants :

$$\psi_i = \frac{q}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_i} \left[ \frac{1}{r} + \frac{1 - \frac{\varepsilon_b}{\varepsilon_i}(1 + \kappa R_i)}{R_i(1 + \kappa R_i)} \right] \quad (4.26)$$

$$\psi_p^{\text{DH}} = \frac{q}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon R_i r} \frac{e^{-\kappa(r-R_i)}}{1 + \kappa R_i} \quad (4.27)$$

Le calcul d'énergie libre pour ce système est plus compliqué. En effet, cet ion est écranté par d'autres ions, ceux-ci contribuent alors à l'énergie du système. On considère que tous les ions ont le même diamètre et ont la même charge, conformément au modèle de Debye-Hückel. On utilise les équations Eq. (4.9) pour calculer l'énergie libre et le potentiel chimique :

$$\begin{aligned} \frac{\beta}{V} F &= \frac{-\frac{\varepsilon_b}{\varepsilon_i} \frac{\kappa^2 R_i^2}{2} + \kappa R_i - \ln(1 + \kappa R_i)}{4\pi R_i^3} \\ \beta\mu &= \ell_b z^2 \frac{1 - \frac{\varepsilon_b}{\varepsilon_i}(1 + \kappa R_i)}{2R_i(1 + \kappa R_i)} \end{aligned} \quad (4.28)$$

On peut décomposer l'expression Eq. (4.28) en :

$$\begin{aligned} \beta\mu &\equiv \beta\mu_b^B + \beta\mu_b^{\text{DH}} = \frac{z^2 \ell_b}{2R_i} \left( -\frac{\varepsilon_b}{\varepsilon_i} + \frac{1}{1 + \kappa R_i} \right) \\ &= \frac{z^2 \ell_b}{2R_i} \left[ \left( 1 - \frac{\varepsilon_b}{\varepsilon_i} \right) + \frac{-\kappa R_i}{1 + \kappa R_i} \right] \end{aligned} \quad (4.29)$$

Dans la première expression, on voit immédiatement une énergie de Born ajoutée au potentiel chimique de Debye-Hückel où  $\varepsilon_b \neq \varepsilon_i$ . La seconde sera plus utile pour les calculs à venir. Ce calcul est une généralisation de celui de Debye-Hückel pour  $\varepsilon_i \neq \varepsilon_b$ . L'assimilation de  $\mu = W$  est complètement équivalente à la *charging method* de DH comme réalisée habituellement [23]. Cette méthode consiste à calculer l'énergie libre volumique de Helmholtz, normalisée telle que  $f_b^{\text{el}} = \beta F_b^{\text{el}}/V$  en utilisant la méthode de charge venant de McQuarrie [71]

$$f_b^{\text{el}} = 2c_b \beta q \int_0^1 d\lambda \Delta\psi_b(\lambda q) \quad (4.30)$$

avec  $\Delta\psi_b$  définie en Eq. (4.13). On peut réécrire Eq. (4.30) en utilisant l'équation Eq. (4.29) :

$$\begin{aligned} f_b^{\text{el}} &= 2c_b \mu_b^B + 2c_b \beta q \int_0^1 d\lambda \lambda \Delta\psi_b^{\text{DH}}(\lambda \kappa_b) \\ &= 2c_b \mu_b^B + f_b^{\text{DH}}(\kappa_b) \end{aligned} \quad (4.31)$$

La contribution électrostatique de DH peut être réécrite comme une fonction de  $\kappa_b$  en utilisant  $2c_b\beta q^2 = \varepsilon_0\varepsilon_b\kappa_b^2$  et  $\kappa = \lambda\kappa_b$  :

$$f_b^{\text{DH}}(\kappa_b) = \frac{\varepsilon_0\varepsilon_b}{q} \int_0^{\kappa_b} \kappa \Delta\psi_b^{\text{DH}}(\kappa) d\kappa = -\frac{\kappa_b^3}{12\pi} \tau(\kappa_b R_i) \quad (4.32)$$

avec

$$\tau(x) = \frac{3}{x^3} \left[ \ln(1+x) - x + \frac{x^2}{2} \right] \quad (4.33)$$

On note que  $f_b^{\text{DH}}(\kappa_b)$  peut être écrit directement en terme d'excès de potentiel chimique :

$$f_b^{\text{DH}}(\kappa_b) = \frac{2\varepsilon_0\varepsilon_b}{\beta q^2} \int_0^{\kappa_b} \kappa \mu_b^{\text{el}}(\kappa) d\kappa = \frac{1}{2\pi\ell_b z^2} \int_0^{\kappa_b} \kappa \mu_b^{\text{el}}(\kappa) d\kappa \quad (4.34)$$

avec  $\mu_b = \frac{\beta q}{2} \Delta\psi_b^{\text{DH}}$ . Pour un électrolyte symétrique, le résultat ci-dessus pour  $f_b^{\text{el}}$  mène directement à un résultat cohérent pour le potentiel des espèces ioniques (cation ou anion)  $\mu_{b,\pm}^{\text{el}}$  :

$$\mu_{\pm}^{\text{el}} = \left( \frac{\partial f_b^{\text{el}}}{\partial c_{b,\pm}} \right)_{V,T} = \left( \frac{\partial f_b^{\text{el}}}{\partial c_{b,\pm}} \right)_{\kappa_b} + \left( \frac{\partial f_b^{\text{el}}}{\partial \kappa_b} \right)_{c_b} \left( \frac{\partial \kappa_b}{\partial c_b} \right) \quad (4.35)$$

$$= \mu_b^B + \frac{\varepsilon_0\varepsilon_b}{2q} \kappa_b \Delta\psi_b^{\text{DH}}(\kappa_b) \frac{\kappa_b}{4c_b} = \mu_b^{\text{el}} \quad (4.36)$$

Où on a utilisé que dans le cas présent  $\kappa_b = \sqrt{4\pi\ell_b z^2 (c_{b,+} + c_{b,-})}$  et donc  $\frac{\partial \kappa_b}{\partial c_{b,s}} = \frac{\kappa_b}{4c_b}$ . En général le potentiel chimique total de l'ion est obtenu en ajoutant la contribution entropique d'une solution diluée à la contribution électrostatique :

$$\mu_{\pm} = \ln c_{\pm} + \mu_{\pm}^{\text{el}} \quad (4.37)$$

Le grand-potentiel normalisé  $\omega = \beta\Omega/V = -\beta p$ , où  $p$  représente la pression, peut être obtenu directement à partir de la thermodynamique, menant dans ce cas (électrolytes symétriques) à :

$$\omega = -\beta p = f - 2c\mu \quad (4.38)$$

car la concentration totale ionique est  $2c$ . Cette relation mène à une forme explicite de *charging* pour l'excès normalisé de grand-potentiel électrostatique dans le réservoir :

$$\omega_b^{el} = c_b \beta q \left[ \int_0^1 d\xi \Delta\psi_b(\kappa_b \sqrt{\xi}) - \Delta\psi_b(\kappa_b) \right] \quad (4.39)$$

$$= \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_b}{2q} \kappa_b^2 \int_0^1 d\xi \left[ \Delta\psi_b^{\text{DH}}(\kappa_b \sqrt{\xi}) - \Delta\psi_b^{\text{DH}}(\kappa_b) \right] \quad (4.40)$$

$$= \frac{1}{2\pi \ell_b z^2} \int_0^{\kappa_b} \kappa [\mu_b^{el}(\kappa) - \mu_b^{el}(\kappa_b)] d\kappa \quad (4.41)$$

Comme la contribution de Born est indépendante de  $\kappa$ , elle ne contribue pas à la pression électrostatique, et

$$\beta p_b^{el}(\kappa_b) = -\frac{\kappa_b^3}{24\pi} \left[ \frac{3}{1 + \kappa_b R_i} - 2\tau(\kappa_b R_i) \right] \quad (4.42)$$

avec  $\tau(x)$  définie en Eq. (4.33)

#### 4.2.5 Ion au centre d'un nanopore sphérique rempli d'électrolyte

On suppose maintenant que le nanopore est rempli par un électrolyte avec un paramètre d'écrantage de DH pouvant être différent de celui du réservoir :

$$\kappa = \sqrt{8\pi \ell_b \delta z^2 c} \quad (4.43)$$

Nous allons maintenant généraliser l'approche Debye-Hückel pour des électrolytes dans un réservoir en considérant le cas d'un ion test de taille finie situé au centre d'une sphère remplie d'un électrolyte de concentration  $c$ . Le potentiel électrostatique dans ce cas peut être trouvé en résolvant l'équation DH dans le pore, et non l'équation de Poisson :

$$\frac{1}{r^2} \partial_r (r^2 \partial_r \psi) - \kappa^2 \psi = 0, \quad (R_i < r < R) \quad (4.44)$$

De plus, on se limite pour l'instant au cas où la densité de charges surfaciques  $\sigma = 0$ . Généraliser la méthode précédente pour un ion dans un nanopore sphérique donne une expression plus compliquée mais toujours analytique pour le potentiel électrostatique  $\psi_p(r) = \psi_i(r) + \Delta\psi_p(\kappa)$ . On peut retrouver le cas dans le réservoir à partir de ce cas en prenant  $c \rightarrow c_b$  (concentration en ions dans le réservoir),  $R \rightarrow \infty$  et  $\varepsilon \rightarrow \varepsilon_b$ , dans ce cas  $\kappa \rightarrow \kappa_b = \sqrt{8\pi \ell_b z^2 c_b}$ .

Reprenons le cas de la partie 4.2.3, en remplaçant la solution entre l'ion et la sphère par

une solution d'électrolyte de coefficient d'écrantage  $\kappa$ . On en déduit le potentiel :

$$\psi_i(r) = \psi_{i,C}(r) + \quad (4.45)$$

$$\frac{q}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_i} \left[ \frac{\varepsilon_i}{\varepsilon R_i} \frac{2\kappa R_i \sigma e^{\kappa(R-R_i)} + \kappa R + 1 - \varepsilon_m/\varepsilon + e^{2\kappa(R-R_i)}(\kappa R - 1 + \varepsilon_m/\varepsilon)}{e^{2\kappa(R-R_i)}(\kappa R_i + 1)(\kappa R - 1 + \varepsilon_m/\varepsilon) - (\kappa R_i - 1)(\kappa R + 1 - \varepsilon_m/\varepsilon)} - \frac{1}{R_i} \right]$$

$$\psi_p(r) = \frac{q}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon r} \times \quad (4.46)$$

$$\frac{e^{\kappa(R-r)} [(\kappa R - 1 + \varepsilon_m/\varepsilon) + \sigma(\kappa R_i - 1)] + e^{\kappa(r-R)} [\kappa R + 1 - \varepsilon_m/\varepsilon + \sigma(\kappa R_i + 1)e^{\kappa(R-R_i)}]}{e^{\kappa(R-R_i)}(\kappa R_i + 1)(\kappa R - 1 + \varepsilon_m/\varepsilon) - e^{-\kappa(R-R_i)}(\kappa R_i - 1)(\kappa R + 1 - \varepsilon_m/\varepsilon)}$$

$$\psi_m(r) = \frac{q}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon r} \frac{\sigma [\kappa R_i - 1 + e^{2\kappa(R-R_i)}(1 + \kappa R_i)] + 2\kappa R e^{\kappa(R-R_i)}}{e^{2\kappa(R-R_i)}(\kappa R_i + 1)(\kappa R - 1 + \varepsilon_m/\varepsilon) - (\kappa R_i - 1)(\kappa R + 1 - \varepsilon_m/\varepsilon)} \quad (4.47)$$

On voit que si  $R \rightarrow \infty$ , on obtient le potentiel  $\psi_p^{\text{DH}}(r)$  de la partie précédente. Regardons maintenant divers comportements que l'on peut tirer de cette expression sur la Fig. 4.5. La première chose que l'on remarque est la discontinuité des dérivées aux interfaces entre l'ion et l'électrolyte en  $R_i$ , et entre l'électrolyte et le pore sphérique en  $R$ . On a avant un potentiel de Coulomb fortement décroissant en  $r^{-1}$ , puis un comportement non trivial donné par le potentiel de Debye-Hückel, pour revenir sur un potentiel coulombien qui tend vers 0 plus doucement que dans l'ion. Sur la Fig. 4.5(a) on regarde l'impact de la charge de la sphère sur le comportement du potentiel sans discontinuité diélectrique ( $\delta = 1$ ). Le potentiel à la surface de la sphère  $\psi(R)$  est légèrement plus grand qu'à la surface de l'ion  $\psi(R_i)$ , en valeur absolue. Le potentiel DH trace une courbe convexe (resp. concave) pour  $\sigma^* > 0$  (resp  $\sigma^* < 0$ ). La Fig. 4.5(b) étudie l'impact du saut diélectrique en diminuant la constante diélectrique à l'intérieur du pore  $\varepsilon$ . Plus celle-ci est basse, plus le potentiel appliqué sur la sphère est élevé (en valeur absolue).

Calculons maintenant l'énergie de ce système. On prend  $\sigma = 0$  pour simplifier les calculs. L'énergie libre est donnée par :

$$f_p^{el} = \beta c q \int_0^1 d\xi \Delta \psi_p(\kappa \sqrt{\xi}) \quad (4.48)$$

ce qui donne dans le cas de l'ion dans la sphère

$$f_p^{el} = \frac{(\hat{\kappa}\sqrt{c})^2}{4\pi R_i} \frac{\varepsilon_b}{\varepsilon \varepsilon_i} \times \quad (4.49)$$

$$\int_0^1 \left[ \frac{2\hat{\kappa}\sqrt{cx}R_i}{(\hat{\kappa}\sqrt{cx}R_i + 1) \left( \frac{e^{2\hat{\kappa}\sqrt{cx}(R-R_i)}(\hat{\kappa}\sqrt{cx}R_i + 1)(\varepsilon(\hat{\kappa}\sqrt{cx}R - 1) + \varepsilon_m)}{\varepsilon\hat{\kappa}\sqrt{cx}R + \varepsilon - \varepsilon_m} - \hat{\kappa}\sqrt{cx}R_i + 1 \right)} - \varepsilon + \frac{1}{1 + \hat{\kappa}\sqrt{cx}R_i} \right] dx$$

où  $\kappa = \hat{\kappa}\sqrt{cx}$ . Cette intégrale n'est pas calculable analytiquement, mais comme nous nous

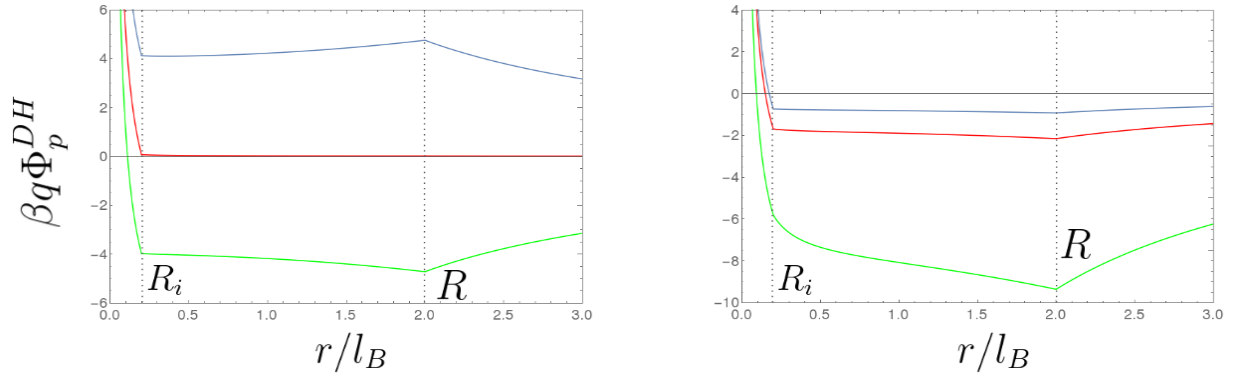


FIGURE 4.5 – Potentiel électrostatique en fonction de la distance au centre  $\psi_p^{\text{DH}}(r)$ , en variant la charge du pore ( $R_i = 0.2, R = 2, |z| = 1$ ). A gauche pour différentes valeurs de  $\tilde{\sigma} = \sigma \frac{4\pi R^2}{e} = 0$  (rouge), 200 (bleu),  $-200$  (vert). A droite pour différentes valeurs de  $\varepsilon = 78$  (bleu), 30 (rouge) et 2 (vert) et un  $\sigma^* = -50$ , à partir de l' Eq. (4.47).

intéressons au potentiel chimique, on peut donc faire passer la dérivée avant l'intégrale et obtenir :

$$\beta\mu_p^{\text{el}} = \frac{z^2\varepsilon_b\ell_b}{2\varepsilon R_i} \left[ \frac{2\kappa R_i}{(\kappa R_i + 1) \left( \frac{e^{2\kappa(R-R_i)}(\kappa R_i + 1)(\varepsilon(\kappa R - 1) + \varepsilon_m)}{\varepsilon\kappa R + \varepsilon - \varepsilon_m} - \kappa R_i + 1 \right)} - \frac{\varepsilon}{\varepsilon_i} + \frac{1}{1 + \kappa R_i} \right] \quad (4.50)$$

$$\beta\mu_p^{\text{el}} = \frac{z^2\varepsilon_b\ell_b}{2\varepsilon R_i} \left[ \frac{2\kappa R_i}{(\kappa R_i + 1) \left( \frac{e^{2\kappa(R-R_i)}(\kappa R_i + 1)(\varepsilon(\kappa R - 1) + \varepsilon_m)}{\varepsilon\kappa R + \varepsilon - \varepsilon_m} - \kappa R_i + 1 \right)} + \left( 1 - \frac{\varepsilon}{\varepsilon_i} \right) - \frac{\kappa R_i}{1 + \kappa R_i} \right]$$

Quand  $R \rightarrow \infty$ , on voit immédiatement que l'exponentielle sous le premier terme le fait tendre vers 0, et on retrouve immédiatement le potentiel chimique de la partie précédente Eq. (4.28).

Si l'on suppose que l'intérieur du pore est en équilibre avec le réservoir extérieur, alors les deux potentiels électrochimiques sont égaux,  $\mu_p = \mu_b$  où

$$\mu_p = \ln c + \mu_p^{\text{el}} \quad (4.51)$$

et

$$\mu_b = \ln c_b + \mu_b^{\text{el}} \quad (4.52)$$

On a donc comme coefficient de partage  $k = c/c_b = \exp(-\Delta W_p)$  où

$$\Delta W_p(\kappa) = \mu_p^{\text{el}} - \mu_b^{\text{el}} \quad (4.53)$$

est la différence de potentiel de force moyenne. Ce PMF contrôle le transfert d'un ion du réservoir vers le centre du nanopore sphérique et est donné par :

$$\begin{aligned} \Delta W_p(\kappa) &= W_{\text{conf}}\left(\kappa, \frac{\varepsilon_m}{\varepsilon}\right) + W_{\text{DH}}(\kappa) + W_{\text{Born}} \\ &= \frac{z^2 \ell_b \delta \kappa}{e^{2\kappa(R-R_i)}(1 + \kappa R_i)^2 \frac{\kappa R - 1 + \frac{\varepsilon_m}{\varepsilon}}{\kappa R + 1 - \frac{\varepsilon_m}{\varepsilon}} + 1 - (\kappa R_i)^2} + \frac{z^2 \ell_b}{2} \left( \frac{\kappa_b}{1 + \kappa_b R_i} - \frac{\delta \kappa}{1 + \kappa R_i} \right) + \frac{z^2 \ell_b}{2 R_i} (\delta - 1) \end{aligned} \quad (4.54)$$

En particulier, on peut vérifier que quand  $\kappa$  et  $\kappa_b \rightarrow 0$ ,  $\Delta W_p(\kappa)$  se réduit au résultat en absence d'électrolyte, l'Eq. (4.20) constituée de l'énergie propre de Born  $W_{\text{Born}}$ , et des contributions diélectriques de solvation. Dans le cas où le pore porte une densité de surface de charge  $\sigma$ , on doit ajouter l'énergie électrostatique d'interaction pore-charge :

$$\Delta W_{p,\sigma}(\kappa) = \frac{\beta q \sigma \kappa}{\varepsilon_0 \varepsilon} \frac{e^{\kappa(R-R_i)}}{e^{2\kappa(R-R_i)}(1 + \kappa R_i)(\kappa R - 1 + \frac{\varepsilon_m}{\varepsilon}) + (\kappa R + 1 - \frac{\varepsilon_m}{\varepsilon})(1 - \kappa R_i)} \quad (4.55)$$

qui mène à l'équation Eq. (4.22) dans la limite  $\kappa \rightarrow 0$ .

Nous avons séparé l'excès de potentiel chimique donné dans l'équation Eq. (4.54) en trois contributions :

- Le premier terme  $W_{\text{conf}}(\kappa, \frac{\varepsilon_m}{\varepsilon})$  est associé au confinement des ions dans le nanopore et dépend du rapport des constantes diélectriques  $\frac{\varepsilon_m}{\varepsilon}$  et du rayon de ce nanopore  $R$  (on note que ce terme augmente fortement quand  $R_i$  augmente mais une divergence apparaît pour  $R_i > R$ , un cas non-physique).
- Le second terme  $W_{\text{DH}}(\kappa)$  est la différence d'énergies de solvation (reliée au potentiel chimique de Debye-Hückel) pour un ion de rayon effectif  $R_i$  entre un liquide de constante d'écrantage  $\kappa$  et celui du réservoir de constante  $\kappa_b$ .
- Le dernier terme  $W_{\text{Born}}$  est indépendant de  $\kappa$  et  $R$ . Il correspond à l'énergie de solvation de Born d'un ion qui est transféré depuis le réservoir vers le pore avec  $\varepsilon \neq \varepsilon_b$  ( $\delta \neq 1$ ). Il domine pour des petits rayons d'ion et diverge lorsque  $R_i \rightarrow 0$ . Dans ce cas, il correspond à la différence d'énergie propre de Coulomb pour des ions considérés comme des charges ponctuelles. Pour  $\varepsilon < \varepsilon_b$  ( $\delta > 1$ ), l'énergie de solvation de Born est positive et empêche l'entrée des ions dans le nanopore.

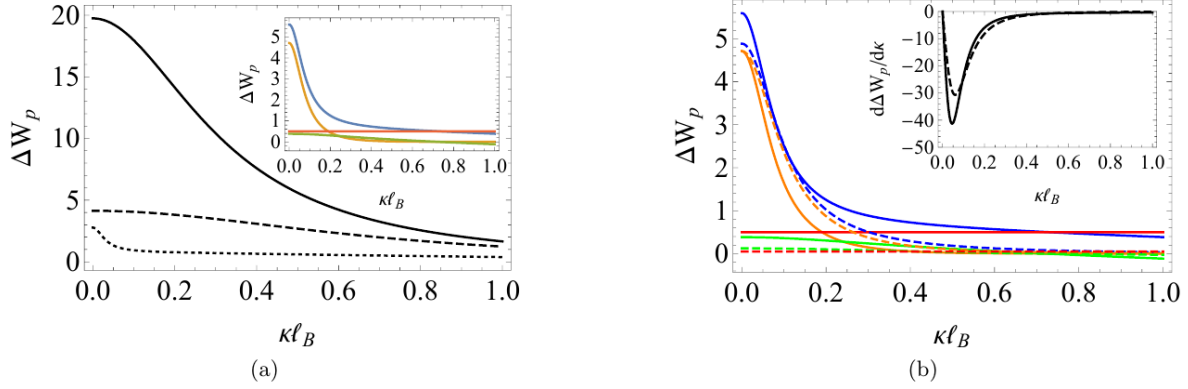


FIGURE 4.6 – Le PMF  $\Delta W_p$  (en unités de  $k_B T$ ) donné dans Eq. (4.54) en fonction de  $\kappa \ell_b$  pour  $\kappa_B \ell_b = 1$  (ou  $c_b \approx 0.19 \text{ mol.L}^{-1}$ ) et  $\varepsilon = 60$  : (a)  $R_i = 0.3\ell_b$  et  $R = 2\ell_b$ ,  $\varepsilon_m = 10$  (dashed line),  $R = 10\ell_b$ ,  $\varepsilon_m = 2$  (dotted lines). Dans l'inclusion, diverses contributions : diélectrique  $W_{diel}$  (jaune), solvation  $W_{sol}$  (vert) et celle de Born  $W_{Born}$  (rouge) pour  $R = 4\ell_b$ ,  $\varepsilon_m = 2$  avec les autres paramètres restant les mêmes. (b) Influence de la taille ionique pour  $\kappa_b \ell_b = 1$ ,  $\varepsilon = 60$ ,  $\varepsilon_m = 2$ ,  $R = 4\ell_b$  et  $R_i = 0.3\ell_b$  (lignes pleines);  $R_i = 3\ell_b$  (lignes pointillées). Inclusion : première dérivée  $W'(\kappa)$ .

### 4.3 Etude de l'équilibre ionique entre le nanopore et le réservoir

Afin d'étudier la physique statistique du système à plusieurs corps qui est celui d'un électrolyte dans un nanopore sphérique et d'incorporer les énergies diélectriques, de solvation et de l'énergie de Born nous devons aller au-delà de l'approche champ moyen de Poisson-Boltzmann et de l'approche de fort couplage [76]. L'approche variationnelle est utilisée depuis une quinzaine d'année dans l'étude des solutions d'électrolytes confinés [21] afin d'en étudier les caractéristiques, en changeant la géométrie (cylindrique, plan, sphère). En effet, la plupart des modèles utilisés sont conçus à partir d'une approche de champ moyen, qui néglige les effets de couplages ioniques, où les fluctuations thermiques prennent le pas sur les corrélations électrostatiques. L'approche variationnelle permet de combler l'écart avec l'autre limite de fort couplage ionique, où les effets électrostatiques induits par l'interface dominant. Nous allons calculer la concentration ionique dans le pore à l'équilibre.

#### 4.3.1 Méthode variationnelle pour un électrolyte dans un nanopore sphérique

Nous allons utiliser la méthode décrite en annexe A où l'Hamiltonien de théorie des champs,  $H$ , et l'Hamiltonien variationnel,  $H_0$ , sont définis en Eq. (6) et Eq. (9). Le grand-



potentiel variationnel peut alors être séparé en deux contributions  $\Omega = -pV + \gamma S$ , où  $p$  est la pression de l'électrolyte, et  $\gamma$  la tension de surface. Pour des ions ponctuels, il s'écrit comme dans l'Eq. (21) que l'on réécrit ici [18] :

$$\omega = \beta \frac{\Omega}{V_p} = -2\lambda \exp \left[ \frac{q}{2} (\kappa_v \ell_b \delta - \delta v_0(\vec{r}, \vec{r}; \kappa_v)) \right] \cosh(z\Phi_0) + \frac{\kappa_v^3}{24\pi} + \frac{\kappa_v^2}{8\pi\ell_b} \int_0^1 \left[ \overline{\delta v_0(\vec{r}, \vec{r}; \kappa_v \sqrt{\xi})} - \overline{\delta v_0(\vec{r}, \vec{r}; \kappa_v)} \right] d\xi + \frac{S}{V_p} \sigma_s \Phi_0 \quad (4.56)$$

avec  $V_p = \frac{4}{3}\pi R^3$  le volume du système,  $\sigma$  est la densité de charge de surface et  $\Phi_0$  le potentiel créé par la charge de surface.

Dans le réservoir ( $\delta v_0 = \Phi_0, \varepsilon = \varepsilon_b$ ), il a été montré en utilisant cette approche variationnelle que le paramètre d'écrantage de Debye-Hückel  $\kappa_v$  se réduit à la valeur usuelle du réservoir  $\kappa_b$  pour une concentration ionique suffisamment basse :

$$\kappa_b^2 = 4\pi\ell_b \sum_{j=\pm} z_j^2 \lambda_j \exp \left( \frac{z_j^2}{2} \kappa_b \ell_b \right) = 4\pi\ell_b \sum_{j=\pm} z_j^2 c_{j,b} \quad (4.57)$$

Dans le cas où  $R \rightarrow \infty$  et un pore non chargé ( $\delta v_0 = \Phi_0 = 0, \varepsilon \neq \varepsilon_b$ ), la minimisation de Eq. (4.56) mène à l'équation variationnelle suivante

$$\kappa_v^2 = 4\pi\ell_b \delta \sum_{j=\pm} z_j^2 \lambda_j \exp \left( \frac{z_j^2}{2} \kappa_v \ell_b \right) = 4\pi\ell_b \delta \sum_{j=\pm} z_j^2 c_j \quad (4.58)$$

qui est le paramètre d'écrantage usuel de Debye-Hückel pour un électrolyte du réservoir de constante diélectrique  $\varepsilon$  où  $\delta$  est définie en Eq. (4.2).

En calculant le grand-potentiel variationnel, nous devons prendre en compte les contributions à la fois du réservoir et de la surface dans l'énergie propre ionique (venant de  $\delta v_0(\vec{r}, \vec{r})$ ) dans l'Eq. (4.56). Ainsi, pour prendre en compte la taille finie de l'ion dans l'énergie propre électrostatique et donc les sauts diélectriques à la fois à la surface du pore et de l'ion, on doit modifier  $\delta v_0(\vec{r}, \vec{r})$ . Dans les calculs suivant on modifie l'Eq. (4.56) en :

- prenant en compte la taille finie de l'ion dans le potentiel électrostatique de DH et dans l'énergie libre et le potentiel chimique.
- utilisant l'approximation du point médian [108, 16], i.e. en calculant l'énergie propre électrostatique seulement au centre du pore. Cette approximation sous-estime l'exclusion diélectrique, effet qui augmente en étant proche de la paroi. On s'intéresse ici à des effets électrostatiques subtils et donc on ne s'intéresse pas à des cas plus complexes d'effets d'exclusion de cœur durs, qui pourraient aussi être inclus dans

cette approche variationnelle en utilisant une formule de Carnahan-Starling pour la pression, et joueraient un rôle important pour des hautes concentrations (c'est-à-dire pour  $c_b > 0.5$  mol/L) [64]

La différence des potentiels chimiques d'ions assimilés à une charge ponctuelle dans un nanopore sphérique

$$\mu(\vec{r}) - \mu_b = \frac{z^2}{2} [\delta v_0(\vec{r}, \vec{r}; \kappa_v)] + (\kappa_b - \delta \kappa_v) \ell_b \quad (4.59)$$

est donc modifiée en prenant  $\vec{r}$  au centre du pore en tant que moyenne de la totalité du volume du pore (approximation du point médian) et remplacée par la différence de potentiels chimiques,  $\Delta W_p(\kappa_v)$ , donné par Eq. (4.54) pour prendre en compte la taille finie des ions. C'est pourquoi  $z^2 \delta v_0/2$  est remplacé par  $W_{conf}(\kappa_v, \varepsilon_m/\varepsilon)$ , et  $z^2 \ell_b (\kappa_b - \delta \kappa_v)/2$  par  $W_{DH}(\kappa_v) + W_{Born}$ . Le lien formel entre Eq. (4.59) et  $\Delta W_p(\kappa_v)$  est montré dans l'annexe C. Les second et troisième termes de Eq. (4.56) sont calculées en utilisant la méthode de charge présentée dans la section précédente 4.3 ce qui mène à :

$$\begin{aligned} \omega(\kappa_v, \Phi_0) = & -2c_b e^{W_p(\kappa_v)} \cosh(z\Phi_0) + \frac{1}{8\pi R_i^3} \left[ 2\kappa_v R_i - 2 \ln(1 + \kappa_v R_i) - \frac{\kappa_v^2 R_i^2}{1 + \kappa_v R_i} \right] \\ & + \frac{\kappa^2}{4\pi z^2 \ell_b \delta} \left[ \int_0^1 W_{conf}(\sqrt{\xi} \kappa_v) d\xi - W_{conf}(\kappa_v) \right] + \frac{3}{R} \sigma \Phi_0 \quad (4.60) \end{aligned}$$

Comme pour les ions ponctuels, la contribution de Born entre dans  $\Delta W_p$  de l' Eq. (4.54), mais pas dans la contribution de la pression. Il est utile d'écrire  $\omega(\kappa_v, \Phi_0)$  entièrement en termes de différence d'excès de potentiel chimique,  $\Delta W_p$ , en utilisant  $\kappa$  comme le paramètre de charge :

$$\omega(\kappa_v, \Phi_0) = -2c_b e^{W_p(\kappa_v)} \cosh(z\Phi_0) + \frac{1}{2\pi z^2 \ell_b \delta} \int_0^{\kappa_v} d\kappa \kappa [\Delta W_p(\kappa) - W_p(\kappa_v)] + \frac{3}{R} \sigma \Phi_0 \quad (4.61)$$

### 4.3.2 Minimisation du grand-potentiel

Le second terme de Eq. (4.61) constitue l'excès de grand-potentiel électrostatique variationnel,  $\omega^{el}(\kappa_v)$ . Minimiser l'équation Eq. (4.61) par rapport aux paramètres variationnels  $\Phi_0$  et  $\kappa_v$  nous permet d'obtenir les valeurs attendues à l'équilibre. Dans ce qui suit, nous nous concentrons sur les concentrations ioniques dans le nanopore. La minimisation par rapport à  $\kappa_v$  du second terme de l'Eq. (4.61)

$$\frac{\partial \omega^{el}}{\partial \kappa_v} = -\frac{\kappa_v^2}{4\pi z^2 \ell_b \delta} \frac{\partial \Delta W_p}{\partial \kappa_v}, \quad (4.62)$$

nous permet d'obtenir immédiatement

$$\kappa_v^2 = 8\pi\ell_b\delta z^2 c_b e^{-\Delta W_p(\kappa_v)} \cosh(z\Phi_0) = 4\pi z^2 \ell_b \delta (c_+ + c_-) \quad (4.63)$$

où

$$c_{\pm} = c_b e^{-\Delta W_p(\kappa_v) \pm z\Phi_0} \quad (4.64)$$

sont les concentrations dans le pore et

$$k_{\pm} \equiv \frac{c_{\pm}}{c_b} = e^{-\Delta W_p(\kappa_v) \pm z\Phi_0} \quad (4.65)$$

sont les coefficients de partage. La relation Eq. (4.62) est simplement l'analogie variationnelle de l'identité thermodynamique usuelle  $(\partial\omega/\partial c) = -2c(\partial\mu/\partial c)$  pour un système à 2 composants, ici un électrolyte symétrique avec une concentration en ion totale de  $2c$ . La minimisation par rapport au potentiel de Donnan,  $\Phi_0$ , mène à la condition d'électroneutralité

$$\sigma = \frac{2}{3} z R c_b e^{-\Delta W_p(\kappa_v)} \sinh(z\Phi_0) = \frac{zR}{3} (c_- - c_+) \quad (4.66)$$

Les équations Eq. (4.63) et Eq. (4.66) sont similaires aux Eqs. (15,19).

