



**THÈSE DE DOCTORAT**  
**DE L'UNIVERSITÉ PSL**

Préparée à École Normale Supérieure

**Structure et dynamique de l'eau à une interface électriée**

Étude de l'effet de sel, du confinement et d'une réaction de transfert d'électron

Soutenue par

**Jean-François  
OLIVIERI**

Le 08 juillet 2022

École doctorale n°388

**Chimie Physique et Chimie  
Analytique de Paris Centre**

Spécialité

**Chimie computationnelle & théorique**

Composition du jury :

Rodolphe Vuilleumier  
Professeur d'université,  
Sorbonne Université & PSL-ENS *Président*

Jean-François Dufrêche  
Professeur d'université,  
Université de Montpellier *Rapporteur*

Aziz Ghoufi  
Maître de conférence,  
Université de Rennes *Rapporteur*

Hélène Berthoumieux  
Chargée de recherche,  
Sorbonne Université *Examinatrice*

Damien Laage  
Directeur de recherche,  
PSL-ENS *Directeur*



# Table des matières

<b>1</b>	<b>L'eau aux interfaces : propriétés et applications</b>	<b>6</b>
1.1	Sonder une interface électriée par le biais de la dynamique moléculaire classique . . . . .	8
1.2	Description des propriétés étudiées aux interfaces ��lectri��es . . . . .	9
1.2.1	Structure à l'interface et systèmes capacitifs . . . . .	9
1.2.2	Effet du confinement sur la constante diélectrique du milieu . . . . .	10
1.2.3	Réactivité aux interfaces . . . . .	11
1.2.4	Quelques phénomènes étudiés, mais non traités dans le manuscrit . . . . .	11
1.2.4.1	Dynamique de la double couche aux interfaces ��lectri��es . . . . .	12
1.2.4.2	étude du mécanisme de l'évaporation de l'eau . . . . .	12
1.2.4.3	étude du comportement de l'eau à une interface liquide-liquide . . . . .	13
	Références . . . . .	15
<b>2</b>	<b>Structure de l'eau et des électrolytes aqueux aux interfaces ��lectri��es</b>	<b>18</b>
2.1	Introduction . . . . .	19
2.2	Structure de l'eau selon l'axe de confinement . . . . .	23
2.2.1	Structure de l'eau aux interfaces . . . . .	23
2.2.1.1	Couches d'hydratations successives . . . . .	23
2.2.1.2	Orientation de l'eau dans les différentes couches . . . . .	24
2.2.2	Conséquences de la structure sur le comportement électrostatique de l'eau . . . . .	27
2.2.2.1	L'électrode a un impact sur la solution au-delà de la première couche moléculaire . . . . .	27
2.2.2.2	La charge aux électrodes : structure et écrantage . . . . .	29
2.2.2.2.1	La charge moyenne à l'électrode est indicatrice des changements structu- raux dans la première couche moléculaire . . . . .	29
2.2.2.2.2	L'asymétrie structurale engendre une asymétrie de l'écrantage aux élec- trodes . . . . .	29
2.2.2.3	Capacité électrique résultante de la cellule . . . . .	31
2.2.2.3.1	Au milieu de la cellule . . . . .	31
2.2.2.3.2	Sur toute la cellule . . . . .	32
2.2.3	La réponse SFGv : une observable de la structure de l'eau aux interfaces . . . . .	33
2.2.3.1	Quelques idées sur la SFGv . . . . .	33
2.2.3.2	Calcul pratique du spectre SFGv en MD classique . . . . .	34
2.2.3.3	Interprétation des spectres SFGv de l'eau à plusieurs fréquences . . . . .	35

2.2.3.3.1	Le spectre 0.0 V de l'interface eau-graphène est semblable à celui obtenu à l'interface eau-air . . . . .	35
2.2.3.3.2	La bande haute fréquence révèle les réorientations des molécules d'eau sous l'effet du potentiel . . . . .	35
2.2.3.3.3	La polarisation du milieu, au-delà des premières couches d'hydratation moléculaire, contribue surtout à la bande basse fréquence . . . . .	37
2.3	Structure des électrolytes aqueux aux interfaces . . . . .	40
2.3.1	L'affinité de l'eau pour l'interface dépend de la capacité d'adsorption des ions aux interfaces	40
2.3.1.1	La capacité d'adsorption des anions détermine l'affinité de l'eau à l'anode . . . . .	40
2.3.1.2	La capacité d'adsorption des cations détermine l'affinité de l'eau à la cathode . . . . .	41
2.3.1.3	L'adsorption de l'eau aux interfaces dépend de l'évolution de l'affinité des sels en fonction de leur nombre . . . . .	42
2.3.1.4	L'adsorption de l'eau aux interfaces dépend de l'évolution de l'affinité des sels en fonction du potentiel . . . . .	44
2.3.2	Les réorganisations des couches d'hydratations modifient la signature SFGv . . . . .	46
2.3.2.1	Effet de sel . . . . .	46
2.3.2.2	Le potentiel d'électrode va permettre de discriminer les contributions cationiques et anioniques . . . . .	50
2.3.2.3	Les orientations de l'eau fortement modifiée par les sels dans la seconde couche d'hydratation . . . . .	52
2.3.3	L'état de solvation des anions et des cations dépend de l'affinité à l'interface . . . . .	54
2.3.3.1	Solvatation et désolvatation des ions aux interfaces . . . . .	55
2.3.3.2	La coordinence apporte quelques indications sur l'affinité des ions . . . . .	56
2.3.4	Conséquence de l'affinité et de l'hydratation des ions sur les propriétés d'écrantage et capacitive de la cellule électrochimique . . . . .	57
2.3.4.1	L'écrantage des sels n'est pas parfait comme prédit par les modèles du continuum	57
2.3.4.1.1	Les ions capables de former des couches compactes modifient le potentiel de Poisson à l'interface . . . . .	57
2.3.4.1.2	Le champ résiduel au milieu de la cellule disparaît aux concentrations de l'ordre de la mole par litre . . . . .	59
2.3.4.2	L'écrantage aux électrodes : une compétition entre l'eau et les sels . . . . .	60
2.3.4.2.1	Principe de l'analyse . . . . .	60
2.3.4.2.2	L'écrantage dépend du caractère dur/mou de l'anion . . . . .	61
2.3.4.3	Capacité différentielle est asymétrique à chacune des électrodes . . . . .	64
2.3.4.4	La charge à l'électrode est modifiée par les sels . . . . .	67
2.4	Conclusion et perspectives . . . . .	70
2.5	Méthodologie . . . . .	72
	Références . . . . .	74

<b>3</b>	<b>Constante diélectrique en milieu confiné</b>	<b>80</b>
3.1	Introduction . . . . .	81
3.2	Idées actuelles sur l'abaissement de la constante diélectrique . . . . .	84
3.2.1	Mesures expérimentales de la constante diélectrique en milieux aqueux confinés . . . . .	84
3.2.1.1	Effet du confinement sur la constante statique effective . . . . .	84
3.2.1.2	Effet du confinement sur la constante statique optique . . . . .	86
3.2.1.3	Localité versus non-localité de l'impact d'une interface sur la constante diélectrique . . . . .	88
3.2.2	Modèles moléculaires expliquant l'abaissement de la constante diélectrique . . . . .	89
3.2.2.1	Origine du modèle à trois condensateurs . . . . .	89
3.2.2.2	Interprétations moléculaires de l'abaissement de la constante diélectrique en milieu confiné . . . . .	90
3.3	La susceptibilité locale ne donne pas accès à une interprétation de la constante diélectrique à l'échelle moléculaire . . . . .	92
3.3.1	Principales approximations dans les calculs actuels . . . . .	92
3.3.2	La susceptibilité locale dans notre système . . . . .	94
3.4	Les fonctions de corrélation dipolaire en milieu homogène et isotrope . . . . .	95
3.4.1	Comprendre intuitivement le lien entre fonctions de Kirkwood et constante diélectrique dans un continuum diélectrique infini et homogène . . . . .	96
3.4.2	Lien entre les fonctions de corrélation dipolaire et la constante diélectrique : la relation de Kirkwood-Fröhlich . . . . .	97
3.4.3	Spécificité des simulations numériques . . . . .	99
3.4.4	Élimination du terme de surface dans les systèmes homogènes . . . . .	100
3.5	Interprétation moléculaire de l'effet de confinement sur la constante diélectrique . . . . .	102
3.5.1	Les fonctions de Kirkwood portent la signature de l'anisotropie du milieu . . . . .	103
3.5.2	Reconstruction de la réponse diélectrique . . . . .	103
3.5.3	Accord avec l'expérience . . . . .	105
3.5.4	Le champ de corrélation dipolaire, une explication simple à l'abaissement de constante diélectrique . . . . .	106
3.6	Tentatives pour lier les corrélations dipolaires au calcul de la constante diélectrique . . . . .	109
3.6.1	Traitement du problème de taille finie . . . . .	109
3.6.1.1	Mise en place d'une stratégie de simulations . . . . .	109
3.6.1.2	Obtention des facteurs de Kirkwood corrigés . . . . .	111
3.6.1.3	"Constante diélectrique" calculée à partir de l'extension de la relation de Fröhlich-Kirkwood . . . . .	112
3.6.2	Traitement de l'anisotropie du système . . . . .	113
3.6.2.1	Extensions existantes dans le cas de systèmes infinies, homogènes, anisotropes et non polarisables . . . . .	113
3.6.2.2	Application de ce modèle à nos systèmes . . . . .	114
3.6.3	Traitement de l'inhomogénéité du système . . . . .	115
3.6.4	Comparaison entre nos développements, les modèles de continuum effectifs et les expériences d'AFM . . . . .	116
3.6.4.1	Approche des condensateurs en série . . . . .	116

3.6.4.2	Comparaison des résultats . . . . .	117
3.6.5	Autres méthodes d'évaluation de la constante diélectrique en milieu homogène et isotrope .	118
3.6.5.1	Simulations avec un champ appliqué . . . . .	119
3.6.5.2	Somme de Stillinger-Lovett . . . . .	119
3.6.5.3	Fonctions de corrélation moléculaire $h^{110}(r)$ , $h^{112}(r)$ . . . . .	119
3.7	Conclusion et perspectives . . . . .	120
3.8	Méthodologie . . . . .	122
	Références . . . . .	123
<b>4</b>	<b>Réactivité aux interfaces et en milieu confiné</b>	<b>128</b>
4.1	Introduction . . . . .	129
4.2	Étude d'une réaction de transfert d'électron modèle . . . . .	131
4.2.1	Coordonnée de réaction . . . . .	133
4.2.2	Courbes d'énergie libre . . . . .	134
4.2.3	Énergie libre de réaction . . . . .	135
4.3	Énergie de réorganisation du solvant et barrière de réaction . . . . .	137
4.4	Constante diélectrique et énergie de réorganisation du solvant . . . . .	140
4.4.1	La constante diélectrique joue un rôle mineur sur la réactivité à l'interface . . . . .	140
4.4.2	Mise en perspective des résultats avec la désolvatation des ions . . . . .	141
4.4.3	Le potentiel de Madelung : une façon élémentaire de décomposer les effets courte et longue portée . . . . .	141
4.5	L'électrolyte support joue un rôle secondaire dans les grandeurs d'activation du transfert d'électron	144
4.5.1	Énergie libre de réaction . . . . .	144
4.5.2	Énergie libre de réorganisation du solvant . . . . .	144
4.5.3	Désolvatation des ions à l'interface . . . . .	146
4.6	L'interface joue un rôle secondaire dans la dynamique du solvant . . . . .	148
4.6.1	Approche employée . . . . .	148
4.6.2	La dynamique du solvant joue un rôle secondaire . . . . .	148
4.6.3	Effet de la présence d'un sel sur la dynamique . . . . .	150
4.7	Conclusion et perspectives . . . . .	152
4.8	Méthodologie . . . . .	153
4.8.1	Simulations . . . . .	153
4.8.2	Analyses . . . . .	153
	Références . . . . .	154
<b>5</b>	<b>Conclusion générale</b>	<b>157</b>

## Remerciements

La première des personnes que je tiens à remercier est Damien Laage, mon directeur de thèse, pour son implication dans mon projet, sa disponibilité et son approche pragmatique de la recherche et de l'enseignement. Ton honnêteté, ta recherche de l'exactitude scientifique et ton humilité face à l'erreur sont les principales qualités que tu as sues me transmettre. Ta mesure m'a appris que parfois, il valait mieux choisir ses batailles plutôt que d'essayer de toutes les faire.

Je tiens tout particulièrement à remercier quatre anciens professeurs du lycée Henri Poincaré où j'ai réalisé mes classes préparatoires. Martine Humbert pour m'avoir enseigné la rigueur de la démonstration, Thierry Chevalley & Philippe Faynot pour m'avoir donné la passion des sciences physiques alors que rien ne m'y prédestinait et enfin Yann Krauss pour l'encadrement exceptionnel, le suivi quotidien et le soutien sans faille. Vous avez su marquer l'esprit d'un jeune étudiant entre 18 et 20 ans pour le restant de sa vie.