En particulier, dans la limite du cas des électrolytes en réservoir ( $R \rightarrow \infty$ ) pour  $R_i \neq 0$ , on trouve le résultat de DH en taille finie pour le potentiel chimique dans une solution [23], qui pour  $\delta \neq 1$  est généralisée pour inclure la contribution de Born :

$$\mu = \ln c - \frac{z^2 \delta \ell_b}{2R_i} \left[ \frac{\kappa R_i}{1 + \kappa R_i} + \left( 1 - \frac{\varepsilon}{\varepsilon_i} \right) \right] \quad (4.67)$$

On se concentre d'abord sur le cas où la surface du pore est neutre  $\sigma = 0$  et donc  $\Phi_0 = 0$  d'après Eq. (4.66) car nous considérons seulement des électrolytes symétriques, ce qui conduit bien à  $c_+ = c_- = c$ . Le coefficient de partage est le même pour les co-ions et les contre-ions, donc  $k = e^{-\Delta W_p(\kappa_v)}$ . En minimisant le grand-potentiel  $\omega(\kappa_v)$ , nous trouvons l'équation variationnelle Eq. (4.63) qui peut être réécrite

$$\frac{\kappa_v^2}{\kappa_b^2} = \delta e^{-\Delta W_p(\kappa_v)} \quad (4.68)$$

Quand il y a trois solutions, la solution stable ou métastable pour  $\kappa_v \gtrsim 0$  correspond à la phase vapeur ionique avec quasiment aucun ion ne rentre dans le nanopore. La seconde solution est obtenue pour  $\kappa_v \approx \kappa_b$  et correspond à une phase liquide ionique. La solution

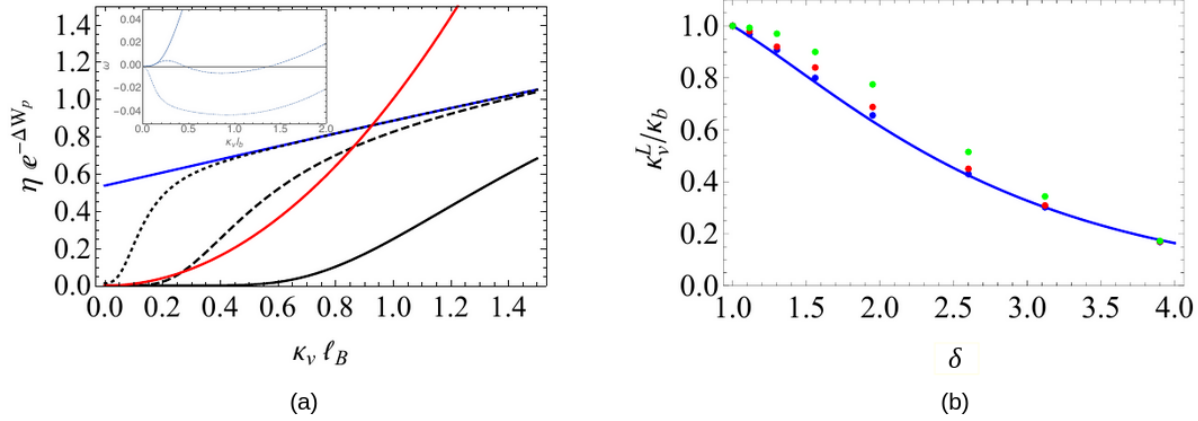


FIGURE 4.7 – (a) Solution graphique de l'équation variationnelle Eq. (4.68) pour  $\kappa_b \ell_b = 1$ ,  $R_i = 0.3\ell_b$ ,  $\varepsilon = 60$ ,  $\varepsilon_m = 2$  et 3 rayons différents,  $R/\ell_b = 1$  (ligne pleine), 2 (ligne en tirets) et 5 (ligne en pointillés). Les lignes noires correspondent à  $\delta e^{-W_p(\kappa_v)}$  et la ligne rouge à  $(\kappa_v/\kappa_b)^2$ . Pour  $R = \ell_b$  (respectivement  $R = 5\ell_b$ ) la solution correspond à la phase vapeur (liquide, respectivement). Le cas  $R = 2\ell_b$  est dans la phase liquide, mais avec un état vapeur métastable. La courbe bleue correspond au comportement asymptotique  $\delta e^{W_{\text{DH}}(\kappa_v) - W_{\text{Born}}}$ . Dans l'insert : le grand-potentiel  $\omega$  associé et les minimums auxquels correspond les solutions stables et métastables. (b) Les solutions numériques (symboles) correspondent aux intersections entre les courbes rouges et bleues en  $\delta = \varepsilon_b/\varepsilon$  pour  $\kappa_b \ell_b = 0.5$  (bleu), 1 (rouge) et 2 (vert). La courbe correspond à la solution approchée de l' Eq. (4.69)

entre les deux correspond à un maximum de  $\omega(\kappa_v)$  et est donc instable. La détermination graphique est illustrée sur la Fig. 4.7. La transition se fait dès que la valeur de  $\Delta W_p$  est assez grande à petits  $\kappa$  et ses variations sont suffisamment abruptes, c'est-à-dire quand sa contribution diélectrique  $W_{\text{diel}}$  est suffisamment grande.

Bien qu'il soit impossible d'obtenir une expression analytique pour les solutions de l'Eq. (4.68), nous pouvons simplement les estimer dans la limite des grands rayons de pore  $R$  pour laquelle  $W_{\text{conf}}$  est négligeable. Dans cette limite, la solution pour la phase liquide ionique (à grand  $\kappa_v$ ) est essentiellement contrôlée par la contribution de Born et dans une moindre mesure par la contribution DH au PMF. Graphiquement il correspond à l'intersection entre les courbes rouges et bleues dans la Fig. 4.7 (a). Ainsi une estimation analytique de la solution dans l'état liquide ionique *a priori* valable pour des grands  $R$ , est obtenue en négligeant à la fois le confinement et les contributions DH dans le PMF Eq. (4.56) :

$$\kappa_v^L \approx \kappa_b \delta e^{-W_{\text{Born}}/2} = \kappa_b \sqrt{\delta} \exp \left[ -\frac{z^2 \ell_b}{4R_i} (\delta - 1) \right] \quad (4.69)$$

On peut vérifier sur la Fig. 4.7 (b) que cette expression s'ajuste bien avec la solution numérique obtenue en négligeant  $W_{\text{conf}}$  dans Eq. (4.63). Elle est toujours légèrement moins

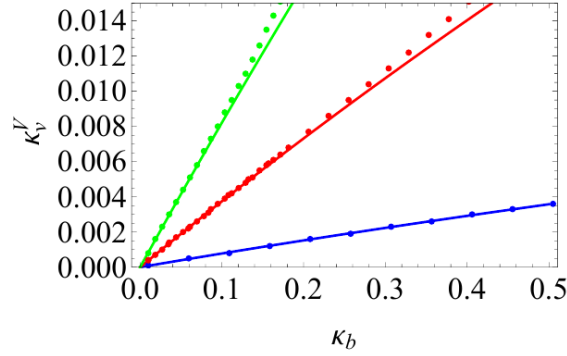


FIGURE 4.8 – Solutions numériques de l'équation variationnelle Eq. (4.68) dans la phase vapeur ionique en fonction de  $\kappa_b$  pour  $R/\ell_b = 2$  (bleu), 3 (rouge) et 4 (vert) ( $R_i = 0.3\ell_b$ ,  $\varepsilon = 60$  et  $\varepsilon_m = 2$ ). La courbe correspond à la solution approchée donnée en Eq. (4.70)

bonne pour des  $\kappa_b$  grands car la contribution DH au PMF devient moins importante. En particulier, on observe que  $\kappa_v^L$  diminue quand  $\delta$  augmente, car l'effet de Born,  $e^{-W_{\text{Born}}/2}$ , prend le pas sur le facteur  $\sqrt{\delta}$  venant de l'augmentation de la longueur de Bjerrum.

Sachant que la phase vapeur ionique est obtenue pour des petites valeurs de  $\kappa_v$ , une bonne estimation de la solution à l'Eq. (4.68) dans cette phase,  $\kappa_v^V$ , est obtenue en prenant la limite  $\kappa_v \rightarrow 0$ . Cette approximation nous permet de faire une connection entre la limite de l'approche variationnelle et le résultat du pore sans sel obtenu en section 4.2.3 Eq. (4.20). On a alors :

$$\kappa_v^V \approx \kappa_b \sqrt{\delta} e^{-\Delta W_p(0)/2} \quad (4.70)$$

où

$$\Delta W_p(0) = \frac{z^2 \ell_b}{2} \left( \frac{\varepsilon_b/\varepsilon_m - \delta}{R} + \frac{\delta - 1}{R_i} + \frac{\kappa_b}{1 + \kappa_b R_i} \right) \quad (4.71)$$

qui sont, respectivement, les contributions diélectriques et de Born pour un pore sans électrolyte, moins le potentiel chimique DH. La comparaison de Eq. (4.70) avec la solution numérique est faite sur la Fig. 4.8 et est excellente. On peut en principe améliorer la solution approchée Eq. (4.71) en développant  $\Delta W_p(\kappa_v)$  à l'ordre 2 de  $\kappa_v$ , mais cela mènera à une expression beaucoup plus compliquée. De façon intéressante, on remarque que le rapport entre  $\kappa_v^V$  et  $\kappa_v^L$  est essentiellement contrôlé par la première contribution diélectrique de l'Eq. (4.71), c'est-à-dire par le rayon du nanopore  $R$  et le saut diélectrique  $\varepsilon_m^{-1} - \varepsilon^{-1}$ .

## 4.4 Coefficients de partage

Le coefficient de partage  $k$  est tracé en fonction de  $c_b$  dans la Fig. 4.9 pour des rayons  $R = 1, 2$  and  $5 \ell_b$  et  $\delta = 1$  (sans l'exclusion de Born). Pour le plus petit rayon, une augmentation soudaine et discontinue de  $k$  apparaît lorsqu'il y a coexistence des phases : pour  $R = \ell_b$  la valeur de coexistence est  $c_b^{coex} \approx 1.2$  M et pour  $R = 2 \ell_b$ , il décroît jusqu'à  $c_b^{coex} \approx 0.11$  M. Cette transition discontinue disparaît quand  $R = 5 \ell_b$ , menant à une augmentation continue de  $k(c_b)$ . Cette transition a déjà été prédite théoriquement sans exclusion de Born pour des ions ponctuels [16, 18], et des ions de taille finie dans des cylindres [64].

Pour illustrer le rôle de la taille finie ionique, nous présentons dans la Fig. 4.9(b) la variation de  $k(c_b)$  pour divers rayons d'ions et  $\delta = 1$  :  $R_i = 0$  (ions ponctuels), 0.1, 0.2, 0.4 et 0.8  $\ell_b$ . Dans tous les cas, on observe la transition discontinue mais la variation de la concentration du réservoir de coexistence  $c_b^{coex}$  avec  $R_i$  est non monotone : dans un premier temps elle diminue légèrement quand  $R_i$  augmente jusqu'à 0.2  $\ell_b$  et augmente de nouveau, atteignant une plus grande valeur que celle pour des ions de  $R_i = 0.8 \ell_b$ . Cela est directement lié à la variation de la contribution diélectrique au potentiel de force moyenne,  $W_{\text{diel}}$ , qui n'est pas non plus monotone. Comme le montre la Fig. 4.7(b), elle décroît quand  $R_i$  augmente jusqu'à approximativement  $R_i \approx R/2$  et augmente de nouveau à cause des termes en  $\exp[2\kappa(R_i - R)]$  dans le premier terme de  $\Delta W_p$  dans l'Eq. (4.54).

Le rôle de l'énergie propre de Born dans le PMF,  $W_{\text{Born}}$  est mis en lumière dans la Fig. 4.9(c) pour  $\delta \neq 1$  et dans la Fig. 4.9 (d) pour différentes valeurs de  $R_i$ . Les coefficients de partage tracés dans ces 2 figures ont un niveau de saturation plus bas, contrôlé par  $e^{-W_{\text{Born}}}$  qui est indépendant de  $\kappa_v$ . C'est pourquoi, même dans un état liquide, l'énergie de solvation de Born diminue la concentration dans le pore. C'est une conséquence directe du fait que la contribution de Born domine le PMF dans l'état liquide (voir Fig. 4.6). De plus, la transition est translatée à des valeurs de coexistence plus élevées, et spécialement pour les petits ions, à cause du facteur  $1/R_i$  dans  $W_{\text{Born}}$ . Les courbes en tirets correspondent au cas d'un seul ion en moyenne présent dans le pore, fixé par  $k = (\frac{4}{3}\pi R^3 c_b)^{-1}$ . On voit clairement que cette courbe passe par la transition pour tout  $R$  et  $R_i$ . Ainsi l'état vapeur correspond au cas où il y a moins d'un seul ion dans le pore, en moyenne.

### 4.4.1 Diagrammes de phase

En traçant les courbes de la concentration de coexistence  $c_b^{coex}$  correspondant à la transition de premier ordre en fonction du rayon du nanopore, on peut construire le diagramme de phase montré en Fig. 4.10(a) pour 5 valeurs différentes de la constante diélectrique de l'eau  $\varepsilon$ , et celle de la membrane  $\varepsilon_m = 2$ . Pour de grands  $c_b$  et  $R$  l'électrolyte confinée se trouve

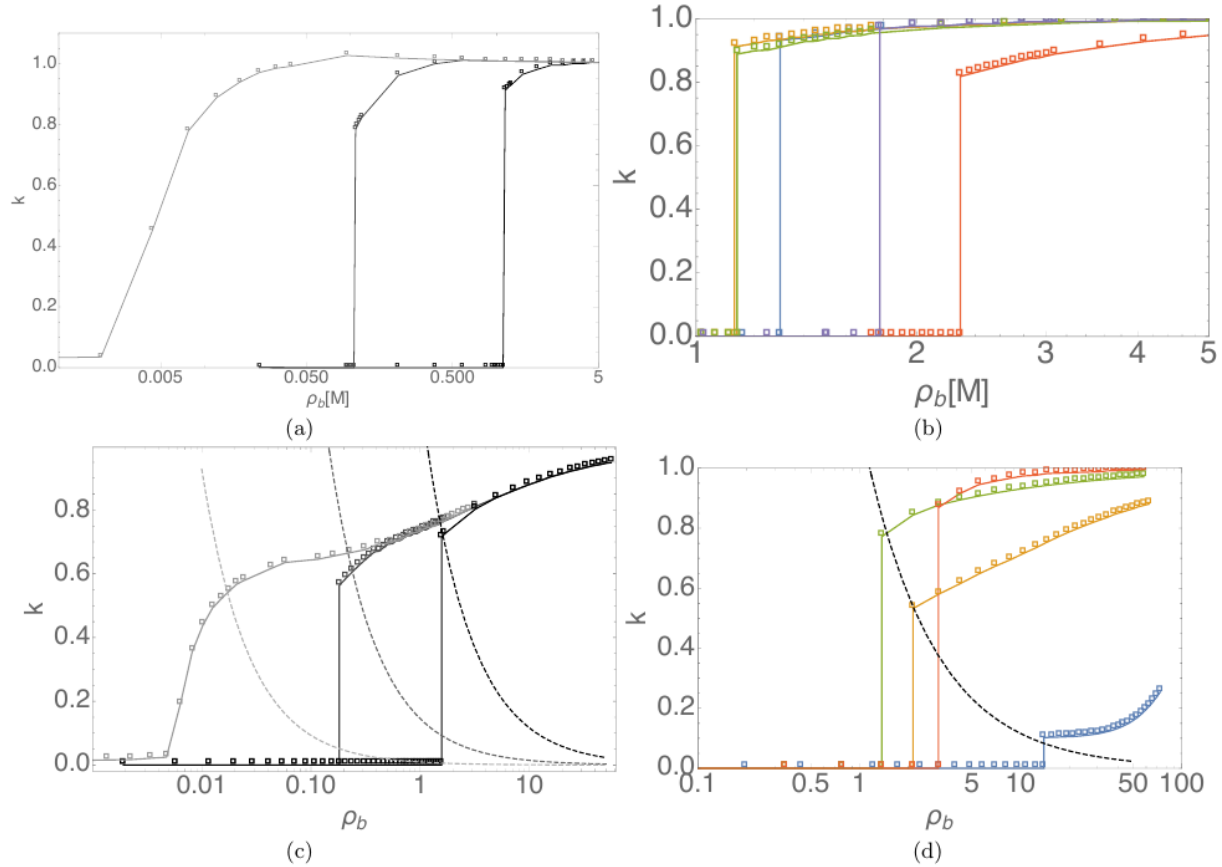


FIGURE 4.9 – (a) Coefficient de partage  $k = c/c_b = \kappa_v^2/(\delta\kappa_b^2)$  en fonction de la concentration dans le réservoir  $c_b$  (en affichage log-linéaire) pour différents rayons du pore neutre ( $R/\ell_b = 1, 2, 5$  de la droite vers la gauche),  $\varepsilon = \varepsilon_b = 78$  et  $\varepsilon_m = 2$ . La transition de la phase vapeur ionique ( $k \approx 0$ ) à la phase liquide ionique ( $k \approx 1$ ) arrive pour de petits rayons et disparaît pour des pores plus grands. Le rayon effectif a été fixé à  $R_i = 0.3 \ell_b$ . (b) Même figure pour différentes valeurs du rayon ionique effectifs  $R_i/\ell_b = 0$  (violet), 0.1 (bleu), 0.2 (orange), 0.4 (vert), 0.8 (rouge) ( $R = \ell_b$  et  $\varepsilon = \varepsilon_b$ ). (c) Même figure que (a) pour  $\varepsilon = 60$  ( $\delta = 1.3$ ). On observe clairement que l'énergie propre de Born augmente le  $c_b$  critique et diminue la valeur de saturation de  $k$  dans l'état liquide. (d) Même figure que pour (b) pour  $\varepsilon = 60$  ( $\delta = 1.3$ ) et  $R_i/\ell_b = 0.1$  (bleu), 0.2 (orange), 0.4 (vert), 0.8 (rouge). Les lignes en tirets correspondent au cas où, en moyenne, un seul ion est présent dans le pore.

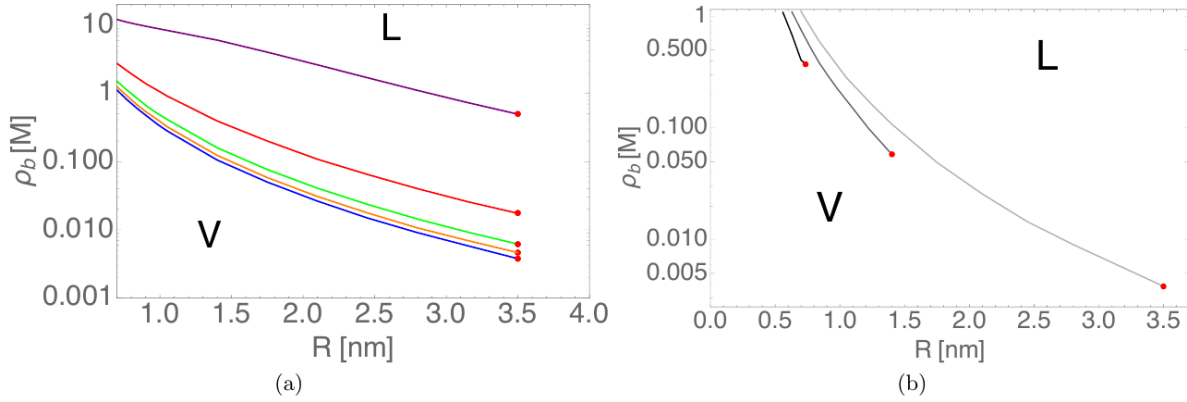


FIGURE 4.10 – (a) Diagramme de phase (en affichage linéaire-log) dans le plan rayon du pore  $R$  concentration  $c_b$  pour 5 constantes diélectriques différentes de l’eau dans le nanopore ( $\varepsilon = 20, 40, 70, 78$  de haut en bas) pour  $R_i = 0.3\ell_b$  et  $\varepsilon_m = 2$ . Le coin en bas à gauche correspond à la phase vapeur ionique et celui en haut à droite à la phase liquide ionique. Le point critique ( $R^*, c_b^*$ ) est montré par un point rouge. (b) Même figure que (a) mais pour  $\varepsilon_m = 2, 5, 10$  de la droite vers la gauche ( $\varepsilon = 60$  et  $R_i = 0.1\ell_b$ ).

dans la phase liquide ionique, et en dessous de la ligne de coexistence pour des  $c_b$  et  $R$  petits, il se trouve dans la phase vapeur ionique. Clairement, la ligne de coexistence se déplace vers de plus hautes valeurs de  $c_b$  quand  $\varepsilon$  diminue. En effet, la contribution diélectrique du PMF  $W_{diel}$  est proportionnelle à  $\delta$  pour un  $\kappa_v$  fixé, qui favorise donc l’état vapeur ionique. De façon intéressante, le rayon critique  $R^*$  (en rouge) ne change pas avec  $\varepsilon$ . C’est probablement dû au fait que le point critique est fixé par la diminution abrupte de  $\Delta W_p(\kappa_v)$ , qui est presque indépendante de l’énergie propre de Born [comme montré dans l’inclusion de la Fig. 4.6(b)].

Dans la Fig. 4.10(b) est illustré le rôle de la constante diélectrique de la membrane  $\varepsilon_m$  en changeant sa valeur de 2 à 10 pour  $\varepsilon = 60$  gardé constant. Augmenter  $\varepsilon_m$  translate la ligne de coexistence vers la gauche et favorise l’état liquide, mais le point critique bouge également à un plus petit rayon  $R^*$  et à des plus grandes concentrations  $c_b^*$ .

On illustre l’influence du rayon de l’ion  $R_i$  dans la Fig. 4.11 pour  $R_i = 0, 0.1, 0.2, 0.5$  et  $0.8 \ell_b$  pour (a)  $\varepsilon = \varepsilon_b$  et (b)  $\varepsilon = 60$ . Le fait que les courbes soient presque superposées dans le cas (a) confirme que  $R_i$  joue un rôle essentiel seulement dans l’exclusion de Born (le dernier terme dans l’expression de Eq. (4.54)). En effet, les termes qui dépendent de  $\kappa R_i \ll 1$  n’influencent pas  $W_{diel}$  et  $W_{DH}$ . Au contraire, pour  $\delta > 1$ , la Fig. 4.11 montre que l’on favorise l’état liquide quand  $R_i$  augmente, grâce à la diminution du  $1/R_i$  dans  $W_{Born}$ . Le comportement non monotone observé dans la (Fig. 4.9(d) (pour  $R = \ell_b = 0.7$  nm) arrive seulement pour de petits rayons  $R$  de nanopore. Dans tous les cas le décalage de la courbe de coexistence demeure assez petit.



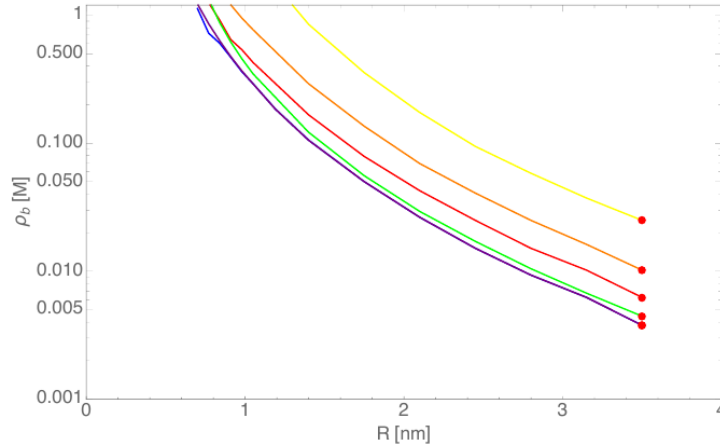


FIGURE 4.11 – Même figure que Fig. 4.10 pour différents rayons ioniques ( $\varepsilon_m = 2$ ) : pour  $\varepsilon = 78$  les trois courbes sont quasiment superposées [ $R_i/\ell_b = 0$  (bleu clair), 0.2 (bleu) et 0.5 (violet)], tandis qu’elles sont décalées vers des plus hautes valeurs de  $c_b$  quand  $R_i$  diminue avec  $\varepsilon = 60$  [ $R_i/\ell_b = 0.1$  (jaune), 0.2 (orange), 0.5 (rouge) et 0.8 (vert)].

On étudie l’influence du rayon du pore  $R$  sur le coefficient de partage  $k$  et la pression osmotique totale dans le pore  $p = -k_B T \omega$  en insérant  $\kappa_v$  après minimisation pour  $c_b = 0.5$  mol/L (voir Fig. 4.12(a)). De façon similaire à l’Eq. (4.6)(a) et (c),  $k$  augmente de façon abrupte de l’état vapeur ionique à petit rayon à l’état liquide pour de grands rayons avec un rayon critique de  $R \approx 0.9$  nm pour  $\delta = 1$ ,  $\approx 1$  nm pour  $\delta = 1.3$  ( $\varepsilon = 60$ ) et  $\approx 1.2$  nm pour  $\delta = 1.95$  ( $\varepsilon = 40$ ). La valeur de saturation pour  $k$  est rapidement atteinte et descend de 1 vers 0.4 quand  $\delta$  augmente. Elle correspond à la diminution de  $\kappa_v^L$  donné par Eq. (4.69) car  $k \approx (\kappa_v^L)^2 / (\delta \kappa_b^2) = e^{-W_{\text{Born}}}$ . C’est pourquoi, dans l’état liquide ionique à  $R$  fixé, la concentration dans le pore  $c$  diminue quand  $\delta = \varepsilon_b / \varepsilon$  augmente. La signature de la transition apparaît également dans la Fig. 4.12(b) où la pression augmente de trois ordres de grandeur à la transition pour  $\delta = 1$ . Quand  $\delta$  augmente la transition se fait pour un rayon plus élevé et le saut est plus petit, d’un ordre de grandeur de moins pour  $\varepsilon = 20$ .

Dans l’état liquide et pour  $c_b$  grand ou  $R$  grand, la pression est donnée par le grand-potentiel  $\beta p = -\omega(\kappa_v^L)$ , en supposant que le terme d’interaction avec le pore qui dépend de  $W_{\text{conf}}$  est négligeable. Dans cette limite, la pression peut être approchée par le résultat DH habituel du réservoir (voir [71]), mais avec une concentration en sel et une constante diélectrique appropriée pour un nanopore et différente de la valeur réelle du réservoir :

$$\beta p_b = 2c_b e^{-W_{\text{Born}}} - \frac{1}{8\pi R_i^3} \left[ 2\kappa_v^L R_i - 2 \ln(1 + \kappa_v^L R_i) - \frac{(\kappa_v^L R_i)^2}{1 + \kappa_v^L R_i} \right] \quad (4.72)$$

avec  $\kappa_v$ , approché par  $\kappa_v^L$ , donné par Eq. (4.69). Cette pression équivalente à celle du réservoir

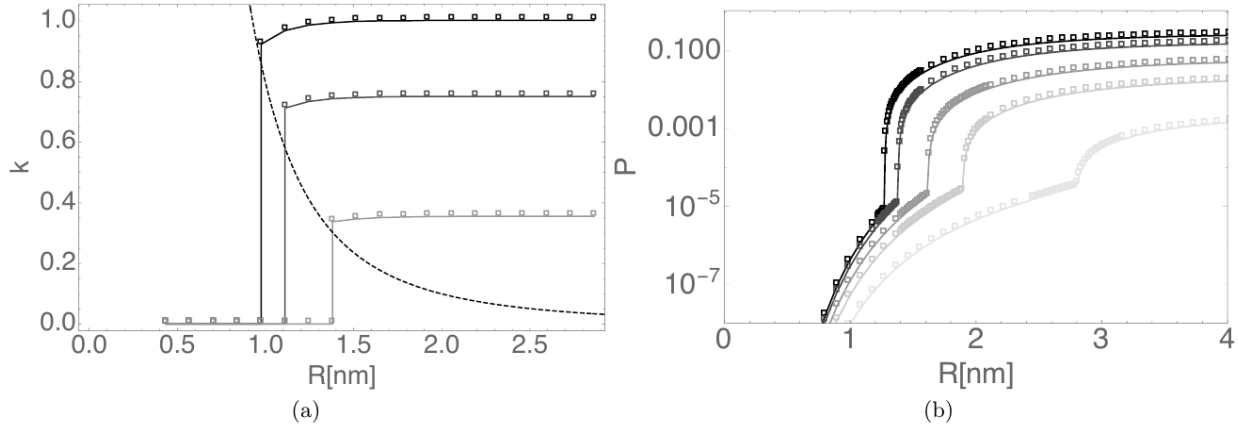


FIGURE 4.12 – Influence du rayon du pore  $R$  (pour  $c_b = 0.5$  mol/L,  $R_i = 0.3 \ell_b$  sur (a) le coefficient de partage  $k$  (la ligne pointillée correspond au cas d'un seul ion en moyenne dans le pore) pour  $\epsilon = \epsilon_b, 60, 40$  de la gauche vers la droite. (b) Pression osmotique totale  $p = -k_B T \omega$  (en unités de  $k_B T / \ell_b^3 \approx 1.1 \times 10^7$  Pa à température ambiante) en fonction de  $R$  pour  $\epsilon = \epsilon_b, 60, 40, 30, 20$  de gauche à droite.

diminue quand  $\delta$  augmente essentiellement à cause du premier terme, car la concentration du pore  $c$  diminue quand  $\delta$  augmente. Elle vaut à peu près  $0.18 k_B T / \ell_b^3 \approx 20$  bar pour  $\delta = 1$  et  $0.06 k_B T / \ell_b^3 \approx 7$  bar pour  $\delta = 1.95$  avec  $R_i = 0.3 \ell_b$ ,  $c_b = 0.5$  mol/L. Ces valeurs correspondent en effet aux valeurs de saturation pour grand  $R$  des courbes noir et gris clair observées sur la Eq. (4.12)(b). Ainsi la pression est une bonne observable pour étudier la transition liquide-vapeur (LV) ionique et l'influence de  $\delta$  sur le rayon critique.

Pour finir, nous considérons le cas d'un pore légèrement chargé avec  $\sigma = -0.02$  C/m<sup>2</sup>. Nous traçons sur la Fig. 4.13 les coefficients de partage des contre-ions  $k_+(c_b)$  et co-ions  $k_-(c_b)$  pour  $R/\ell_b = 1, 2$  et  $5$  et pour  $\epsilon = 78$  et  $60$ . Comme attendu pour cette charge de surface  $k_+ > 1$  et  $k_- < 1$ . De plus la transition reste visible sur  $k_-$ , mais pas sur  $k_+$ . Comme on pourrait s'y attendre, le fait que  $\epsilon$  varie de  $\epsilon_b$  à  $60$  diminue à la fois  $k_+$  et  $k_-$  dans la phase liquide, à cause de l'exclusion de Born. Pour des  $c_b$  faibles,  $k_- \approx 0$  et d'après l'Eq. (4.66),  $k_+ \approx 3|\sigma|/(eRc_b)$  ce qui correspond aux asymptotes observées sur la Fig. 4.13 pour les faibles  $c_b$ .

Pour un petit rayon du nanopore  $R = \ell_b$ , et une plus petite valeur de densité de charges de surface  $\sigma = -0.002$  C/m<sup>2</sup>, qui pourrait par exemple être causée par un défaut de charge sur la surface du nanopore, la transition est aussi observable sur  $k_+$  à presque la même concentration du réservoir que pour  $\sigma = -0.02$  C/m<sup>2</sup>,  $c_b^{coex} \approx 0.025$  M pour  $\delta = 1$  et  $c_b^{coex} \approx 0.03$  M pour  $\delta = 1.3$ . C'est parce qu'à cette valeur de  $c_b$ ,  $k_+ = 3|\sigma|/(Rc_b) \approx 0.35 < 1$ , et un saut arrive à la transition à une valeur plus grande que  $k_+ = 1$ . Ainsi, pour une charge de surface  $|\sigma|$  suffisamment faible et un petit rayon  $R$ , la transition est même remarquable

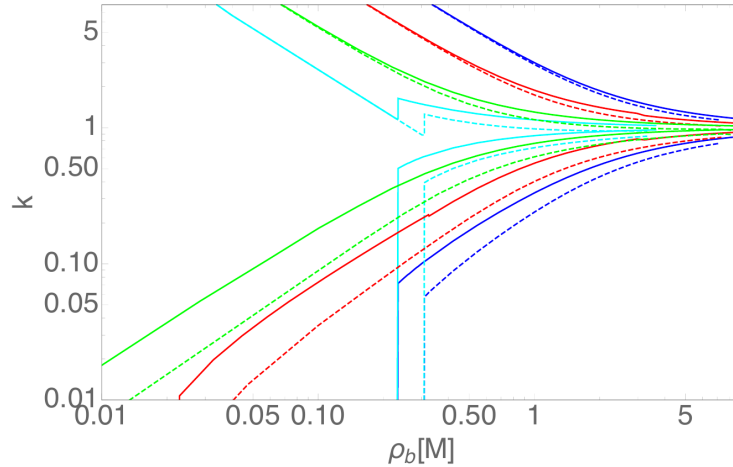


FIGURE 4.13 – Coefficient de partage des contre-ions  $k_+(c_b)$  (haut) et des co-ions  $k_-(c_b)$  (bas) pour divers rayons du pore avec  $\varepsilon = 78$  (lignes solides) et  $\varepsilon = 60$  (lignes pointillées) pour un nanopore chargé avec  $\sigma = -0.02 \text{ C/m}^2$  ( $R_i = 0.3\ell_b$ ) :  $R = \ell_b$  (bleu),  $R = 2\ell_b$  (rouge), et  $R = 5\ell_b$  (vert). La transition est aussi visible sur  $k_+$  pour une charge de surface plus petite  $\sigma = -0.002 \text{ C/m}^2$  (cyan)

sur les coefficients de partage des contre-ions. Pour des plus grands  $|\sigma|$  le système reste dans le régime de bonne exclusion des co-ions, où  $k_- \ll k_+$  ; pour une large gamme de  $c_b$ .

## 4.5 Discussion et conclusion

Après avoir contextualisé ce chapitre en résumant les recherches qui ont mené à ces travaux, comme les effets du confinement de l'eau sur sa constante diélectrique, la transition de phase vapeur-ionique, et le rôle de l'énergie propre de Born, nous avons étudié dans un premier temps l'énergie propre d'un ion test dans le réservoir puis dans un nanopore sphérique d'un rayon de l'échelle du nanomètre dans le cadre de la théorie électrostatique de Debye-Hückel,  $\Delta W_p$  donné en Eq. (4.54). Ces résultats nous ont permis d'étudier la physique statistique d'un électrolyte dans un nanopore sphérique, et plus particulièrement l'impact des paramètres comme la constante diélectrique de l'eau confinée dans le pore  $\varepsilon$ , le rayon du pore  $R$ , le rayon de solvation de l'ion  $R_i$  sur les coefficients de partage  $k_{\pm}$ . Nous avons ensuite déduit à partir de  $\Delta W_p$  le grand-potentiel variationnel décrivant le comportement de l'électrolyte dans le pore, Eq. (4.60), et en le minimisant, obtenu le paramètre d'écranage variationnel  $\kappa_v$  qui donne accès à la concentration et à la pression dans le pore. La concentration dans le pore est gouvernée par trois contributions :

- $W_{\text{conf}}$ , la contribution diélectrique, qui est la seule dépendant du saut diélectrique  $(\varepsilon_m^{-1} - \varepsilon^{-1})$

- $W_{\text{DH}}$ , la contribution de solvation dépendant surtout de  $\kappa_v$  et  $\kappa_b$
- $W_{\text{Born}}$  la contribution de Born qui dépend surtout de la différence des constantes diélectriques entre le pore et le réservoir ( $\varepsilon^{-1} - \varepsilon_b^{-1}$ ), mais qui a la particularité de ne pas dépendre de  $\kappa_v$  ni de  $\kappa_b$  et donc de la concentration en sel dans le pore ou dans le réservoir.

La principale contribution de ce travail est de mettre en évidence la transition de phase du premier ordre qui a lieu dans le pore entre l'état vapeur ionique et l'état liquide ionique, en prenant en compte l'effet de Born, ce qui n'avait pas été réalisé avant. On trouve l'état vapeur pour des petites concentrations du réservoir  $c_b$ , et des petits rayons du pore  $R$ . À l'inverse, l'état liquide ionique se trouve à grandes concentrations ou grands rayons du pore. Cette transition est décrite complètement par un diagramme de phase (Fig. 4.10) où sont tracées les courbes de coexistence dans le plan  $(R, c_b)$ . La transition se passe pour un intervalle  $20 \leq \varepsilon \leq 78$  (pour des ions de rayon  $R_i \approx 0.2$  nm et  $\varepsilon_m = 2$ ). Pour des valeurs inférieures de la constante diélectrique, l'électrolyte reste dans l'état vapeur ionique, sans qu'aucun ion n'entre. Nous avons ensuite comparé les transitions avec et sans effet de Born. Le plus remarquable est l'invariance du rayon critique  $R^*$  par rapport à  $\varepsilon$ , et sa dépendance évidente avec  $\varepsilon_m$ . L'impact de l'énergie propre de Born sur le coefficient de partage  $k$  est important, car il est réduit d'un facteur  $\exp(-W_{\text{Born}})$ . Nous avons enfin mis en lumière l'effet de la densité de charge de surface sur cette transition de phase : pour des pores (faiblement) chargés, on est dans un régime de bonne exclusion des co-ions où  $k_- \ll k_+$  jusqu'à la transition de phase dans l'état liquide ionique où  $k_-$  se rapproche de  $k_+$  à mesure que la concentration augmente.

Il est important de revenir sur les approximations utilisées pour mener les calculs de ce chapitre. La première et la plus évidente est le fait que si le focus est mis sur des nanopore cylindrique dans le reste de ce manuscrit, nous traitons ici un nanopore sphérique. Bien que ce soit pertinent pour certains systèmes, nous avons sur-estimé les effets de confinement. Sur la Fig. 4.14 on voit que pour les mêmes paramètres ( $\varepsilon_m = 2$ ,  $R \approx 1 \ell_b$ ), la transition du premier ordre se déroule à une concentration du réservoir bien inférieure  $c_b = 0.2$  mol.L<sup>-1</sup> par rapport à la transition dans le pore sphérique à  $c_b \approx 1$  mol.L<sup>-1</sup>. De même, le point critique  $R^*$  du cas cylindrique est inférieur à celui du cas sphérique (respectivement 1.4 nm et 3.5 nm). Ce sont deux conséquences évidentes des effets de confinements, qui rendent le passage vers la phase liquide ionique plus difficile dans le cas sphérique. Il faut remarquer que cet la ref.[18] utilise des ions ponctuels, et non des ions de tailles finies. Mais nous avons montré dans la Fig. 4.9(b) que diminuer  $R_i$  ne diminue pas systématiquement la concentration de coexistence. Celle-ci diminue en effet pour des  $R_i$  allant de  $R_i \approx R$  à  $R_i \approx 2\ell_b$ , et augmente de nouveau pour des  $R_i$  plus faibles. Ainsi il est intéressant de noter que les ions ponctuels sur-estiment déjà

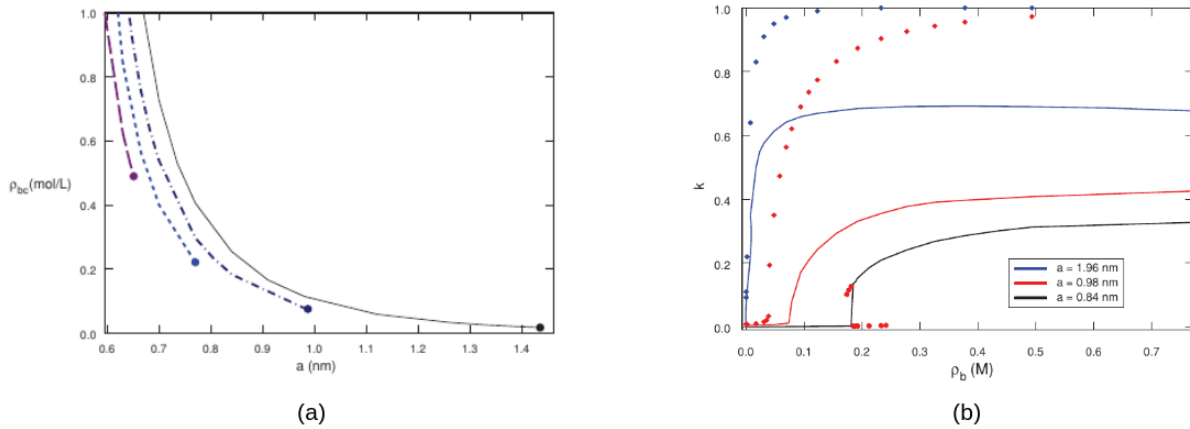


FIGURE 4.14 – Figures décrivant les transitions de phase liquide-vapeur ionique dans un cylindre, prises de l'article de Buyukdagli et al. [18] (Fig. 6 et 7). (a) Diagramme de phase caractérisant la transition du premier ordre pour des pores neutres ( $\epsilon_m = 1, 2, 3, 4$  de droite à gauche). La ligne de coexistence sépare les deux phases avec le point critique à sa fin. (b) Coefficient de partage en fonction de la concentration dans le réservoir  $c_b$  avec  $\epsilon_m = 2$  pour des rayons du pore  $R = 1.96, 0.98$  et  $0.84$  nm (lignes pleines, de haut en bas). En pointillés il s'agit des solutions métastables. La transition du 1er ordre n'arrive que pour  $R \leq 0.84$  nm

la concentration de coexistence, et les effets de confinements dû à la géométrie sphérique la sur-estiment encore plus malgré la modélisation des ions comme des ions de taille finie dans notre cas, c'est-à-dire que l'on s'attend à ce qu'un pore cylindrique avec des ions de taille finie ait une concentration de coexistence encore plus faible. Cela est une piste pour un travail ultérieur. Mais cela complique les calculs à cause de la perte de la symétrie sphérique pour le pore, alors que l'ion lui a une géométrie sphérique comme l'illustre la Fig. 4.15. Le pore en (a) est repéré avec un rayon  $R$  fixe, là où en (b) la composante radiale qui détermine la surface du pore dépend de  $\theta$  et  $\phi$ , amenant à des fonctions qui décrivent le potentiel électrostatique beaucoup plus complexes issues de l'interaction avec une surface cylindrique.

Nous avons également supposé dans le cas des pores chargés l'électroneutralité satisfaite par l'Eq. (4.66), ce qui implique que la charge de surface n'apparaisse pas explicitement dans l'énergie propre  $\Delta W_p$ . Ce problème qui a été soulevé par Levy *et al.* [56] est encore à clarifier en utilisant par exemple des simulations Monte-Carlo. C'est pourquoi il serait très intéressant d'explorer ce travail sur les transitions de phases liquide-vapeur ionique à l'aide de méthodes numériques.

Notre approche peut être également étendue au cas opposé où la membrane a une constante diélectrique plus élevée que celle de la solution confinée : les ions sont alors attirés vers la surface du pore à cause des effets diélectriques. C'est par exemple le cas pour les électrodes de carbone pour produire de l'énergie bleue. Il est donc capital d'inclure les

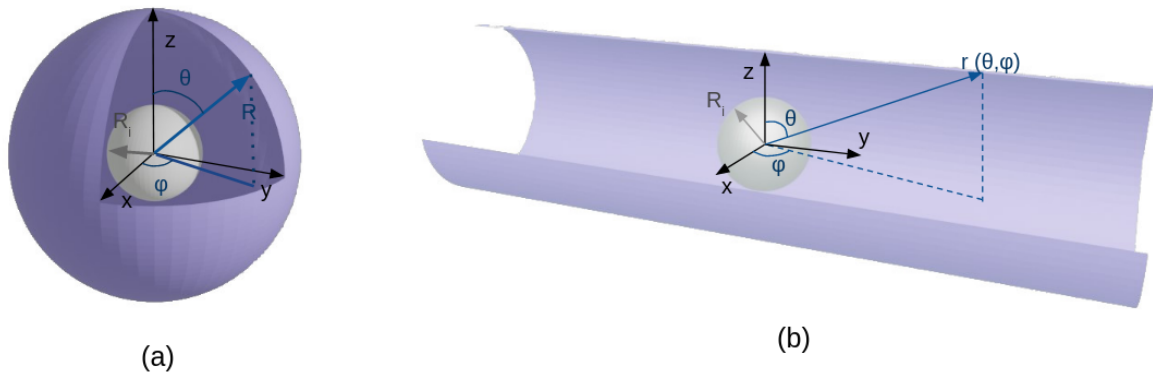


FIGURE 4.15 – Schéma d'un ion test de taille finie  $R_i$  dans un pore (a) sphérique et (b) cylindrique. On a représenté les coordonnées sphériques des pores respectifs, avec le pore sphérique ayant une coordonnée radiale fixe tout comme l'ion test situé au centre du pore, contrairement au cylindre dont la coordonnée radiale dépend des angles longitudinaux et radiale  $r(\theta, \phi)$ .

interactions de volume exclu pour éviter une augmentation non-physique de la concentration en ion près de la surface du pore. Cela pourrait être fait en se référant à [64]. Cette méthode propose d'utiliser la formule de la pression de Carnahan-Starling afin de calculer la contribution émergeant de l'interaction de cœurs durs entre les ions sur le grand-potentiel variationnel pour des ions de rayons électrostatiques nuls, c'est-à-dire le contraire de ce que l'on propose : des ions de taille finie d'un point de vue électrostatique, mais qui n'ont pas de répulsion de cœur dur entre eux. L'intérêt de cette formule est d'être presque exacte jusqu'à des températures de solidification des liquides neutres [19, 66].

# Chapitre 5

## Second ordre de la théorie des champs variationnelle appliquée aux électrolytes

### 5.1 Étude d'un modèle simple de la théorie variationnelle

La majorité des intégrales fonctionnelles ne peuvent pas être calculées exactement. C'est pourquoi il a été nécessaire de développer des méthodes permettant d'approcher le résultat voulu. Il existe par exemple les méthodes perturbatives, mais qui ne sont pas forcément adaptées pour des problèmes impliquant des couplages importants, car cela crée des divergences. Des méthodes variationnelles ont donc été élaborées originalement pour calculer les intégrales de chemins à température finie par Feynman et Kleinert dans le cadre de la mécanique quantique [28, 50].

#### 5.1.1 Introduction à l'approche variationnelle

Pour mettre en place la théorie variationnelle utilisée dans le Chapitre 4, que nous appellerons dorénavant du premier ordre, nous utilisons un hamiltonien variationnel  $H_0$ , assez simple pour pouvoir faire les calculs : c'est un ansatz de l'hamiltonien du problème,  $H$  que l'on cherche à estimer :

$$\mathcal{Z} = \int \mathcal{D}\phi e^{-\beta H} \int \mathcal{D}\phi e^{-\beta(H-H_0)} e^{-\beta H_0} = \mathcal{Z}_0 \langle e^{-\beta(H-H_0)} \rangle_0 \quad (5.1)$$

où l'indice 0 signifie une moyenne faite avec l'hamiltonien  $H_0$  :

$$\langle X \rangle_0 = \frac{1}{\mathcal{Z}_0} \int X e^{-\beta H_0} \mathcal{D}\phi \quad (5.2)$$

Au premier ordre,  $\langle e^{-\beta(H-H_0)} \rangle_0 = 1 - \beta \langle H - H_0 \rangle + \mathcal{O}(\beta \langle H - H_0 \rangle)^2$ . L'idée est donc de faire en sorte que l'hamiltonien d'essai  $H_0$  soit le plus proche possible de l'hamiltonien réel  $H$ . Nous pouvons donc écrire

$$\langle e^{-\beta(H-H_0)} \rangle_0 \geq 1 - \beta \langle H - H_0 \rangle \quad \text{donc} \quad \Omega \leq \Omega_{v,1} \quad (5.3)$$

où le grand-potentiel thermodynamique est  $\Omega = -k_B T \ln \mathcal{Z}$  et

$$\Omega_{v,1} = -k_B T \ln \mathcal{Z}_0 + \langle H - H_0 \rangle_0 \quad (5.4)$$

Si on développe  $\langle e^{-\beta(H-H_0)} \rangle_0$  au second ordre en  $\beta \langle H - H_0 \rangle_0$ , on définit alors

$$\Omega_{v,2} = -k_B T \ln \mathcal{Z}_0 + \langle H - H_0 \rangle_0 - \frac{\beta}{2} \langle (H - H_0)^2 \rangle_{0,c} \quad (5.5)$$

où nous définissons la moyenne connexe  $\langle (H - H_0)^2 \rangle_c = \langle (H - H_0)^2 \rangle_0 - \langle H - H_0 \rangle_0^2$ .

Dans la suite, nous allons étudier les différences entre la minimisation du grand-potentiel variationnel à l'ordre 1 et celle à l'ordre 2 sur des modèles très simples unidimensionnels.

### 5.1.2 Modèle simple au deuxième ordre

Avant de travailler sur un système physique, nous proposons de regarder l'apport de la méthode variationnelle au second ordre pour un potentiel beaucoup plus simple que celui étudié pour les électrolytes avec comme expressions un hamiltonien  $H$  pour lequel on a un résultat pour la fonction de partition et un hamiltonien d'essai gaussien  $H_0$  (les énergies sont en unités de  $k_B T$ ) :

$$H(x) = \frac{k}{2}x^2 + \lambda x^4 \quad (5.6)$$

$$H_0(x) = \frac{k_0}{2}(x - x_0)^2 \quad (5.7)$$

Ce potentiel est usuellement utilisé dans les études théoriques des transitions de phase dans les approches de théorie des champs au second ordre [83]. Nous le reprenons pour l'étudier dans notre perspective. Pour la fonction de partition exacte, nous obtenons

$$\Omega_{\text{exact}} = -\ln \int_{-\infty}^{\infty} e^{-H(x)} dx = -\ln \left[ \frac{e^{\frac{k^2}{32\lambda}} \sqrt{k} K_{1/4} \left( \frac{k^2}{32\lambda} \right)}{2\sqrt{2\lambda}} \right] \quad (5.8)$$



que nous allons comparer aux résultats de la méthode variationnelle présentée ci-dessous. Nous obtenons premièrement comme grand-potentiel variationnel au 1er ordre :

$$\Omega_{v,1} = \frac{1}{2} \ln \left( \frac{k_0}{2\pi} \right) + \frac{k - k_0}{2} \langle x^2 \rangle_0 + \frac{k_0}{2} x_0^2 + \lambda \langle x^4 \rangle_0 \quad (5.9)$$

En minimisant ce potentiel par rapport à  $x_0$ , on obtient directement  $x_0 = 0$ . Pour la suite du calcul, nous utilisons les résultats classiques du théorème de Wick

$$\langle x^{2n} \rangle_0 = (2n - 1)!! \langle x^2 \rangle_0^n \quad (5.10)$$

sachant que  $\langle x^2 \rangle_0 = \frac{1}{k_0}$ . Nous écrivons directement le résultat au 2d ordre :

$$\begin{aligned} \Omega_{v,2} &= \frac{1}{2} \ln \left( \frac{k_0}{2\pi} \right) + \frac{k - k_0}{2} \langle x^2 \rangle_0 + \lambda \langle x^4 \rangle_0 - \frac{(k_0 - k)^2}{8} (\langle x^4 \rangle_0 - \langle x^2 \rangle_0^2) \\ &\quad + \frac{\lambda(k_0 - k)}{2} (\langle x^6 \rangle_0 - \langle x^4 \rangle_0 \langle x^2 \rangle_0) - \frac{\lambda^2}{2} (\langle x^8 \rangle_0 - \langle x^4 \rangle_0^2) \end{aligned} \quad (5.11)$$

$$= \frac{1}{2} \ln \left( \frac{k_0}{2\pi} \right) + \frac{k - k_0}{2k_0} + \frac{3\lambda}{k_0^2} - \frac{(k_0 - k)^2}{4} \frac{1}{k_0^2} + 6\lambda \frac{k_0 - k}{k_0^3} - 48 \frac{\lambda^2}{k_0^4} \quad (5.12)$$

Nous pouvons donc séparer le grand-potentiel thermodynamique en deux contributions : la contribution venue du premier ordre variationnel,  $\Omega_1$ , et celle du second. Nous pouvons travailler avec seulement deux paramètres adimensionnés au lieu de trois, en définissant  $K_0 = k_0/k$  et  $\Lambda = \lambda/k^2$ . Après un décalage des énergies selon  $\tilde{\Omega} = \Omega - \frac{1}{2} \ln(k/(2\pi))$ , nous obtenons :

$$\tilde{\Omega}_1(K_0, \Lambda) = \frac{1}{2} \ln K_0 + \frac{1}{2K_0} - \frac{1}{2} + \frac{3\Lambda}{K_0^2} \quad (5.13)$$

$$\tilde{\Omega}_2(K_0, \Lambda) = \tilde{\Omega}_1 - \frac{1}{4} \left( 1 - \frac{1}{K_0} \right)^2 + \frac{6\Lambda}{K_0^2} \left( 1 - \frac{1}{K_0} \right) - 48 \frac{\Lambda^2}{K_0^4} \quad (5.14)$$

Nous traçons le grand-potentiel variationnel au premier ordre  $\Omega_1$  (en bleu) et au second ordre  $\Omega_2$  (en orange) en fonction de  $K_0$  pour  $\Lambda = 0.05$  sur la Fig. 5.1. Nous voyons que  $\Omega_1(K_0, \Lambda)$  présente un minimum vers  $K_0^* = 1.3$ . Il s'agit donc de la valeur retenue pour  $K_0$  pour cette valeur de  $\Lambda$  au premier ordre dans le cadre de la théorie variationnelle. La courbe  $\Omega_2(K_0, \Lambda)$  n'a en revanche ni minimum ni maximum, mais un point d'inflexion de dérivée nulle non loin de là où se trouve le minimum de  $\Omega_1$ . Nous avons vérifié que ces deux points coïncident bien lorsque  $\Lambda = 0$  (pour lequel la solution triviale est  $K_0 = 1$ ). Nous choisissons donc ce point d'inflexion qui définit  $K_0^*$  à l'ordre 2.

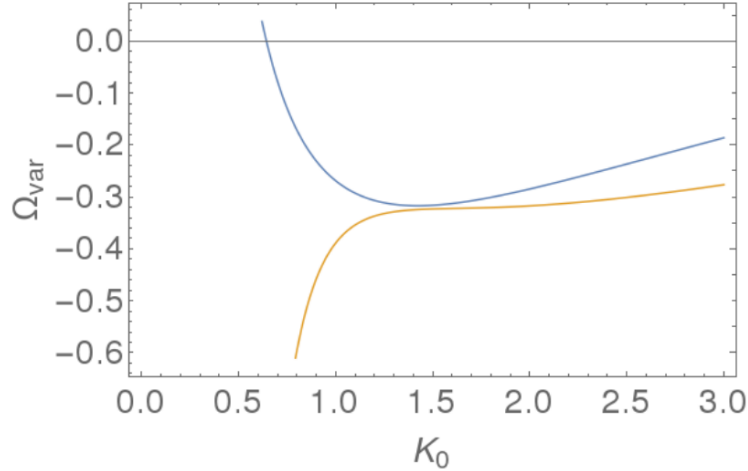


FIGURE 5.1 – Comparaison du grand-potentiel thermodynamique variationnel au premier (en bleu) et au deuxième ordre (en orange) pour  $\Lambda = 0.05$ . Le minimum du premier est proche du point d’inflexion du second.

En minimisant analytiquement le premier ordre, Eq. (5.13), nous obtenons

$$K_0^*|_1(\Lambda) = \frac{1}{2} \left( 1 + \sqrt{1 + 48\Lambda} \right) \quad (5.15)$$

où l’on trouve bien  $K_0^* = 1$  pour  $\Lambda = 0$ . En réinjectant  $K_0^*|_1(\Lambda)$  dans  $\tilde{\Omega}_1(K_0, \Lambda)$ , nous obtenons

$$\tilde{\Omega}_1(\Lambda) = \frac{1}{2} \ln \left( \frac{1 + \sqrt{1 + 48\Lambda}}{2} \right) - \frac{1}{2} + \frac{1}{1 + \sqrt{1 + 48\Lambda}} + \frac{12\Lambda}{(1 + \sqrt{1 + 48\Lambda})^2} \quad (5.16)$$

Au second ordre, la valeur optimale de  $K_0$  est donnée par :

$$K_0^*|_2 = \text{Re} \left[ \frac{1}{2} \left( 1 + \sqrt{-8i\sqrt{15}\Lambda + 72\Lambda + 1} \right) \right] \quad (5.17)$$

Nous traçons les solutions Eqs. (5.15,5.17) sur la Fig. 5.2(a). Nous voyons que la solution variationnelle du second ordre est légèrement supérieure à celle du premier ordre, mais que les deux suivent un comportement similaire. Pour évaluer la qualité de la méthode variationnelle, il nous faut d’une façon similaire au premier ordre réinjecter  $K_0^*|_2(\Lambda)$  dans  $\tilde{\Omega}_2(K_0, \Lambda)$ , ce qui nous permet d’afficher  $\tilde{\Omega}_2(\Lambda)$  sur la Fig. 5.2(b).

Nous voyons tout d’abord de façon évidente que la méthode variationnelle du second ordre donne des résultats presque superposés avec la solution exacte de  $\Omega_{\text{exact}}(\Lambda)$ , Eq. (5.8). Le premier ordre donne quant à lui un résultat proche qui lui est légèrement supérieur, en cohérence avec l’Eq. (5.3).

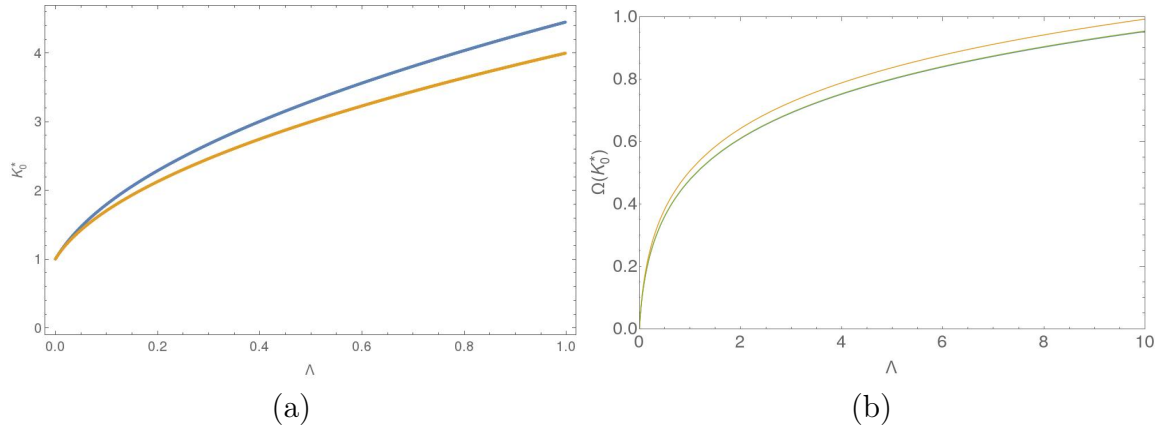


FIGURE 5.2 – (a) Constante de raideur optimale  $K_0^*(\Lambda)$  obtenue au 1er (orange) et au 2d ordre (bleu). (b) Grand-potentiel  $\tilde{\Omega}_{\text{exact}}(\Lambda)$  (en bleu),  $\tilde{\Omega}(K_0^*(\Lambda), \Lambda)$  au 1er (orange) et 2d (vert) ordre. À cette échelle,  $\tilde{\Omega}_{\text{exact}}$  et  $\tilde{\Omega}_2$  sont confondus.

Le cas particulier  $k = 0$  a déjà été étudié par Neveu [79] pour tous les ordres impairs, pour lesquels l’inégalité Eq. (5.3) reste valable. Nous retrouvons les conclusions précédentes, en particulier, nous obtenons

$$\Omega_1(\lambda) = -0.5477 + \frac{1}{4} \ln \lambda \quad (5.18)$$

$$\Omega_{\text{exact}}(\lambda) = -0.5949 + \frac{1}{4} \ln \lambda \quad (5.19)$$

Nous pouvons donc conclure que pour ce “modèle jouet”, l’approche variationnelle au 2d ordre, s’effectuant en recherchant le point d’inflexion de  $\Omega_{v,2}(k_0)$  conduit à une excellente approximation du grand-potentiel exact.

### 5.1.3 Modèle simple alternatif au deuxième ordre

Pour un même hamiltonien quadratique  $H_0$ , donné à l’Eq. (5.7) avec  $x_0 = 0$ , nous proposons d’étudier un hamiltonien plus proche de celui des électrolytes suivant :

$$H(x) = \frac{k}{2} x^2 - 2\lambda \cos x \quad (5.20)$$

Le terme  $+\lambda x^4$  est remplacé par  $-2\lambda \cos x$  dans l’Eq. (5.6). Une justification physique d’un tel hamiltonien est que c’est celui de deux espèces avec une interaction, répulsive entre particules identiques et attractive entre particules différentes, constante et indépendante de la distance entre particules [31]. Dans ce cas le paramètre  $\lambda$  correspond à la fugacité des ions et  $k$  à  $k_B T$  divisé par l’amplitude des interactions.

En utilisant  $\langle e^{ix} \rangle = e^{-(x^2)_0/2}$ , nous obtenons cette fois-ci les grand-potentiels variationnels

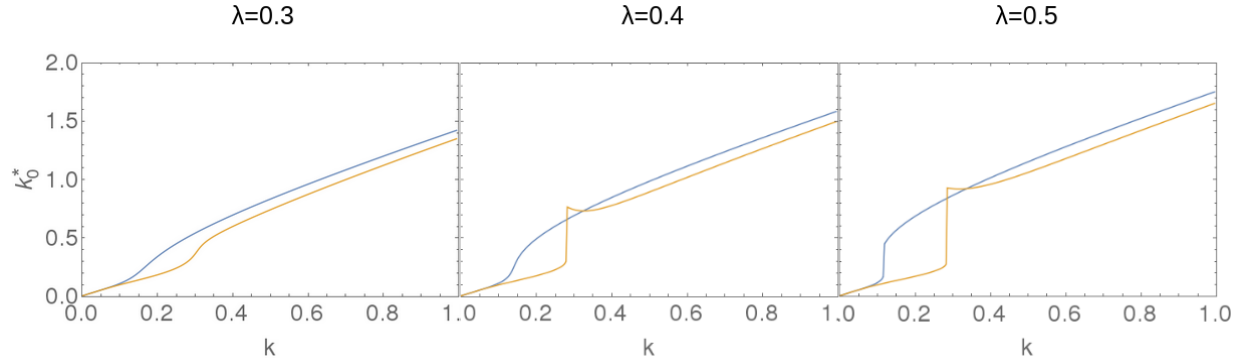


FIGURE 5.3 – Paramètre optimisé  $k_0^*$  en fonction de  $k$  pour 3  $\lambda$  différents. Approche variationnelle du premier ordre en bleu et second ordre en orange.

du premier et second ordre suivants

$$\Omega_1 = \frac{1}{2} \ln \left( \frac{k_0}{2\pi} \right) + \frac{k}{2k_0} - \frac{1}{2} - 2\lambda e^{-\frac{1}{2k_0}} \quad (5.21)$$

$$\Omega_2 = \Omega_1 - \frac{1}{4} \left( 1 - \frac{k}{k_0} \right)^2 + \frac{\lambda}{k_0} \left( 1 - \frac{k}{k_0} \right) e^{-\frac{1}{2k_0}} - \lambda^2 \left( 1 - e^{-\frac{1}{k_0}} \right)^2 \quad (5.22)$$

On constate que tout comme dans l'Eq. (5.14), l'approche au second ordre modifie tous les termes du 1er ordre en  $\lambda^0$  et  $\lambda^1$  et génère un nouveau terme en  $\lambda^2$ .

Contrairement à la partie précédente, nous ne pouvons pas redéfinir les paramètres pour pouvoir travailler avec seulement deux variables, nous devons travailler avec les trois (nous avons en fait déjà choisi le vecteur d'onde égal à 1) :  $k$ ,  $k_0$  et  $\lambda$ . La méthode variationnelle va donc consister à optimiser  $\partial\Omega/\partial k_0 = 0$ , avec  $k$  et  $\lambda$  comme paramètres. Ici, nous proposons de fixer  $\lambda$ , qui joue le rôle d'une fugacité, et de varier  $k$ , la constante de raideur du potentiel harmonique. Nous faisons trois choix pour  $\lambda = 0.3, 0.4, 0.5$  et cherchons le  $k_0^*$  correspondant au minimum de la fonction  $\Omega(k_0)$  pour le 1er ordre et au point d'inflexion pour le 2d ordre, et nous le reportons pour les trois  $\lambda$  sur la Fig. 5.3. Nous avons choisi ces trois valeurs de  $\lambda$  car elles sont proches de l'apparition d'une transition de phase pour les deux ordres variationnels même si le point critique bouge beaucoup. Généralement sur les trois figures, on observe l'apparition d'un "crossover" pour  $\lambda = 0.3$  et d'une transition de phase pour  $\lambda$  plus grand conduisant à l'augmentation abrupte de  $k_0^*$ . Pour  $\lambda = 0.3$  (gauche), les deux ordres ont un comportement continu, bien que pour le second (orange) on discerne une augmentation plus abrupte. Pour  $\lambda = 0.4$  (milieu), l'approche variationnelle du second ordre présente une transition du premier ordre (saut abrupt) vers  $k = 0.3$ . Pour  $\lambda = 0.5$  (droite), les deux approches présentent cette transition, le premier pour un  $k \simeq 0.1$  plus faible que le second  $k \simeq 0.3$ . Cette transition apparaît donc pour un  $k$  plus grand avec l'approche du 2d ordre

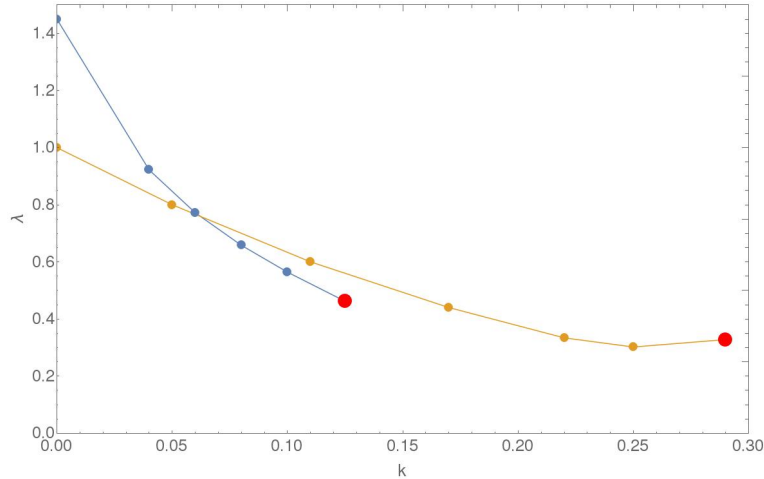


FIGURE 5.4 – Diagramme de phase de la transition de phase observée sur la Fig. 5.3 pour les approches variationnelles présentées aux Eqs. (5.21,5.22). En bleu, 1er ordre variationnel et en orange le 2d.

que celle du 1er, c’est-à-dire pour une “température” plus élevée. Ces deux solutions sont la signature de deux constantes de raideurs apparaissant dans l’Eq. (5.20),  $k$  et  $\lambda$  (obtenue en développant le cos), sachant que la plus grande des deux domine dans  $k_0^*$ . A grands  $k$ , on observe donc  $k_0^* \approx k + 2\lambda$  pour les deux approches variationnelles.

Afin de mieux étudier cette transition, nous réalisons un diagramme de phase qui décrit la courbe de coexistence dans le plan  $(k, \lambda)$  sur la Fig. 5.4 pour les deux ordres variationnels. Nous pouvons faire un parallèle avec la transition de phase liquide-vapeur ionique pour un électrolyte, avec une phase vapeur en bas à gauche, en dessous des courbes (petites valeurs de  $k_0^*$ ), et liquide au dessus (grandes valeurs de  $k_0^*$ ). On a en rouge le point critique correspondant à la transition du 2d ordre au delà duquel nous n’avons plus de transition (état fluide). Nous retrouvons un comportement similaire pour les deux ordres variationnels : la transition arrive à un  $k$  plus faible au fur et à mesure que  $\lambda$  augmente. Il est également intéressant de voir que cette transition existe pour  $k = 0$ . Le premier ordre (bleu) a son point critique à un  $k$  moins élevé que le second ordre, ce qui signifie que la phase vapeur apparaît pour une région plus grande.