Je souhaite remercier Andrea Trabattoni, mon encadrement de stage de M1, pour m'avoir persuadé du rôle de la recherche fondamentale, de l'importance de l'enseignement et que, bien que trop souvent décrié, critiqué et remis en question, ils resteront de la plus grande importance.

Je souhaite remercier Jean-Bernard Baudin pour m'avoir donné ma chance il y a 7 ans. Grand guru de la chimie organique, le mythe que tu incarnes pour nombre d'étudiants n'ont d'égal que ton humour et la positivité que tu dégages. Nos nombreuses discussions scientifiques ou autres, ont largement nourri mes ambitions de demain.

Je souhaite remercier Nicolas Levy pour avoir été un mentor, m'avoir confié nombre de responsabilités et n'avoir jamais hésité à me dire les sept vérités en face. Ton honnêteté, la passion que tu mets dans la formation de chacun de tes étudiants et ton management unique ont donné confiance à nombre de jeunes enseignants. Tu m'as donné un objectif dans la vie et j'espère m'en montrer à la hauteur.

Je souhaite remercier les trois promotions d'agrégatifs de chimie que j'ai eu la chance d'encadrer personnellement. Pour tout ce travail accompli durant ces trois années, vous êtes ce dont je suis le plus fier de mes années de thèse. J'espère avoir été à la hauteur de l'encadrement dont vous aviez besoin aux moments les plus critiques. Pour avoir été mes premiers étudiants, vous aurez toujours une place particulière dans mon cœur.

Je souhaite remercier mes cobureaux, Axel Gomez, Miguel De La Puente et Rolf David. Sans vous, ma dernière année de thèse n'aurait pas été aussi marrante. J'espère que tous vos efforts seront récompensés dans les années à venir. Enfin, Ari P. Seitsonen, notre ingénieur informatique, pour toutes les fois où il m'a assisté techniquement, ainsi que les nombreuses compilations qui ont permis d'aboutir à ce travail.

Je souhaite remercier les jeunes étudiants que j'ai eu la chance d'encadrer en recherche, Paul Guéron, Arthur Allaire, Nicolas Lamoureux et Laetitia Kantin pour leur travail, la passion qu'ils y ont mis et la bonne ambiance qu'ils ont apporté au laboratoire.

Mes colloques et mes amis. Les premiers pour le soutien sans faille que vous avez été (et m'avoir fait découvrir les Werterns Spaghetti). Ma Jourdan family, pour chaque instant passé avec vous dans les montagnes, votre soutien et pour être ma famille Française. Ma promotion d'agrég., pour avoir ranimé en moi une flamme éteinte depuis maintes années (on ne compte plus toutes les bêtises que nous avons faites ensemble). La team beauf, pour avoir retourné tous les bars de Paris, sauter toutes les grilles et n'avoir eu aucune limite! Vous tous, je vous kiffe.

À mes sœurs, Giga et Tita. Giga, la femme que tu es devenue, libre, indépendante et sûre d'elle est ma grande fierté. Tita, qui m'a donné plus de stress que j'en avais besoin, je suis fier que tu te sois battu pour être ici aujourd'hui avec nous. Le monde sans toi n'aurait pas été le même.

A mi madre, Maria Marcela Navarro. Una mujer como no se encuentra en ningun lado y que me dio la fuerza de quemar todo en mi camino. Todos la decisiones que tome en mi vida, la energia que puse, es para que puedas decir : tengo un hijo y intenta hacer lo mejor al rededor de el. Comme tu l'as toujours fait à tes quatre enfants.

Enfin pour terminer, je tiens à remercier Juliette Fenogli pour avoir été mon plus grand soutien depuis près d'un an. Marc-Aurèle a dit « en te levant le matin, rappelle-toi combien précieux est le privilège de vivre, de respirer, d'être heureux ». Tu me l'as rappelé. Mon privilège est de pouvoir me lever chaque jour près de toi, de pouvoir me reposer sur toi lorsque je trébuche, de pouvoir rire avec toi... Tu es celle qui a cru en moi et m'a guidé vers la sortie. Merci.

# Chapitre 1

## L'eau aux interfaces : propriétés et applications

Une multitude de processus chimiques ont lieu aux interfaces aqueuses, par exemple, les réactions dans les aérosols atmosphériques, la pénétration des médicaments dans les membranes plasmiques, la corrosion, la catalyse par les émulsions aqueuses, la conversion de l'énergie solaire dans les cellules photosensibles aqueuses, la photolyse de l'eau et la réduction du carbone. Les interfaces modifient radicalement le réseau de liaisons hydrogène de l'eau, son orientation... conduisant à des propriétés physiques et chimiques uniques aux interfaces. Comprendre ces modifications est un challenge théorique qui pourrait avoir de très nombreuses applications dans les processus cités ci-dessus.

Tirer de grands principes des modifications structurales et dynamiques de l'eau aux interfaces est complexe, puisque plusieurs aspects physiques et chimiques sont à considérer dans sa description. Le premier aspect est la nature chimique de l'interface, on peut distinguer :

1. les interfaces inorganiques (isolants et semi-conducteurs), caractérisées par une surface plane et rigide, où les charges interfaciales sont très localisées,
2. les membranes, caractérisées par une surface molle où les charges interfaciales sont très localisées,
3. les métaux dans lesquels les charges sont délocalisées.

Le second aspect est l'organisation dans l'espace des atomes de la phase solide qui module l'organisation du solvant. Le dernier aspect est la topologie du système, c'est-à-dire la géométrie de l'interface et sa courbure locale. Considérer simultanément tous ces paramètres est extrêmement difficile.

Afin de rester au plus simple, nous allons nous focaliser sur la modélisation d'un seul type d'interface : le feuillet de graphène, supposé rigide et plan, dans une géométrie *slab* en contact avec de l'eau pure ou d'une solution électrolytique aqueuse. Nous mettrons l'accent sur deux paramètres essentiels dans ce type de système :

1. l'état de charge de la surface de graphène, qui jouera sur le potentiel électrique ressenti par le fluide à l'intérieur du *slab*,

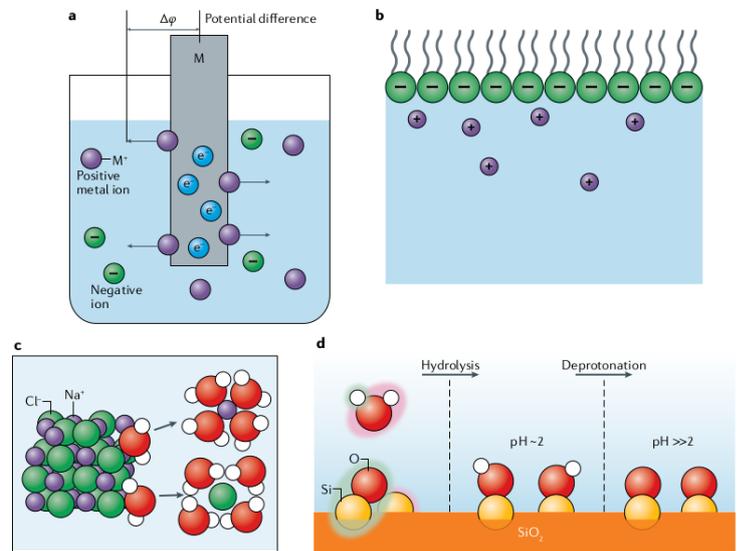


FIGURE 1.1 – Sources possibles de charges aux interfaces [a : charges générées par une tension appliquée à l'électrode, b : dissolution et/ou physisorption du contre-ion et/ou (dé)protonation à une membrane biologique, c : dissolution d'ions à partir d'un cristal ionique, d : hydrolyse de l'eau au contact de silanols suivie d'une déprotonation en milieu acide]

[tiré de [1]]

2. l'état de confinement du système, mesuré par la distance entre les deux surfaces de graphène, qui modifiera le nombre de couches d'eau entre les deux plaques.

Ces deux paramètres joueront un rôle clef dans notre compréhension de cette interface, notamment l'impact et la portée à laquelle elle modifie les propriétés de l'eau, tant du point de vue structural que dynamique. Les propriétés du système : capacité électrique, constante diélectrique et réactivité, s'en retrouveront modifiées.

Dans cette introduction, nous décrivons brièvement les méthodes de modélisation employées, puis nous introduisons succinctement nos motivations pour les problématiques présentées dans les différents chapitres. Enfin, nous terminerons ce chapitre, par un descriptif bref, des projets connexes à cette thèse de doctorat.

## 1.1 Sonder une interface électriée par le biais de la dynamique moléculaire classique

Sonder les interfaces aqueuses à l'échelle moléculaire nécessite des outils numériques comme la dynamique moléculaire classique. Un système physique classique est défini par un ensemble d'atomes  $N$  (d'un millier à plusieurs dizaines de milliers dans cette thèse) qui interagissent par le biais d'un potentiel d'interaction  $V(\{q_i\}_i)$  conservatif, mais empirique, appelé champ de force, lequel est calibré sur des propriétés expérimentales comme des enthalpies de solvation, des moments dipolaires ou des calculs de structure électronique. La configuration initiale est définie par les positions et vitesses initiales.

Cet ensemble est propagé grâce à un ensemble de  $3N$  équations de Newton :

$$\frac{d^2q_i}{dt^2} = -\frac{1}{m_i} \frac{\partial V}{\partial q_i}(\{q_i\}_i) \quad (1.1)$$

La simulation résulte en des trajectoires déterministes pour chacun des atomes du système, d'une durée de quelques nanosecondes à quelques centaines de nanosecondes, qui permettent l'acquisition d'informations structurales et dynamiques à l'échelle moléculaire.

La modélisation d'interfaces électrifiées aqueuses, à l'échelle moléculaire, peut être réalisée via diverses approches.

Les approches à charge constante permettent d'ajouter des charges atomiques fixes sur chacun des sites. Ces approches peuvent être appropriées dans la réalisation d'interfaces modèle silanol-eau où le pH de la solution a été modifié, mais se révèlent assez inappropriées dans le cas des interfaces métalliques. En effet, un métal, par l'existence d'électrons délocalisés, présente une polarisabilité électronique et la distribution des charges à sa surface est hétérogène.

Une première façon d'inclure la polarisabilité serait d'utiliser sur chaque atome de l'électrode une particule de Drude fictive. Celle-ci serait liée, soit par un ressort, soit par une liaison rigide en libre rotation autour de l'atome. Ces modèles sont simples à mettre en place dans les codes de dynamique moléculaire, mais nécessitent une calibration de la masse et de la charge de la particule fictive, mais aussi de la constante de raideur ou de la longueur de la tige.

Une seconde façon d'inclure la polarisabilité consiste à utiliser des approches à potentiel constant.    chaque pas de temps, les charges du système sont ajustées en fonction des configurations du solvant, de façon à minimiser l'énergie du système sous la contrainte que le potentiel d'électrode soit constant.

Dans le cadre de cette thèse, nous ne chercherons pas à développer ces approches, lesquelles sont déjà implémentées dans les principaux codes de dynamique, mais    les exploiter afin d'analyser ce qu'elles apportent aux notions de double couche électrochimique, de dynamique du solvant, de polarisation du solvant aux interfaces et dans les milieux confinés. Dans ce manuscrit, l'accent sera mis sur l'eau confinée, en présence ou non de sels. Le graphène sera parfois modélisé comme un hydrophobe ou un métal parfait, en fonction du rôle que nous cherchons à lui donner dans les simulations et des propriétés étudiées.

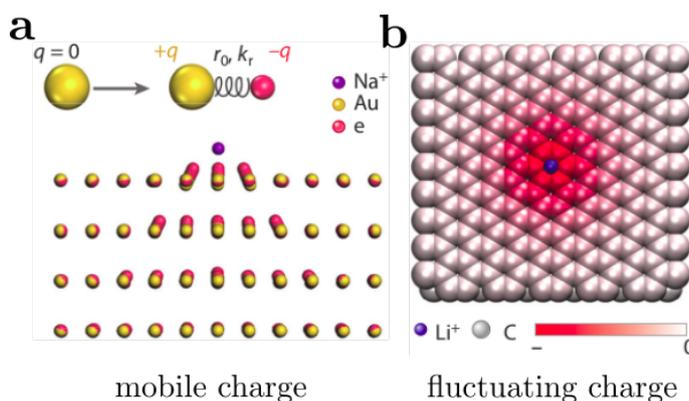


FIGURE 1.2 – Méthodes de modélisation des systèmes polarisables classiques à l'échelle moléculaire [a : polarisation par l'emploi de charges mobiles, b : polarisation par des charges fluctuantes]  
[adapté de [2]]

## 1.2 Description des propriétés étudiées aux interfaces électrifiées

### 1.2.1 Structure à l'interface et systèmes capacitifs

Nous allons chercher à nous concentrer sur les aspects structuraux et à les lier aux propriétés spécifiques de l'interface, par exemple la chute de potentiel interfaciale, la polarisation de l'eau proche ou loin de l'interface.