Transformer dans le hamiltonien  $H(x)$  le terme  $\lambda x^4$  de la partie précédente en  $-2\lambda \cos x$  fait apparaître une transition de phase, mais il n’y a pas de comportement qualitativement différent entre les deux ordres variationnels. Nous allons maintenant utiliser la théorie variationnelle au second ordre pour un cas physique, un électrolyte (“bulk”, c’est-à-dire loin des parois).

## 5.2 Théorie variationnelle au second ordre pour un électrolyte

### 5.2.1 Cas d'ions ponctuels

Nous considérons un électrolyte dans un très grand réservoir, c'est-à-dire que nous négligeons tout effet de bord dans cette partie. Nous prenons comme hamiltonien le même que dans les Refs. [17, 18] et décrit dans l'annexe A :

$$H[\phi] = \int d\vec{r} \left[ \frac{[\nabla\phi(\vec{r})]^2}{8\pi\ell_B(\vec{r})} - i\rho_s(\vec{r})\phi(\vec{r}) - \sum_i \lambda_i e^{\frac{z_i^2}{2}v_c^b(0)+iz_i\phi(\vec{r})} \right] \quad (5.23)$$

et comme hamiltonien quadratique général

$$H_0[\phi] = \frac{1}{2} \int_{\vec{r}, \vec{r}'} [\phi(\vec{r}) - i\phi_0(\vec{r})] v_0^{-1}(\vec{r}, \vec{r}') [\phi(\vec{r}') - i\phi_0(\vec{r}')] \quad (5.24)$$

où le potentiel variationnel  $v_0$  obéit à l'équation de DH

$$\nabla^2 v_0 - \kappa_v^2 v_0 = -4\pi\ell_B \delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad (5.25)$$

### Calcul au 2d ordre

Le grand-potentiel variationnel au second ordre pour les ions dans le réservoir s'écrit ( $V$  est le volume du réservoir)

$$\beta\Omega = -\frac{V}{2} \text{tr} \ln v_0 + \langle H - H_0 \rangle_0 + \frac{1}{2} [\langle (H - H_0)_0^2 \rangle - \langle (H - H_0) \rangle_0^2] \quad (5.26)$$

Le calcul est détaillé dans l'annexe D et nous obtenons le grand-potentiel  $\omega = \beta\Omega/V$  au 2d ordre suivant :

$$\omega_2 = \frac{\kappa_v^3}{24\pi} - 2\lambda e^{\frac{z^2\kappa_v\ell_B}{2}} - \frac{\kappa_v^3}{32\pi} + \lambda \frac{z^2\kappa_v\ell_B}{2} e^{\frac{z^2\kappa_v\ell_B}{2}} - \frac{2\lambda^2}{V} e^{z^2\kappa_v\ell_B} \int_{\vec{r}, \vec{r}'} \left[ \cosh \left( z^2\ell_B \frac{e^{-\kappa_v|\vec{r}-\vec{r}'|}}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \right) - 1 \right] \quad (5.27)$$

où les 2 premiers termes correspondent au 1er ordre.

Le dernier terme en  $\mathcal{O}(\lambda^2)$  est similaire à l'interaction à deux corps dans un développement du viriel en puissances de la fugacité. Nous pouvons maintenant ajouter un potentiel de cœur

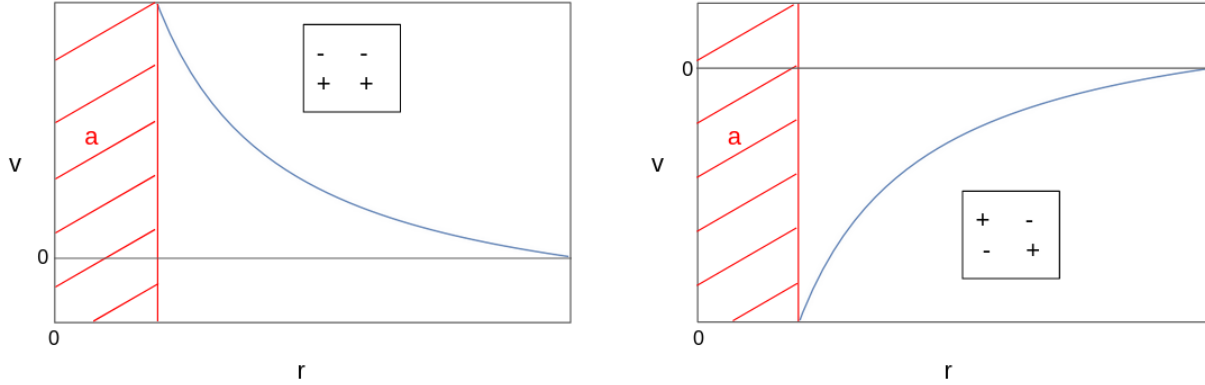


FIGURE 5.5 – Illustration du potentiel électrostatique écranté en fonction de la distance  $r$  séparant deux ions, auquel on ajoute un potentiel de cœur dur, Eq. (5.29), à gauche pour deux charges de même signe, à droite pour les charges de mêmes signes.

dur de rayon  $a$  tel que

$$v_{\text{HC}}(|\vec{r} - \vec{r}'|) = \begin{cases} \infty & \text{si } |\vec{r} - \vec{r}'| < a \\ 0 & \text{si } |\vec{r} - \vec{r}'| > a \end{cases} \quad (5.28)$$

Nous faisons ainsi un premier pas au-delà du modèle des ions ponctuels, chemin que l'on poursuivra avec un rayon électrostatique fini à l'instar du chapitre 4 dans la section suivante. Le potentiel de cœur dur a été introduit car à fortes concentrations, le modèle variationnel sans cœur dur diverge vers  $-\infty$  et ne peut plus être minimisé pour des ions ponctuels [64].

Le potentiel total qui s'applique aux ions est donc remplacé selon

$$\pm z^2 v_{\text{DH}}(|\vec{r} - \vec{r}'|) \rightarrow \pm z^2 v_{\text{DH}}(|\vec{r} - \vec{r}'|) + v_{\text{HC}}(|\vec{r} - \vec{r}'|) \quad (5.29)$$

où le signe  $-$  correspond au cas de deux charges de signes opposés et le signe  $+$  deux charges de mêmes signes, répulsives. On trace sur la figure Fig. 5.5 le comportement du potentiel électrostatique écranté auquel on ajoute un potentiel de sphère dure.

Si on rajoute le potentiel de cœur dur, on obtient pour le terme en  $\lambda^2$  à l'instar de calculs classiques du coefficient du viriel  $B_2(T)$  faits pour les liquides [71]

$$\int_{\vec{r}, \vec{r}'} \left[ \cosh \left( z^2 \ell_B \frac{e^{-\kappa_v |\vec{r} - \vec{r}'|}}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right) - 1 \right] \rightarrow \int_{\vec{r}, \vec{r}'} \left[ e^{-v_{\text{HC}}(r)} \cosh \left( z^2 \ell_B \frac{e^{-\kappa_v |\vec{r} - \vec{r}'|}}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right) - 1 \right] \quad (5.30)$$

Les grand-potentiels variationnels à l'ordre 1 et 2 s'écrivent finalement pour un sel mo-

novalent ( $z = 1$ )

$$\omega_1 = \frac{\kappa_v^3}{24\pi} - 2\lambda e^{\frac{\kappa_v \ell_B}{2}} \quad (5.31)$$

$$\omega_2 = \frac{\kappa_v^3}{96\pi} - 2\lambda e^{\frac{\kappa_v \ell_B}{2}} \left(1 - \frac{\kappa_v \ell_B}{4}\right) + 8\pi\lambda^2 e^{\kappa_v \ell_B} \left\{ \frac{a^3}{3} - \int_a^\infty r^2 dr \left[ \cosh\left(\frac{\ell_B e^{-\kappa_v r}}{r}\right) - 1 \right] \right\} \quad (5.32)$$

Le dernier terme est calculé numériquement. Une approximation analytique possible est de supposer que  $\cosh(x) \simeq 1 + x^2/2$  dans ce terme, ce qui simplifie l'Eq. (5.32) en

$$\omega_2 \simeq \frac{\kappa_v^3}{96\pi} - 2\lambda e^{\frac{\kappa_v \ell_B}{2}} \left(1 - \frac{\kappa_v \ell_B}{4}\right) + 2\pi\lambda^2 e^{\kappa_v \ell_B} \left(\frac{4}{3}a^3 - \ell_B^2 \frac{e^{-2\kappa_v a}}{\kappa_v}\right) \quad (5.33)$$

### Comparaison 1er et 2d ordre

Contrairement à l'approche variationnelle du 1er ordre, au 2d ordre apparaît un terme en  $\lambda^2$  qui tient compte des corrélations ioniques et de cœur dur. On peut définir un coefficient du viriel effectif  $B_{\text{eff}}(\kappa_v)$  en réécrivant le dernier terme de l'Eq. (5.32) comme  $\lambda^2 B_{\text{eff}}(\kappa_v)$  (on rappelle que la pression grand-canonique est simplement  $p = -k_B T \omega_2$ ). Ce terme a deux contributions : une répulsive de cœur dur associée à la distance minimale d'approche  $a$ , soit le terme de volume exclu en  $a^3$  et l'autre attractive associée aux corrélations ioniques et qui diminuent  $B_{\text{eff}}(\kappa_v)$ .

Enfin, ici encore on voit que le développement en puissances de  $\beta(H - H_0)$  de l'approche variationnelle ne correspond pas à un développement du viriel en  $\lambda^2$ , car tous les autres termes en puissance de  $\lambda$  sont modifiés : le premier en  $\lambda^0$  correspondant à une diminution du terme de DH est 4 fois plus faible à l'ordre 2 et le second terme en  $\lambda^1$  à un abaissement de la pression de type gaz parfait proportionnelle à  $2\lambda$  par un facteur  $1 - \kappa_v \ell_B/4$ .

Les comportements en fonction de  $\kappa_v$  des deux grand-potentiels sont très différents. Tout d'abord à faible écrantage  $\kappa_v \rightarrow 0$ , alors que  $\omega_1 \rightarrow -2\lambda$  reste fini,  $\omega_2$  diverge à cause du coefficient du viriel effectif  $B_{\text{eff}}$  qui se comporte comme  $-\kappa_v^{-1}$ . C'est la signature des interactions électrostatiques (écrantées ou non) à longue portée, dont on sait que le coefficient du viriel diverge. De plus à très fort écrantage, soit pour  $\tilde{\kappa}_v \equiv \kappa_v \ell_B \gg 1$  alors que  $\omega_1 \sim -2\lambda e^{\tilde{\kappa}_v/2}$  diverge de manière non-physique vers  $-\infty$ ,  $\omega_2 \sim a^3 \lambda^2 e^{\tilde{\kappa}_v}$  tend vers l'infini à cause des interactions de cœur dur. Cela modifie naturellement l'apparition d'extremums ou de points d'inflexion de pente nulle.

Nous comparons les valeurs optimales obtenues pour  $\tilde{\kappa}_v^*$  sur la Fig. 5.6. À faible fugacité,



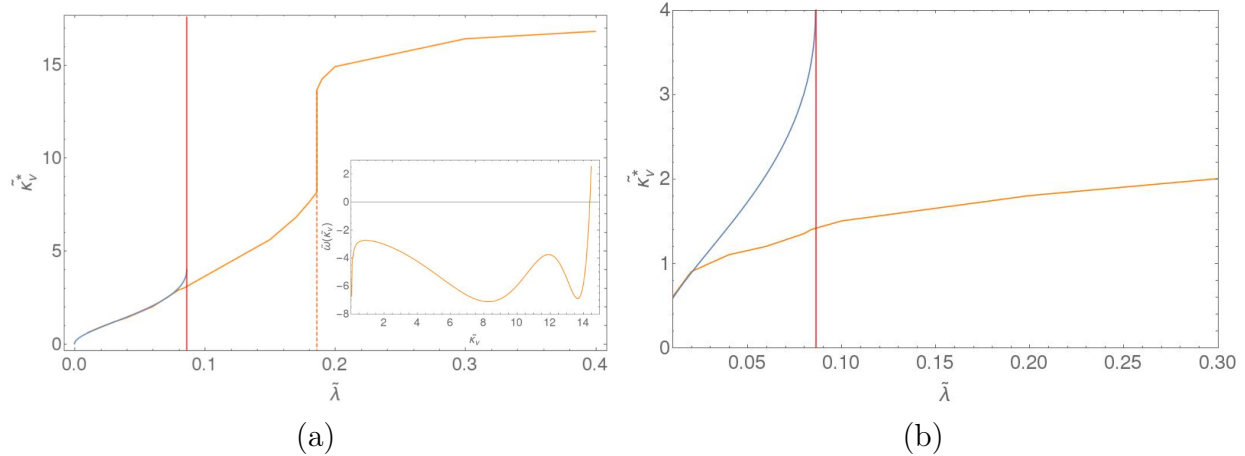


FIGURE 5.6 – Valeur optimale de  $\tilde{\kappa}_v^* = \kappa_v^* \ell_B$  obtenue au minimum de  $\omega_1$  (en bleu) et au point d’inflexion de dérivée nulle (en orange) en fonction de  $\tilde{\lambda} = \lambda \ell_B^3$ . Le rayon de cœur dur vaut (a)  $a = 0.1 \ell_B$  et (b)  $0.3 \ell_B$ . Pour des  $\tilde{\lambda} > \tilde{\lambda}_c$  (ligne rouge verticale) l’ordre 1 n’a plus de solution alors que l’ordre 2 a une solution qui prolonge celle de l’ordre 1 jusqu’à l’apparition d’un saut pour  $\tilde{\lambda} \simeq 0.186$  correspondant à la coexistence entre deux phases (voir l’insert représentant  $\tilde{\omega}_2(\tilde{\kappa}_v)$  pour cette valeur). À droite, on n’observe pas de saut.

$\omega_1$  a un minimum correspondant à la solution de DH (en bleu sur la figure), donnée par

$$\kappa_v^{*2} e^{-\kappa_v^* \ell_B / 2} = 8\pi \ell_B \lambda \implies \kappa_v^* = -\frac{4}{\ell_B} \text{ProductLog} \left[ -\frac{\sqrt{2\pi} \lambda \ell_B^3}{2} \right] \quad (5.34)$$

où l’on nomme ProductLog la fonction inverse de  $f(x) = xe^x$ . Cette équation a une solution  $\tilde{\kappa}_v^*(\lambda)$  croissante et linéaire sur une grande gamme de fugacités tant que  $\tilde{\lambda} < \tilde{\lambda}_c = 2/(\pi e^2) \approx 0.08616$  (ligne verticale rouge).

Le grand-potentiel  $\omega_2$  (en orange) présente, pour  $a = 0.1 \ell_B$ , un point d’inflexion de pente nulle pour  $\kappa_v^*(\lambda)$  pratiquement identique à celui de l’ordre 1 avec un comportement croissant. Pour  $\lambda$  plus grand, ce point d’inflexion se transforme en un minimum puis un second minimum apparaît. Celui-ci conduit à une transition vers  $\tilde{\lambda} \simeq 0.186$  (voir l’insert dans la Fig. 5.6(a) où est tracé  $\tilde{\omega}_2 = \omega_2 \ell_B^3$ ), correspondant à la coexistence entre une phase vapeur (faible  $\kappa_v^*$  proche de la solution DH) et une phase liquide (grand  $\kappa_v^*$ ). Pour une plus grande distance minimale d’approche  $a = 0.3 \ell_B$ , cette transition disparaît (voir Fig. 5.6(b)) et  $\kappa_v^*$  croît beaucoup plus lentement que pour  $a$  plus petit.

On peut deviner qu’à grands  $\lambda$ , le dernier terme de l’Eq. (5.32) domine et la solution est qualitativement obtenue en annulant le coefficient du viriel effectif,  $B_{\text{eff}}(\kappa_v^*) = 0$  (un peu à la manière de la détermination de la température de Boyle dans le cas de gaz avec interactions

de van der Waals). Dans le cas de l'Eq. (5.33), on trouve alors

$$\kappa_v^* \simeq \frac{1}{2a} \text{ProductLog} \left[ \frac{3}{2} \left( \frac{\ell_B}{a} \right)^2 \right] \quad (5.35)$$

solution qui se comporte comme  $\sim a^{-3/2}$  pour  $0.05 \ell_B \leq a \leq \ell_B$  soit une longueur d'écrantage qui croît  $\sim a^{3/2}$ . Ainsi cette valeur de saturation, *a priori* indépendante de  $\lambda$  est qualitativement en accord avec ce qui est observé sur la Fig. 5.6, car l'Eq. (5.35) conduit à  $\tilde{\kappa}_v^*(a = 0.1\ell_B) = 18.5$  et  $\tilde{\kappa}_v^*(a = 0.3\ell_B) = 3.5$  (à comparer aux valeurs de saturation sur la figure, de 17 et 2). La loi d'échelle  $\kappa_v^* \simeq a^{-3/2}$  correspond à une densité locale en  $a^{-3}$  c'est-à-dire que les ions de signes opposés sont au contact les uns des autres ce que l'on interprète comme la formation de paires de Bjerrum.

L'approche variationnelle du 2d ordre permet ainsi de retrouver une transition liquide-vapeur semblable à celle observée dans la Ref. [64] où les interactions électrostatiques sont coupées par un cut-off  $\Lambda_c$  dans l'espace de Fourier et le volume exclu est pris en compte à l'aide de l'équation de Carnahan-Starling [19]. Le point fort de l'approche développée ici est que les corrélations ioniques sont incluses dans le terme en  $\lambda^2$  de  $\omega_2$  (ce qui n'est pas le cas dans [64] qui est une approche du 1er ordre pour les interactions électrostatiques). Pour faire une comparaison plus précise, nous devons prendre en compte également la taille finie des ions  $R_i$  dans les contributions de DH, ce qui est fait dans la section suivante.

### 5.2.2 Approche variationnelle pour des ions de taille finie

Nous travaillons maintenant avec des ions de taille finie au sens électrostatique en plus du rayon  $a$  entrant dans le potentiel de cœur dur. Pour cela, nous allons tout d'abord re-détailler le calcul au premier ordre variationnel.

#### Au 1er ordre

Il est important de noter que dans l'approche développée dans le Chapitre 4 nous avons déjà tenu compte de la taille finie des ions dans l'approche variationnelle du 1er ordre en utilisant la méthode de charge développée historiquement par Debye-Hückel et reprise et détaillée par McQuarrie [71]. Cependant cette approche comporte une approximation que nous allons corriger ici et qui doit l'être absolument pour pousser le développement au 2d ordre.

Dans l'espace de Fourier, le grand-potentiel variationnel au 1er ordre s'écrit

$$\omega_1 = -\frac{1}{2} \int \frac{d^3\vec{k}}{(2\pi)^3} \left[ \ln \left( \frac{\hat{v}_0(\vec{k})}{\hat{v}_c(k)} \right) + \left( \frac{1}{\hat{v}_0(\vec{k})} - \frac{1}{\hat{v}_c(k)} \right) \hat{v}_0(\vec{k}) \right] - 2\lambda \exp \left[ -\frac{z^2}{2} (v_0(0) - v_c(0)) \right] \quad (5.36)$$

Pour le cas d'ions ponctuels,  $\hat{v}_0(\vec{k}) = 4\pi\ell_B/(k^2 + \kappa^2)$  et  $\hat{v}_c(k) = 4\pi\ell_B/k^2$ , on retrouve les Eqs. (38,41) calculées dans l'annexe D, .

En utilisant  $v_0(0) = \int \frac{d^3\vec{k}}{(2\pi)^3} \hat{v}_0(\vec{k})$ , l'équation variationnelle est alors donnée par :

$$\frac{\partial\omega_1}{\partial\kappa} = \frac{1}{2} \int \frac{d^3\vec{k}}{(2\pi)^3} \left[ \frac{1}{\hat{v}_c(k)} - \frac{1}{\hat{v}_0(\vec{k})} + 2\lambda q^2 e^{-\frac{z^2}{2}\delta v_0(0)} \right] \frac{\partial\hat{v}_0(\vec{k})}{\partial\kappa} = 0 \quad (5.37)$$

Ici, on fait l'hypothèse importante que  $\hat{v}_0(\vec{k})$  est donné par la transformée de Fourier du potentiel de Debye-Hückel en taille finie avec une constante de Debye  $\kappa$  et un rayon de l'ion  $R_i$ , soit

$$v_0(|\vec{r}' - \vec{r}|) = \frac{\ell_B}{|\vec{r}' - \vec{r}|} + \frac{\ell_B}{R_i} \left( \frac{1}{1 + \kappa R_i} - 1 \right) \quad \text{pour } |\vec{r}' - \vec{r}| \leq R_i \quad (5.38)$$

$$= \frac{\ell_B}{1 + \kappa R_i} \frac{\exp[-\kappa(|\vec{r}' - \vec{r}| - R_i)]}{|\vec{r}' - \vec{r}|} \quad \text{pour } |\vec{r}' - \vec{r}| \geq R_i \quad (5.39)$$

Nous avons donc  $v_0(0) - v_c(0) = \delta v_0(0) = -\frac{\ell_B\kappa}{1 + \kappa R_i}$ . La transformée de Fourier s'écrit alors

$$\hat{v}_0(k) = \frac{4\pi\ell_B}{k} \int_0^\infty r \sin(kr) v_0(r) dr \quad (5.40)$$

$$= 4\pi\ell_B \left[ \frac{1}{k^2} + \frac{\cos(kR_i) + \frac{\kappa}{k} \sin(kR_i)}{1 + \kappa R_i} \left( \frac{1}{k^2 + \kappa^2} - \frac{1}{k^2} \right) \right] \quad (5.41)$$

Notons que pour  $R_i = 0$  on retrouve bien le  $\hat{v}_0(k)$  du cas ponctuel. En insérant l'Eq. (5.41) dans l'Eq. (5.36), on obtient

$$\omega = \frac{1}{4\pi^2 R_i^3} W(\kappa R_i) - 2\lambda \exp \left( \frac{z^2}{2} \frac{\ell_B\kappa}{1 + \kappa R_i} \right) \quad (5.42)$$

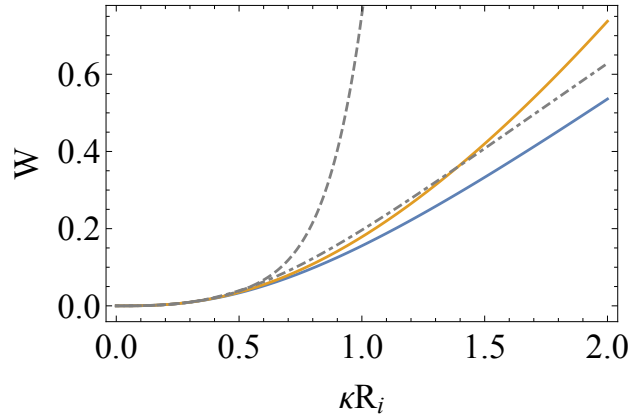


FIGURE 5.7 – Fonction  $W(\kappa R_i)$  définie en Eq. (5.43) (en bleu) comparée à  $W_{\text{DHFS}}(\kappa R_i)$  définie en Eq. (5.45) (en orange) et les développements limités (à l'ordre 7) en tirets et asymptotique Eq. (5.46) en points-tirets.

où nous définissons la fonction

$$W(\kappa R_i) = -(\kappa R_i)^3 \int_0^\infty dx x^2 \left\{ \ln \left[ 1 - \frac{1}{1 + \kappa R_i} \frac{\cos(\kappa R_i x) + \frac{\sin(\kappa R_i x)}{x}}{1 + x^2} \right] + \frac{1}{1 + \kappa R_i} \frac{\cos(\kappa R_i x) + \frac{\sin(\kappa R_i x)}{x}}{1 + x^2} \right\} \quad (5.43)$$

On trouve à l'ordre le plus bas en  $\kappa R_i$

$$W \simeq \frac{\pi}{6} (\kappa R_i)^3 \quad \text{pour } \kappa R_i \ll 1 \quad (5.44)$$

c'est-à-dire le résultat de Debye-Hückel pour les ions ponctuels (DHLL pour “Debye-Hückel Limiting Law”). Le prochain terme mène à une contribution divergente en  $(\kappa R_i)^5 (\frac{\pi}{4} - \frac{1}{2} \int_0^\infty x dx)$ !

Pour comparer ce calcul au résultat de Debye-Hückel pour les ions de taille finie (DHFS pour “Debye-Hückel Finite Size”), nous rappelons comment celui-ci est trouvé. Il consiste à utiliser la méthode de charge (“charging method”) et nous avons montré dans le chapitre précédent que cette méthode est équivalente à utiliser l'approche variationnelle du 1er ordre en remplaçant dans l'Eq. (5.36)  $\hat{v}_0^{-1} - \hat{v}_c^{-1}$  par  $\kappa^2 / (4\pi \ell_B)$ , c'est-à-dire le résultat pour des ions ponctuels, tout en conservant le potentiel de taille finie, Eq. (5.41), pour le terme  $\hat{v}_0$  dans cette même équation. En faisant ce calcul, nous obtenons effectivement le grand-potentiel

DHFS :

$$\begin{aligned}\omega_{\text{DHFS}} &= \frac{1}{4\pi^2 R_i^3} W_{\text{DHFS}}(\kappa R_i) - 2\lambda \exp\left(\frac{z^2}{2} \frac{\ell_B \kappa}{1 + \kappa R_i}\right) \\ &= \frac{1}{8\pi R_i^3} \left[ \frac{\kappa R_i(\kappa R_i + 2)}{\kappa R_i + 1} - 2\ln(\kappa R_i + 1) \right] - 2\lambda \exp\left(\frac{z^2}{2} \frac{\ell_B \kappa}{1 + \kappa R_i}\right)\end{aligned}\quad (5.45)$$

Bien entendu, cette approximation n'est pas cohérente et n'est peut-être valable que pour de faibles  $\kappa R_i$ . Nous avons tenté de développer  $\hat{v}_0^{-1} - \hat{v}_c^{-1}$  en puissances de  $\kappa R_i$  pour voir les corrections que l'on obtiendrait à DHFS. Alors que nous retrouvons bien DHFS pour l'équation variationnelle Eq. (5.37) au 1er ordre et un terme nul à l'ordre 2, l'ordre en  $(\kappa R_i)^3$  diverge, ce qui signifie que le développement est non-analytique. Pour la suite, nous avons donc calculé la fonction  $W(\kappa R_i)$  définie en Eq. (5.43) numériquement. Elle est tracée sur la Fig. 5.7.

On peut obtenir une expression asymptotique de  $W(\kappa R_i)$  pour  $\kappa R_i \gg 1$ , car comme  $|\cos|, |\sin| \leq 1$ , on peut développer le logarithme dans l'Eq. (5.43) et obtenir

$$W(\kappa R_i) \simeq \frac{\pi}{8} \kappa R_i \quad \text{pour } \kappa R_i \gg 1 \quad (5.46)$$

Notons que pour  $R_i \approx 0.2$  nm et  $c_{\text{max}} \approx 4$  M, nous obtenons  $\kappa R_i|_{\text{max}} \approx 6.3 \times 0.2 = 1.3$  et dans ce cas nous voyons sur la Fig. 5.7 que l'approximation DHFS est très bonne.

## Au second ordre

Pour calculer le 2nd ordre avec le modèle de Debye Hückel pour des ions de taille finie, nous devons remplacer le facteur  $\frac{\kappa^2}{4\pi\ell_B}$  dans l'Eq. (49) de l'annexe D pour le cas des particules ponctuelles par l'expression exacte de  $v_c^{-1} - v_0^{-1}$ , ce qui mène à

$$\begin{aligned}\frac{\beta^2}{2V} \langle (H - H_0)^2 \rangle_{0,c} &= \int_0^\infty \frac{k^2 dk}{16\pi^2} \left( \frac{\hat{v}_0(k)}{\hat{v}_c(k)} - 1 \right)^2 - \lambda z^2 e^{-\frac{z^2}{2} \delta v_0(0)} \int_0^\infty \frac{k^2 dk}{4\pi^2} \left( \frac{\hat{v}_0(k)}{\hat{v}_c(k)} - 1 \right) \hat{v}_0(k) \\ &\quad + 8\pi\lambda^2 e^{-z^2 \delta v_0(0)} \left[ -\frac{a^3}{3} + \int_a^\infty r^2 dr \{ \cosh[z^2 v_0(r)] - 1 \} \right]\end{aligned}\quad (5.47)$$

où nous avons utilisé l'expression du potentiel de cœur dur,  $v_{\text{HC}}$ , défini en Eq. (5.28).

Dans le cas général, les rayons de cœur dur et électrostatique ne sont pas nécessairement égaux, mais nous allons supposer par la suite que  $a = R_i$ . En utilisant l'expression de  $\tilde{v}_0$ , Eq. (5.41), nous réécrivons le grand-potentiel variationnel au 2d ordre comme  $\omega_2 = \omega_1 - \frac{\beta^2}{2V} \langle (H - H_0)^2 \rangle_{0,c}$ , le premier ordre  $\omega_1$  étant défini à l'Eq. (5.42) et le second à l'Eq. (5.47). Comme dans le modèle simple décrit précédemment en Section 5.1.2, le second ordre  $\omega_2$

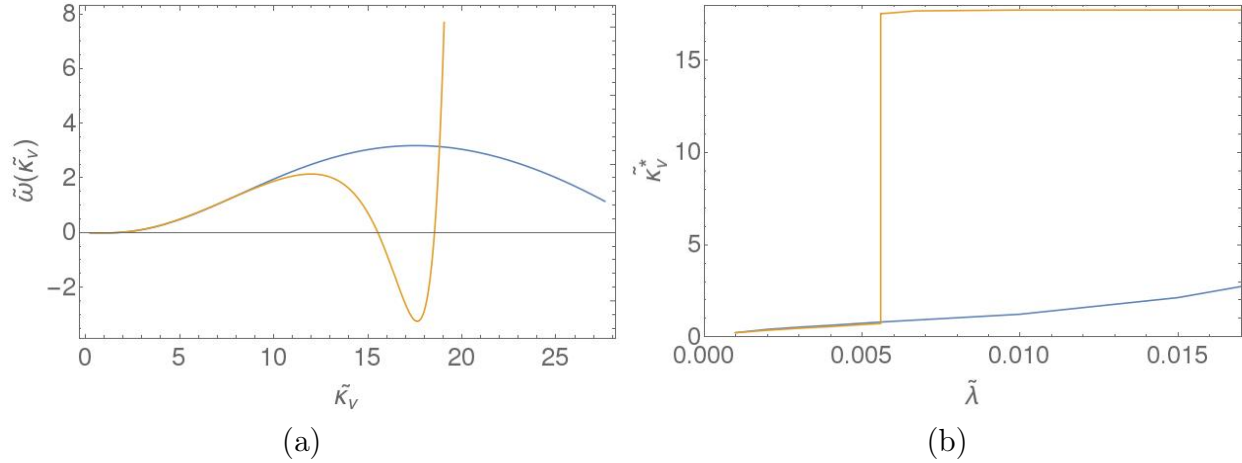


FIGURE 5.8 – (a) Grand-potentiels  $\tilde{\omega}_1$  (bleu) et  $\tilde{\omega}_2$  (jaune) en fonction de  $\tilde{\kappa}_v$  pour  $R_i = 0.1\ell_B$  et  $\tilde{\lambda} = 0.0067$ . Alors que les deux fonctions ont leur minima qui coïncident pour un très petit  $\tilde{\kappa}_v$ , un second minimum apparaît autour de  $\tilde{\kappa}_v^* \simeq 18$  pour  $\tilde{\omega}_2$ . (b) Valeurs optimales associées  $\tilde{\kappa}_v^*$  en fonction de la fugacité  $\tilde{\lambda}$ .

corrige les termes des puissances 0 et 1 de  $\lambda$ , et ajoute un terme d'ordre 2 de  $\lambda$ .

Traçons maintenant le grand-potentiel  $\tilde{\omega}(\tilde{\kappa}_v, \tilde{\lambda} = 0.0067, \tilde{R}_i = 0.1)$  au premier et second ordre sur la Fig. 5.8(a). Nous observons, tout comme dans le cas d'ions ponctuels, que les grands potentiels se confondent aux petits  $\tilde{\kappa}_v$  avec l'apparition d'un second minimum pour  $\tilde{\omega}_2$  autour de  $\tilde{\kappa}_v^* \simeq 18$ . La valeur optimale de  $\tilde{\kappa}_v^*(\tilde{\lambda})$  est représentée sur la Fig. 5.8(b). La différence majeure avec le cas ponctuel (Fig. 5.6(a)) est l'apparition de la phase de coexistence pour une valeur bien plus faible de  $\tilde{\lambda} \simeq 0.0057$ . Les valeurs de  $\tilde{\kappa}_v^*$  avant la transition et à la saturation sont elles comparables au cas ponctuel. Ainsi l'introduction d'un rayon  $R_i$  pour les termes électrostatiques est essentiel pour une future comparaison quantitative des points critiques avec les données des simulations numériques.

Le grand-potentiel  $\tilde{\omega}_2(\tilde{\kappa}_v, \tilde{\lambda}, \tilde{R}_i = 0.3)$  est tracé sur la Fig. 5.9 pour 3 valeurs de  $\tilde{\lambda}$ , de gauche à droite 0.025, 0.1 et 1. Pour cette plus grande valeur de  $R_i$  le comportement de  $\tilde{\omega}_2$  semble plus riche que pour le cas ponctuel où l'on n'observait pas de transition (voir Fig. 5.6(b)). À faible  $\tilde{\lambda}$  un minimum apparaît autour de 2.4 correspondant à peu près à la valeur obtenue pour des ions ponctuels. Lorsque  $\tilde{\lambda}$  augmente à 0.1,  $\tilde{\kappa}_v^*$  augmente à  $\simeq 4.3$ , puis à grand  $\tilde{\lambda} = 1$  le minimum disparaît et seul subsiste un point d'inflexion de pente nulle autour de  $\tilde{\kappa}_v^* \simeq 2.5$  qui ne varie plus lorsque  $\tilde{\lambda}$  augmente encore plus. La question qui reste donc à éclaircir est pourquoi sa valeur décroît lorsque  $\tilde{\lambda}$  passe de 0.1 (minimum) à 1 (point d'inflexion).