Plusieurs méthodes permettent de sonder les propriétés aux interfaces comme les méthodes électrocinétiques, les méthodes d'impédance, la méthode des plaques vibrantes, la microscopie de potentiel de surface, la microscopie de force atomique, les microscopies électroniques et les spectroscopies non linéaires, décrites dans la revue [1]. Toutes ces méthodes nous montrent qu'aujourd'hui, nous avons une assez bonne description des interfaces dans deux régimes limites : le régime où les sels sont supposés en dilution infinie[3-5] et le régime d'ultra-haute concentration où les sels sont supposés proches d'un corps pur[6].

Dans notre approche, nous nous focalisons sur l'interface de graphène chimiquement inerte et réputée transparente aux IR/UV[7]. Sur la base d'un potentiel d'interaction eau-graphène corrigé[8] à partir de calculs *ab initio*, nous allons pouvoir polariser le système à l'aide de méthodes à potentiel constant.

L'application d'un potentiel cathodique, neutre ou anodique permet d'analyser les conséquences que peuvent avoir les réorientations de l'eau dans les premières couches interfaciales sur les propriétés électriques de la cellule capacitive, à l'image des travaux déjà accomplis aux interfaces hydrophobes/hydrophiles[9] et métalliques[10, 11].

Ces travaux vont être étendus à des milieux électrolytiques aqueux, dont nous savons par ailleurs qu'ils modifient les propriétés structurales de l'eau à l'interface. Les modèles de continuum, image courante de ce que l'on appelle la double couche en électrochimie, sont construits en ne considérant que deux propriétés du fluide : les fluctuations thermiques à l'équilibre des ions et le potentiel d'électrode. Tout autre aspect est négligé, en particulier, la nature moléculaire du solvant. En mettant le solvant au cœur de nos discussions, nous allons chercher à identifier les grandeurs clés pouvant jouer sur la structure des interfaces.

Les spectroscopies vibrationnelles non linéaires permettent de sonder les modes de vibration de l'eau spécifiquement aux interfaces[12], en particulier par la génération de sommes de fréquences vibrationnelles (ou SFGv). Le calcul de la fonction de réponse permettra de faire le lien entre le signal SFGv et la structure de l'eau à l'interface de graphène, ainsi que la polarisation de l'eau sous l'effet d'un potentiel extérieur. Séparer ces deux contributions fait toujours l'objet de débat dans la communauté des spectroscopistes SFGv[13, 14], mais est possible numériquement dans notre système. En SFGv, les interfaces inorganiques eau-silice, très étudiées, permettent de modifier l'état de charge du support solide en jouant sur le pH de la solution, sur la concentration en ions ou en ajoutant des surfactants dans le milieu[15-17], qui conduisent à un changement du potentiel appliqué, mais aussi de la constante de Debye du milieu. En effet, contrairement aux interfaces inorganiques eau-silice, nos études aux interfaces eau-graphène permettent de complètement décorréler ces deux paramètres de contrôle, l'un par la concentration en sel dans le milieu et l'autre par le potentiel appliqué aux électrodes.

L'ajout d'un électrolyte devrait avoir de multiples répercussions sur l'interface de graphène. Il est connu de longue date que les protéines ne précipitent qu'en présence de certains électrolytes. La série de Hofmeister[18, 19] a permis de classer les ions en deux catégories : les chaotropes et les kosmotropes. Les premiers présentent une affinité préférentielle pour les milieux hydrophobes, tandis que les seconds s'associent préférentiellement aux milieux polaires comme l'eau. En présence d'une interface hydrophobe comme le graphène,

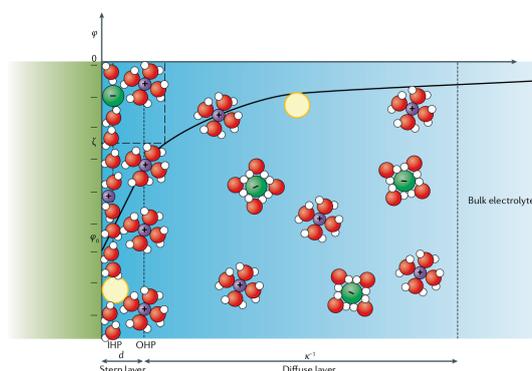


FIGURE 1.3 – Représentation de la double couche électrochimique comme décrit par les modèles de champ moyen.

[La double couche est généralement caractérisée par deux longueurs typiques : une longueur spécifique aux ions, notée  $d$ , décrivant l'existence de couches compactes à l'interface, et une longueur spécifique à l'écrantage du champ électrique externe, notée  $\kappa^{-1}$  et appelée longueur de Debye ; tirée de [1]]

on peut s'attendre à ce que l'affinité d'un sel dépende de sa nature[20], aspect complètement négligé dans les modèles du continuum[3-5]. La charge à l'électrode permettra de (dé)favoriser l'affinité naturelle de l'ion pour l'interface.

En fonction de la nature de l'ion, on peut s'attendre à la modification, par rapport à la référence "eau pure", de l'orientation des molécules d'eau lorsque la force ionique de la solution est modifiée. Ces modifications devraient se retranscrire dans la signature infrarouge de l'eau à l'interface[21].

Dans le chapitre 2, après avoir rappelé les principaux résultats concernant l'eau pure en contact avec du graphène électrifié[10, 11], nous parviendrons à montrer qu'il existe une grande diversité de structures des sels aux interfaces (diffuse/compacte), lesquelles se retranscrivent dans les propriétés électriques de la cellule capacitive et dans la signature infrarouge de l'eau aux interfaces.

### 1.2.2 Effet du confinement sur la constante diélectrique du milieu

L'effet de confinement en solution aqueuse résulte à l'échelle moléculaire d'un conflit entre la minimisation de l'énergie d'interaction au sein du fluide, de l'interaction surface-fluide et de la taille disponible pour le fluide.

Au premier ordre, il est attendu qu'une interface de graphène idéalement apolaire (c.-à-d. de charge nulle et non polarisable) se comporte comme une interface liquide-vide. Cependant, il est connu de longue date que l'eau confinée par le graphène présente des propriétés uniques et remarquables. Par exemple, on peut citer le transport des protons dans les nanotubes de carbone, accéléré par une orientation contrainte des molécules d'eau[22] ou citer l'existence de structures cristallines 2D, dans les canaux et *slabs* extrêmement étroits et sous pression[23, 24].

Plus récemment, l'étude de l'impact du confinement de l'eau par du graphène (et hBN) dans des microcanaux a été remise au goût du jour par des mesures de microscopie à force atomique[25]. Dans ces expériences, il a été montré que la constante diélectrique, le long de l'axe de confinement, est abaissée. Lorsque le fluide est davantage confiné (voir Fig.1.4). Actuellement, cette diminution est interprétée en supposant que l'eau à l'interface a une valeur de constante diélectrique de 2.1. Cette valeur est interprétée comme résultant d'un "gel" des degrés de liberté de l'eau à la première couche interfaciale, communément appelée "dead-layer".

Deux types d'approches ressortent pour expliquer ces résultats. D'un côté, les interprétations actuelles sont largement fondées sur des modèles de milieux diélectriques effectifs[26] où les détails moléculaires du *slab* sont supprimés afin de faciliter les calculs analytiques tout en ayant le bon comportement diélectrique moyen. D'un autre côté, les simulations de dynamique moléculaire tentent d'apporter des explications d'ordre structural, à l'échelle moléculaire, à cet abaissement[27, 28]. Dans le chapitre 3, nous développons une description moléculaire de l'effet du confinement sur les propriétés diélectriques. En mettant l'accent sur l'absence d'une partie du fluide par l'existence du mur, nous montrons que l'abaissement est lié à la frustration des corrélations dipolaires[29]. Ce modèle qualitatif permet d'interpréter l'abaissement (resp. l'augmentation) de la constante diélectrique selon l'axe (resp. la normale à l'axe[30, 31]) de confinement.

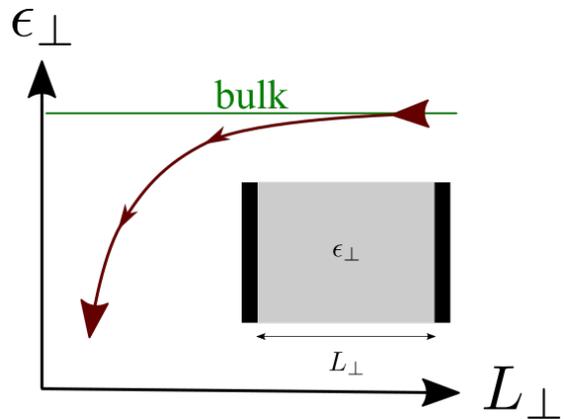


FIGURE 1.4 – Abaissement de la constante diélectrique de l'eau selon l'axe de confinement, entre deux plaques de graphène ou analogues.

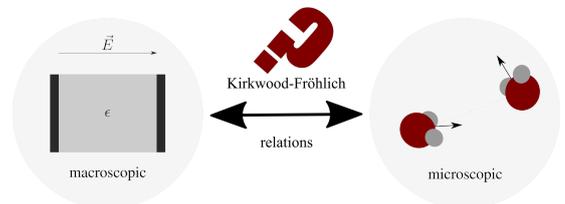


FIGURE 1.5 – Enjeu à venir : Établir une relation propre permettant de lier les propriétés macroscopiques et microscopiques d'un fluide classique simulé dans une boîte de taille finie, inhomogène et anisotrope.

Plusieurs difficultés conceptuelles sont soulevées par nos approches. En milieu homogène et isotrope, les relations de Kirkwood-Fröhlich[32, 33] permettent d'établir un lien entre les corrélations moléculaires, propriétés microscopiques du fluide et la constante diélectrique, propriété macroscopique caractérisant le fluide. Cependant, notre système modèle est de taille finie, inhomogène et anisotrope. L'élaboration d'un cadre théorique entre nos observations physiques et l'établissement d'une constante diélectrique spatialement résolue est un projet inscrit sur plusieurs années, dont les pistes amorcées ou à venir sont présentées à la fin du chapitre 3. Pour conclure sur les désaccords existants sur la constante diélectrique, la réalisation de mesures locales d'impédance électrochimique[34] permettrait, peut-être, de lever le voile sur le comportement spatial de la constante diélectrique.

Nos conclusions pourraient avoir des conséquences dans l'élaboration de matériaux nanoporeux de polarisabilité contrôlée, qui moduleraient les propriétés des fluides confinés. De plus, en impédance électrochimique, la constante diélectrique est souvent un paramètre fixé à sa valeur *bulk*[35]. Sans conteste, une modification de la constante diélectrique en milieu confiné conduirait à un réajustement des modèles d'impédance.

### 1.2.3 Réactivité aux interfaces

La diminution de la constante diélectrique selon l'axe perpendiculaire en milieu confiné a suscité un grand intérêt en raison de son impact potentiel sur la réactivité. Selon la vision communément admise, notamment dans le transfert d'électron, une diminution de la permittivité du milieu devrait accélérer les réactions rédox[36, 37]. Cependant, cette opinion néglige plusieurs aspects.

Tout d'abord, la nature tensorielle de la constante diélectrique est ignorée. Bien que la composante perpendiculaire soit diminuée[25], la composante parallèle est augmentée[30, 31]. En conséquence, s'il existe une constante diélectrique effective locale pouvant servir de paramètre dans les problématiques de solvatation[38] et de réactivité[36, 37], il n'est aucunement garanti que la constante perpendiculaire puisse jouer un rôle prépondérant par rapport à la composante parallèle. Notamment, les modèles s'appuyant sur des milieux diélectriques effectifs[26], montrent que ces composantes jouent des rôles similaires dans des systèmes de géométries simples[26, 39].

Ensuite, le faible volume des milieux confinés a un impact sur les paramètres de transport, lesquels sont connus pour jouer un rôle essentiel dans les problématiques de cinétique aux interfaces[40]. Dans le cas d'un transfert d'électron cinétiquement limité par le transport, les paramètres d'activation joueront un rôle mineur. Plusieurs phénomènes aux interfaces électrochimiques peuvent jouer un rôle sur la réactivité en diminuant le travail associé à la réorganisation du solvant, et ainsi accélérer la réaction. Si l'interface est métallique, le principe des charges image s'applique[41-43]. Cet effet est longue portée et peut jouer un rôle jusqu'à plusieurs dizaines d'angströms de l'interface. Sur toutes les interfaces, les espèces rédox subissent un phénomène de désolvatation à proximité de l'interface. Enfin, dans le cas de surfaces hydrophiles, les interactions spécifiques avec l'interface peuvent être impliquées dans les processus rédox.

Afin d'appréhender les conséquences de l'abaissement de la constante diélectrique, nous allons chercher à nous appuyer sur un système rédox modèle, en solution dans l'eau, sans problématique de transport, où les paramètres d'activation sont dominés par le travail de réorganisation du solvant. Le milieu confinant sera une interface hydrophobe idéale où la métallicité et les processus d'adsorption spécifiques ne jouent aucun rôle.

Par le biais de cette simplification, nous montrerons dans le chapitre 4 que la désolvatation est un phénomène dominant devant l'abaissement de constante diélectrique aux interfaces hydrophobes.

### 1.2.4 Quelques phénomènes étudiés, mais non traités dans le manuscrit

Les travaux présentés dans cette section n'ont pas vocation à être détaillés dans ce manuscrit. Cependant, je tiens à ce qu'ils apparaissent ici par reconnaissance du travail des personnes qui y ont contribué.

### 1.2.4.1 Dynamique de la double couche aux interfaces électroliées

Ce travail a été conduit par Damien Laage et moi-même.

Le principal enjeu est de comprendre et interpréter l'effet qu'un milieu confinant, éventuellement chargé, peut avoir sur la dynamique de l'eau. Les deux principales méthodes expérimentales permettant de sonder la dynamique de réorientation des solvants[44] à l'échelle d'une molécule sont la RMN[45-48] et la spectroscopie vibrationnelle ultrarapide[49, 50]. Ces méthodes ont montré qu'une interface ralentit, d'un facteur 5 à 10, la vitesse de réorientation des molécules d'eau[50].

Or l'équipe, au cours des vingt dernières années, a notamment développé le modèle de saut qui décrit la réorientation de l'eau[51, 53]. Plus récemment, l'étude de la dynamique de l'eau aux interfaces électroliées[10, 11] avait conduit à l'observation du ralentissement de la dynamique de réorientation de l'eau, qui l'est beaucoup plus à l'anode ( $\oplus$ ) et qu'à la cathode ( $\ominus$ ), justifié sur la base d'un modèle de saut étendu, où l'électrode est assimilée à un accepteur de liaison hydrogène et la réorientation de l'eau à un acte élémentaire de chimie.

Sur cette base, notre travail consiste à étendre cette première compréhension sur le ralentissement de la dynamique selon deux axes. Actuellement, la méthode « pompe-sonde » se développe en spectroscopie infrarouge non linéaire afin de mesurer la vitesse de translation et de réorientation de l'eau aux interfaces. Ces développements vont conduire à la mesure de spectres SFGv à deux dimensions. Leur simulation anticipée permettra aux expérimentateurs d'interpréter ces futurs résultats, comme cela fut fait par le passé à l'interface eau-air[54].

D'un autre côté, les milieux électrolytiques sont davantage employés dans les systèmes électrochimiques que l'eau pure. Les mesures de temps de réorientation et de viscosité ont été récemment rationalisées par l'étude de la dynamique de l'eau autour de sels dans des systèmes homogènes[55]. Sur cette base, nous pouvons comprendre l'effet qu'un sel pourrait avoir sur la dynamique de la double couche interfaciale à différentes échelles. Pour commencer, à l'échelle des sauts et de la diffusion translationnelle des molécules d'eau à l'interface[10, 51, 53]. Ensuite, à l'échelle des fluctuations des charges à la double couche, qui pourraient jouer un rôle dans les mouvements collectifs associés à la dynamique de solvant[44, 56].

Ces approches permettront d'obtenir une meilleure compréhension de la dynamique de la double couche, laquelle est le plus souvent supposée à l'équilibre, mais qui pourtant pourrait jouer un rôle clef notamment dans les processus réactifs[57].

### 1.2.4.2 Étude du mécanisme de l'évaporation de l'eau

Ce travail a été conduit par Paul Guénon, stagiaire de L3 en juin-juillet 2020, Damien Laage et moi-même.

Les propriétés thermodynamiques de l'eau à l'interface eau-air sont relativement bien comprises : enthalpie et flux d'évaporation[58], tension de surface[59, 60], force[61] et structure[62-64] des liaisons hydrogènes. Cependant, le mécanisme chimique décrivant l'évaporation de l'eau n'est pas établi. À l'échelle moléculaire, de récents développements[65-67] ont conduit à l'élaboration de modèles balistiques à trois centres de type pendule de Newton.

Ces travaux ont simplifié l'analyse des degrés de liberté des molécules d'eau en les réduisant aux degrés de liberté des centres de masse[66]. Cependant, comme expliqué précédemment, le mécanisme de réorientation de l'eau, appelé mécanisme de saut, développé dans le *bulk*[51, 53] et étendu à plusieurs interfaces (interface hydrophobe et hydrophile[9, 68], protéines[69, 70], électrodes métalliques[10, 11]) permet une description sous la forme d'un acte élémentaire de la formation/brisure d'une liaison hydrogène[71] par un saut.

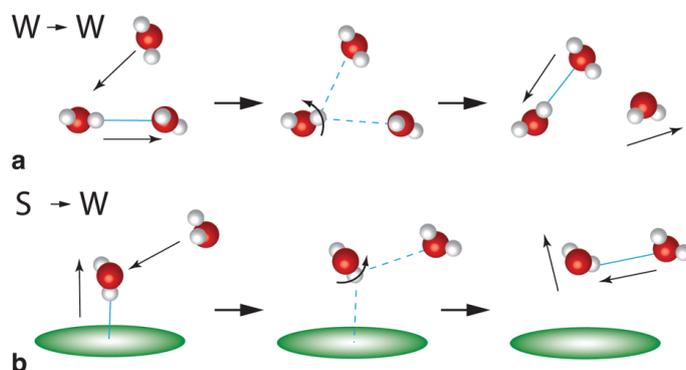


FIGURE 1.6 – **a** Modèle de saut en solution[], **b** Modèle de saut étendu aux interfaces électroliées. Les mouvements  $\longrightarrow$  sont décrits[51, 52], Fig. adaptée de [10]

En nous appuyant sur le savoir-faire de l'équipe, notre approche dans ce projet va consister à identifier et à séparer le rôle des translations et des sauts de l'eau dans le processus d'évaporation de l'eau :

1. Combien de liaisons hydrogène sont brisées lorsque la molécule **A** s'évapore ?
2. Lorsque les liaisons sont brisées, le sont-elles de manière simultanée ou consécutive ? Avec quel retard par rapport à l'acte d'évaporation ?
3. Quels sont les degrés de liberté pertinents dans la description du mécanisme d'évaporation ?
4. Comment l'énergie cinétique est-elle distribuée lors du processus d'évaporation et quelle est son origine ?

En répondant à ces 4 points, nous devrions apporter du détail moléculaire au processus d'évaporation.

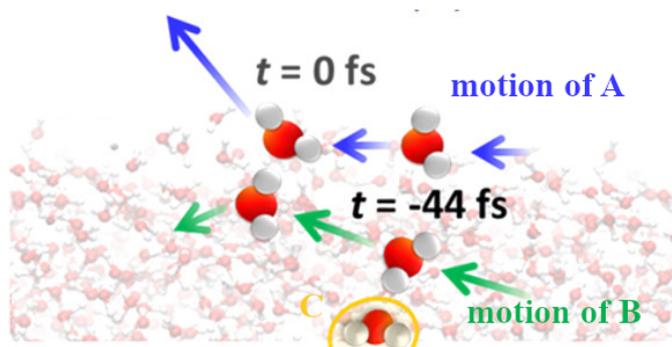


FIGURE 1.7 – Mécanisme proposé par Nagata & al[67], où la molécule **A** qui s'évapore reçoit l'impulsion nécessaire d'une molécule **B**. Dans ce mécanisme, 44 fs avant l'évaporation, une molécule **C** communique l'impulsion nécessaire à **A** via **B**

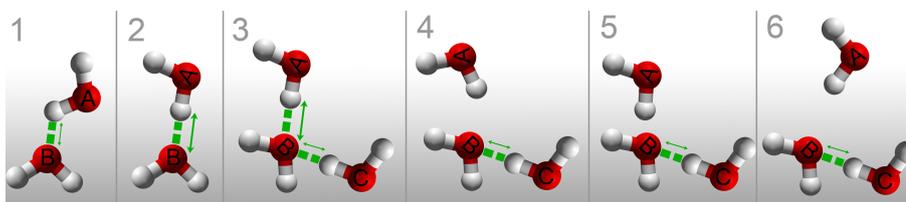


FIGURE 1.8 – Proposition de mécanisme, par Paul Guénon & Jean-François Olivieri en Septembre 2020, dans le cas où la molécule qui s'évapore est donneuse de liaison hydrogène.

[**1-2** : alignement de  $O_B H_A$  avec  $O_A H_A$ , **3** :  $O_B$  change d'accepteur ( $H_A \rightarrow H_C$ ), **4-5** : la molécule **A** reste à proximité de **B**, mais celle-ci est liée de manière stable à un partenaire **C**, **6** : la molécule **A** passe définitivement en phase gazeuse ; adapté du rapport de stage de L3 de Paul Guénon]

### 1.2.4.3 Étude du comportement de l'eau à une interface liquide-liquide

Ce travail a été conduit par Laetitia Kantin, stagiaire de M1 en avril-juin 2022, Damien Laage et moi-même.

L'objectif de ce travail est de caractériser les propriétés diélectriques à une interface électriée molle : l'interface liquide-liquide, en nous appuyant sur une première étude conduite sur l'interface 1,2-dichloroéthane-eau[72]. Nous cherchons à étudier un mélange non miscible modèle, analogue à un mélange hétérogène chloroforme-eau, où le chloroforme est assimilé à un quasi-fluide de Stockmayer[39] dont la valeur du dipôle sera modifiée afin de faire varier la constante diélectrique du fluide modèle, notée  $\epsilon_{\perp}^{dip}$ . L'idée est d'étendre nos idées sur la physique des systèmes diélectriques confinés dans le cas où l'eau est confinée par un fluide dépolarisant  $\epsilon_{\perp}^{dip} < \epsilon_{\perp}^{H_2O}$ , de polarisation équivalente  $\epsilon_{\perp}^{dip} \sim \epsilon_{\perp}^{H_2O}$  (référence), hyperpolarisant  $\epsilon_{\perp}^{dip} > \epsilon_{\perp}^{H_2O}$ .

Nous espérons de ce travail de pouvoir examiner une partie des propositions avancées dans l'article [29], présentées dans le chapitre 3. En particulier, l'accent est mis dans cette étude sur l'impact de la polarisabilité du matériau confinant sur la constante diélectrique du milieu confiné. Selon cette proposition, on

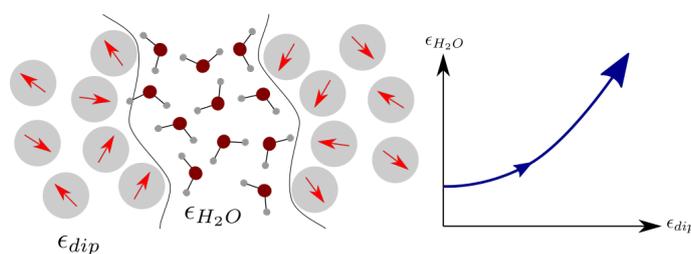


FIGURE 1.9 – Étude de la polarisation de l'eau confinée dans un liquide dipolaire de constante diélectrique variable et comportement qualitativement attendu du travail de [29]

s'attendrait à une diminution (resp. augmentation) de la constante diélectrique de l'eau confinée dans le cas d'un contenant dépolarisant (resp. hyperpolarisant), comportement qualitativement représenté à la Fig. 1.9.