Ce chapitre est un travail en cours et nous n'avons pas encore eu le temps d'explorer

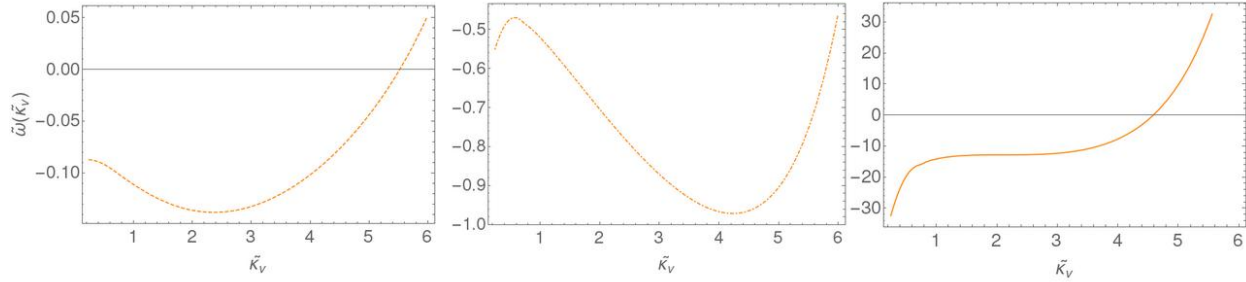


FIGURE 5.9 – Grand-potentiel  $\tilde{\omega}_2$  en fonction de  $\tilde{\kappa}_v$  pour  $R_i = 0.3 \ell_B$  et de gauche à droite  $\tilde{\lambda} = 0.025, 0.1$  et  $1$ .

complètement l’espace des paramètres. En particulier, travailler avec les variables adimensionnées par  $\ell_B$  (qui dépend de la température  $T$  et de la constante diélectrique) ne facilite pas l’interprétation. Les varier revient à changer divers paramètres de manière interdépendante entre la température et la concentration.

Nous pensons que l’approche variationnelle au 2d ordre permet de prendre en compte la formation des paires de Bjerrum, c’est-à-dire des couples d’ions de charges opposés restant pratiquement en contact. Pour comparer notre approche avec celle développée par Fisher et Levin [29, 54] qui ont inclus “à la main” dans le modèle une constante d’équilibre associée à la formation des paires de Bjerrum afin d’obtenir des valeurs de points critiques un peu plus proches de celles obtenues avec les simulations numériques qu’avec l’approche DH (ou variationnelle du 1er ordre), nous allons étudier les diagramme de phase en fonction de la température  $T$  et de la concentration  $c_s$ . Ceci demande de prendre en compte la dépendance en  $T$  des différents paramètres, comme la longueur de Bjerrum  $\ell_B$  et la fugacité  $\lambda$ , et de retourner ensuite dans l’ensemble canonique pour tracer en fonction de  $c_s$  et non  $\lambda$ . L’étape finale et qui est notre objectif principal sera ensuite d’étudier cette approche variationnelle au 2d ordre dans un nanopore cylindrique, car nous avons vu dans les chapitres précédents que la transition de phase liquide ionique-vapeur ionique est déplacée à température ambiante par le confinement diélectrique, et est donc mesurable.

# Chapitre 6

## Conclusion

Dans le chapitre 2, nous avons examiné différents aspects de la conductivité d'un électrolyte dans un nanopore. Nous avons commencé par étudier différents mécanismes de conductivité en rappelant les travaux antérieurs. Nous avons discuté de la façon dont la régulation de charges affecte la charge de surface du nanopore et de l'effet du glissement de l'électrolyte proche des parois sur la conductivité globale. En utilisant les équations Eqs. (2.27,2.28) qui rassemblent ces mécanismes, nous avons étudié les données de Siria *et al.* [99] obtenues pour des nanotubes de nitrure de bore et proposé une interprétation plus cohérente de leurs résultats expérimentaux. Nous avons également pris en compte les effets des ions hydroxyniums et hydroxydes pour les  $pH$  extrêmes et comparé les résultats obtenus aux données expérimentales existantes, avec des résultats cohérents. Finalement, nous avons présenté nos travaux réalisés avec nos collaborateurs de Besançon concernant les simulations numériques du transport des ions à travers un nanotube de carbone neutre afin d'étudier en particulier l'influence de son rayon et sa longueur. Nous avons modifié la formule pour la conductance en incluant une résistance d'entrée importante lorsque le rapport d'aspect du nanotube est proche de 1 (son rayon est du même ordre de grandeur que sa longueur).

Dans le chapitre 3, nous avons proposé une nouvelle théorie pour calculer la densité de charge de surface en utilisant les propriétés électroniques intrinsèques du nanotube de carbone, comme sa densité d'état. En appliquant une tension de grille sur le nanotube, on espère ainsi fabriquer un transistor ionique. Le résultat majeur est que la charge de surface et la conductivité augmentent bien moins vite que dans le cas d'un modèle classique, ce qui signifie que non seulement la densité d'état quantique doit être prise en compte pour comprendre les valeurs de densité surfacique de charge mais que sans elle, cela conduit à des valeurs de conductivité irréalistes. Nous avons également donné une explication à la différence de conductivité entre les nanotubes de carbone métallique et semi-conducteur, en la reliant à ces propriétés électroniques intrinsèques, en accord avec l'observation d'une



différence d'un ordre de grandeur mesurée dans la réf. [61]. Cependant, une différence de deux ordres de grandeur est observée dans la réf. [59]. Cela peut être dû à la longueur de glissement qui peut varier significativement entre un nanotube de carbone métallique et semi-conducteur, ou bien à notre approximation sur les termes advectifs de la conductivité donnée à l'Eq. (2.14), qui sont calculés en champ moyen et ne tiennent pas compte des effets associés aux sauts diélectriques (que nous avons en revanche inclus dans les termes électro-phorétiques). Nous avons exploré diverses valeurs de la concentration en sel et de la tension de grille afin de chercher quelles caractéristiques impactaient le plus la conductivité de l'électrolyte dans le nanotube de carbone. Nous avons été capables de voir clairement les effets venant directement de la densité d'état des porteurs de charges, qui pour le moment n'ont pas été observés dans le cadre expérimental. Enfin pour des potentiels de grille de l'ordre de 1 V la charge de surface est grande ( $\simeq 0.2 \text{ C/m}^2$ ), donc la prise en compte des variations radiales du potentiel électrostatique (non étudié à ce stade) devra faire l'objet d'études numériques, par exemple avec des éléments finis.

Dans le chapitre 4, nous avons étudié dans un premier temps l'énergie propre d'un ion test dans un nanopore sphérique d'un rayon de l'échelle du nanomètre dans le cadre de la théorie de Debye-Hückel, donné à l'Eq. (4.54). Ces résultats nous ont permis, dans un second temps, d'étudier la physique statistique d'un électrolyte dans un nanopore sphérique en allant au-delà du champ moyen et donc en incluant des effets spécifiques des ions (le rayon de solvation de l'ion  $R_i$  et sa constante diélectrique intrinsèque). En particulier, nous avons exploré l'impact des paramètres comme la constante diélectrique de l'eau confinée dans le pore (récemment mesurée comme étant inférieure à celle dans les réservoirs), la constante diélectrique de la membrane et le rayon du pore sur la concentration ionique et la pression osmotique dans le pore. Nous avons mis en évidence la transition de phase du 1er ordre qui a lieu dans le pore entre l'état vapeur ionique et l'état liquide ionique, en prenant en compte l'effet de solvation de Born, ce qui n'avait pas été réalisé avant. Nous avons ensuite pu comparer les transitions avec et sans effet de Born. Sa prise en compte favorise naturellement la phase vapeur car l'énergie propre de Born (qui diminue avec  $R_i$ ) augmente la barrière d'énergie d'entrée, et diminue la concentration ionique dans la phase liquide.

Dans le chapitre 5, nous avons étendu le calcul variationnel au 2d ordre pour un électrolyte dans un réservoir. Nous avons d'abord étudié des modèles "jouets" qui prouvent que cette approche conduit à un résultat pratiquement égal au résultat exact et qui permettent de comprendre comment déterminer les transitions de phases. Nous avons ensuite montré que cette approche inclut à la fois les corrélations ioniques à deux corps et les interactions de cœur dur à travers un coefficient du viriel effectif. Aussi bien pour des ions ponctuels que de taille finie, nous montrons l'apparition d'une transition de phase de type liquide-vapeur pour

des fugacités (et donc des concentrations) élevées. Ce travail est en cours et nous comptons le comparer à d'autres approches telles que celle au 1er ordre avec volume exclu [64] et celle de Fisher et Levin [29, 54] qui incluent dans leur théorie la formation de paires de Bjerrum (paires de cation et anion très proches) *via* l'introduction d'une constante d'équilibre.

Au cours de ces quatre chapitres, nous avons utilisé diverses approximations importantes et il nous semble pertinent de les discuter d'une façon globale. Les premières concernent le potentiel ressenti par un ion dans le nanopore : nous faisons l'approximation du point médian et ne tenons pas compte de l'exclusion de cœur dur dans les chapitres 3 et 4. Celle du point médian est pertinente, comme montré dans le chapitre 4, car le potentiel de force moyenne calculé dans l'Eq. (C) montre l'existence d'une répulsion diélectrique qui force les ions à se situer près du centre. Cela mériterait d'ailleurs d'être étudié par simulation numérique. Les effets diélectriques sont alors sous-estimés, car les ions sont le plus loin possible de la surface, impliquant une transition vapeur-liquide plus facile d'un point de vue thermodynamique. La seconde approximation consiste à ignorer l'exclusion de cœur dur dans ces deux chapitres, mais pas la taille finie des ions, prise en compte pour le calcul de la contribution électrostatique au grand-potentiel. Il est montré dans la réf. [64] que pour les pores cylindriques et sans l'approximation de point médian, le coefficient de partage dans la phase liquide est augmenté d'un facteur 2 pour saturer à 1 pour des concentrations dans le réservoir supérieures à 2 mol/L. Cela implique une sorte de compensation bénéfique entre l'approximation du pore en un pore sphérique du chapitre 4 d'un côté, et celle du cœur dur de l'autre. La méthode développée dans le chapitre 5, une fois appliquée au cas d'un nanopore cylindrique, permettra d'inclure cette exclusion de volume exclu et en plus de considérer les corrélations ioniques dont on sait qu'elles permettent la formation de paires de Bjerrum. Celles-ci semblent jouer un rôle fondamental dans l'effet de Wien [47] à l'origine de l'effet "memristor" nanofluidique découvert très récemment [81, 91].

De plus, nos travaux font l'hypothèse de milieux continus et homogènes, mais la constante diélectrique n'est pas uniforme dans le nanopore. Elle est en effet plus faible à la surface du pore et maximum en son centre [15, 63]. Ces travaux récents montrent que les ions vont être encore davantage poussés vers le centre du pore, qui pourrait être réinterprété dans notre modèle comme une réduction du rayon effectif du pore. Cela décalerait les lignes de coexistence des Fig. 4.10 et Fig. 4.11 légèrement vers la droite, vers des concentrations du réservoir plus élevées pour que la transition de phase arrive. Prendre en compte le volume exclu des ions mène par contre les lignes de coexistence vers des plus petites concentrations du réservoir, comme on le voit dans la réf. [64].

Au-delà de l'homogénéité de la constante diélectrique de l'eau confinée, une modification

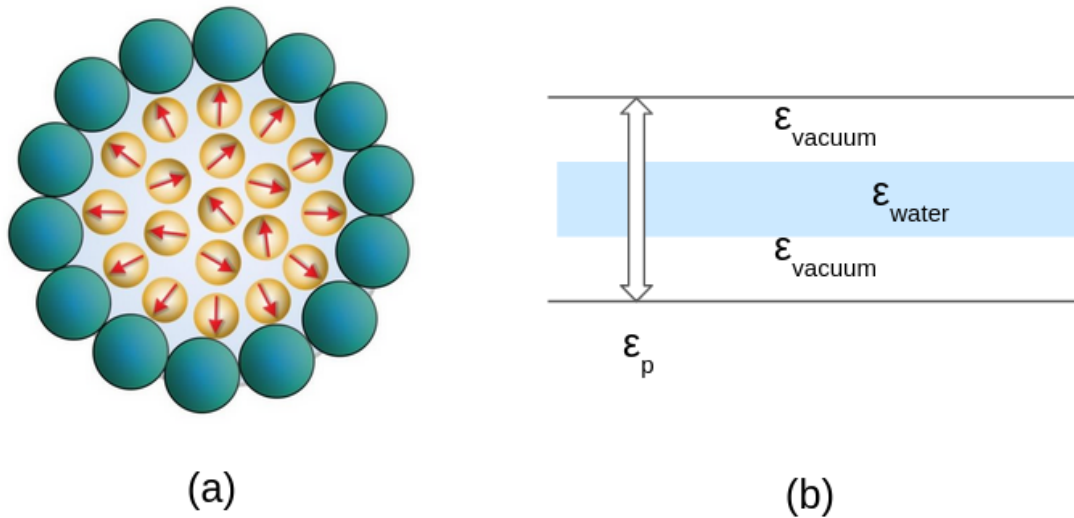


FIGURE 6.1 – Illustration des hypothèses explicatives de la chute de la constante diélectrique pour l'eau confinée dans un nanopore. (a) présente l'hypothèse des molécules d'eau polarisées vers la surface du nanotube de carbone [74]. (b) un nanotube où coule de l'eau en son centre, avec des couches de vides entre l'eau et la surface.

importante qui apporterait des améliorations aux travaux des chapitres 3 et 4 serait la prise en compte d'un modèle théorique qui permettrait de calculer la constante diélectrique de l'eau en fonction de l'importance du confinement ainsi que son profil spatial. Les récents travaux explorent plusieurs pistes, que l'on illustre sur la Fig. 6.1. Une première hypothèse est que les molécules d'eau, du fait de leur polarisation, s'organisent de façon à ce que celles à la surface du nanotube soient polarisées perpendiculairement vers celle-ci. Des travaux numériques [15] et analytiques [9, 75] récents vont dans ce sens. Il serait ainsi intéressant d'introduire une théorie des champs sur les moments dipolaires dans notre approche. Par interaction, il y a donc une certaine structure qui apparaît au sein des molécules d'eau et cette structure implique une constante diélectrique plus faible, comme le montrent Mondal *et al.* dans des simulations [74] (voir Fig. 6.1(a)). Une seconde idée est liée à l'hydrophobicité des nanotubes de carbones : les molécules d'eau sont tenues à distance de la paroi, créant une couche de vide entre elles et le nanotube de carbone. La constante diélectrique de l'eau  $\epsilon_p$  dans le nanotube de carbone serait alors une moyenne (des inverses) de la constante diélectrique de l'eau  $\epsilon_{\text{water}}$  et de la constante diélectrique du vide  $\epsilon_{\text{vacuum}}$ , pondérée par la taille des couches respectives, comme le suggère Zhang [110] (voir Fig. 6.1(b)).

Enfin, nous nous sommes concentrés sur le calcul de la conductivité. Une évolution naturelle serait de calculer les autres coefficients de transport à travers les nanotubes de carbone

en incluant nos calculs pour les coefficients de partage [94, 20, 108, 69]. Il serait donc intéressant d'étudier l'impact des effets spécifiques des ions et des constantes diélectriques de l'eau confinée sur ces coefficients de transports, et donc notamment celui des transitions liquide-vapeur ionique et plus globalement pour mesurer leur importance sur les propriétés de filtration et de conduction des nanopores.

Pour conclure, cette thèse théorique s'appuie sur des mesures expérimentales dont la comparaison permet d'isoler les mécanismes importants, comme par exemple le glissement dans les nanotubes de carbone. Nous attendons impatiemment d'autres résultats expérimentaux qui permettront de valider ou non les modèles développés dans les chapitres 3 et 4. Certaines expériences sur les transistors ioniques et l'application d'une tension de grille sur des nanotubes sont en cours. Multiplier les résultats expérimentaux en variant les forçages thermodynamiques (différence de potentiel, de pression et de concentration) dans un même montage expérimental permettra un ajustement plus précis et plus riche des modèles théoriques.

# Annexes

## A Calcul variationnel avec un Hamiltonien décrivant un électrolyte

Dans cette annexe nous reprenons le calcul de la partie II de la ref. [18] portant sur l'approche variationnelle pour des systèmes complexes composés d'ions ponctuels en présence d'interfaces diélectriques. Comme le formalisme de la théorie des champs et de la méthode variationnelle du premier ordre ont déjà été présentées dans les travaux précédents [76, 21], on précisera plutôt les grandes lignes directrices. L'approche variationnelle peut être utilisée si l'Hamiltonien du système rend impossible l'intégration exacte pour trouver la fonction de partition. On cherche alors un Hamiltonien d'essai gaussien  $\beta H_0$  qui soit le plus proche de  $H$ .

La fonction de partition grand-canonique de  $p$  espèces d'ions dans un liquide de constante diélectrique inhomogène  $\varepsilon(\vec{r})$  est

$$\mathcal{Z} = \prod_{i=1}^p \sum_{N_i=0}^{\infty} \frac{e^{N_i \mu_i}}{N_i! a^{3N_i}} \int \prod_{j=1}^{N_i} d\vec{r}_{ij} e^{-(H-E_s)} \quad (1)$$

où  $a^3$  est typiquement de le volume d'un ion,  $\mu_i$  désigne son potentiel chimique et  $N_i$  le nombre total d'ions de type  $i$ . Pour des raisons de simplicité, toutes les énergies sont exprimées en unités de  $k_B T$ . L'interaction électrostatique est alors

$$H = \frac{1}{2} \int d\vec{r}' d\vec{r} \rho_c(\vec{r}') v_c(\vec{r}, \vec{r}') \rho_c(\vec{r}') \quad (2)$$

où  $\rho_c$  est la distribution de charges (en unité de  $e$ )

$$\rho_c(\vec{r}) = \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^{N_i} z_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_{ij}) + \rho_s(\vec{r}), \quad (3)$$

et  $z_i$  désigne la valence de chaque espèce,  $\rho_s(\vec{r})$  la distribution de charges fixes et  $v_c(\vec{r}, \vec{r}')$  est le potentiel coulombien dont l'inverse est défini comme

$$v_c^{-1}(\vec{r}, \vec{r}') = -\frac{k_B T}{e^2} \nabla [\varepsilon(\vec{r}) \nabla \delta(\vec{r} - \vec{r}')] \quad (4)$$

L'énergie propre d'ions mobiles est soustraite au total de l'énergie électrostatique, et s'écrit

$$E_s = \frac{v_c^b(0)}{2} \sum_{i=1}^p N_i z_i^2 \quad (5)$$

où  $v_c^b(\vec{r}) = \ell_B/r$  est le potentiel de Coulomb pour  $\varepsilon(\vec{r}) = \varepsilon_b$ . Après avoir réalisé une transformation de Hubbard-Stratonovitch et la sommation sur les  $N_i$  dans l'équation Eq. (1), la fonction de partition grand-canonique prend la forme d'une intégrale fonctionnelle sur un champ auxiliaire  $\phi(\vec{r})$ ,  $\mathcal{Z} = \int \mathcal{D}\phi e^{-H[\phi]}$ . L'hamiltonien pour des ions monovalents s'écrit

$$H[\phi] = \int d\vec{r} \left[ \frac{[\nabla\phi(\vec{r})]^2}{8\pi\ell_B(\vec{r})} - i\rho_s(\vec{r})\phi(\vec{r}) - 2\lambda \exp\left(\frac{v_c^b(0)}{2}\right) \cos(\phi(\vec{r})) \right] \quad (6)$$

où on introduit la fugacité redimensionnée

$$\lambda = e^\mu/a^3 \quad (7)$$

A l'infini,  $\mu_+ = \mu_- = \mu$  le potentiel chimique. La méthode variationnelle consiste à optimiser

$$\Omega_v = \Omega_0 + \langle H - H_0 \rangle_0. \quad (8)$$

où les moyennes  $\langle \dots \rangle_0$  sont à calculer selon un Hamiltonien gaussien le plus général possible [78],

$$H_0[\phi] = \frac{1}{2} \int_{\vec{r}, \vec{r}'} [\phi(\vec{r}) - i\phi_0(\vec{r})] v_0^{-1}(\vec{r}, \vec{r}') [\phi(\vec{r}') - i\phi_0(\vec{r}')] \quad (9)$$

et  $\Omega_0 = -\frac{1}{2} \text{tr} \ln v_0$ .

Nous considérons la propriété de concavité de la fonction exponentielle permettant d'écrire  $e^{-x} \geq 1 - x$ , c'est-à-dire  $e^{-\beta(H-H_0)} \geq 1 - \beta(H-H_0)$ . On peut alors réécrire la fonction de partition :  $\mathcal{Z} = \int \mathcal{D}\phi e^{-\beta H} = \int \mathcal{D}\phi e^{-\beta H_0} e^{-\beta(H-H_0)}$

$$\mathcal{Z} \geq \text{Tr} e^{-\beta H_0} [1 - \beta(H-H_0)] \iff \mathcal{Z} \geq \mathcal{Z}_0 [1 - \beta \langle H - H_0 \rangle_0] \quad (10)$$

$$\iff \Omega \leq \Omega_0 + \langle H - H_0 \rangle_0 = \Omega_v \quad (11)$$

Le principe variationnel consiste ensuite à regarder les valeurs optimales du noyau électrostatique  $v_0(\vec{r}, \vec{r}')$  et du potentiel électrostatique moyen  $\phi_0(\vec{r})$  qui minimisent le grand-potentiel variationnel Eq. (8). Les équations variationnelles  $\delta\Omega_v/\delta\phi_0(\vec{r}) = 0$  et  $\delta\Omega_v/\delta v_0^{-1} = 0$  pour un électrolyte symétrique et  $\varepsilon(\vec{r}) = \varepsilon_b$ , conduisent à

$$\Delta\phi_0(\vec{r}) - 8\pi\ell_B z \lambda e^{-\frac{z}{2}W(\vec{r})} \sinh[z\phi_0(\vec{r})] = -4\pi\ell_B \rho_s(\vec{r}) \quad (12)$$

$$-\Delta v_0(\vec{r}, \vec{r}') + 8\pi\ell_B z^2 \lambda e^{-\frac{z}{2}W(\vec{r})} \cosh[z\phi_0(\vec{r})] v_0(\vec{r}, \vec{r}') = 4\pi\ell_B \delta(\vec{r} - \vec{r}'). \quad (13)$$

où on a défini

$$W(\vec{r}) \equiv \lim_{\vec{r}' \rightarrow \vec{r}}, [v_0(\vec{r}, \vec{r}') - v_c^b(\vec{r} - \vec{r}')] \quad (14)$$

qui joue le rôle d'un potentiel chimique local contenant l'énergie de solvatation et diélectrique. Les seconds termes des Eqs. (12,13) ont des interprétations physiques simples : le premier est  $4\pi\ell_B$  fois la densité ionique de charge locale et le second  $4\pi\ell_B z^2$  fois la concentration en ions locale. Les relations Eqs. (12,13) sont similaires respectivement à l'équation non-linéaire de Poisson-Boltzmann et à l'équation de Debye-Hückel, sauf que la charge et la source d'ions mobiles sont remplacées par leur valeurs locales selon la distribution de Boltzmann. L'équation Eq. (12) tient compte de l'asymétrie induite par la surface à travers le potentiel électrostatique  $\phi_0$ , qui assure l'électroneutralité. Cette asymétrie peut être due à l'effet de la charge de surface sur les distributions en anions et en cations ou due aux bords diélectriques et aux charges images aux interfaces neutres, qui donnent naissance à des interactions proportionnelles à  $z^2$  et induisent un  $\phi_0$  local non nul pour des électrolytes asymétriques. D'un autre côté, l'équation DH généralisée Eq. (13), où apparaissent les concentrations ioniques locales proportionnelles à  $\cosh \phi_0$ , fixe la fonction de Green  $v_0(\vec{r}, \vec{r}')$  évaluées en  $\vec{r}$  avec la source de charge localisée en  $\vec{r}'$  et prend en compte les sauts diélectriques aux interfaces via Eq. (14). Ces équations variationnelles ont été obtenues la première fois par Netz et Orland [77]. Elles ont été également dérivées dans le cadre de l'approche de la fermeture de Debye et la chaîne hiérarchique de BBGKY. Yaroshchuk a obtenu une solution approchée pour des systèmes d'électrolytes confinés dans le but d'étudier l'exclusion ionique des membranes [108].

Dans les références [16, 17, 18], un choix restrictif pour  $v_0(\vec{r}, \vec{r}')$  a été fait et la concentration en sel locale s'écrit sous la forme d'un paramètre local de Debye-Hückel (ou l'inverse de la longueur d'écrantage)  $\kappa(\vec{r})$  dans l'Eq. (13),

$$\kappa(\vec{r})^2 = 8\pi\ell_B z^2 \lambda e^{-\frac{z}{2}W(\vec{r})} \cosh [q\phi_0(\vec{r})], \quad (15)$$

par une constante définie par morceaux :  $\kappa_v(\vec{r}) = \kappa_v$  en présence d'ions et  $\kappa_v(\vec{r}) = 0$  dans les parties sans sels du système. Il est à noter que l'on a montré récemment que beaucoup des propriétés des électrolytes sont décrites avec succès par un noyau de Debye-Hückel [43].

La fonction de Green  $v_0(\vec{r}, \vec{r}')$  est alors solution d'une équation généralisée de Debye-Hückel

$$[-\nabla(\varepsilon(\vec{r})\nabla) + \varepsilon(\vec{r})\kappa_v^2(\vec{r})] v_0(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{e^2}{k_B T} \delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad (16)$$



avec les conditions aux bords associées aux discontinuités diélectriques du système

$$\lim_{\vec{r} \rightarrow \Sigma^-} v_0(\vec{r}, \vec{r}') = \lim_{\vec{r} \rightarrow \Sigma^+} v_0(\vec{r}, \vec{r}'), \quad (17)$$

$$\lim_{\vec{r} \rightarrow \Sigma^-} \varepsilon(\vec{r}) \nabla v_0(\vec{r}, \vec{r}') = \lim_{\vec{r} \rightarrow \Sigma^+} \varepsilon(\vec{r}) \nabla v_0(\vec{r}, \vec{r}') \quad (18)$$

où  $\Sigma$  représente les interfaces diélectriques éventuelles.

Dans le cas d'un nanopore cylindrique (chapitre 3) ou sphérique (chapitre 4), on ne peut pas résoudre l'équation de PB variationnelle Eq. (12) mais profiter du fait que  $\phi_0(r)$  varie peu dans le pore. Dans ce cas on fait le choix  $\phi_0(\vec{r}) = \phi_0 = \text{cte}$  et l'Eq. (12) une fois intégrée, avec  $\rho_s(r) = \sigma_s \delta(|\vec{r}| - R)$ , conduit à l'électronéutralité

$$S\sigma_s = q\lambda V(\bar{k}_- - \bar{k}_+) \quad (19)$$

où  $V$  et  $S$  sont respectivement le volume et la surface du pore et  $k_{\pm}$  sont les coefficients de partage définis selon

$$k_{\pm}(\vec{r}) = e^{-\frac{z^2 W(\vec{r})}{2}} e^{\mp z \phi_0} \quad (20)$$

et la barre correspond à une moyenne dans le volume du pore.

Le grand-potentiel variationnel Eq. (8) se simplifie alors selon

$$\begin{aligned} \omega_v = \beta \frac{\Omega_v}{V} = & -2\lambda \exp \left[ \frac{q}{2} (\kappa_v \ell_B - \delta v_0(\vec{r}, \vec{r}; \kappa_v)) \right] \cosh(q\phi_0) \\ & + \frac{\kappa_v^3}{24\pi} + \frac{\kappa_v^2}{8\pi \ell_B} \int_0^1 \left[ \overline{\delta v_0(\vec{r}, \vec{r}; \kappa_v \sqrt{\xi})} - \overline{\delta v_0(\vec{r}, \vec{r}; \kappa_v)} \right] d\xi + \frac{S}{V} \sigma_s \phi_0 \end{aligned} \quad (21)$$

avec

$$\delta v_0(\vec{r}, \vec{r}; \kappa_v) = \lim_{\vec{r} \rightarrow \vec{r}'} [v_0(\vec{r}, \vec{r}') - v_{\text{DH}}(|\vec{r} - \vec{r}'|)] = W(\vec{r}) + \kappa_v \ell_B \quad (22)$$

car  $\lim_{\vec{r} \rightarrow \vec{r}'} v_{\text{DH}}(\vec{r} - \vec{r}', \kappa_v) = \lim_{\vec{r} \rightarrow \vec{r}'} v_c^b(\vec{r} - \vec{r}') - \kappa_v \ell_B$ . La fugacité des ions s'écrit

$$\lambda_{\pm} = c_s \exp(-z^2 \kappa_b \ell_B / 2) \quad (23)$$

où  $c_s$  est la concentration loin dans les réservoirs. La fugacité des ions de type  $\pm$  (déterminé par ceux dans le réservoir avec lequel les ions dans le pore sont en équilibre) sont égales (notées  $\lambda$ ) pour un électrolyte symétrique. Les deux premiers termes dans (Eq. (21)) sont égaux à  $-\beta p$ , où  $p = p^{id} + p^{el}$  est une pression effective composée de la pression idéale osmotique (premier terme) et la pression électrostatique de DH des ions ponctuels,  $-\kappa_v^3/(24\pi)$  (second terme), pour un réservoir hypothétique avec le paramètre d'écrantage DH égal à

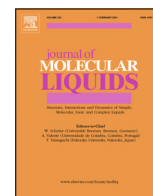
$\kappa_v$ . Le premier terme contient le PMF incluant  $\delta v_0(\vec{r}, \vec{r}')$  et  $\phi_0$ , comme les concentrations ioniques sont modifiées par la présence des murs du pore. Les deux derniers termes sont des termes de surface, égaux à  $\frac{S}{V}\beta\gamma$ , où  $\gamma$  est la tension de surface, qui inclue les contributions diélectriques  $\delta v_0$  et électrostatiques  $\phi_0$  induites par la présence du mur du pore. Le second terme ressemblant au cas du réservoir et le troisième terme de surface sont identiques à ceux obtenus en utilisant la méthode de charge de Debye-Hückel [23], cf. Eqs. (4.31,4.34).

Pour l'interface cylindrique de longueur  $L$  et de rayon  $R$  qui nous intéresse dans le chapitre 3, nous calculons la fonction de Green  $v_0(\vec{r}, \vec{r}')$  en présence d'une interface diélectrique. Le système est caractérisé par une discontinuité diélectrique définie par  $\varepsilon(r) = \varepsilon_b\Theta(R - r) + \varepsilon_p\Theta(r - R)$ , où  $\Theta(x)$  est la distribution d'Heaviside, et de constante de DH  $\kappa(r) = \kappa_v\Theta(R - r)$ . On résout l'équation de Debye-Hückel Eq. (16). En utilisant la symétrie cylindrique du système, nous obtenons

$$\frac{\partial^2 v_0}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial v_0}{\partial r} - \left[ \chi^2 + \frac{m^2}{r^2} \right] v_0 = -\frac{4\pi\ell_B}{\delta r} \delta(r - r') \quad (24)$$

où on définit  $m$  l'indice de Fourier azimutal  $\chi^2 = k^2$  ( $\delta = \varepsilon_b/\varepsilon_p$ ) à l'extérieur du pore et  $\chi^2 = k^2 + \kappa_v^2$  ( $\delta = 1$ ) dans le pore avec  $k$  le vecteur d'onde selon l'axe du pore. Les solutions de l'Eq. (24) sont les fonctions de Bessel modifiées  $v_0(r, r'; m, k) = A(r')I_m(\chi r) + B(r')K_m(\chi r)$ .

## B Molecular dynamics investigations of ionic conductance at the nanoscale : Role of the water model and geometric parameters



# Molecular dynamics investigations of ionic conductance at the nanoscale: Role of the water model and geometric parameters

Alia Mejri <sup>a</sup>, Kamel Mazouzi <sup>b</sup>, Guillaume Herlem <sup>a</sup>, Fabien Picaud <sup>a,b,\*</sup>, Theo Hennequin <sup>c</sup>, John Palmeri <sup>d</sup>, Manoel Manghi <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de Nanomédecine, Imagerie et Thérapeutiques, EA4662, UFR Sciences et Techniques, Centre Hospitalier Universitaire et Université de Bourgogne Franche Comté, 16 route de Gray, 25030 Besançon, France

<sup>b</sup> Mésocentre de calculs de Franche Comté, UFR Sciences et Techniques, Université de Bourgogne Franche Comté, 16 route de Gray, 25030 Besançon, France

<sup>c</sup> Laboratoire de Physique Théorique, Université de Toulouse, CNRS, UPS, 31062 Toulouse cedex 4, France

<sup>d</sup> Laboratoire Charles Coulomb (L2C), Université de Montpellier, CNRS, 34095 Montpellier cedex 5, France

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 15 November 2021

Revised 14 December 2021

Accepted 17 January 2022

Available online 24 January 2022

### Keywords:

Molecular dynamic simulations

Confinement effect

Water models

Conductance

## ABSTRACT

Ultra-efficient transport of water and ions at the nanoscale is studied through molecular dynamics simulations. Carbon nanotubes (CNTs) are used here as nanofluidic devices owing to their smooth inner structure and the compromise of a very simple composition for a tremendous variety of properties. Transport of solvated ions moving inside the carbon nanotube under the application of an external potential difference allowed the measurement of the ionic current established through the internal area of the tube. To be as exhaustive as possible, three popular water models were tested to investigate ionic transport inside this artificial nanochannel. The key geometric parameters of the carbon structure were also varied, revealing a peculiar dependence of the ionic conductance on each studied parameter in accordance with the theoretical model presented in this paper.

© 2022 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

The development of nanofluidics over the past decade has led to the acquisition of relevant data and the discovery of novel physical phenomena governing ion transport in confined spaces at nanoscale dimensions [1].

Such ion transport-based systems have opened up large opportunities for advanced nanofluidic devices in selective ion transport for engineering applications like desalination [2], water filtration [3], energy conversion [4,5] and harvesting [6,7], biosensors [8], biomimetic ion channels [9]. Furthermore, in the last few years, significant research advances have been made concerning the manufacture and development of nanoscale fluidic systems, both at the experimental and theoretical levels. A current challenge nowadays is to actively control and detect the motion of ions inside artificial nano-channels and to understand the mechanism governing this transport. It has also become essential to identify the influence of geometric parameters of the confining structure on fluid transport in narrow nano-channels.

Special attention has been paid to single walled carbon nanotubes (SWCNTs) as ideal conduction channels for fundamental nanofluidics studies, especially those related to water and ion transport. This is due to the simple composition of SWCNTs and their unique combination of properties: smooth walls, provided by their  $sp^2$  carbon atoms hybridization, allowing fast motion of liquid and solvated ions with low fluid friction in addition to their remarkable chemical, mechanical, optical, and electronic properties. Moreover, their length can be controlled on the sub-micrometer to millimeter scale. Furthermore, depending on their crystal structure, the surface charge of carbon nanotubes can be actively controlled by an external electrical circuit [9]. In addition, the selectivity of CNTs towards transferring species (ions, for example) can be obtained by the targeting of well-defined sites at their entrance without affecting the interior walls of the structure [10,11]. CNTs can also mimic biological nanochannels as they share with them several structural motifs such as a narrow hydrophobic inner surface and local selective gates.