## Références

- (1) GONELLA, G.; BACKUS, E. H. G.; NAGATA, Y.; BONTHUIS, D. J.; LOCHE, P.; SCHLAICH, A.; NETZ, R. R.; KÜHNLE, A.; MCCRUM, I. T.; KOPER, M. T. M.; WOLF, M.; WINTER, B.; MEIJER, G.; CAMPEN, R. K.; BONN, M. *Nature Reviews Chemistry* **2021**, *5*, 466-485.
- (2) SCALFI, L.; SALANNE, M.; ROTENBERG, B. *Annual Review of Physical Chemistry* **2021**, *72*, 189-212.
- (3) GOUY, G. *Journal de Physique Théorique et Appliquée* **1910**, *9*, 457-468.
- (4) CHAPMAN, D. L. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **1913**, *25*, 475-481.
- (5) STERN, O. *Und Angewandte Physikalische Chemie* **1924**, *30*, 508-516.
- (6) FEDOROV, M. V.; KORNY SHEV, A. A. *Chemical Reviews* **2014**, *114*, 2978-3036.
- (7) SINGLA, S.; ANIM-DANSO, E.; ISLAM, A. E.; NGO, Y.; KIM, S. S.; NAIK, R. R.; DHINOJWALA, A. *ACS Nano* **2017**, *11*, 4899-4906.
- (8) RANA, M. K.; CHANDRA, A. *The Journal of Chemical Physics* **2013**, *138*, 204702.
- (9) STIRNEMANN, G.; CASTRILLÓN, S. R.-V.; HYNES, J. T.; ROSSKY, P. J.; DEBENEDETTI, P. G.; LAAGE, D. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**, *13*, 19911-19917.
- (10) ZHANG, Y.; de AGUIAR, H. B.; HYNES, J. T.; LAAGE, D. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2020**, *11*, 624-631.
- (11) ZHANG, Y.; STIRNEMANN, G.; HYNES, J. T.; LAAGE, D. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2020**, *22*, 10581-10591.
- (12) SHEN, Y. R. *Nature* **1989**, *337*, 519-525.
- (13) ONG, S.; ZHAO, X.; EISENTHAL, K. B. *Chemical Physics Letters* **1992**, *191*, 327-335.
- (14) ZHAO, X.; ONG, S.; EISENTHAL, K. B. *Chemical Physics Letters* **1993**, *202*, 513-520.
- (15) MYALITSIN, A.; URASHIMA, S.-h.; NIHONYANAGI, S.; YAMAGUCHI, S.; TAHARA, T. *The Journal of Physical Chemistry C* **2016**, *120*, 9357-9363.
- (16) SCHAEFER, J.; GONELLA, G.; BONN, M.; BACKUS, E. H. G. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2017**, *19*, 16875-16880.
- (17) REHL, B.; GIBBS, J. M. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2021**, *12*, 2854-2864.
- (18) HOFMEISTER, F. *Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie* **1888**, *24*, 247-260.
- (19) KANG, B.; TANG, H.; ZHAO, Z.; SONG, S. *ACS Omega* **2020**, *5*, 6229-6239.
- (20) SCHWIERZ, N.; HORINEK, D.; NETZ, R. R. *Langmuir* **2013**, *29*, 2602-2614.
- (21) FENG, R.-R.; GUO, Y.; WANG, H.-F. *The Journal of Chemical Physics* **2014**, *141*, 18C507.
- (22) VAITHEESWARAN, S.; RASAI AH, J. C.; HUMMER, G. *The Journal of Chemical Physics* **2004**, *121*, 7955.
- (23) SOPER, A. K. *Nature* **2015**, *519*, 417-418.
- (24) ALGARA-SILLER, G.; LEHTINEN, O.; WANG, F. C.; NAIR, R. R.; KAISER, U.; WU, H. A.; GEIM, A. K.; GRIGORIEVA, I. V. *Nature* **2015**, *519*, 443-445.
- (25) FUMAGALLI, L.; ESFANDIAR, A.; FABREGAS, R.; HU, S.; ARES, P.; JANARDANAN, A.; YANG, Q.; RADHA, B.; TANIGUCHI, T.; WATANABE, K.; GOMILA, G.; NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K. *Science* **2018**, *360*, 1339-1342.
- (26) LOCHE, P.; AYAZ, C.; WOLDE-KIDAN, A.; SCHLAICH, A.; NETZ, R. R. *J. Phys. Chem. B* **2020**, *124*, 4365-4371.
- (27) VARGHESE, S.; KANNAM, S. K.; HANSEN, J. S.; P. SATHIAN, S. *Langmuir* **2019**, *35*, 8159-8166.
- (28) MOTEVASELIAN, M. H.; ALURU, N. R. *ACS Nano* **2020**, *14*, 12761-12770.

- (29) OLIVIERI, J.-F.; HYNES, J. T.; LAAGE, D. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2021**, *12*, 4319-4326.
- (30) MOTEVASELIAN, M. H.; ALURU, N. R. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2020**, *11*, 10532-10537.
- (31) RENOU, R.; SZYMCZYK, A.; MAURIN, G.; MALFREY, P.; GHOULI, A. *The Journal of Chemical Physics* **2015**, *142*, 184706.
- (32) KIRKWOOD, J. G. *The Journal of Chemical Physics* **1939**, *7*, 911-919.
- (33) FRÖHLICH, H. *Trans. Faraday Soc.* **1948**, *44*, 238-243.
- (34) GHARBI, O.; NGO, K.; TURMINE, M.; VIVIER, V. *Current Opinion in Electrochemistry* **2020**, *20*, 1-7.
- (35) GHARBI, O.; TRAN, M. T. T.; ORAZEM, M. E.; TRIBOLLET, B.; TURMINE, M.; VIVIER, V. *Chem-PhysChem* **2021**, *22*, 1371-1378.
- (36) MARCUS, R. A. *The Journal of Chemical Physics* **1956**, *24*, 966-978.
- (37) MARCUS, R. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2000**, *483*, 2-6.
- (38) BORN, M. *Zeitschrift für Physik* **1920**, *1*, 45-48.
- (39) BALLENEGGER, V.; HANSEN, J.-P. *Molecular Physics* **2004**, *102*, 599-609.
- (40) SEO, M.; CHUNG, T. D. *Current Opinion in Electrochemistry* **2019**, *13*, 47-54.
- (41) MARCUS, R. A. *The Journal of Chemical Physics* **1965**, *43*, 679-701.
- (42) P. WILLARD, A.; K. REED, S.; A. MADDEN, P.; CHANDLER, D. *Faraday Discussions* **2009**, *141*, 423-441.
- (43) GHOSH, S.; HORVATH, S.; SOUDACKOV, A. V.; HAMMES-SCHIFFER, S. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2014**, *10*, 2091-2102.
- (44) THOMPSON, W. H. *The Journal of Chemical Physics* **2018**, *149*, 170901.
- (45) XU, S.; KIM, Y. J.; JONAS, J. *Chemical Physics Letters* **1994**, *218*, 329-332.
- (46) LIU, G.; LI, Y.-Z.; JONAS, J. *The Journal of Chemical Physics* **1989**, *90*, 5881-5882.
- (47) LIU, G.; LI, Y.; JONAS, J. *The Journal of Chemical Physics* **1991**, *95*, 6892-6901.
- (48) LIU, G.; MACKOWIAK, M.; LI, Y.; JONAS, J. *The Journal of Chemical Physics* **1991**, *94*, 239-242.
- (49) REZUS, Y. L. A.; BAKKER, H. J. *The Journal of Chemical Physics* **2005**, *123*, 114502.
- (50) FENN, E. E.; WONG, D. B.; FAYER, M. D. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2009**, *106*, 15243-15248.
- (51) LAAGE, D.; HYNES, J. T. *Chemical Physics Letters* **2006**, *433*, 80-85.
- (52) LAAGE, D.; STIRNEMANN, G.; STERPONE, F.; REY, R.; HYNES, J. T. *Annual Review of Physical Chemistry* **2011**, *62*, 395-416.
- (53) LAAGE, D.; HYNES, J. T. *Science* **2006**, *311*, 832-835.
- (54) NI, Y.; GRUENBAUM, S. M.; SKINNER, J. L. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2013**, *110*, 1992-1998.
- (55) LAAGE, D.; STIRNEMANN, G. *The Journal of Physical Chemistry B* **2019**, *123*, 3312-3324.
- (56) THOMPSON, W. H. *Annual Review of Physical Chemistry* **2011**, *62*, 599-619.
- (57) Van der ZWAN, G.; HYNES, J. T. *Chemical Physics* **1991**, *152*, 169-183.
- (58) PERSAD, A. H.; WARD, C. A. *Chemical Reviews* **2016**, *116*, 7727-7767.
- (59) NAGATA, Y.; OHTO, T.; BACKUS, E. H. G.; BONN, M. *The Journal of Physical Chemistry B* **2016**, *120*, 3785-3796.
- (60) CHEN, F.; SMITH, P. E. *The Journal of Chemical Physics* **2007**, *126*, 221101.

- (61) SOVAGO, M.; KRAMER CAMPEN, R.; BAKKER, H. J.; BONN, M. *Chemical Physics Letters* **2009**, *470*, 7-12.
- (62) KÜHNE, T. D.; PASCAL, T. A.; KAXIRAS, E.; JUNG, Y. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2011**, *2*, 105-113.
- (63) PEZZOTTI, S.; GALIMBERTI, D. R.; GAIGEOT, M.-P. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2017**, *8*, 3133-3141.
- (64) SERVA, A.; PEZZOTTI, S.; BOUGUEROUA, S.; GALIMBERTI, D. R.; GAIGEOT, M.-P. *Journal of Molecular Structure* **2018**, *1165*, 71-78.
- (65) MASON, P. E. *The Journal of Physical Chemistry A* **2011**, *115*, 6054-6058.
- (66) VARILLY, P.; CHANDLER, D. *The Journal of Physical Chemistry B* **2013**, *117*, 1419-1428.
- (67) NAGATA, Y.; USUI, K.; BONN, M. *Physical Review Letters* **2015**, *115*, 236102.
- (68) STIRNEMANN, G.; ROSSKY, P. J.; HYNES, J. T.; LAAGE, D. *Faraday Discussions* **2010**, *146*, 263-281.
- (69) FOGARTY, A. C.; DUBOUÉ-DIJON, E.; STERPONE, F.; HYNES, J. T.; LAAGE, D. *Chemical Society Reviews* **2013**, *42*, 5672-5683.
- (70) DUBOUÉ-DIJON, E.; FOGARTY, A. C.; HYNES, J. T.; LAAGE, D. *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138*, 7610-7620.
- (71) STIRNEMANN, G.; WERNERSSON, E.; JUNGWIRTH, P.; LAAGE, D. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 11824-11831.
- (72) LIU, Z.; STECHER, T.; OBERHOFER, H.; REUTER, K.; SCHEURER, C. *Molecular Physics* **2018**, *116*, 3409-3416.

## Chapitre 2

# Structure de l'eau et des électrolytes aqueux aux interfaces électrochimiques

« What would one expect of such a hypothetical being-a "Gibbs' angel"-in electrified interfaces? The being should be able to dive into the interphase region and quickly return with snapshots of the arrangements of ions and dipoles and neutral molecules which dwell in that area. The superposition of a sufficiently large number of snapshots would reveal the time-average structure of the interface : How the interface region is constituted, which ions and dipoles are in intimate contact with the electrode and in what numbers, and which ions swarm around the electrode to what extent. This is the ideal type of information that one would like to have, the time-average positions of all the particles populating the electrified interface. »

---

Modern Electrochemistry : Fundamentals of Electrode Processes, John O'M. Bockris & al, Vol. 2, 2001, Chp. 7 The Electrified Interface.

## 2.1 Introduction

Du point de vue électrostatique, une interface est dite électriée s'il existe deux milieux de polarisations différentes en contact direct l'un avec l'autre. Ces interfaces sont courantes dans la nature : interface liquide-air, interface liquide-métal, interface liquide-liquide... et jouent un rôle crucial dans les conversions d'énergie[1, 2], la photolyse de l'eau[3], la réduction du dioxyde de carbone[4] et les sondes électrochimiques[5]. Ceci explique l'omniprésence de ces interfaces dans les technologies actuelles, *par ex.* en photoelectrocatalyse[6], dans les supercondensateurs (ou condensateurs électrochimiques)[7], dans les pseudocondensateurs[8, 9] et justifie l'intérêt que nombre de travaux théoriques leur portent ces dernières années.

Cependant, comprendre les interfaces   lectri  es à l'échelle moléculaire est un challenge qui requiert le développement de nouvelles analyses, expérimentales et théoriques. L'image couramment employée par les électrochimistes est celle de la "double couche électrochimique" qui justifie la structuration de l'interface autour d'une première couche compacte, dite couche de Stern ou de Helmholtz, dont l'échelle typique est la taille moléculaire, et d'une seconde couche diffuse dont l'échelle typique est la longueur de Debye<sup>1</sup>. Il y a près d'un siècle, cette image fut établie par les travaux successifs de Helmholtz[10], Gouy[11], Chapman[12] et Stern[13] (souvent nommée le modèle GCS par la communauté), et reste monnaie courante pour interpréter les comportements capacitifs en   lectrochimie. Ce modèle est fondé sur trois ingrédients :

1. les électrolytes sont assimilés à des particules ponctuelles de charges fixes baignant dans un solvant assimilé à un continuum diélectrique ;
2. la prise en compte de l'interaction électrostatique entre les ions et l'électrode ;
3. la prise en compte des fluctuations thermiques à l'équilibre par le biais d'une statistique de Boltzmann.

Plusieurs problématiques sont soulevées par cette représentation des interfaces   lectri  es. Le milieu diélectrique considère de manière effective le solvant, mais néglige sa nature moléculaire, ainsi que les corrélations entre les particules de solvant, entre le solvant et les sels ou entre le solvant et l'interface. L'assimilation des ions à des particules ponctuelles chargées néglige toute spécificité<sup>2</sup> liée à la nature de l'ion, c'est-à-dire sa taille finie, sa polarisabilité. Enfin, la polarisation de l'eau en milieu homogène, isotrope et infini est bien comprise, mais son comportement aux interfaces est toujours sujet à controverse et débat.

De multiples approches ont tenté d'étendre l'approche GCS en tenant compte de la taille finie des ions[14-16], de la saturation diélectrique dans les couches d'hydratation des surfaces chargées[17] ou des électrolytes simples[18, 19], des corrélations entre les ions[20]... Les progrès conduits dans les méthodes Poisson-Boltzmann permettent une meilleure description implicite du solvant, sous la forme d'un champ moyen. Ces développements sont importants, notamment pour toutes les méthodes de simulation en biochimie numérique[21-23].

Dans le cadre de ce chapitre, une description explicite, même rudimentaire, du solvant est nécessaire afin de comprendre convenablement les paramètres clefs rentrant en jeu dans la structure et la dynamique du solvant aux interfaces   lectri  es. Ces éléments permettraient d'élaborer des modèles implicites, contenant toute la physique. Dans la continuité des modèles de GCS, deux modèles historiques ont tenté tenir compte de la nature moléculaire du solvant. David C. Grahame[24] est le premier à avoir inclus implicitement la nature du solvant. Pour cela, il a supposé que la distance d'approche minimale des ions dépendait de leur degré d'hydratation. Si les ions sont "nus", on peut s'attendre à la formation d'une première couche compacte métal-ion, appelée la couche d'Helmholtz interne (IHP), dont la distance   

◀<sup>1</sup>

La longueur de Debye est définie comme :

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{k_B T \epsilon}{8\pi I}} \quad [a.u.] \quad (2.1)$$

où  $I$  est la force ionique de la solution,  $k_B T$  le quantum d'énergie thermique et  $\epsilon$  la constante diélectrique effective du milieu. Elle mesure la compétition existant entre les fluctuations thermiques du milieu à l'équilibre et l'interaction de particules chargées ponctuelles baignant dans un bain infini de permittivité  $\epsilon$

◀<sup>2</sup>

La tentative de Stern est intimement liée à ces problématiques. En ajoutant au modèle GC un condensateur plan dont la distance à l'interface est liée au rayon d'hydratation de l'ion, Stern a cherché à prendre en compte de manière effective la spécificité de l'adsorption d'un ion à une interface.

l'interface est égale à la somme des rayons de Lennard-Jones du métal et de l'ion. Si les ions sont hydratés, on s'attend à la formation d'une couche compacte métal-ion, appelée la couche d'Helmholtz externe (OHP), dont la distance est égale à la somme du rayon d'hydratation de l'ion et du rayon de Lennard-Jones du métal<sup>3</sup>. Ces paramétrisations en fonction de ces deux distances permettent de considérer de manière implicite la nature du solvant. S'appuyant sur d'anciens travaux, J. O'M. Bockris et al.<sup>4</sup> [26] ont tenté une modélisation explicite de l'eau, comprenant les interactions dipôle-dipôle et dipôle-métal, permettant de rendre compte de l'existence d'une capacité aux interfaces même en l'absence de sel, supposée dans ce modèle d'origine dipolaire. Cependant, cette modélisation présente plusieurs lacunes, discutées dans la suite de ce chapitre.

Expérimentalement, la structure de double couche est comprise au travers des mesures d'adsorption spécifique aux interfaces. Les travaux menés par D. L. Chapman[12] puis de D. C. Grahame[24] ont permis des mesures d'électrocapillarité à la surface d'électrodes de mercure. Ces mesures permettent de calculer l'énergie libre de tension de surface en fonction du potentiel d'électrode lié à l'affinité des sels pour l'interface. De forme "parabolique"<sup>5</sup>, les mesures sont connues pour donner une réponse asymétrique à l'anode et la cathode, en parfait désaccord au-delà de quelques  $k_B T/e$  avec les attentes du modèle de Gouy-Chapman. Les mesures de capacité différentielle, grandeur proportionnelle aux dérivées secondes de l'énergie libre en fonction du potentiel d'électrode, permettent de sonder avec précision l'affinité des ions avec l'interface. Le modèle de Gouy-Chapman prédit que la capacité différentielle peut s'écrire sous la forme :

$$C_d(V[V]) = \frac{\epsilon}{4\pi\lambda_D} \cosh\left(\frac{ze(V - V_{ZPC})}{2k_B T}\right) \quad [a.u.] \quad (2.4)$$

où  $V$  est le potentiel d'électrode,  $V_{ZPC}$  est le potentiel de charge nulle et  $\epsilon$  la permittivité diélectrique effective du milieu.

Cette forme fonctionnelle est qualitativement reproduite sous condition d'extrême dilution et pour des potentiels proches à quelques  $k_B T/e$  du point de charge nulle<sup>6</sup>. Les dépendances en concentration et en potentiel ne sont pas reproduites<sup>7</sup>.

La dynamique moléculaire classique ou *ab initio* sont des outils à notre disposition permettant d'appréhender les phénomènes aux interfaces et de répondre au paradigme soulevé par J. O'M Bockris, cité en en-tête de ce chapitre. En dynamique moléculaire, les interfaces électrolytiques sont modélisées depuis longtemps par le biais d'approches à charge constante, connues pour ne pas reproduire la bonne structure et la bonne dynamique loin du point de charge nulle[27]. Le développement théorique de la méthode à potentiel constant par J. I. Siepmann & M. Sprik[28], et la première mise en place pratique par P. A. Madden[29, 30], offre une opportunité intéressante de modéliser la réponse d'un métal parfait et idéal. Son implémentation dans plusieurs codes de dynamique moléculaire, comme LAMMPS[31] ou MetalWalls[32],

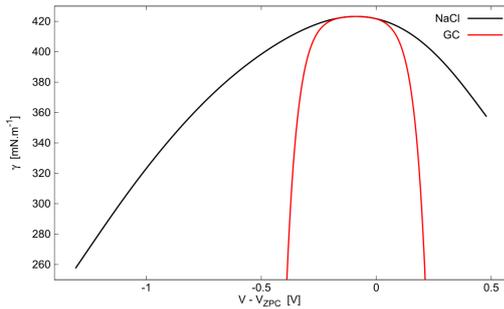


FIGURE 2.1 – Comparaison entre des mesures d'électrocapillarité d'une solution de NaCl à  $1 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$  au contact d'une électrode de mercure à pression atmosphérique à  $14.0 \text{ °C}$  (données de [24]) et les prédictions du modèle de Gouy-Chapman.

◀<sup>3</sup>

Cette description est assez mauvaise. Deux choses sont à prendre en compte :

- on considère que l'hydratation est un système à deux états où l'ion est soit nu, soit complètement hydraté (c.-à-d. comme dans le bulk), ce qui est une représentation rudimentaire ;
- la formation de couches compactes à proximité de l'interface n'est pas une caractéristique de tous les ions, et dépend de nombre de paramètres : taille, polarisabilité, charge... mais aussi de l'état de charge de l'électrode.

Ces situations de forte adsorption spécifique sont des situations pouvant conduire aux phénomènes d'inversion de charge, c.-à-d. que la charge d'électrode est surcompensée par les sels[25]

◀<sup>4</sup>

Ce modèle est souvent surnommé par l'acronyme BDM, lettres associées aux initiales du nom des auteurs : Bockris, Devanathan et Müller.

◀<sup>5</sup>

Ce terme parabolique est couramment trouvé dans la littérature puisque le modèle le plus élémentaire de modélisation des interfaces électrolytiques est le condensateur plan, de capacité constante  $C$ . Or la capacité surfacique différentielle étant donnée par :

$$C = \frac{\epsilon_r}{4\pi d} \quad [a.u.] \quad (2.2)$$

Dans le cas où les variations de potentiel d'électrode sont faibles ( $\sim$  faible réorganisation du solvant et des ions), on s'attend à avoir une forme parabolique des courbes d'énergie libre associées :

$$\gamma(V) = \gamma_{ZPC} - \frac{1}{2}C(V - V_{ZPC})^2 \quad (2.3)$$

◀<sup>6</sup>

Le point de charge nulle d'un métal est le potentiel d'électrode auquel l'état de charge des électrodes est nul.

va nous permettre de modéliser de manière plus réaliste la réponse d'une interface métallique dans des simulations classiques.

Les études conduites auparavant sur le comportement de l'eau en solution[33, 34], c.-à-d. le modèle de saut et ses extensions, ainsi qu'aux interfaces hydrophobes et hydrophiles[35, 36], nous portent tout naturellement à réanalyser le comportement de l'eau pure et des solutions électrolytiques sous cet angle. De premiers travaux ont cherché à caractériser la signature structurale et la dynamique de l'eau aux interfaces électrolysées eau-graphène[37, 38] et ont conclu que l'eau se comportait de manière non uniforme avec le potentiel et que les réarrangements structuraux observés, au voisinage et loin du point de charge nulle, sont proches de ce qui avait été observé dans les transitions hydrophobe/hydrophile à des interfaces modèles[35]. Plusieurs de ces conclusions sont réanalysées dans les premières sections de ce chapitre et serviront de référence.

Il est connu que les électrochimistes portent peu d'intérêt aux milieux aqueux purs. Les phénomènes de migration et de chute ohmique nécessitent l'utilisation d'électrolytes supports, que cela soit en solutions aqueuses ou organiques. Du fait des développements de l'équipe sur le comportement structural et dynamique de l'eau autour de solutés hydrophobes[39], ou d'électrolytes chargés[40, 41], nous allons chercher à interpréter le comportement de l'eau aux interfaces électrolysées en présence d'électrolyte.

Nous nous focaliserons de nouveau sur l'interface eau-graphène, qui par son inertie chimique, est appropriée à l'utilisation de la dynamique moléculaire classique. De plus, le graphène est connu pour être une interface transparente dans le domaine UV et IR. Le graphène serait donc approprié à l'emploi expérimental de spectroscopies, comme la génération de somme de fréquences vibrationnelles (ou SFGv), permettant de sonder l'environnement chimique de l'eau à l'interface. Le calcul de la réponse SFGv permet l'obtention d'une observable mesurable expérimentalement, contenant une information sur la structure de l'eau aux interfaces cathodiques et anodiques, et de mesurer l'impact des sels.

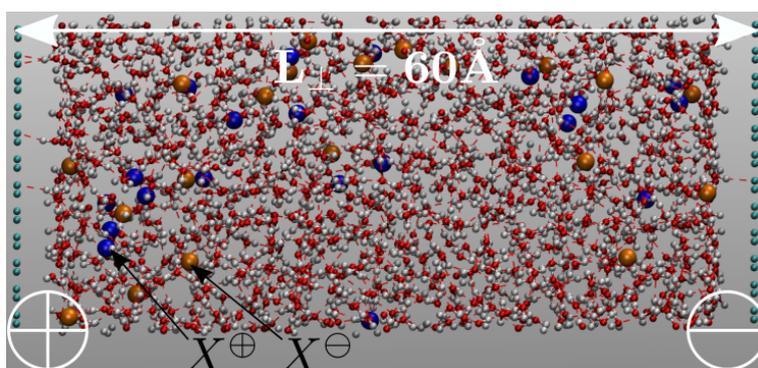


FIGURE 2.2 – Représentation "ball & stick" du système condensateur plan employé

Nous modéliserons un système électrochimique par un condensateur plan contenant une solution aqueuse électrolytique dont les ions non polarisables[41], varieront sur une plage de concentration allant de  $0.0 \text{ mol L}^{-1}$  à  $5.0 \text{ mol L}^{-1}$ . Les sels étudiés sont exclusivement des halogénures alcalins. L'eau est modélisée par le modèle SPC/E[42]. Chaque électrode est modélisée par une monocouche de graphène d'une largeur autour de  $25 \text{ \AA}$ , séparée selon l'axe normal à la surface par  $60 \text{ \AA}$ . La différence de tension appliquée variera entre  $0.0 \text{ V}$  et  $5.0 \text{ V}$  (équivalent à  $\pm 2.5 \text{ V}$ ), permettant au mieux d'exacerber les phénomènes observés à basse tension.

◀<sup>7</sup>

*Le travail de Stern[13] permet de qualitativement expliquer les écarts entre l'expérience et le modèle de G.-C.. En effet, supposer l'existence d'une couche compacte, permet de rendre compte des phénomènes de saturation des doubles couches aux grands potentiels d'électrode.*

## PROBLÉMATIQUES DU CHAPITRE :

 - Montrer les spécificités du comportement de l'eau aux interfaces par rapport aux modèles conventionnels de l'électrochimie ;

 - Lier la structure de l'eau et des ions aux interfaces eau-graphène à la nature et à la concentration en ions, et identifier les conséquences sur les propriétés capacitives et d'écrantage ;

 - Comprendre l'impact de sels simples, les halogénures alcalins, sur la structure de l'eau à une interface électriée et lier ces observations à des considérations expérimentales de spectroscopie SFGv.

Dans la suite du manuscrit, nous nous focaliserons sur les résultats et leurs interprétations. Les aspects méthodologiques sont précisés à la fin du chapitre.

## 2.2 Structure de l'eau selon l'axe de confinement

### OBJECTIFS :

- 🔍 - Déterminer l'organisation spatiale des couches d'hydratations du graphène;
- 🔍 - Montrer l'importance de l'asymétrie du comportement de l'eau aux pôles cathodique  $\ominus$  et anodique  $\oplus$  et ses conséquences sur les restructurations des couches d'hydratation successives;
- 🔍 - Comprendre le comportement électrostatique de l'eau sur la base de sa structure aux interfaces;
- 🔍 - Analyser la différence observée dans la réponse SFGv à la cathode et à l'anode et mettre en relation les observations avec la différence de structure de l'eau à ces deux interfaces.