Activity around nanofluidics in ultra-confined environments has strongly risen through continuous progress in developing experimental tools. Many works have focused on the behavior of water and ions in carbon-based nanochannels. Lee et al. developed a novel method to produce high-quality CNT fibers by controlling

\* Corresponding author at: Laboratoire de Nanomédecine, Imagerie et Thérapeutiques, EA4662, UFR Sciences et Techniques, Centre Hospitalier Universitaire et Université de Bourgogne Franche Comté, 16 route de Gray, 25030 Besançon, France.  
E-mail address: [fabien.picaud@univ-fcomte.fr](mailto:fabien.picaud@univ-fcomte.fr) (F. Picaud).

the length of the water injection tube based on the feedstock decomposition temperatures [12].

Hassan et al. employed 2D <sup>1</sup>H NMR to perform experimental measurements of water diffusion inside single and double walled CNTs. The measurements revealed a stratified fast diffusion for CNTs [13]. Moreover, previous experiments have demonstrated the possibility for a spontaneous filling of narrow CNTs with a diameter of the order of 2.7 Å [14]. Marcotte et al. highlighted a mechanically activated ionic transport inside 2-nm-radius multi-walled carbon nanotubes under the combination of mechanical and electrical forcing [15]. This study is in agreement with previous studies involving a mechanically activated excitatory ion current under mechanical pressure or stretching [16]. Several research groups are interested in the transport of water and ions inside carbon nanotubes and report in most situations linear I-V curves which are characteristic of an ohmic behavior. The conductivity values in these different studies could exceed the bulk conductivity by more than two orders of magnitude. Secchi et al. noted a conductance – concentration (G-C) variation suggesting that the conductance *G* with the salt concentration in the reservoirs, *C*, followed a power law behavior with exponent  $\alpha = 1/3$  at low salt concentrations in individual CNTs of diameters in the tens of nanometer range. They attributed this tendency to an OH<sup>-</sup> adsorption charge regulation mechanism at the surface of the carbon nanotube [17]. Yazda et al. have also confirmed this tendency for ionic current measurements through nanofluidic devices containing one or several SWCNTs of diameters ranging from 1.2 to 2 nm [18].

Several aspects of fluid transport CNTs have been rigorously explored basically by experiments employing electric field and pressure driven flows [19–21]. Despite the considerable advances in experimental studies [22], in particular during the last decade, the control of water and ion flow inside carbon nanotubes has not yet been established in the literature [23]. We therefore deemed it necessary to investigate further the novel properties of water in CNTs.

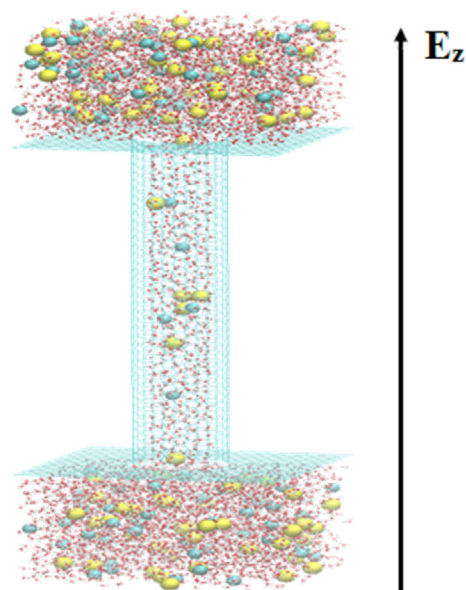
Theoretical and numerical approaches have now become of great interest in exploring the behavior of water inside carbon nanotubes. In particular, Molecular Dynamics (MD) allows achieving remarkable results with regard to the control and the description of water in a confined environment. Many studies discussed water permeability and ion selectivity in sub-nanometer carbon nanotubes revealing a peculiar water arrangement in strong confinement conditions related to the hydrogen bond network modification compared to the bulk water situation [24]. Different possible water arrangements were highlighted, ranging from single ordered chains in narrow CNTs to different ice tubes in wider CNTs [25–27]. Many other studies focused on the correlation between the geometrical characteristics of CNTs and the water flow. Besides, several studies have concluded that water flow inside single walled CNTs is metallicity and diameter dependent [28,29]. Thomas et al. [30] have conducted MD simulations for water motion in relatively narrow pores of diameters less than (or equal to) 1.6 nm, which may be suitable for desalination using reverse osmosis. They established that larger tube diameters lead to larger permeabilities of water inside the hydrophobic structure. Pascal et al. reported from MD simulations the entropy, enthalpy, and free energy of water confined in CNTs of diameters between 0.8 and 2.7 nm and highlighted a bulk-like liquid phase behavior for armchair tubes larger than 1.4 nm in diameter [31]. In addition, several works investigated the effect of grafting chemical functions on the dangling carbon atoms of the single walled SWCNTs. These chemical groups strongly enhance the performances of water desalination [30,32,33].

In the present work, we designed a nanofluidic system combining a single walled carbon nanotube with graphene sheets and

studied the effect of geometry (tube diameter and length) of this hydrophobic pore on the ionic conductance of the system. We have simultaneously investigated three water models in order to generalize our approach and to select the most relevant one for the description of water and ion transport at the nanoscale.

## 2. System modeling and simulation methodology

The simulated nanopore is a single-walled carbon nanotube defined by Hamada (n,m) indices. The total nanofluidic device will be made of this CNT, with varying diameter, and length combined with two graphene sheets placed at its ends connecting two reservoirs of water and ions. In the current study we were not interested on the mechanical deformations of the CNT. The latter, as well as the graphitic edges of the reservoirs are taken as rigid structures. Each rectangular reservoir has the following dimensions (4.9,4.9,4.0) nm<sup>3</sup> and two openings are appropriately perforated in the two sheets to allow the solvent motion through the device and join the two symmetric regions of the simulation cell. In the first part of the current study we considered three armchair uncapped and uncharged CNTs with increasing diameters: (11,11), (13,13) and (15,15) CNTs of respectively 1.49, 1.76 and 2.03 nm. The electrolyte contains Na<sup>+</sup> and Cl<sup>-</sup> ions at a concentration of 1 M in the reservoirs (see snapshot of the simulation in Fig. 1). All the simulations were performed using the NAMD 2.12 code [34]. MD simulations were conducted in the NPT ensemble with the pressure being maintained constant during the thermalization of the system. When an external electric field was applied the NVT ensemble was implemented, maintaining a constant volume throughout the simulation. The temperature was set to 300 K using Langevin dynamics. The particle mesh Ewald summation method (PME) [35] was used to calculate the full-system periodic electrostatic contributions. The integration time step was equal to 1 fs and the standard Charmm36 force field was used to describe force field and Lennard-Jones parameters for CNTs [36]. The water/CNT interaction was modeled using a Lennard-Jones 12-6 potential for all carbon atoms rather than the 9-3 Lennard-



**Fig. 1.** Snapshot of the simulation system employed in the present study: (13,13) carbon nanotube combined with two graphene sheets is embedded in a periodic water box of 16,950 molecules. An external electric field is applied in the +z direction along the CNT axis.

Jones “featureless walls” potential. (a “featureless wall” approach is expected to break down for inter-wall separations below 1.6 nm [37]).

A set of three site rigid and non-polarizable water models were selected in order to evaluate the role of the water model on the ionic conductance of SWCNTs: TIP3P[38], SPC/E [39] and TIP4/2005 [40].

Different voltages (from 0.05 to 2 V) were applied to study the ionic current. For each simulation, 32,000 steps of minimization were first launched before running 5 ns of equilibration of the full system, the production runs were then performed for 30 ns at each voltage.

The TIP3P water model exhibits partial atomic charges centered on the hydrogen and oxygen atoms. It has a rigid geometry, which is consistent with water in the liquid phase. Moreover, TIP3P reasonably predicts the density and enthalpy of vaporization of water under ambient conditions [41]. The Charmm36 force fields were originally developed to study protein folding with the TIP3P water model [42]. A shortcoming of this model is that it overestimates the diffusion constant of water [43]. The SPC/E water model has also a rigid 3 site structure with different partial charges. This model does not reproduce the experimental geometry of a water molecule in the gas phase. It uses only two values for bond length and bond angle (see Table 1). It was established in the literature that SPC/E accurately predicts the diffusion of water at ambient conditions and reproduces well the dielectric properties of water at 298 K. The last water model tested in the current study is the TIP4P/2005. This model is a 4 site rigid water model which shifts the negative partial charge from the oxygen atom towards a virtual site located along the bisector of the HOH angle. This model is interesting as it provides a good description of many water properties. In particular, it leads to a good agreement between theoretical and experimental diffusion coefficient values in the low temperature range, including room temperature (300 K) for which it was designed [43].

The three water models are considered as non-polarizable and the geometry of each water model is given in Fig. 2. The pair potential between the water molecules has the following form (Eq. 1):

$$v = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{oo}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{oo}} \right)^6 \right] + \sum_{i,j \in w} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (1)$$

where  $\sigma$  and  $\epsilon$  are the Lennard-Jones (LJ) parameters between oxygen atoms and  $q_i$  the charge on  $i^{\text{th}}$  site of water. The values of these parameters are given in Table 1.  $r_{ij}$  is the distance between the sites  $i$  and  $j$  in the different water molecules.

**Table 1**

(a) The force field parameters of SPC/E, TIP4P, and TIP4P/2005. (b) Experimental and simulation data of different water models. Thermodynamic conditions as reported in each entry.

(a)				
Molecular Model	TIP3P	SPC/E	TIP4P/2005	SWCNT
$\sigma$ (Å)	3.1506	3.1660	3.1589	3.3997
$\epsilon$ (kJ/mol)	0.6364	0.6500	0.7749	0.3598
(b)				
Parameter	TIP3P	SPC/E	TIP4P/2005	Exp
D self-diffusion Coefficient ( $\times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	5.65	2.5	2.08/2.39	2.3
$\Delta H_{\text{vap}}$ (kJ/mol)	10.5	11.79	11.99	10.52
$\epsilon$ (298 K)	94–100	71.8	59–63	78.6
$\rho_{298\text{K}}$ (g/cm <sup>3</sup> )	0.98	0.994	0.993	0.997
gOO <sub>1,2</sub>	2.77, 4.50	2.75, 4.50	2.43, 4.38	2.88, 4.50
gOH	1.83	1.77	–	1.85

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Role of the CNT diameter on the ionic conductance

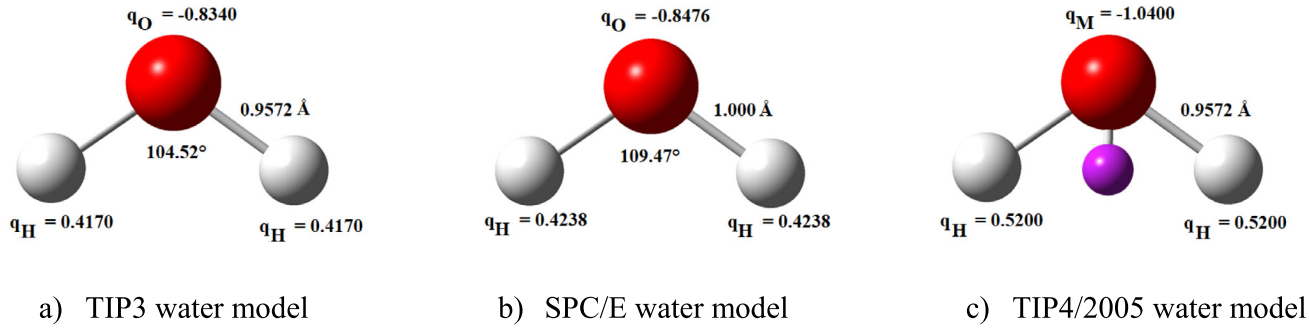
MD simulations were first conducted on CNTs with different diameters for all water models in order to understand the role of this geometric parameter on the conductance values. Theoretical  $I = f(V)$  curves for the three diameters and for each water model are plotted in Fig. 3. Five voltages were used, ranging from 0.5 to 2 V. As can be seen in Fig. 3, the diameter increase did not modify the curve shape but only its slope, whatever the water model used in the simulations. The linear curve fit allowed us to estimate the conductance values of these CNTs in all situations. The results are summarized in Table 2.

The conductance values keep, whatever the model, the same variation trend. In fact, for increasing diameters and for the same chirality, the conductance of the system increases as the diameter of the tube increases. The obtained values of conductance fall within the range of the experimental data with corresponding diameters [44,45]. Indeed, in these studies, the conductance varies with pH and ionic concentration with values ranging from 0.4 to 1.5 nS.

This increase of conductance is in agreement with theoretical modeling of conductance in nanopores. For small neutral pores, the electrical resistance is the sum of the constant access resistance and the pore one. Hence the full nanopore conductance (Eq. 2) as a function of the pore radius  $R$  and the pore length  $L$  is for a neutral pore [46]

$$G(R, L) = \frac{\pi(R - R_{vdw})^2}{L} \frac{e^2(\mu_+ + \mu_-)c_{pore}}{1 + \frac{\pi R_{vdw}}{L}} \quad (2)$$

where  $R_{vdw}$  is the van der Waals radius associated with the hydrophobicity of the CNT,  $e$  is the electron charge,  $\mu_{\pm}$  are the ionic mobilities, and  $c_{pore}$  the ionic concentration in the pore. The corrective factor  $\frac{1}{1 + \frac{\pi R_{vdw}}{L}}$  to the nanopore conductance comes from the presence of the access resistance due to the small length of the CNTs studied. [47] By fitting the data for the conductance as a function of the pore diameter for  $L = 10$  nm, and taking  $R_{vdw} = 0.3$  nm as extracted from the water radial density distribution shown in Fig. 5, one obtains a reasonable fit, shown in Fig. 4 with  $c_{pore} \approx 0.49$  M for  $\mu_+ = 3.9 \times 10^{11}$  s/kg for  $\text{Na}^+$  and  $\mu_- = 5.4 \times 10^{11}$  s/kg for  $\text{Cl}^-$  [48] (and  $c_{pore} \approx 0.37$  M for  $\mu_+ = 5.6 \times 10^{11}$  s/kg for  $\text{Na}^+$  and  $\mu_- = 7.1 \times 10^{11}$  s/kg for  $\text{Cl}^-$  [49]). Note that we fitted the 2 last points corresponding to the larger radii. By fitting the 4 points we obtain slightly smaller values for the concentration (orange curves).



**Fig. 2.** Representation of TIP3P, SPC/E and TIP4P/2005 geometries. Oxygen atoms are shown in red, hydrogen atoms in white and the TIP4P/2005 virtual site is in purple.

Interestingly, this fitted pore concentration is smaller than the reservoir concentration of  $c_b = 1$  M, which is the signature of a transfer free-energy penalty (or Potential of Mean Force, PMF) on the order of  $W = -k_B T \ln\left(\frac{c_{\text{pore}}}{c_b}\right) \approx 0.8 k_B T$ . This free-energy penalty might be due to dielectric exclusion [50], Born exclusion [51] and solvation deficit [52].

The hydrodynamic fluid (of viscosity  $\eta$ ) velocity profile in the nanopore  $v(r)$  (where  $r$  is the radial distance) including fluid slippage at the surface, with a slip length  $b$ , is given by the modified Helmholtz-Smoluchowski equation (Eq. 3)

$$v(r) = \frac{\epsilon_0 \epsilon}{\eta} [\phi(R) - \phi(r)] E - \frac{1}{4\eta} \partial_z p (R^2 - r^2) - \frac{b}{\eta} \left( \sigma E + \frac{R}{2} \partial_z p \right) \quad (3)$$

where  $E$  and  $\partial_z p$  are the applied electric field and pressure gradient ( $\phi(r)$  is the electrostatic potential and  $\sigma$  the surface charge density) (see Appendix of [46]. The last term corresponds to the slip velocity.

Its contribution to the ionic current is  $I = 2\pi \int_0^R \rho_c(r) v(r) r dr$  where  $\rho_c(r)$  is the ionic charge density. For neutral pores, fluid slippage would therefore only appear if the pressure gradient and the ionic charge density in the pore were non-zero. Hence in the present case of neutral pores, we expect that it does not play any role in the conductance. For charged pores with surface charge density  $\sigma$ , however, it has been shown that fluid slippage increases the conductance with an additional contribution equal to  $G_{\text{slip}} = 2\pi \frac{Rb}{\eta L} \sigma^2$  [46].

In addition, we notice that the three models do not behave in the same way with respect to the conductance values. Indeed, the conductance values for the SPC/E and TIP4P/2005 are reduced compared to the TIP3P water model. In order to understand the differences between the water models, it is important to observe the structure of the water inside the carbon cage. We show in Fig. 5 snapshots of water arrangement viewed on top of the system made of the (13,13) CNT for the three water models. It is very difficult to demonstrate using these different snapshots the role played by the models in the calculated conductance values. In Fig. 6 we therefore plot the radial density distribution of water oxygen atoms towards carbon atoms of the tube within the (13,13) armchair CNT.

It should be noted that in the three situations (differing only by the water model) we observed a particular arrangement of water molecules in the confined state. Two specific average positions are occupied by the oxygen atoms at 4 Å and 7 Å from the pore wall, respectively. These peaks appear because the water molecules adopt a circular ring structure when they are encapsulated inside cylindrical structures such as CNTs. This structure is often noted in the literature [53] and is due to the hydrophobic properties of the carbon wall. Several numerical and experimental studies have shown that confined water in thin pores is highly structured and tends to arrange itself into a tubular structure composed of wet layers made of water channel molecules with a single file of

water molecules located near the pore center [54–58]. Moreover, we observe a cylindrical volume of width 0.3 nm which is free of water molecules for the three models. It corresponds to a vacuum zone that arises due to the hydrophobicity of the carbon wall.

The three water models seem, however, to exhibit the same behavior towards the carbon cage. The water behavior toward the inner pore surface of the tube could thus not explain the different conductance value obtained for TIP3P water. The radial density distributions of water oxygen atoms towards the carbon structure (Fig. 6) present the same position for all the peaks. Note also that this behavior is also preserved for the two other pore diameters considered in this study (plots are provided in the supplementary information Section S2). The only differences come from the heights of the peaks. TIP4P/2005 model is the only one that presents a clearly different radial density distribution behavior, even though it presents the same conductance values as the SPC/E one. We cannot therefore explain the different conductance values by the behavior of the water molecules near the surface of the carbon cage.

To investigate water molecule structures inside CNT and attempt to explain the conductance values, we calculated the average number of hydrogen bonds per water molecule for water in the bulk and confined in the CNT (Table 3). Additionally, the radial distribution functions between oxygen atoms in the confined situations were also plotted in Fig. 7.

Hydrogen bond number gives information about water arrangement within the tube for each model. As shown in Table 3, the modifications of this H-bond number are not significant in CNT (13,13), even though the conductance values can increase by a factor of two between TIP3P model and the other two water models (see Table 1). Moreover, the radial density distributions shown in Fig. 7 clearly indicate a slight shift of the first distribution peak, related to the water models adopted here. This confirms that internal water molecule arrangement depends on the model, although the three models presented a similar behavior with respect to the external carbon cage.

Based on these data, we conclude that SPC/E and TIP4P/2005 water models are more structured in a confined medium than the TIP3P model. This will probably impact the ion pore entry rates and thus the conductance values obtained for our different simulated systems under the same conditions. This is in accordance with previous theoretical studies made by Liu et al. [59–61].

Several studies have also found different behaviors for these 3 water models based on MD simulations and transport properties such as self-diffusion coefficients  $D$ , shear viscosities  $\eta$  and thermal conductivities  $\lambda$ . Among them, Hi et al. have employed the Green-Kubo relations to calculate the transport properties of SPC/E and TIP4P/2005 water over a range of temperatures from 243 to 550 K. They obtained the best agreement with the experimental value of  $D$  for the TIP4P/2005 water model at low temperatures (including 300 K). Also the shear viscosity for TIP4P/2005 water

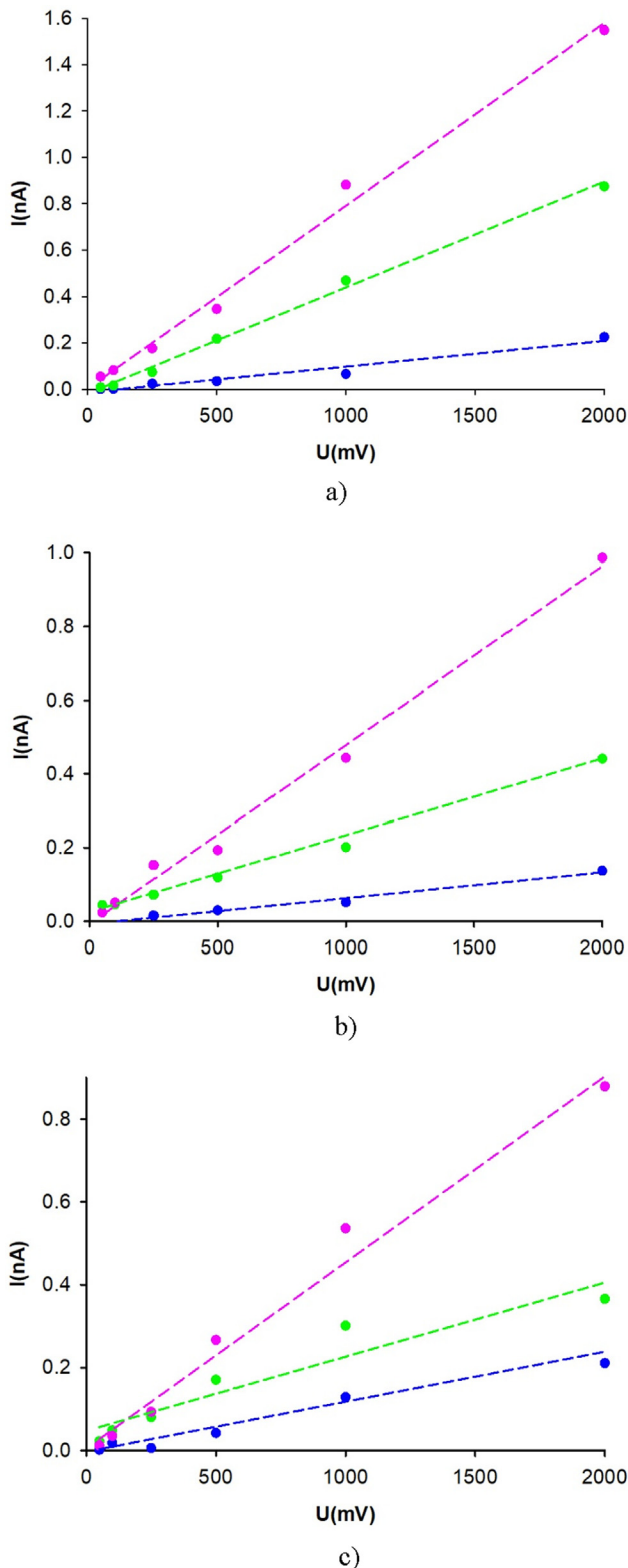


Fig. 3. Simulation results (data points) and theoretical curves for  $I = f(U)$  for the 3 water models used in our simulations. Blue, green and pink dashed curves represent the (11,11), (13,13) and (15,15) CNTs, respectively. Results obtained for (a) TIP3P, (b) SPC/E and (c) TIP4P/2005 models, respectively.

model shows less deviation from the experimental data [62]. Celebi et al. compared, among other properties, the slip length of water on rigid graphene nanochannels. This quantity is strongly

Table 2  
Conductance values for different tube diameters and different water models.

Water model	Hamada indices (n, m)	Diameter d (nm)	Conductance G (nS)
TIP3P	(11,11)	1.485	$0.11 \pm 0.06$
	(13,13)	1.755	$0.46 \pm 0.06$
	(15,15)	2.025	$0.79 \pm 0.03$
SPC/E	(11,11)	1.485	$0.070 \pm 0.005$
	(13,13)	1.755	$0.21 \pm 0.08$
	(15,15)	2.025	$0.49 \pm 0.04$
TIP4P/2005	(11,11)	1.485	$0.11 \pm 0.03$
	(13,13)	1.755	$0.18 \pm 0.03$
	(15,15)	2.025	$0.46 \pm 0.04$

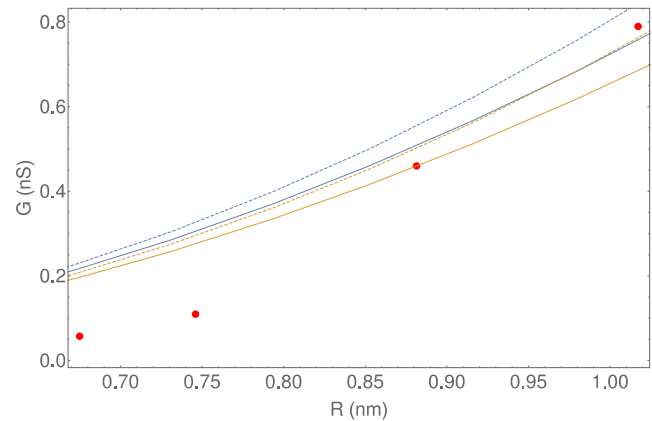


Fig. 4. Fit of the conductance simulation data (red dots) for CNTs of length  $L = 10$  nm and various radii with the TIP3P water model. The blue (respectively orange) curve corresponds to a fit of the two last (reps. four) points. The dashed curves correspond to the case without access resistance.

sensitive to the choice of the water model (specifically its shear viscosity). They concluded that TIP4P/2005 gives the best prediction of viscosity, within 1.7% of the experimental value. SPC/E model is also moderately accurate, while TIP3P model shows poorer performance in reproducing the experimental viscosity at specified thermodynamic conditions [63]. Losey et al. [64] evaluated, by force driven flow, the performance of different water models through water flow calculations within CNTs of increasing diameter separating dual reservoirs. They observed in all simulations the highest pore water flow for TIP3P water model compared to the TIP4P/2005 and SPC/E ones, which behave similarly. They correlated their results to the shear viscosity of each model, in accordance with those of other research groups [43,65,66].

Therefore, our results show a stronger organization of water molecules in the SPC/E and TIP4P/2005 models. This modification impacts necessarily the physical observables measured in nanofluidic simulations. As a consequence, we can arrive at the same conclusion for the TIP3P model since the conductance of the CNT is already impacted when using this model. The higher water flow in the TIP3P model compared to the SPC/E and TIP4P/2005 ones due to its larger bulk diffusion constant, is thus an overestimation for CNTs. Therefore, we conclude that the SPC/E and TIP4P/2005 models should be the most appropriate models for nanofluidic studies [60,61,67].

**Ionic organization inside nanopore:**

Ionic distribution inside a CNT is an interesting indicator that can be used to account for the differences between the three water models tested in our simulations. Fig. 8 shows the distribution of sodium and chloride ions as well as water molecules inside the (13,13) tube of intermediate diameter. Two important conclusions

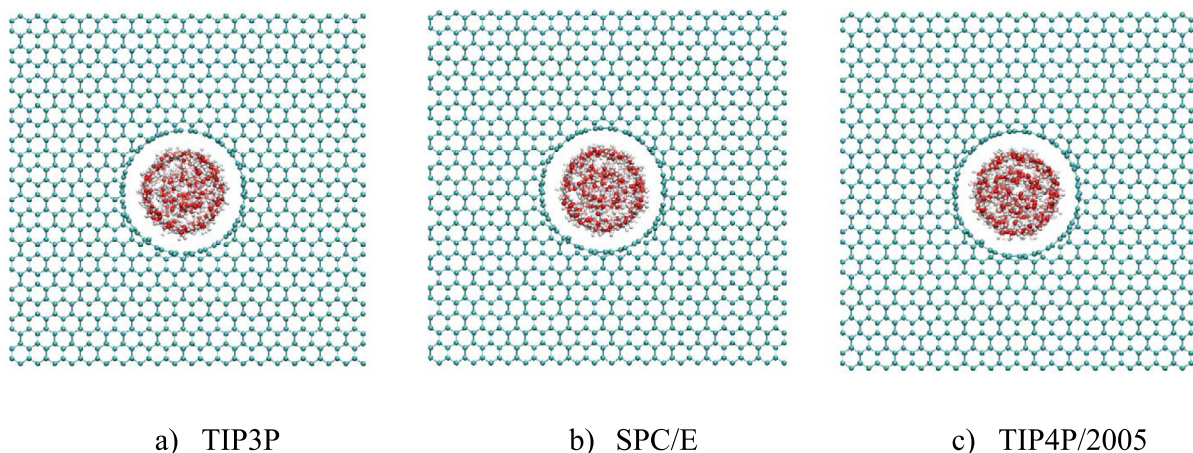


Fig. 5. Top views of the water confined in the (13,13) armchair carbon nanotube for: (a) TIP3P (b) SPC/E and (c) TIP4P/2005 water models.

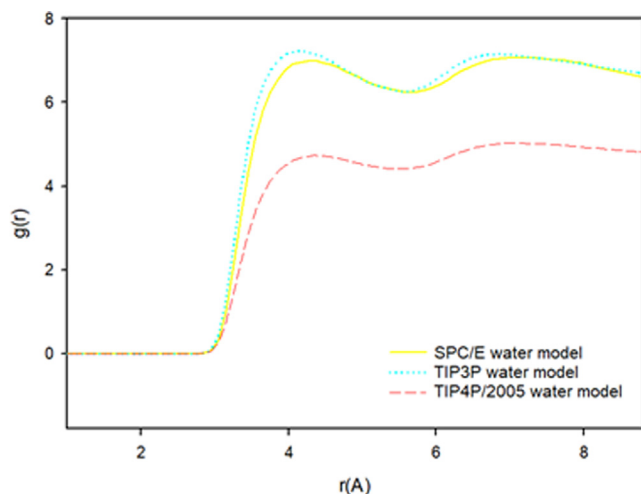


Fig. 6. Radial density distribution of water oxygen atoms towards carbon atoms within (13,13) CNT (cyan dotted points, yellow and red dotted curves represent TIP3P, SPC/E and TIP4P/2005 water models).

Table 3

Average number of hydrogen bonds per water molecule for water in bulk and within the (13,13) CNT.

Model	Average in bulk	Average in CNT
TIP3P	1.00 (0.015)	1.00 (0.035)
SPC/E	1.27 (0.015)	1.27 (0.035)
TIP4P/2005	1.04 (0.02)	1.05 (0.03)

can be reached. Whatever the model, the ionic distribution is always located at the same position with respect to the water molecules distribution. The different peaks are almost situated at the same abscisses. Water molecules are organized appreciably identically with respect to the tube internal surface.

It should also be noted that the ions generally have a preferential circulation region inside the carbon nanotube. In accordance with the peaks related to each ion, sodium ions move in two specific regions located at the center of the tube (in majority), as well as at the limit of the second water tube created inside the carbon cage. Chloride ions move only in the zone of the CNT located between the cation localizations to maintain the overall electro-neutrality of the system. Their trajectory remains offset from the center of the tube which is the region of a continuous movement

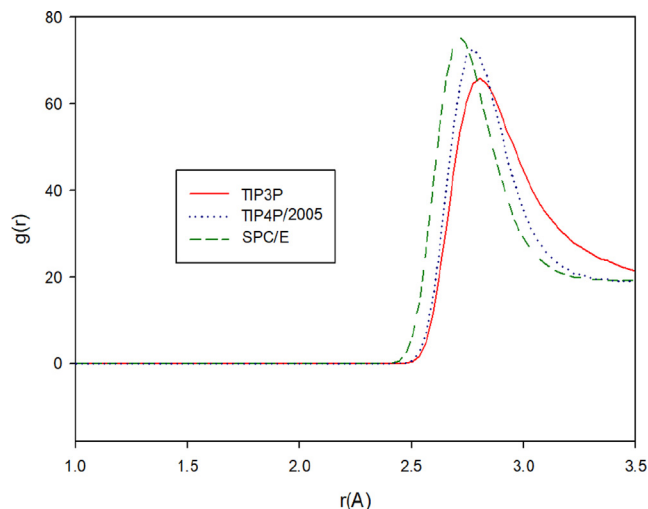


Fig. 7. Radial density distribution of water oxygen atoms within (13,13) CNT (green, blue and red dotted curves represent SPC/E, TIP4P/2005 and TIP3P water models, respectively).

of the sodium ions. The higher number of cation peaks reflects better organization of the water with respect to these ions and therefore better stability of the latter within the host structure. Indeed, the first peak of cations is well defined between the two water peaks. Sodium ions are therefore clearly better solvated than the anions ( $\text{Cl}^-$ ).

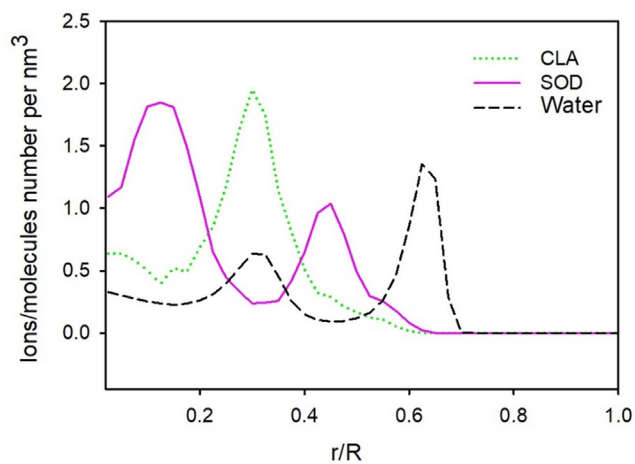
#### Effect of pore length on the CNT conductance

We have investigated the role of the pore length increase on the ionic conductance. In these simulations four lengths were tested for uncapped and uncharged (13,13) CNT. All simulations were performed for a constant potential of 1 V.