### 2.2.1 Structure de l'eau aux interfaces

#### 2.2.1.1 Couches d'hydratations successives

Il est connu que l'eau se structure en couches d'hydratation successives en présence d'une interface molle[43, 44] ou dure (graphène[45-48], métaux[49, 50]). Le graphène, interface dure, présente ces mêmes spécificités. L'observation des profils de densité atomique de l'oxygène et de l'hydrogène Fig. 2.3, en accord avec les simulations *ab initio*, nous montre que l'eau est affectée par les interactions de Lennard-Jones, au maximum, sur trois couches moléculaires.

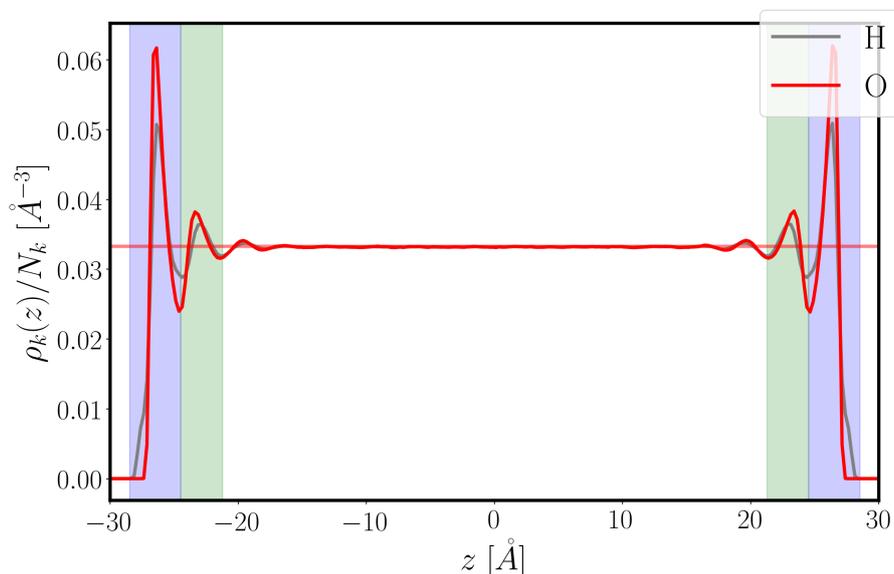


FIGURE 2.3 – Évolution de la densité atomique, renormalisée, en H et O dans l'eau à différence de potentiel nulle

[■ : première couche, ■ : seconde couche, — : densité moléculaire de  $33.3 \text{ nm}^{-3}$ [51] du modèle SPC/E,  $N_H = 2$ ,  $N_O = 1$ ]

La structure induite par le graphène peut être analysée en fonction de la distance  $\Delta z$  aux plaques de graphène. Un volume d'exclusion est observé jusqu'à environ  $1.5 \text{ \AA}$  de la surface des électrodes, suivi de la première couche d'hydratation, dont

le maximum autour de  $3.5 \text{ \AA}$  vaut quasiment deux fois la densité de l'eau *bulk*. La seconde couche présente une restructuration bien moindre avec un maximum 20 % supérieur à la valeur *bulk*<sup>8</sup>.

Une analyse comparative des tensions de surface entre le graphène et le graphite[52] a montré que la structuration de l'eau est d'origine entropique, causée par la désolvatation de l'eau aux interfaces. Les tensions de surface solide/liquide calculées pour SPC/E sont en bon accord avec l'expérience.

Le calcul des densités d'excès<sup>9</sup>, affinité de l'eau pour l'eau, est peu affectée par la charge aux électrodes (autour de  $-7.0/-8.0 \%$ ). Or l'observation des distributions de densité du proton (voir Fig. 2.4) montre une nette asymétrie dans le réarrangement à l'anode et la cathode. À l'anode, le premier pic s'élargit vers le milieu de la cellule, tandis qu'à la cathode, une structuration plus complexe apparaît avec un nouveau maximum local plus proche de l'interface. Ces restructurations sont parfaitement analogues aux observations sur les transitions aux interfaces hydrophobes/hydrophiles[35].

Puisque le potentiel d'électrode affecte peu l'affinité à l'interface, les restructurations concernent les molécules déjà adsorbées à l'interface. Une analyse des distributions angulaires, comme déjà réalisé aux interfaces eau-air[36], eau-silicates[35, 54] et eau-graphène[37] va nous permettre de comprendre ces observations.

### 2.2.1.2 Orientation de l'eau dans les différentes couches

L'opinion courante sur l'orientation de l'eau est fondée sur le modèle BDM[55], où l'eau est assimilée à une sphère dure de dipôle permanent ponctuel<sup>10</sup>. Dans une telle approche, une distribution d'orientation donnée par la normale entrante à l'électrode et l'axe du dipôle et corrigée de l'élément de volume sphérique serait monomodale, centré sur  $0^\circ$  (resp.  $180^\circ$ ) à potentiel très positif (resp. négatif) et uniforme à potentiel nul. L'orientation moyenne serait la résultante de la compétition entre les interactions dipôle-dipôle et dipôle-métal. Cette approche néglige l'existence d'interactions entre la première et la seconde couche moléculaire, la nature moléculaire de l'eau<sup>11</sup> et s'appuie sur une approche dipolaire non vérifiée aux distances électrode/première couche d'hydratation.

En regardant les distributions angulaires entre les vecteurs unitaires O–H et la normale entrante aux électrodes aux deux premières couches d'hydratation, comme représenté à la Fig. 2.6, on remarque que celles-ci sont différentes de ce qui serait attendu d'un modèle BDM.

À la première couche, à potentiel nul, le graphène est assimilable à une interface hydrophobe. Par rapport au cas isotrope, la rupture de symétrie introduite par la feuille de graphène réorganise le réseau de liaison hydrogène avec un peuplement des populations tangentes<sup>12</sup>, en parfaite corrélation avec une augmentation de la densité de liaisons hydrogènes tangentes dans la première couche[56]. Les populations en dessous de  $\theta < 40^\circ$  présentent une rupture de liaison hydrogène, d'où la

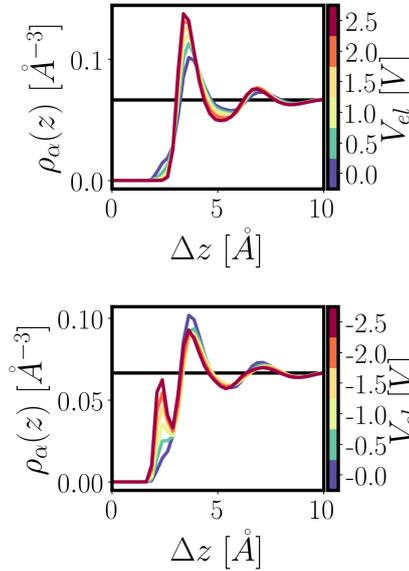


FIGURE 2.4 – Évolution de la densité de protons à différents potentiels d'électrode, à l'anode et à la cathode

◀ 8

Couches	$\Delta z_{min}$ [Å]	$\Delta z_{max}$ [Å]
1 <sup>e</sup>	1.5	5.5
2 <sup>nd</sup>	5.5	8.75

TABLE 2.1 – Définition des différentes couches en fonction de la position des atomes d'oxygène de l'eau

◀ 9

La densité d'excès d'un atome  $\alpha$  est définie par une intégrale de Kirkwood-Buff[53] :

$$\Gamma_{\alpha}^{tot} = \frac{\int_{\Delta z_1}^{\Delta z_2} dz' \left( \frac{\rho_{\alpha}(z')}{\rho_{\alpha}^b} - 1 \right)}{\Delta z_2 - \Delta z_1} \quad [0] \quad (2.5)$$

où  $\Delta z_1$ ,  $\Delta z_2$  sont les positions des différentes couches calculées,  $\rho_{\alpha}$  la densité en nombre de l'atome  $\alpha$  à différentes distances des plaques de graphène et  $\rho_{\alpha}^b$  la densité de la boîte calculée dans l'intervalle  $[-15, 15] \text{ \AA}$ .

On a respectivement pour un atome  $\alpha$  :

$$\Gamma_{\alpha} < 0 \iff \langle \rho_{\alpha} \rangle < \rho_{\alpha}^b \quad (2.6)$$

$$\iff \text{déplétion} \quad (2.7)$$

$$\Gamma_{\alpha} > 0 \iff \langle \rho_{\alpha} \rangle > \rho_{\alpha}^b \quad (2.8)$$

$$\iff \text{excès} \quad (2.9)$$

par rapport au bulk

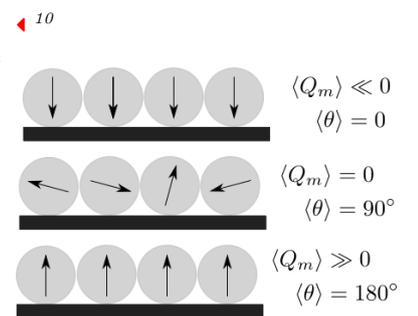


FIGURE 2.5 – Image courante de la couche compacte d'eau, adsorbée à une interface métallique, employée dans le modèle BDM [55]. [ $Q_m$  désigne la charge à l'électrode métallique,  $\theta$  l'angle entre la normale entrante à l'électrode et le dipôle de l'eau]

terminologie de liaisons OH pendantes[37]. L'application d'un potentiel cathodique favorise énergétiquement un alignement des protons vers l'électrode, d'où le peuplement des populations à  $\theta < 40^\circ$ . Au contraire, un potentiel anodique favorise un alignement des protons vers la seconde couche d'hydratation, d'où l'augmentation des populations OH tangente ( $\theta \approx 90^\circ$ ) et orientée vers la seconde couche ( $\theta \approx 180^\circ$ ). Ces tendances sont qualitativement en accord avec les conclusions des mesures d'absorption infrarouge[57] aux surfaces. Ces réorientations sont en accord avec ce qui avait été observé aux interfaces eau-air et à d'autres interfaces hydrophobes[36, 58] et avec d'autres calculs de dynamique moléculaire classique ou *ab initio*[59-61].

◀<sup>11</sup>

Les modèles les plus minimalistes de l'eau (p. ex. SPC, TIP3P, SPC/E) pour la dynamique moléculaire sont basés sur l'assimilation de l'eau à un tripôle (modèle à 3 sites) avec des charges ponctuelles sur chacun des atomes et jamais à un bipôle (modèle à 2 sites).

◀<sup>12</sup>

Les distributions angulaires, comme représentées Fig. 2.6 donnent l'alignement privilégié des molécules aux interfaces. Du fait des coordonnées sphériques, les populations  $N_k(\theta)$  doivent être interprétées en incluant la taille d'un élément de volume angulaire et sont données par

$$N_k(\theta) \sim \sin(\theta)\rho_k(\theta) \quad (2.10)$$

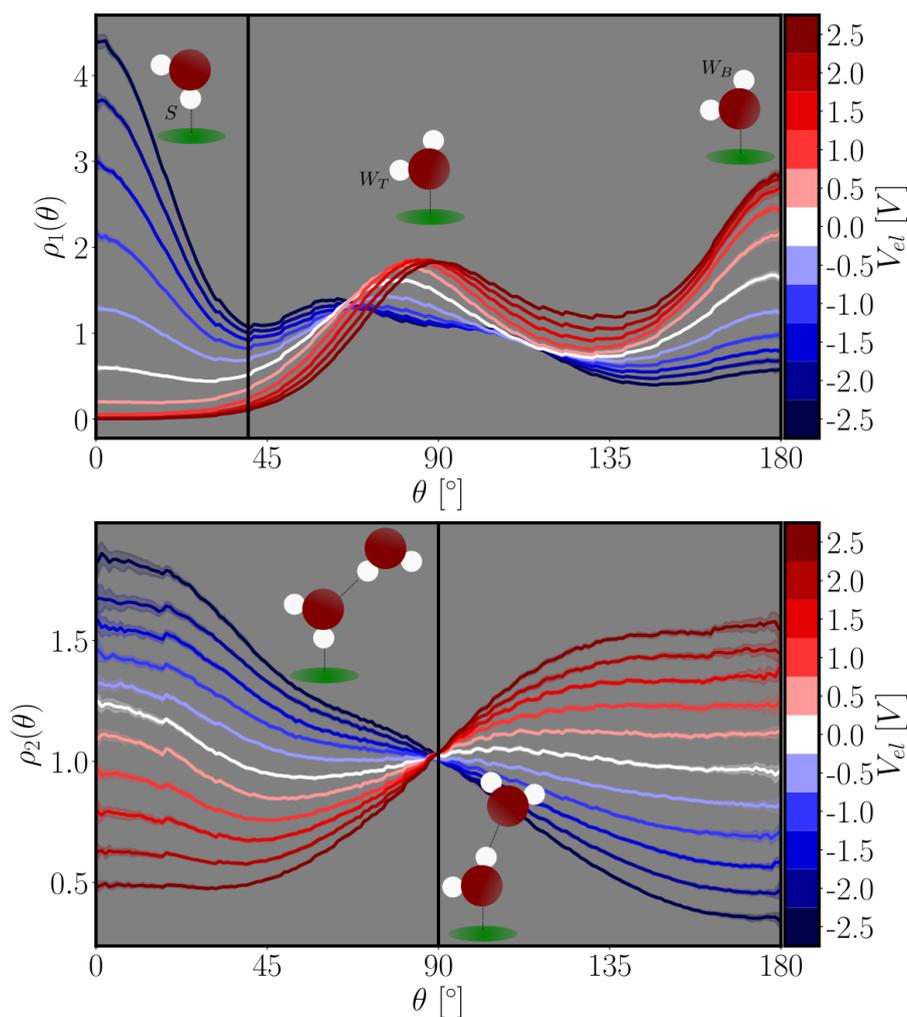


FIGURE 2.6 – Distribution angulaire des liaisons OH de l'eau par rapport à la normale entrante à l'électrode dans la première ( $\rho_1(\theta)$ ) et dans la seconde couche ( $\rho_2(\theta)$ ) d'hydratation du graphène

[Dans le cas d'une distribution isotrope, la densité de probabilité vaut 1. Les barres verticales indiquent les seuils utilisés pour définir les populations dans la première et la seconde couche]

Dans la seconde couche, à potentiel nul, autant de molécules d'eau pointent vers la première et la seconde couche d'hydratation. Cependant, la distribution n'est pas paire par rapport à  $90^\circ$ , probablement à cause de la différence de distribution locale des molécules d'eau dans la première couche et à la troisième couche d'hydratation, favorisant une orientation des liaisons OH à faible  $\theta$  ( $< 40^\circ$ ) afin de trouver un accepteur. Ces tendances sont amplifiées par l'ajout d'un potentiel cathodique, permettant d'exposer les oxygènes de la première couche vers la seconde couche,

lesquels favorisent un alignement des protons de la seconde vers la première. Sous potentiel anodique, la tendance inverse est observée et la seconde couche expose ses oxygènes vers les protons exposés de la première couche.