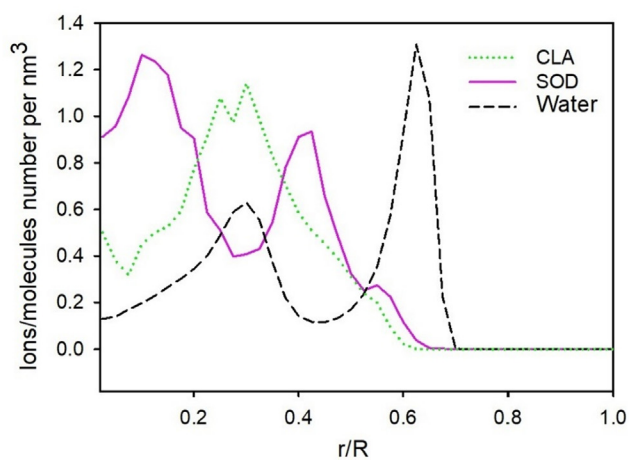
We plotted in Fig. 9, the CNT conductance variation as a function of the tube length. As observed for the other parameters, the conductance presents the same qualitative behavior for the three water models, but with a different amplitude. Indeed, when the tube length increases, the conductance shows a marked decrease for the TIP3P model and a smaller one for the SPC/E model.

Note that we have widened the range of lengths up to 80 nm for the smallest tube ((10,10) with  $d = 1.34$  nm). This was possible due to the size of the system which remained reasonable in this specific case. The conductance shows a small increase at small lengths before a strong decrease until the maximal length used in the simulations for which we reached the value of 0.017 nS (see S5 in sup-

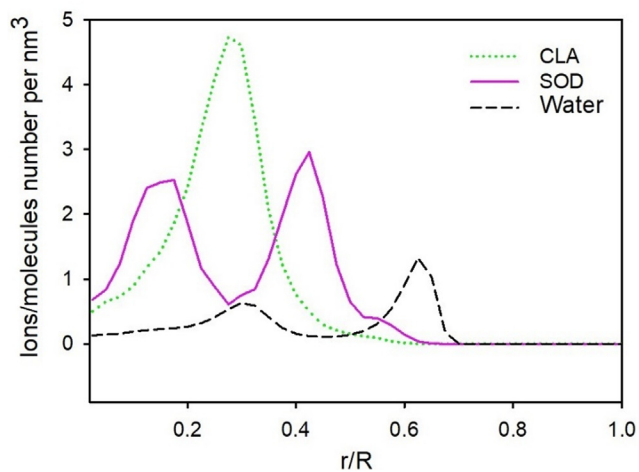




a)



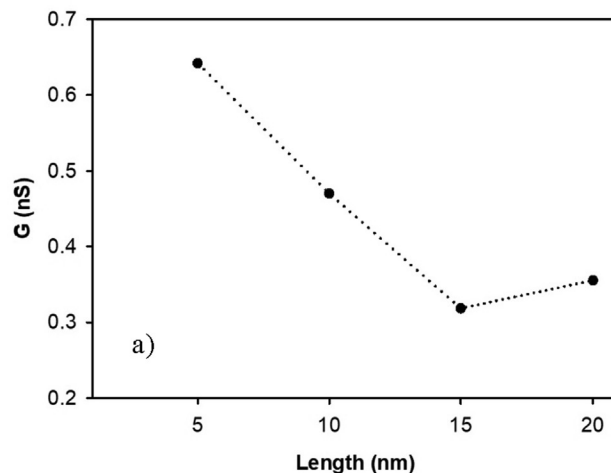
b)



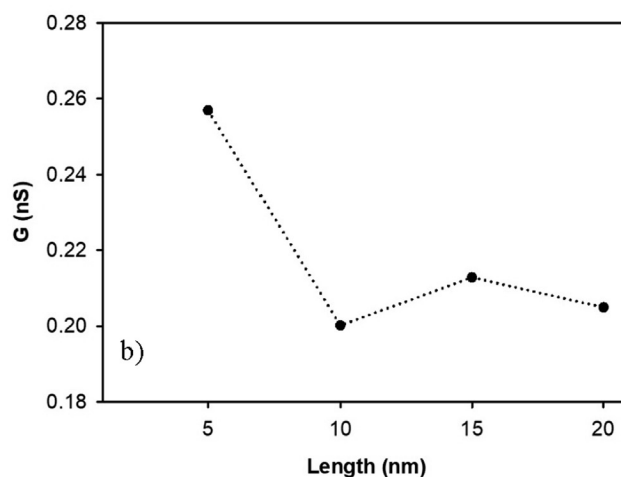
c)

**Fig. 8.** Water and ions distribution inside (13,13) CNT ( $\text{Cl}^-$  ions are in green dotted lines;  $\text{Na}^+$  in pink and water in black dashed lines). Results obtained for (a) TIP3P, (b) SPC/E and (c) TIP4P/2005 models, respectively.

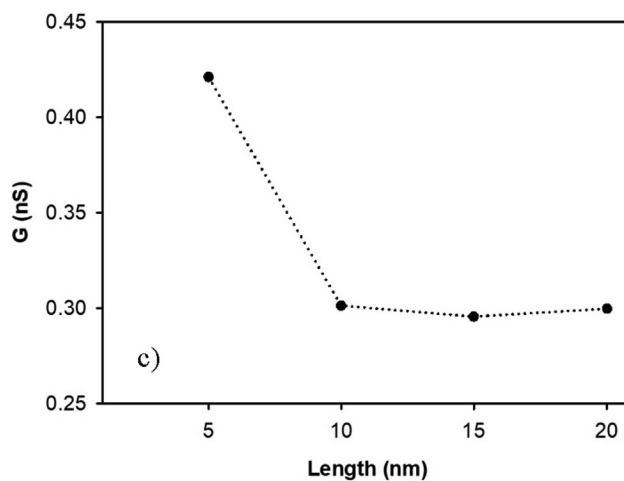
plementary Information's section). To complete this analysis, we computed the ionic concentration values inside each studied CNT as a function of the water model.



a)



b)



c)

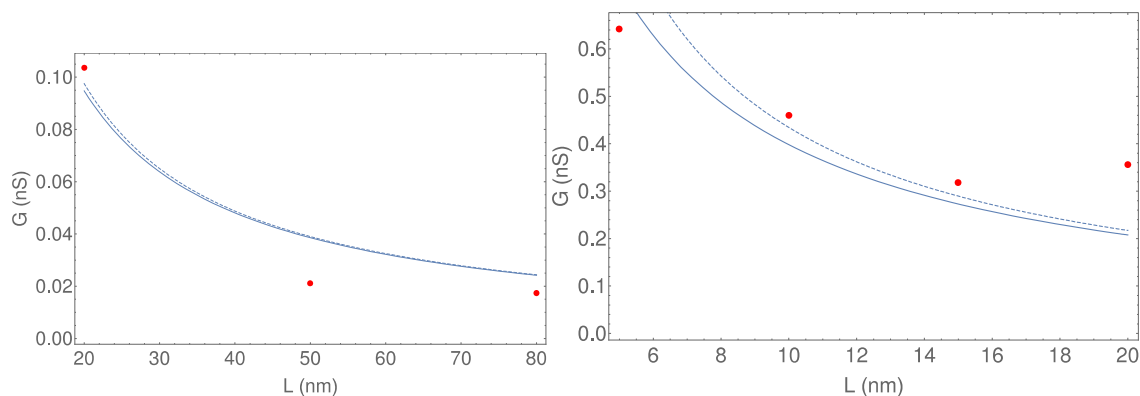
**Fig. 9.** CNT conductance as a function of the uncharged (13,13) CNT pore length. Results obtained for (a) TIP3P, (b) SPC/E and (c) TIP4P/2005 models, respectively.

As shown in Table 4, in the major part of the simulations, the ionic concentrations inside the CNTs (even for the highest tube diameter) did not reach the concentration in the reservoir bulk ( $c_{\text{bulk}} = 1 \text{ M}$ ). Furthermore, fitting the data for TIP3P as shown in Fig. 10 with Eq. (1) leads to  $c_{\text{pore}} \approx 0.25 \text{ M}$  for the (10,10) and  $c_{\text{pore}} \approx 0.29$  for the (13,13) CNT, in agreement with the measured concentration in the pore of 0.3 M.

**Table 4**

Ionic concentration in mol/L calculated inside the different CNTs for each water model. The accessible volume used to estimate these concentrations is computed with a water occupation diameter  $d^*$  inside the CNT, i.e.  $d^* = d_{\text{CNT}} - 0.6$  (in nm). For the smallest tube radius tested in this article ((10,10) CNT) with the TIP3P water model, the inner ion concentration was equal to 0.35 M.

	(11,11)	(13,13)	(15,15)
TIP3P	0,22 ± 0,06	0,3 ± 0,1	0,7 ± 0,1
SPC/E	0,31 ± 0,08	0,55 ± 0,07	0,74 ± 0,07
TIP4P/2005	1,01 ± 0,07	1,1 ± 0,1	1,1 ± 0,1



**Fig. 10.** Fit of the conductance simulation data (red dots) for the (10,10) (left) and (13,13) (right) CNTs vs. their length  $L$  with the TIP3P water model. Blue solid curves correspond to a fit with Eq. (1), dashed ones corresponds to the case without access resistance.

It thus confirms the validity of Eq. (1) and a PMF of  $W = -k_B T \ln(c_{\text{pore}}/c_b) \approx 1.2k_B T$  for the (13,13) CNT with the TIP3P water model.

The decrease of the conductance with the length  $L$  is semi-quantitatively described by Eq. (1), with a constant access resistance in series with a pore resistance which increases linearly with  $L$ . The slight increase of the conductance observed for  $L < 20$  nm in the (10,10) case is however not captured by Eq. (1) and might be due to specific hydration effects for small CNT radii. The role of the graphene sheets located at the extremities of the CNT can also explain this behavior by reinforcing the access resistance. Hence, for small tube length values, there subsists a strong competition between the 2 resistance contributions while one takes predominance as soon as the tube length increases.

#### 4. Conclusions

In this work, we have studied through MD simulations the electric field-driven electrolyte transport through CNTs. We focused on the effect of the geometrical parameters of single-walled carbon nanotubes, such as diameter, length and helicity, on the ionic conductance of the system. Three popular water models were investigated, namely TIP3P, SPC/E and TIP4P/2005. Several key results were reported: (i) The increase in the CNT diameter tends to increase the value of the conductance. (ii) The increase of the tube length involves a decrease of the conductance values (more or less strong depending on the water model). These results have been nicely interpreted by our theoretical model where the access resistance and the pore one act in series. In particular, we show that the ionic partition coefficient  $\frac{c_{\text{pore}}}{c_b}$  is less than one for neutral CNTs, which we interpret as resulting from dielectric exclusion and possibly a hydration deficit of ions in the CNT.

An important part of this work was dedicated to the study of different water models in order to find the most adequate ones for a physically appropriate description of water and ion transport at the nanoscale. Our numerical simulations allowed us to conclude that: (i) The water model has no effect on the conductance

trend with increasing tube diameter, it only impacts the conductance values. (ii) Hydrogen bond analysis gives information on water arrangement within the pore and SPC/E and TIP4P/2005 models behave in the same way. They are much more structured than the TIP3P model, which explains the different values obtained for the conductances. (iii) Computational cost of the three models for the (13,13) tube, shows that, the four-center model TIP4P/2005 requires a computational time 30% greater than the two other three-center models. In addition, the TIP3P model overestimates the water diffusion coefficient resulting in conductance values twice those obtained for the two other models. The good compromise between the different results obtained in this work along with the computational cost suggest that the SPC/E and TIP4P/2005 water models should be best suited for the study of water inside carbon nanotubes.

#### CRediT authorship contribution statement

**Alia Mejri:** Conceptualization, Methodology, Writing. **Kamel Mazouzi:** Conceptualization, Methodology. **Guillaume Herlem:** Conceptualization, Writing – review & editing. **Fabien Picaud:** Conceptualization, Methodology, Supervision, Writing – review & editing. **Theo Hennequin:** Conceptualization, Methodology, Writing – review & editing. **John Palmeri:** Conceptualization, Methodology, Writing – review & editing. **Manoel Manghi:** Conceptualization, Methodology, Supervision, Writing – review & editing.

#### Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

#### Acknowledgments

*Author contributions:* Conceptualization and methodology, A.M., G. H., K.M., M.M, T. H, J.P. and F.P.; simulation, A.M.; writing, A.M, G.

H., M.M, T. H, J.P. and F.P. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

## Funding

This work was funded by Agence Nationale de la Recherche (ANR-18-CE09-0011-01“IONESCO”). Calculations were performed at the supercomputer regional facility Mesocentre of the University of Franche-Comté.

## Data availability statement

Data available on demand.

## Appendix A. Supplementary material

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.118575>.

## References

- [1] L. Bocquet, Nanofluidics coming of age, *Nat. Mater.* 19 (3) (2020) 254–256.
- [2] C.H. Ahn, Y. Baek, C. Lee, S.O. Kim, S. Kim, S. Lee, S.-H. Kim, S.S. Bae, J. Park, J. Yoon, Carbon nanotube-based membranes: fabrication and application to desalination, *J. Ind. Eng. Chem.* 18 (5) (2012) 1551–1559.
- [3] M. Fasano, T. Humplik, A. Bevilacqua, M. Tsapatsis, E. Chiavazzo, E.N. Wang, P. Asinari, Interplay between hydrophilicity and surface barriers on water transport in zeolite membranes, *Nat. Commun.* 7 (2016) 12762.
- [4] K. Xiao, L. Jiang, M. Antonietti, Ion transport in nanofluidic devices for energy harvesting, *Joule* 3 (10) (2019) 2364–2380.
- [5] K. Xiao, P. Giusto, L. Wen, L. Jiang, M. Antonietti, Nanofluidic ion transport and energy conversion through ultrathin free-standing polymeric carbon nitride membranes, *Angew. Chem. Int. Ed.* 57 (32) (2018) 10123–10126.
- [6] Z. Zhang, X. Li, J. Yin, Y. Xu, W. Fei, M. Xue, Q. Wang, J. Zhou, W. Guo, Emerging hydrovoltaic technology, *Nat. Nanotechnol.* 13 (2018) 1109–1119.
- [7] A. Siria, P. Poncharal, A.L. Bianco, R. Fulcrand, X. Blase, S.T. Purcell, L. Bocquet, Giant osmotic energy conversion measured in a single transmembrane boron nitride nanotube, *Nature* 494 (2013) 455–458.
- [8] J. Guoa, J. He, B. Zenga, Carbon nanotube based nanopore and nanofluidic devices towards biosensing.
- [9] H. Amiri, K.L. Shepard, C. Nuckolls, R. Hernández Sánchez, Single-walled carbon nanotubes: mimics of biological ion channels, *Nano Lett.* 17 (2017) 1204–1211.
- [10] J. Geng, K. Kim, J. Zhang, A. Escalada, R. Tunuguntla, L.R. Comolli, F.I. Allen, A.V. Shnyrova, K.R. Cho, D. Munoz, Y.M. Wang, C.P. Grigoropoulos, C.M. Ajo-Franklin, V.A. Frolov, A. Noy, Stochastic transport through carbon nanotubes in lipid bilayers and live cell membranes, *Nature* 514 (2014) 612–615.
- [11] R. Tao, X. Gao, D. Lin, Y. Chen, Y. Jin, X. Chen, S. Yao, P. Huang, J. Zhang, Z. Li, The role of entrance functionalization in carbon nanotube-based nanofluidic systems: an intrinsic challenge, *Phys. Fluids* 33 (1) (2021) 012015, <https://doi.org/10.1063/5.0037208>.
- [12] S.-H. Lee, J. Park, H.-R. Kim, J. Lee, K.-H. Lee, Synthesis of high-quality carbon nanotube fibers by controlling the effects of sulfur on the catalyst agglomeration during the direct spinning process, *RSC Adv.* 5 (52) (2015) 41894–41900.
- [13] J. Hassan, G. Diamantopoulos, L. Gkoura, M. Karagianni, S. Alhassan, S.V. Kumar, M.S. Katsiotis, T. Karagiannis, M. Fardis, N. Panopoulos, H.J. Kim, M. Beazi-Katsioti, G. Papavassiliou, Ultrafast stratified diffusion of water inside carbon nanotubes; direct experimental evidence with 2D D-T2 NMR spectroscopy, *J. Phys. Chem. C* 122 (19) (2018) 10600–10606.
- [14] S. Cambré, B. Schoeters, S. Luyckx, E. Goovaerts, W. Wenseleers, Experimental observation of single-file water filling of thin single-wall carbon nanotubes down to chiral index (5,3), *Phys. Rev. Lett.* 104 (20) (2010), <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.104.207401>.
- [15] A. Marcotte, T. Mouterde, A. Niguès, A. Siria, L. Bocquet, Mechanically activated ionic transport across single-digit carbon nanotubes, *Nat. Mater.* 19 (10) (2020) 1057–1061.
- [16] C.D. Cox, N. Bavi, B. Martinac, Biophysical principles of ion-channel-mediated mechanosensory transduction, *Cell Rep.* 29 (1) (2019) 1–12.
- [17] E. Secchi, A. Niguès, L. Jubin, A. Siria, L. Bocquet, Scaling behavior for ionic transport and its fluctuations in individual carbon nanotubes, *Phys. Rev. Lett.* 116 (15) (2016), <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.116.154501>.
- [18] K. Yazda, S. Tahir, T. Michel, B. Loubet, M. Manghi, J. Bentina, F. Picaud, J. Palmeri, F. Henn, V. Jourdain, Voltage-activated transport of ions through single-walled carbon nanotubes, *Nanoscale* 9 (33) (2017) 11976–11986.
- [19] R.J. Castellano, R.F. Praino, E.R. Meshot, C. Chen, F. Fornasiero, J.W. Shan, Scalable electric-field-assisted fabrication of vertically aligned carbon nanotube membranes with flow enhancement, *Carbon* 157 (2020) 208–216.
- [20] D. Toghraie, M. Hekmatifar, Y. Salehipour, M. Afrand, Molecular dynamics simulation of Couette and Poiseuille Water-Copper nanofluid flows in rough and smooth nanochannels with different roughness configurations, *Chem. Phys.* 527 (2019) 110505, <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2019.110505>.
- [21] T. Yoshioka, R. Kunimori, I. Hisaoka, H. Nagasawa, M. Kanezashi, T. Tsuru, Molecular dynamics simulation study on the mechanisms of liquid-phase permeation in nanopores, *Sep. Purif. Technol.* 220 (2019) 259–267.
- [22] K. Ritos, M.K. Borg, N.J. Mottram, J.M. Reese, Electric fields can control the transport of water in carbon nanotubes, *Philos. Trans. Royal Soc. A: Math. Phys. Eng. Sci.* 374 (2060) (2016) 20150025, <https://doi.org/10.1098/rsta.2015.0025>.
- [23] K. Xiao, L. Chen, L. Jiang, M. Antonietti, Carbon nitride nanotube for ion transport based photo-rechargeable electric energy storage, *Nano Energy* 67 (2020) 104230.
- [24] Q. Chen, Q. Wang, Y.-C. Liu, T. Wu, The effect of hydrogen bonds on diffusion mechanism of water inside single-walled carbon nanotubes, *J. Chem. Phys.* 140 (2014) 214507.
- [25] H. Kumar, C. Dasgupta, P.K. Maiti, Structure, dynamics and thermodynamics of single-file water under confinement: effects of polarizability of water molecules, *RSC Adv.* 5 (2015) 1893–1901.
- [26] S. Chakraborty, H. Kumar, C. Dasgupta, P.K. Maiti, Confined water: structure, dynamics, and thermodynamics, *Acc. Chem. Res.* 50 (9) (2017) 2139–2146.
- [27] Y. Jia, X. Lu, Z. Cao, T. Yan, From a bulk to nanoconfined water chain: bridge water at the pore of the (6,6) carbon nanotube, *PCCP* 22 (2020) 25747–25759.
- [28] A. Panahi, P. Sadeghi, A. Akhlaghi, M.H. Sabour, Investigating the effect of single-walled carbon nanotubes chirality on the electrokinetics transport of water and ions: a molecular dynamics study, *Diam. Relat. Mater.* 110 (2020) 108105, <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2020.108105>.
- [29] A. Sam, V. Prasad, S.P. Sathian, Water flow in carbon nanotubes: the role of tube chirality, physical chemistry chemical physics, *PCCP* 21 (12) (2019) 6566–6573.
- [30] M. Thomas, B. Corry, A computational assessment of the permeability and salt rejection of carbon nanotube membranes and their application to water desalination, *Philos. Trans. Royal Soc. A: Math. Phys. Eng. Sci.* 374 (2016) 20150020.
- [31] T.A. Pascal, W.A. Goddard, Y. Jung, Entropy and the driving force for the filling of carbon nanotubes with water, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 108 (2011) 11794–11798.
- [32] W. Chen, S. Chen, T. Liang, Q. Zhang, Z. Fan, H. Yin, K.-W. Huang, X. Zhang, Z. Lai, P. Sheng, High-flux water desalination with interfacial salt sieving effect in nanoporous carbon composite membranes, *Nat. Nanotechnol.* 13 (2018) 345–350.
- [33] A. Chogani, A. Moosavi, A. Bagheri Sarvestani, M. Shariat, The effect of chemical functional groups and salt concentration on performance of single-layer graphene membrane in water desalination process: a molecular dynamics simulation study, *J. Mol. Liq.* 301 (2020) 112478, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112478>.
- [34] J.C. Phillips, R. Braun, W. Wang, J. Gumbart, E. Tajkhorshid, E. Villa, C. Chipot, R. D. Skeel, L. Kalé, K. Schulten, Scalable molecular dynamics with NAMD, *J. Comput. Chem.* 26 (2005) 1781–1802.
- [35] T. Darden, D. York, L. Pedersen, Particle mesh Ewald: an N-log(N) method for Ewald sums in large systems, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 10089–10092.
- [36] A.D. MacKerell, D. Bashford, M. Bellott, R.L. Dunbrack, J.D. Evanseck, M.J. Field, S. Fischer, J. Gao, H. Guo, S. Ha, D. Joseph-McCarthy, L. Kuchnir, K. Kuczera, F.T. Lau, C. Mattos, S. Michnick, T. Ngo, D.T. Nguyen, B. Prodhom, W.E. Reiher, B. Roux, M. Schlenkerich, J.C. Smith, R. Stote, J. Straub, M. Watanabe, J. Wiórkiewicz-Kuczera, D. Yin, M. Karplus, All-atom empirical potential for molecular modeling and dynamics studies of proteins, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 3586–3616.
- [37] A. Striolo, A.A. Chialvo, P.T. Cummings, K.E. Gubbins, Water adsorption in carbon-slit nanopores, *Langmuir* 19 (2003) 8583–8591.
- [38] W.L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J.D. Madura, R.W. Impey, M.L. Klein, Comparison of simple potential functions for simulating liquid water, *J. Chem. Phys.* 79 (1983) 926–935.
- [39] H.J.C. Berendsen, J.R. Grigera, T.P. Straatsma, The missing term in effective pair potentials, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 6269–6271.
- [40] J.L.F. Abascal, C. Vega, A general purpose model for the condensed phases of water: TIP4P/2005, *J. Chem. Phys.* 123 (23) (2005) 234505, <https://doi.org/10.1063/1.2121687>.
- [41] P. Florová, P. Sklenovský, P. Banáš, M. Otyepka, Explicit water models affect the specific solvation and dynamics of unfolded peptides while the conformational behavior and flexibility of folded peptides remain intact, *J. Chem. Theory Comput.* 6 (11) (2010) 3569–3579.
- [42] F. Sajadi, C.N. Rowley, Simulations of lipid bilayers using the CHARMM36 force field with the TIP3P-FB and TIP4P-FB water models, *PeerJ* 6 (2018).
- [43] C. Vega, J.L.F. Abascal, Simulating water with rigid non-polarizable models: a general perspective, *PCCP* 13 (44) (2011) 19663, <https://doi.org/10.1039/c1cp22168j>.
- [44] R.H. Tunuguntla, R.Y. Henley, Y.-C. Yao, T.A. Pham, M. Wanunu, A. Noy, Enhanced water permeability and tunable ion selectivity in subnanometer carbon nanotube porins, *Science* 357 (6353) (2017) 792–796.
- [45] Y.-C. Yao, A. Taqieuddin, M.A. Alibakhshi, M. Wanunu, N.R. Aluru, A. Noy, Strong electroosmotic coupling dominates ion conductance of 1.5 nm diameter carbon nanotube porins, *ACS Nano* 13 (11) (2019) 12851–12859.
- [46] M. Manghi, J. Palmeri, K. Yazda, F. Henn, V. Jourdain, Role of charge regulation and flow slip in the ionic conductance of nanopores: an analytical approach, *Phys. Rev. E* 98 (2018) 012605.

- [47] M. Manghi, J. Palmeri, F. Henn, A. Noury, F. Picaud, G. Herlem, V. Jourdain, Ionic conductance of carbon nanotubes: confronting literature data with nanofluidic theory, *J. Phys. Chem. C*. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c08202>(2021).
- [48] R. Salih, C.C. Matthai, Computer simulations of the diffusion of Na<sup>+</sup> and Cl<sup>-</sup> ions across POPC lipid bilayer membranes, *J. Chem. Phys.* 146 (2017) 105101.
- [49] I.S. Joung, T.E. Cheatham, Molecular dynamics simulations of the dynamic and energetic properties of alkali and halide ions using water-model-specific ion parameters, *J. Phys. Chem. B* 113 (2009) 13279–13290.
- [50] S. Buyukdagli, M. Manghi, J. Palmeri, Ionic capillary evaporation in weakly charged nanopores, *Phys. Rev. Lett.* 105 (2010) 158103.
- [51] T. Hennequin, M. Manghi, J. Palmeri, Competition between Born solvation, dielectric exclusion, and Coulomb attraction in spherical nanopores, *Phys. Rev. E* 104 (4) (2021), <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.104.044601>.
- [52] V. Neklyudov, V. Freger, Water and ion transfer to narrow carbon nanotubes: roles of exterior and interior, *J. Phys. Chem. Lett.* 12 (2021) 185–190.
- [53] M.H. Köhler, J.R. Bordin, C.F. de Matos, M.C. Barbosa, Water in nanotubes: the surface effect, *Chem. Eng. Sci.* 203 (2019) 54–67.
- [54] M.H. Köhler, L.B. da Silva, Size effects and the role of density on the viscosity of water confined in carbon nanotubes, *Chem. Phys. Lett.* 645 (2016) 38–41.
- [55] H. Kyakuno, M. Fukasawa, R. Ichimura, K. Matsuda, Y. Nakai, Y. Miyata, T. Saito, Y. Maniwa, Diameter-dependent hydrophobicity in carbon nanotubes, *J. Chem. Phys.* 145 (2016) 064514.
- [56] S. Velioglu, H.E. Karahan, K. Goh, T.-H. Bae, Y. Chen, J.W. Chew, Metallicity-dependent ultrafast water transport in carbon nanotubes, *Small* 16 (2020) 1907575.
- [57] W. Song, M. Kumar, Artificial water channels: toward and beyond desalination, *Curr. Opin. Chem. Eng.* 25 (2019) 9–17.
- [58] X. Wei, T. Luo, Effects of electrostatic interaction and chirality on the friction coefficient of water flow inside single-walled carbon nanotubes and boron nitride nanotubes, *J. Phys. Chem. C* 122 (2018) 5131–5140.
- [59] L. Liu, G.N. Patey, Simulations of water transport through carbon nanotubes: How different water models influence the conduction rate, *J. Chem. Phys.* 141 (2014) 18C518.
- [60] L. Liu, G.N. Patey, Simulated conduction rates of water through a (6,6) carbon nanotube strongly depend on bulk properties of the model employed, *J. Chem. Phys.* 144 (2016) 184502.
- [61] L. Liu, G.N. Patey, A molecular dynamics investigation of the influence of water structure on ion conduction through a carbon nanotube, *J. Chem. Phys.* 146 (2017) 074502.
- [62] S.H. Lee, J. Kim, Transport properties of bulk water at 243–550 K: a Comparative molecular dynamics simulation study using SPC/E, TIP4P, and TIP4P/2005 water models, *Mol. Phys.* 117 (2019) 1926–1933.
- [63] A.T. Celebi, C.T. Nguyen, R. Hartkamp, A. Beskok, The role of water models on the prediction of slip length of water in graphene nanochannels, *J. Chem. Phys.* 151 (2019) 174705.
- [64] J. Losey, S.K. Kannam, B.D. Todd, R.J. Sadus, Flow of water through carbon nanotubes predicted by different atomistic water models, *J. Chem. Phys.* 150 (2019) 194501.
- [65] G.S. Fanourgakis, J.S. Medina, R. Prosimi, Determining the bulk viscosity of rigid water models, *J. Phys. Chem. A* 116 (2012) 2564–2570.
- [66] M.A. González, J.L.F. Abascal, The shear viscosity of rigid water models, *J. Chem. Phys.* 132 (2010) 096101.
- [67] J. Dix, L. Lue, P. Carbone, Why different water models predict different structures under 2D confinement, *J. Comput. Chem.* 39 (2018) 2051–2059.

## C Cas général de l'ion ponctuel décentré

Dans le cas général d'ions de taille finie le lien entre  $\Phi(r)$  défini dans la section 4.2 et  $v_0(\vec{r}, \vec{r}'; \kappa_v)$  est

$$z^2 v_0(\vec{r}, \vec{0}; \kappa_v) = \beta q \Phi(r). \quad (25)$$

La fonction de Green gouvernant l'interaction entre une charge ponctuelle élémentaire au un point  $\vec{r}'$  et un autre point  $\vec{r}$  dans une sphère électriquement neutre peut être calculé exactement pour des ions ponctuels [21] et est donné (en unités de  $k_B T$ ) par :

$$v_0(\vec{r}, \vec{r}') = \sum_{l,m} V_l(r, r') Y_{lm}(\theta, \phi) Y_{lm}^*(\theta', \phi) \quad (26)$$

avec  $Y_{lm}$  étant les harmoniques sphériques et

$$V_l(r, r') = 4\pi\kappa\ell_B \delta i'_l(\kappa r') \left[ k_l(\kappa r) - \frac{\kappa R k'_l(\kappa R) + \frac{\varepsilon_m}{\varepsilon} k_l(\kappa R)}{\kappa R i'_l(\kappa R) + \frac{\varepsilon_m}{\varepsilon} i_l(\kappa R)} i_l(\kappa r) \right] \quad (27)$$

avec  $i'_l(x) = \sqrt{\pi(2x)} I_{l+1/2}(x)$ ,  $k_l(x) = \sqrt{2x/\pi} K_{l+1/2}$  où  $I_l$  et  $K_l$  sont les fonctions de Bessel modifiées de premières et secondes espèces, respectivement, et  $i'(x)$  et  $k'(x)$  leur dérivées.

Le cas  $l = 0$  correspond à un ion localisé au centre du nanopore sphérique pour qui le potentiel  $v_0(r, 0)$  est isotrope et  $\vec{r}' = 0$ . En utilisant  $k_0(x) = e^{-x}/x$  et  $i_0(x) = \sinh(x)/x$  l'Eq. (26) se simplifie en :

$$v_0(r, 0) = \ell_B \delta \frac{e^{-\kappa r}}{r} + 2\ell_B \delta D \left( \frac{\varepsilon_m}{\varepsilon}, \kappa R \right) \frac{\sinh(\kappa r)}{r} \quad (28)$$

où

$$D(u, x) = \frac{x + 1 - a}{e^{2x}(x - 1 + a) + x + 1 - a} \quad (29)$$

C'est pourquoi on retrouve  $z^2 v_0(r, 0) = \beta q \lim_{R_i \rightarrow 0} \Phi(r)$  pour des ions ponctuels et  $\sigma = 0$ . De l'Eq. (28) on obtient directement pour des ions ponctuels

$$\begin{aligned} \mu - \mu_b &= \frac{z^2}{2} \lim_{r \rightarrow 0} [v_0(r, 0) - v_c(r)] + \frac{z^2 \kappa_b \ell_B}{2} \\ &= \frac{z^2 \ell_B}{2} \left[ \delta 2\kappa D \left( \frac{\varepsilon_m}{\varepsilon}, \kappa R \right) + \kappa_b - \delta \kappa + (\delta - 1) \lim_{r \rightarrow 0} \frac{1}{r} \right] \end{aligned} \quad (30)$$

où on identifie les trois contributions pour des ions ponctuels correspondant à ceux de

$\Delta W_p(\kappa)$  donné en Eq. (4.54) pour des ions de taille finie. Le dernier terme (d'énergie propre de Born) pour des ions ponctuels diverge quand  $\varepsilon \neq \varepsilon_b$ , ce qui montre l'importance cruciale de prendre en compte les effets de taille finie des ions dans ce cas. Pour  $\varepsilon = \varepsilon_m$  (pas de saut diélectrique), le premier terme dans les crochets se simplifie en  $\delta\kappa[1 - \tanh(\kappa R)]$  (terme de solvation confiné) et disparaît pour  $R \rightarrow \infty$ .

## D Calcul du grand-potentiel variationnel au 2d ordre pour des ions ponctuels

On peut écrire l'inverse du potentiel d'essai variationnel  $v_0$  défini par

$$\int_{\vec{r}''} v_0^{-1}(\vec{r}, \vec{r}'') v_0(\vec{r}'', \vec{r}') = \delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad (31)$$

selon

$$v_0^{-1}(\vec{r}, \vec{r}') = v_c^{-1}(\vec{r}, \vec{r}') + \frac{\kappa_v^2}{4\pi\ell_B} \delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad (32)$$

où  $v_c$  est le potentiel de Coulomb dont l'inverse s'écrit

$$v_c^{-1}(\vec{r}, \vec{r}') = - \frac{\nabla^2 \delta(\vec{r} - \vec{r}')}{4\pi\ell_B} \quad (33)$$

Nous rappelons tout d'abord le calcul des deux 1ers termes de l'Eq. (5.26) correspondant à l'approche variationnelle d'ordre 1 :

$$\langle H - H_0 \rangle_0 = \frac{1}{2} \int_{\vec{r}, \vec{r}'} \langle (\phi(\vec{r}) - i\phi_0(\vec{r})) (v_c^{-1} - v_0^{-1})(\vec{r}, \vec{r}') (\phi(\vec{r}') - i\phi_0(\vec{r}')) \rangle_0 \quad (34)$$

$$- \int_{\vec{r}} i\rho_s(\vec{r}) \langle \phi(\vec{r}) \rangle_0 - \lambda e^{\frac{q^2}{2} v_c(0)} \int_{\vec{r}} \langle e^{iz\phi(\vec{r})} + e^{-iz\phi(\vec{r})} \rangle_0 \quad (35)$$

$$= - \int_{\vec{r}} \frac{\kappa_v^2}{8\pi\ell_B} v_0(\vec{r}, \vec{r}) + 2\lambda e^{-\frac{z^2}{2} \delta v_0(\vec{r}, \vec{r})} \cosh(q\phi_0(\vec{r})) + \int_{\vec{r}} \rho_s(\vec{r}) \phi_0(\vec{r}) \quad (36)$$

où nous avons utilisé

$$\langle (\phi(\vec{r}) - i\phi_0(\vec{r})) (\phi(\vec{r}') - i\phi_0(\vec{r}')) \rangle_0 = v_0(\vec{r}, \vec{r}') \quad (37)$$

ainsi que l'Eq. (32). Nous avons défini la partie sans divergence du potentiel  $v_0$  comme  $\delta v_0(\vec{r}, \vec{r}) = v_0(\vec{r}, \vec{r}) - v_c(0)$  dans le cas général. Dans le cas particulier de Debye-Hückel Eq. (5.25), on trouve que  $\delta v(0) = -\kappa_v \ell_B$ . De plus, on peut faire l'hypothèse qu'à tous les

ordres  $\phi_0 = 0$ , en effet nous avons vu dans l'annexe A qu'au 1er ordre, minimiser le grand-potentiel par  $\phi_0$  donne l'équation de Poisson-Boltzmann qui conduit à  $\phi_0 = 0$  si le terme de source s'annule  $\rho_s = 0$ . L'Eq. (36) se simplifie selon

$$\frac{\langle H - H_0 \rangle}{V} = -\frac{\kappa_v^2}{8\pi\ell_B} v_c(0) + \frac{\kappa_v^3}{8\pi} - 2\lambda e^{\frac{z^2\kappa_v\ell_B}{2}} \quad (38)$$

Pour calculer le trace-log, on passe dans l'espace de Fourier où  $\hat{v}_c(k) = 4\pi\ell_B/k^2$  et  $\hat{v}_0(k) = 4\pi\ell_B/(k^2 + \kappa_v^2)$

$$-\frac{1}{2} \text{tr} \ln \frac{v_0}{v_c} = -\frac{1}{2} \int \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^3} \ln \left( \frac{k^2}{k^2 + \kappa_v^2} \right) \quad (39)$$

puis on le dérive par rapport à  $\kappa_v$  pour trouver

$$-\frac{1}{2} \frac{\partial \text{tr} \ln \frac{v_0}{v_c}}{\partial \kappa_v} = \int \frac{4\pi k^2 dk}{8\pi^3} \frac{\kappa_v}{k^2 + \kappa_v^2} = \frac{\kappa_v}{2\pi^2} \int_0^\infty dk \left( 1 - \frac{\kappa_v^2}{k^2 + \kappa_v^2} \right) = \frac{\kappa_v}{2\pi^2} \int_0^\infty dk - \frac{\kappa_v^2}{4\pi} \quad (40)$$

et on réintègre ensuite. Nous obtenons alors

$$-\frac{1}{2} \text{tr} \ln \frac{v_0}{v_c} = \frac{\kappa_v^2}{4\pi^2} \int_0^\infty dk - \frac{\kappa_v^3}{12\pi} = \frac{\kappa_v^2}{8\pi\ell_B} v_c(0) - \frac{\kappa_v^3}{12\pi} \quad (41)$$

Calculons maintenant les deux derniers termes de l'Eq. (5.26) correspondant à la contribution du 2d ordre. On obtient directement le 3ème terme de l'Eq. (5.26)

$$\langle H - H_0 \rangle_0^2 = \int_{\vec{r}, \vec{r}'} \left( \frac{\kappa_v^2}{8\pi\ell_B} \right)^2 v_0(\vec{r}, \vec{r}) v_0(\vec{r}', \vec{r}') + \frac{\lambda \kappa_v^2}{2\pi\ell_B} e^{-\frac{z^2}{2} \delta v_0(\vec{r}, \vec{r})} v_0(\vec{r}', \vec{r}') \quad (42)$$

$$+ 4\lambda^2 \int_{\vec{r}, \vec{r}'} e^{-\frac{z^2}{2} [\delta v_0(\vec{r}, \vec{r}) + \delta v_0(\vec{r}', \vec{r}')] } \quad (43)$$

et les trois contributions pour le dernier terme sont :

$$\langle (H - H_0)^2 \rangle_0 = \left( \frac{\kappa_v^2}{8\pi\ell_B} \right)^2 \int_{\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \vec{r}_4} \langle \phi(\vec{r}_1) \phi(\vec{r}_2) \phi(\vec{r}_3) \phi(\vec{r}_4) \rangle_0 \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \delta(\vec{r}_3 - \vec{r}_4) \quad (44)$$

$$+ \frac{\lambda \kappa_v^2}{4\pi\ell_B} e^{\frac{q^2}{2} v_c(0)} \int_{\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3} \langle \phi(\vec{r}_1) \phi(\vec{r}_2) (e^{iz\phi(\vec{r}_3)} + e^{-iz\phi(\vec{r}_3)}) \rangle_0 \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \quad (45)$$

$$+ \lambda^2 e^{q^2 v_c(0)} \int_{\vec{r}_1, \vec{r}_2} \langle (e^{iz\phi(\vec{r}_1)} + e^{-iz\phi(\vec{r}_1)}) (e^{iz\phi(\vec{r}_2)} + e^{-iz\phi(\vec{r}_2)}) \rangle_0 \quad (46)$$

En utilisant le théorème de Wick nous avons

$$\langle \phi(\vec{r}_1) \phi(\vec{r}_2) \phi(\vec{r}_3) \phi(\vec{r}_4) \rangle_0 = v_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) v_0(\vec{r}_3, \vec{r}_4) + 2v_0(\vec{r}_1, \vec{r}_3) v_0(\vec{r}_2, \vec{r}_4) \quad (47)$$

Il nous faut ensuite compléter le carré

$$\begin{aligned}
& e^{\frac{z^2}{2}v_c(0)} \int_{\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3} \langle \phi(\vec{r}_1)\phi(\vec{r}_2)e^{\pm iz\phi(\vec{r}_3)} \rangle_0 \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \\
&= \int_{\vec{r}_1, \vec{r}_3} e^{-\frac{z^2}{2}\delta v_0(\vec{r}_3, \vec{r}_3)} \langle (\phi'(\vec{r}_1) \pm izv_0(\vec{r}_1, \vec{r}_3))(\phi'(\vec{r}_1) \pm izv_0(\vec{r}_1, \vec{r}_3)) \rangle_0 \\
&= \int_{\vec{r}_1, \vec{r}_3} e^{-\frac{z^2}{2}\delta v_0(\vec{r}_3, \vec{r}_3)} [v_0(\vec{r}_1, \vec{r}_1) - z^2 v_0(\vec{r}_1, \vec{r}_3)^2]
\end{aligned}$$

De plus

$$e^{z^2 v_c(0)} \int_{\vec{r}_1, \vec{r}_2} \langle e^{iz\phi(\vec{r}_1) \pm iz\phi(\vec{r}_2)} \rangle_0 = \int_{\vec{r}_1, \vec{r}_2} e^{-\frac{z^2}{2}[\delta v_0(\vec{r}_1, \vec{r}_1) + \delta v_0(\vec{r}_2, \vec{r}_2) \pm 2v_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2)]} \quad (48)$$

En rassemblant les calculs précédents on obtient

$$\begin{aligned}
\frac{1}{2} [\langle (H - H_0)^2 \rangle - \langle H - H_0 \rangle^2] &= \left( \frac{\kappa_v^2}{8\pi\ell_B} \right)^2 \int_{\vec{r}, \vec{r}'} v_0(\vec{r}, \vec{r}')^2 - \frac{\lambda z^2 \kappa_v^2}{4\pi\ell_B} \int_{\vec{r}, \vec{r}'} e^{-\frac{z^2}{2}\delta v_0(\vec{r}, \vec{r}')} v_0(\vec{r}, \vec{r}')^2 \\
&+ \lambda^2 \int_{\vec{r}, \vec{r}'} e^{-\frac{z^2}{2}[\delta v_0(\vec{r}, \vec{r}) + \delta v_0(\vec{r}', \vec{r}')] } (e^{-z^2 v_0(\vec{r}, \vec{r}')} + e^{z^2 v_0(\vec{r}, \vec{r}')} - 2)
\end{aligned} \quad (49)$$

puis le résultat de l'Eq. (5.27).



# Bibliographie

- [1] J. L. F. Abascal and C. Vega. A general purpose model for the condensed phases of water : TIP4P/2005. *J. Chem. Phys.*, 123(23) :234505, Dec. 2005.
- [2] M. Andreev, J. J. de Pablo, A. Chremos, and J. F. Douglas. Influence of Ion Solvation on the Properties of Electrolyte Solutions. *J. Phys. Chem. B*, 122(14) :4029–4034, Apr. 2018.
- [3] P. Bacchin. Interfacially driven transport in narrow channels. *J. Phys. : Condens. Matter*, 30(29) :294001, July 2018.
- [4] P. Bacchin, J. Leng, and J.-B. Salmon. Microfluidic Evaporation, Pervaporation, and Osmosis : From Passive Pumping to Solute Concentration. *Chem. Rev.*, 122(7) :6938–6985, Apr. 2022.
- [5] V. Ballenegger and J.-P. Hansen. Dielectric permittivity profiles of confined polar fluids. *J. Chem. Phys.*, 122(11) :114711, Mar. 2005.
- [6] S. Balme, F. Picaud, M. Manghi, J. Palmeri, M. Bechelany, S. Cabello-Aguilar, A. Abou-Chaaya, P. Miele, E. Balanzat, and J. M. Janot. Ionic transport through sub-10 nm diameter hydrophobic high-aspect ratio nanopores : experiment, theory and simulation. *Sci Rep*, 5(1) :10135, Sept. 2015.
- [7] H. J. C. Berendsen, J. R. Grigera, and T. P. Straatsma. The missing term in effective pair potentials. *J. Phys. Chem.*, 91(24) :6269–6271, Nov. 1987.
- [8] C. Berthod, H. Zhang, A. F. Morpurgo, and T. Giamarchi. Theory of cross quantum capacitance. *Physical Review Research*, 3(4) :043036, Oct. 2021. Publisher : American Physical Society.
- [9] H. Berthoumieux. Gaussian field model for polar fluids as a function of density and polarization : Toward a model for water. *The Journal of Chemical Physics*, 148(10) :104504, Mar. 2018.
- [10] P. M. Biesheuvel and M. Z. Bazant. Analysis of ionic conductance of carbon nanotubes. *Phys. Rev. E*, 94(5) :050601, Nov. 2016.

- [11] L. Bocquet and E. Charlaix. Nanofluidics, from bulk to interfaces. *Chem. Soc. Rev.*, 39(3) :1073–1095, Feb. 2010.
- [12] D. Boda, D. Henderson, B. Eisenberg, and D. Gillespie. A method for treating the passage of a charged hard sphere ion as it passes through a sharp dielectric boundary. *J. Chem. Phys.*, 135(6) :064105, Aug. 2011.
- [13] D. Boda, D. Henderson, and D. Gillespie. The role of solvation in the binding selectivity of the L-type calcium channel. *J. Chem. Phys.*, 139(5) :055103, Aug. 2013.
- [14] D. Boda, M. Valiskó, B. Eisenberg, W. Nonner, D. Henderson, and D. Gillespie. Combined effect of pore radius and protein dielectric coefficient on the selectivity of a calcium channel. *Phys Rev Lett*, 98(16) :168102, Apr. 2007.
- [15] D. J. Bonthuis, S. Gekle, and R. R. Netz. Profile of the Static Permittivity Tensor of Water at Interfaces : Consequences for Capacitance, Hydration Interaction and Ion Adsorption. *Langmuir*, 28(20) :7679–7694, May 2012.
- [16] S. Buyukdagli, M. Manghi, and J. Palmeri. Ionic Capillary Evaporation in Weakly Charged Nanopores. *Physical Review Letters*, 105(15) :158103, Oct. 2010.
- [17] S. Buyukdagli, M. Manghi, and J. Palmeri. Variational approach for electrolyte solutions : From dielectric interfaces to charged nanopores. *Phys. Rev. E*, 81(4) :041601, Apr. 2010.
- [18] S. Buyukdagli, M. Manghi, and J. Palmeri. Ionic exclusion phase transition in neutral and weakly charged cylindrical nanopores. *J. Chem. Phys.*, 134(7) :074706, Feb. 2011.
- [19] N. F. Carnahan and K. E. Starling. Equation of State for Nonattracting Rigid Spheres. *J. Chem. Phys.*, 51(2) :635–636, July 1969.
- [20] R. Chmiel, X. Lefebvre, V. Mavrov, N. Noronha, and J. Palmeri. *Handbook of Theoretical and Computational Nanotechnology*, volume 5. American Scientific Publishers, Michael Rieth and Wolfram Schommers edition, 2006.
- [21] R. A. Curtis and L. Lue. Electrolytes at spherical dielectric interfaces. *The Journal of Chemical Physics*, 123(17) :174702, Nov. 2005.
- [22] W. B. S. de Lint, P. M. Biesheuvel, and H. Verweij. Application of the Charge Regulation Model to Transport of Ions through Hydrophilic Membranes : One-Dimensional Transport Model for Narrow Pores (Nanofiltration). *Journal of Colloid and Interface Science*, 251(1) :131–142, July 2002.
- [23] P. Debye and E. Hückel. Zur Theorie der Elektrolyte. I. gefrierpunktserniedrigung und verwandte erscheinungen. *Physikalische Zeitschrift*, 9 :185–206, 1923.

- [24] A. Diehl, M. C. Barbosa, and Y. Levin. Sine-Gordon mean field theory of a Coulomb gas. *Phys. Rev. E*, 56(1) :619–622, July 1997.
- [25] G.-h. Ding and B.-w. Xu. Liquid-Gas Transition in the Ionic System. *Chinese Phys. Lett.*, 13(7) :500–503, July 1996.
- [26] A. B. Duso and D. D. Y. Chen. Proton and Hydroxide Ion Mobility in Capillary Electrophoresis. *Anal. Chem.*, 74(13) :2938–2942, July 2002.
- [27] T. Fang, A. Konar, H. Xing, and D. Jena. Carrier statistics and quantum capacitance of graphene sheets and ribbons. *Appl. Phys. Lett.*, 91(9) :092109, Aug. 2007.
- [28] R. P. Feynman and H. Kleinert. Effective classical partition functions. *Phys. Rev. A*, 34(6) :5080–5084, Dec. 1986.
- [29] M. E. Fisher and Y. Levin. Criticality in ionic fluids : Debye-Hückel theory, Bjerrum, and beyond. *Phys. Rev. Lett.*, 71(23) :3826–3829, Dec. 1993.
- [30] V. Freger. Selectivity and polarization in water channel membranes : lessons learned from polymeric membranes and CNTs. *Faraday Discuss.*, 209(0) :371–388, Sept. 2018.
- [31] D. Frydel. Introduction to statistical field theory : from a toy model to a one-component plasma. *Eur. J. Phys.*, 36(6) :065050, Nov. 2015.
- [32] L. Fumagalli, A. Esfandiar, R. Fabregas, S. Hu, P. Ares, A. Janardanan, Q. Yang, B. Radha, T. Taniguchi, K. Watanabe, G. Gomila, K. S. Novoselov, and A. K. Geim. Anomalously low dielectric constant of confined water. *Science*, 360(6395) :1339–1342, June 2018.
- [33] G. Gomez. Cours sur les liquides ioniques.
- [34] J. E. Hall. Access resistance of a small circular pore. *J Gen Physiol*, 66(4) :531–532, Oct. 1975.
- [35] I. Heller, S. Chatoor, J. Männik, M. A. G. Zevenbergen, C. Dekker, and S. G. Lemay. Influence of Electrolyte Composition on Liquid-Gated Carbon Nanotube and Graphene Transistors. *J. Am. Chem. Soc.*, 132(48) :17149–17156, Dec. 2010.
- [36] I. Heller, J. Kong, K. A. Williams, C. Dekker, and S. G. Lemay. Electrochemistry at Single-Walled Carbon Nanotubes : The Role of Band Structure and Quantum Capacitance. *J. Am. Chem. Soc.*, 128(22) :7353–7359, June 2006.
- [37] C. Herrero, G. Tocci, S. Merabia, and L. Joly. Fast increase of nanofluidic slip in supercooled water : the key role of dynamics. *Nanoscale*, 12(39) :20396–20403, 2020.
- [38] H. J. M. Hijnen, J. van Daalen, and J. A. M. Smit. The application of the space-charge model to the permeability properties of charged microporous membranes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 107(2) :525–539, Oct. 1985.

- [39] J. K. Holt, H. G. Park, Y. Wang, M. Stadermann, A. B. Artyukhin, C. P. Grigopoulos, A. Noy, and O. Bakajin. Fast Mass Transport Through Sub-2-Nanometer Carbon Nanotubes. *Science*, 312(5776) :1034–1037, May 2006. Publisher : American Association for the Advancement of Science.
- [40] L. Horváth, T. Beu, M. Manghi, and J. Palmeri. The vapor-liquid interface potential of (multi)polar fluids and its influence on ion solvation. *J. Chem. Phys.*, 138(15) :154702, Apr. 2013.
- [41] R. J. Hunter. *Foundations of Colloid Science*. Oxford University Press, Oxford, New York, second edition edition, Feb. 2001.
- [42] S. Ilani, L. A. K. Donev, M. Kindermann, and P. L. McEuen. Measurement of the quantum capacitance of interacting electrons in carbon nanotubes. *Nature Phys*, 2(10) :687–691, Oct. 2006.
- [43] J. Janeček and R. R. Netz. Effective screening length and quasiuniversality for the restricted primitive model of an electrolyte solution. *J. Chem. Phys.*, 130(7) :074502, Feb. 2009.
- [44] Z. Jiang and D. Stein. Charge regulation in nanopore ionic field-effect transistors. *Phys. Rev. E*, 83(3) :031203, Mar. 2011.
- [45] W. L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J. D. Madura, R. W. Impey, and M. L. Klein. Comparison of simple potential functions for simulating liquid water. *J. Chem. Phys.*, 79(2) :926–935, July 1983.
- [46] S. K. Kannam, P. J. Daivis, and B. Todd. Modeling slip and flow enhancement of water in carbon nanotubes. *MRS Bull.*, 42(04) :283–288, Apr. 2017.
- [47] N. Kavokine, S. Marbach, A. Siria, and L. Bocquet. Ionic Coulomb blockade as a fractional Wien effect. *Nat. Nanotechnol.*, 14(6) :573–578, June 2019.
- [48] N. Kavokine, R. Netz, and L. Bocquet. Fluids at the Nanoscale : From Continuum to Subcontinuum Transport. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 53 :377–410, 2021.
- [49] K. Kiyohara, T. Sugino, and K. Asaka. Electrolytes in porous electrodes : Effects of the pore size and the dielectric constant of the medium. *J. Chem. Phys.*, 132(14), Apr. 2010.
- [50] H. Kleinert. *Path Integrals in Quantum Mechanics, Statistics, Polymer Physics, and Financial Markets*. World Scientific Publishing Co Pte Ltd, New Jersey, 5e édition edition, 2009.
- [51] Y. Lanteri, P. Fievet, and A. Szymczyk. Evaluation of the steric, electric, and dielectric exclusion model on the basis of salt rejection rate and membrane potential measurements. *J Colloid Interface Sci*, 331(1) :148–155, Mar. 2009.

- [52] C. Lee, L. Joly, A. Siria, A.-L. Biance, R. Fulcrand, and L. Bocquet. Large Apparent Electric Size of Solid-State Nanopores Due to Spatially Extended Surface Conduction. *Nano Lett.*, 12(8) :4037–4044, Aug. 2012.
- [53] Y. Levin. Electrostatic correlations : from plasma to biology. *Rep. Prog. Phys.*, 65(11) :1577–1632, Sept. 2002.
- [54] Y. Levin and M. E. Fisher. Criticality in the hard-sphere ionic fluid. *Physica A : Statistical Mechanics and its Applications*, 225(2) :164–220, Mar. 1996.
- [55] D. G. Levitt. Electrostatic calculations for an ion channel. I. Energy and potential profiles and interactions between ions. *Biophys J*, 22(2) :209–219, May 1978.
- [56] A. Levy, J. P. de Souza, and M. Z. Bazant. Breakdown of electroneutrality in nanopores. *Journal of Colloid and Interface Science*, 579 :162–176, Nov. 2020.
- [57] J. Li and P. J. Burke. Measurement of the combined quantum and electrochemical capacitance of a carbon nanotube. *Nat Commun*, 10(1) :3598, Dec. 2019.
- [58] J. Li, P. H. Q. Pham, W. Zhou, T. D. Pham, and P. J. Burke. Carbon-Nanotube–Electrolyte Interface : Quantum and Electric Double Layer Capacitance. *ACS Nano*, 12(10) :9763–9774, Oct. 2018.
- [59] H. Liu, J. He, J. Tang, H. Liu, P. Pang, D. Cao, P. Krstic, S. Joseph, S. Lindsay, and C. Nuckolls. Translocation of Single-Stranded DNA Through Single-Walled Carbon Nanotubes. *Science*, 327(5961) :64–67, Jan. 2010.
- [60] K. Liu, P. Zhang, and J. Wu. Does capillary evaporation limit the accessibility of nonaqueous electrolytes to the ultrasmall pores of carbon electrodes? *J. Chem. Phys.*, 149(23) :234708, Dec. 2018.
- [61] L. Liu, C. Yang, K. Zhao, J. Li, and H.-C. Wu. Ultrashort single-walled carbon nanotubes in a lipid bilayer as a new nanopore sensor. *Nat Commun*, 4(1) :2989, Dec. 2013.
- [62] X. Liu and B. Lu. Incorporating Born solvation energy into the three-dimensional Poisson-Nernst-Planck model to study ion selectivity in KcsA  $K^+$  channels. *Phys Rev E*, 96(6-1) :062416, Dec. 2017.
- [63] P. Loche, C. Ayaz, A. Schlaich, Y. Uematsu, and R. R. Netz. Giant Axial Dielectric Response in Water-Filled Nanotubes and Effective Electrostatic Ion–Ion Interactions from a Tensorial Dielectric Model. *J. Phys. Chem. B*, 123(50) :10850–10857, Dec. 2019.
- [64] B. Loubet, M. Manghi, and J. Palmeri. A variational approach to the liquid-vapor phase transition for hardcore ions in the bulk and in nanopores. *The Journal of Chemical Physics*, 145(4) :044107, July 2016.

- [65] L. Lue and P. Linse. Ions confined in spherical dielectric cavities modeled by a splitting field-theory. *The Journal of Chemical Physics*, 142(14) :144902, Apr. 2015.
- [66] L. Lue and L. V. Woodcock. Depletion effects and gelation in a binary hard-sphere fluid. *Molecular Physics*, 96(9) :1435–1443, May 1999.
- [67] M. Ma and Z. Xu. Self-consistent field model for strong electrostatic correlations and inhomogeneous dielectric media. *J. Chem. Phys.*, 141(24) :244903, Dec. 2014.
- [68] M. Manghi, J. Palmeri, F. Henn, A. Noury, F. Picaud, G. Herlem, and V. Jourdain. Ionic Conductance of Carbon Nanotubes : Confronting Literature Data with Nanofluidic Theory. *J. Phys. Chem. C*, 125(42) :22943–22950, Oct. 2021.
- [69] M. Manghi, J. Palmeri, K. Yazda, F. Henn, and V. Jourdain. Role of charge regulation and flow slip on the ionic conductance of nanopores : an analytical approach. *Phys. Rev. E*, 98(1) :012605, July 2018. arXiv : 1712.01055.
- [70] Y. Marcus. Ionic radii in aqueous solutions. *Chem. Rev.*, 88(8) :1475–1498, Dec. 1988.
- [71] D. A. McQuarrie. *Statistical Mechanics*. University Science Books, 2nd revised edition, June 2000.
- [72] A. Mejri, K. Mazouzi, G. Herlem, F. Picaud, T. Hennequin, J. Palmeri, and M. Manghi. Molecular dynamics investigations of ionic conductance at the nanoscale : Role of the water model and geometric parameters. *Journal of Molecular Liquids*, 351 :118575, Apr. 2022.
- [73] J. W. Mintmire and C. T. White. Universal Density of States for Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 81(12) :2506–2509, Sept. 1998.
- [74] S. Mondal, S. Acharya, and B. Bagchi. Altered Dielectric Behaviour, Structure and Dynamics of Nanoconfined Dipolar Liquids : Signatures of Enhanced Cooperativity. *Phys. Rev. Research*, 1 :033145, Dec. 2019.
- [75] G. Monet, F. Bresme, A. Kornyshev, and H. Berthoumieux. Nonlocal Dielectric Response of Water in Nanoconfinement. *Phys. Rev. Lett.*, 126(21) :216001, May 2021.
- [76] R. Netz and H. Orland. Beyond Poisson-Boltzmann : Fluctuation effects and correlation functions. *Eur. Phys. J. E*, 1(2) :203–214, Feb. 2000.
- [77] R. R. Netz and H. Orland. Field theory for charged fluids and colloids. *EPL*, 45(6) :726, Mar. 1999.
- [78] R. R. Netz and H. Orland. Variational charge renormalization in charged systems. *Eur. Phys. J. E*, 11(3) :301–311, July 2003.

- [79] A. Neveu. Variational improvement of perturbation theory and/or perturbative improvement of variational calculations. *Nuclear Physics B - Proceedings Supplements*, 18(2) :242–249, Jan. 1991.
- [80] B. W. Ninham and V. A. Parsegian. Electrostatic potential between surfaces bearing ionizable groups in ionic equilibrium with physiologic saline solution. *Journal of Theoretical Biology*, 31(3) :405–428, June 1971.
- [81] A. Noy and S. B. Darling. Nanofluidic computing makes a splash. *Science*, 379(6628) :143–144, Jan. 2023.
- [82] P. Pang, J. He, J. H. Park, P. S. Krstić, and S. Lindsay. Origin of Giant Ionic Currents in Carbon Nanotube Channels. *ACS Nano*, 5(9) :7277–7283, Sept. 2011.
- [83] G. Parisi. *Field Theory, Disorder and Simulations*, volume 49 of *World Scientific Lecture Notes in Physics*. World Scientific, Oct. 1992.
- [84] A. Parsegian. Energy of an Ion crossing a Low Dielectric Membrane : Solutions to Four Relevant Electrostatic Problems. *Nature*, 221(5183) :844–846, Mar. 1969.
- [85] R. Podgornik. Electrostatic correlation forces between surfaces with surface specific ionic interactions. *J. Chem. Phys.*, 91(9) :5840–5849, Nov. 1989.
- [86] C. Péan, C. Merlet, B. Rotenberg, P. A. Madden, P.-L. Taberna, B. Daffos, M. Salanne, and P. Simon. On the Dynamics of Charging in Nanoporous Carbon-Based Supercapacitors. *ACS Nano*, 8(2) :1576–1583, Feb. 2014.
- [87] A. Rahier. Applications des liquides ioniques en électrochimie. *Caractérisation et propriétés de la matière*, Nov. 2016.
- [88] A. A. Rashin and B. Honig. Reevaluation of the Born model of ion hydration. *J. Phys. Chem.*, 89(26) :5588–5593, Dec. 1985.
- [89] M. Rieutord. *Une introduction à la dynamique des fluides*. De Boeck supérieur, Louvain-la-Neuve Paris, 1er édition edition, Oct. 2014.
- [90] A. Robert, H. Berthoumieux, and M.-L. Bocquet. Coupled interactions at the ionic graphene/water interface, Apr. 2022. arXiv :2204.08779 [cond-mat].
- [91] P. Robin, A. Delahais, L. Bocquet, and N. Kavokine. Ion filling of a one-dimensional nanofluidic channel in the interaction confinement regime. *arXiv*, Jan. 2023. arXiv :2301.04622 [cond-mat, physics :physics].
- [92] C. Satheesan Babu and C. Lim. A new interpretation of the effective Born radius from simulation and experiment. *Chemical Physics Letters*, 310(1) :225–228, Aug. 1999.

- [93] R. Schmid, A. M. Miah, and V. N. Sapunov. A new table of the thermodynamic quantities of ionic hydration : values and some applications (enthalpy–entropy compensation and Born radii). *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2(1) :97–102, Jan. 2000.
- [94] R. B. Schoch, J. Han, and P. Renaud. Transport phenomena in nanofluidics. *Rev. Mod. Phys.*, 80(3) :839–883, July 2008.
- [95] E. Secchi, S. Marbach, A. Niguès, D. Stein, A. Siria, and L. Bocquet. Massive radius-dependent flow slippage in carbon nanotubes. *Nature*, 537(7619) :210–213, Sept. 2016.
- [96] E. Secchi, A. Niguès, L. Jubin, A. Siria, and L. Bocquet. Scaling Behavior for Ionic Transport and its Fluctuations in Individual Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 116(15) :154501, Apr. 2016.
- [97] G. Shrivastav, R. C. Remsing, and H. K. Kashyap. Capillary evaporation of the ionic liquid [EMIM][BF<sub>4</sub>] in nanoscale solvophobic confinement. *J. Chem. Phys.*, 148(19) :193810, May 2018.
- [98] M. Simoncelli, N. Ganfoud, A. Sene, M. Haefele, B. Daffos, P.-L. Taberna, M. Salanne, P. Simon, and B. Rotenberg. Blue Energy and Desalination with Nanoporous Carbon Electrodes : Capacitance from Molecular Simulations to Continuous Models. *Phys. Rev. X*, 8(2) :021024, Apr. 2018.
- [99] A. Siria, P. Poncharal, A.-L. Biance, R. Fulcrand, X. Blase, S. T. Purcell, and L. Bocquet. Giant osmotic energy conversion measured in a single transmembrane boron nitride nanotube. *Nature*, 494(7438) :455–458, Feb. 2013.
- [100] G. Stell, K. C. Wu, and B. Larsen. Critical Point in a Fluid of Charged Hard Spheres. *Phys. Rev. Lett.*, 37(21) :1369–1372, Nov. 1976.
- [101] O. Stern. Zur Theorie der Electrolytischen Doppelschichtz. *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie*, 30 :508–516, 1924.
- [102] M. E. Suss, S. Porada, X. Sun, P. M. Biesheuvel, J. Yoon, and V. Presser. Water desalination via capacitive deionization : what is it and what can we expect from it? *Energy Environ. Sci.*, 8(8) :2296–2319, July 2015.
- [103] A. Szymczyk, N. Fatin-Rouge, P. Fievet, C. Ramseyer, and A. Vidonne. Identification of dielectric effects in nanofiltration of metallic salts. *Journal of Membrane Science*, 287(1) :102–110, Jan. 2007.
- [104] G. Tocci, L. Joly, and A. Michaelides. Friction of Water on Graphene and Hexagonal Boron Nitride from *Ab Initio* Methods : Very Different Slippage Despite Very Similar Interface Structures. *Nano Lett.*, 14(12) :6872–6877, Dec. 2014.



- [105] J. Vatamanu, Z. Hu, D. Bedrov, C. Perez, and Y. Gogotsi. Increasing Energy Storage in Electrochemical Capacitors with Ionic Liquid Electrolytes and Nanostructured Carbon Electrodes. *J. Phys. Chem. Lett.*, 4(17) :2829–2837, Sept. 2013.
- [106] J. Xia, F. Chen, J. Li, and N. Tao. Measurement of the quantum capacitance of graphene. *Nature Nanotech*, 4(8) :505–509, Aug. 2009. Number : 8 Publisher : Nature Publishing Group.
- [107] Y. Xie, L. Fu, T. Niehaus, and L. Joly. Liquid-Solid Slip on Charged Walls : The Dramatic Impact of Charge Distribution. *Phys. Rev. Lett.*, 125(1) :014501, June 2020.
- [108] A. E. Yaroshchuk. Dielectric exclusion of ions from membranes. *Advances in Colloid and Interface Science*, 85(2) :193–230, Mar. 2000.
- [109] K. Yazda, S. Tahir, T. Michel, B. Loubet, M. Manghi, J. Bentin, F. Picaud, J. Palmeri, F. Henn, and V. Jourdain. Voltage-activated transport of ions through single-walled carbon nanotubes. *Nanoscale*, 9(33) :11976–11986, 2017.
- [110] C. Zhang. Note : On the dielectric constant of nanoconfined water. *J. Chem. Phys.*, 148(15) :156101, Apr. 2018.
- [111] H. Zhang, C. Berthod, H. Berger, T. Giamarchi, and A. F. Morpurgo. Band Filling and Cross Quantum Capacitance in Ion-Gated Semiconducting Transition Metal Dichalcogenide Monolayers. *Nano Letters*, 19(12) :8836–8845, Dec. 2019. Publisher : American Chemical Society.

## Transport ionique à travers un nanotube de carbone

L'eau salée, composée d'ions en solution dans l'eau, est un élément du quotidien, et représente l'immense majorité de l'eau sur terre. C'est une ressource d'eau potable, à condition de savoir la filtrer efficacement, mais aussi d'énergie car la différence de concentration en sel entre de l'eau courante et de l'eau salée peut être exploitée par des centrales électriques particulières, appelées "osmotiques". Pour le moment, générer de l'eau potable à partir d'eau salée consomme beaucoup d'énergie, et les centrales osmotiques expérimentales n'ont pu produire seulement de quoi alimenter une vingtaine de foyers. Il y a donc de nombreux progrès à faire, également en terme de connaissances fondamentales sur les plus petits composants des filtres : les pores. On s'intéresse particulièrement à des pores idéaux, les nanotubes de carbone : des tubes de moins de 10 nm de rayon, et de plus de 100  $\mu\text{m}$  de longueur. Leurs propriétés semblent prometteuses, mais leurs interactions avec les ions en solution dans l'eau salée sont encore mal connues. Cette thèse propose d'explorer, d'un point de vue théorique, divers mécanismes physiques impliqués dans une grandeur importante permettant de caractériser ces nanotubes : le courant électrique porté par ces ions.

## Ionic transport through carbon nanotubes

Salt water, composed of ions in solution in water, is an everyday element, and represents the vast majority of water on earth. It is a source of drinking water, provided we know how to filter it efficiently, but also of energy because the difference in salt concentration between running fresh water and salt water can be exploited by special "osmotic" power plants. Up until now, producing drinking water from salt water has required a lot of energy, and experimental osmotic plants can only produce enough to supply about 20 households. Therefore a lot of progress needs to be made, not only in technology, but also in terms of the fundamental knowledge of the smallest components of filters : the pores. Of particular interest are ideal pores, such as carbon nanotubes, which are tubes less than 100  $\mu\text{m}$  in radius, and more than 100  $\mu\text{m}$  in length. Their properties seem promising, but their interactions with ions in solution in salt water are still poorly understood. This thesis proposes to explore, from a theoretical point of view, various physical mechanisms involved in the electric current carried by these ions through carbon nanotubes.