Les études réalisées dans l'équipe sur la réorientation de l'eau [33, 62]<sup>13</sup> ont montré que l'effet de l'interface dépend de son caractère accepteur ou donneur de liaison hydrogène. Cette approche de modèle de saut étendu [63] a été employée avec succès aux interfaces [35, 37, 38], en présence de solutés [39-41] ou dans les systèmes biologiques [64, 65].

Dans la première couche d'hydratation (d'exposant **I**), on peut considérer que l'eau forme une liaison avec l'interface lorsque l'angle  $\theta < 40^\circ$ . Cette population de liaison OH sera notée  $S^{14}$ . Son complémentaire sera noté  $W_{T/B}^I$  et indiquera les populations tangentes à l'interface et pointant vers le *bulk*. En seconde couche (d'exposant **II**), l'orientation sera mesurée en fonction de l'alignement de la liaison OH vers la première couche ( $T$ ,  $\theta < 90^\circ$ ) ou vers le milieu de la solution ( $B$ ,  $\theta \geq 90^\circ$ ).

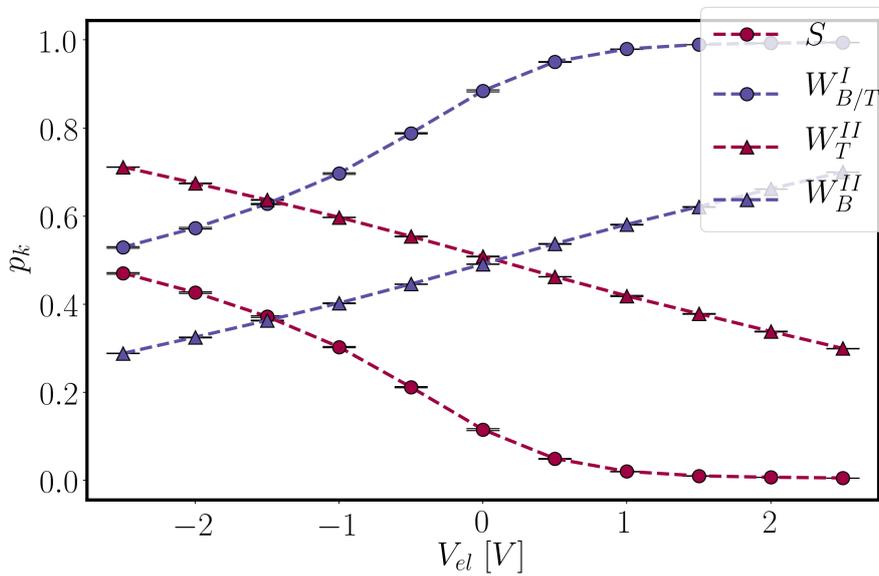


FIGURE 2.8 – Évolution des populations d'orientation de l'eau en première et seconde couche d'hydratation en fonction du potentiel d'électrode

[○ : première couche, ▲ : seconde couche]

Du fait de la géométrie coudée d'une molécule d'eau<sup>15</sup>, celles-ci n'admettent que deux états possibles dans la première couche d'hydratation. Par conséquent, à potentiel très négatif (cathode), les populations  $S$  tendent vers une valeur seuil de 1/2. À potentiel positif, les deux liaisons d'une molécule peuvent être  $T$  et/ou  $B$ , d'où une valeur limite des populations  $S$  vers 0. Les populations  $S$  atteignent la valeur de 0.25 à la cathode pour une différence de tension proche de 2 V ( $\pm 1$  V) à cause du coût énergétique nécessaire pour générer des populations de liaison OH pendantes. Il est connu que les molécules d'eau s'orientent de manière privilégiée vers le meilleur accepteur de liaisons hydrogènes. L'orientation privilégiée vers le graphène survient à une tension cathodique inférieure ou égale à -1.0 V lorsqu'il devient équivalent ou meilleur accepteur que l'eau.

La seconde couche présente une asymétrie très réduite, synonyme d'un impact modeste de l'interface sur l'orientation au-delà de la première couche d'hydratation moléculaire. L'alignement préférentiel vers l'électrode évolue de manière linéaire avec le potentiel.

<sup>13</sup>

Le modèle de saut décrit comment l'eau passe d'un accepteur de liaison hydrogène à un autre, résumé par la figure suivante.

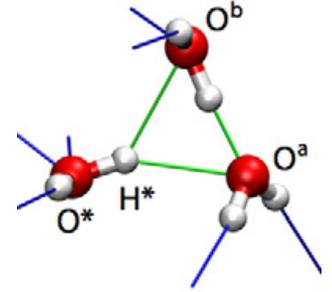


FIGURE 2.7 – État de transition associé au saut de la liaison  $O^*H^*$  de l'accepteur  $O^a$  vers le nouvel accepteur  $O^b$  [reproduit de [62]]  
Pour plus de détail, consulter [63].

<sup>14</sup>

Les populations pointant vers l'électrode sont calculées sur toute les configurations d'orientation en coordonnées sphériques :

$$p_k = \frac{\int_0^{\theta_{lim}^k} d\theta \sin \theta \rho(\theta)}{\int_0^\pi d\theta \sin \theta \rho(\theta)} \quad (2.11)$$

où  $\theta_{lim}^S = 40^\circ$  et  $\theta_{lim}^{W_T^I} = 90^\circ$ . Le deuxième état de chaque couche d'hydratation est calculé pour satisfaire la condition de conservation suivante :

$$p_S + p_W = 1 \quad \text{première couche} \quad (2.12)$$

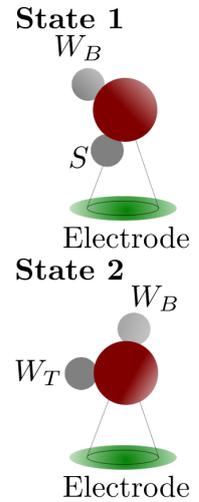
$$p_{W_T} + p_{W_B} = 1 \quad \text{seconde couche} \quad (2.13)$$

**BILAN :**

- ☑ - Déterminer l'organisation spatiale des couches d'hydratations du graphène ;
- ☑ - Montrer l'importance de l'asymétrie du comportement de l'eau aux pôles cathodique  $\ominus$  et anodique  $\oplus$  et ses conséquences sur les restructurations des couches d'hydratation successives.

Le graphène électrifié en géométrie plane induit une structuration dont la portée est d'environ trois couches d'hydratations. La quantité de molécules d'eau à l'interface est peu impactée par l'état de charge de l'interface. À potentiel nul ( $\sim$  charge moyenne totale nulle), le graphène se comporte comme une interface hydrophobe, l'eau s'aligne de manière tangentielle et/ou vers le bulk. L'application d'un potentiel permet de moduler l'état de charge des électrodes et de réorienter, selon une vision à trois pôles de l'eau, les protons en conséquence.

◀ 15



### 2.2.2 Conséquences de la structure sur le comportement électrostatique de l'eau

Nous avons pu voir comment l'eau s'organisait aux interfaces de graphène métallique. Par une étude du potentiel de Poisson, nous allons nous intéresser à l'écrantage de la charge aux électrodes par les molécules d'eau.

#### 2.2.2.1 L'électrode a un impact sur la solution au-delà de la première couche moléculaire

Afin de comprendre les conséquences de la charge de l'électrode sur la polarisation du système, il est possible de calculer le potentiel électrostatique moyen  $V$  sur toute la cellule capacitive en résolvant l'équation de Poisson à une dimension :

$$\begin{cases} \frac{dV}{dz}(z) &= -4\pi\rho(z) \\ V(-L/2) &= U/2 \\ V(L/2) &= -U/2 \end{cases} \quad (2.14)$$

où  $U$  est la différence de potentiel du système appliqué,  $L$  la longueur de boîte et  $\rho$  est la distribution de charge<sup>16</sup>.

FIGURE 2.9 – Définition des populations d'orientation de l'eau dans la première couche d'hydratation interfaces.

[État 1 : l'un des protons de l'eau est orienté vers l'électrode ( $\theta \leq 40^\circ$ ) et l'autre vers le *bulk* ( $\theta > 40^\circ$ ), État 2 : les deux protons sont tangents ou *bulk*.]

◀ 16

La densité linéaire de charge est décrite par :

$$\rho(z) = \frac{1}{S} \sum_{i=1}^{N_a} \langle q_i(t) \delta(z - z_i(t)) \rangle_t \quad (2.15)$$

où  $N_a$  est le nombre d'atome dans le système,  $q_i(t)$  la charge atomique portée par l'atome  $i$  au pas de temps  $t$ .

$\langle \cdot \rangle$  représente la moyenne temporelle sur la simulation.

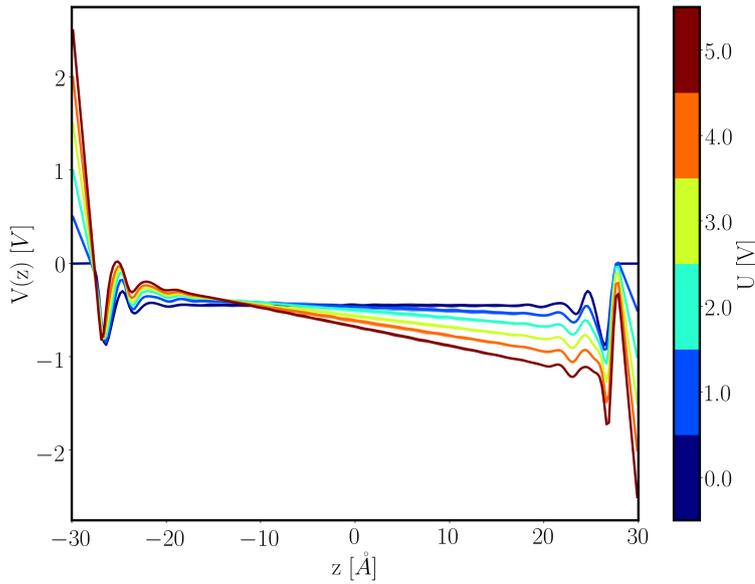


FIGURE 2.10 – Évolution du potentiel électrostatique  $V(z)$  en fonction de la position absolue  $z$  dans la boîte pour différentes différences de potentiel

[L'erreur est donnée par l'intervalle de confiance associé à la reconstruction bootstrap sur 10 sous-échantillons]

En résolvant l'équation de Poisson à l'aide d'une différence finie <sup>17</sup>, les profils de la Fig. 2.10 sont obtenus pour différentes différences de potentiels. Plusieurs observations peuvent être faites :

1. le profil de potentiel électrostatique présente des oscillations près des électrodes en relatif accord avec le profil de densité moléculaire de l'eau (voir Fig 2.3) ;
2. les deux premières couches d'hydratations moléculaires assurent la majorité de l'écrantage de la charge aux électrodes ;
3. à différence de potentiel non nul, il existe un champ électrique constant non nul au milieu de la boîte, noté  $E_b$ , de même sens que le champ externe, noté  $E_0$  <sup>18</sup>, et évoluant de manière quasi-linéaire avec celui-ci (cf Fig. 2.11) ;
4. la cathode présente un écrantage plus faible que l'anode. Ceci pouvant être expliqué par la moindre densité électronique des protons pointant vers l'électrode, par comparaison avec les oxygènes et assurant l'écrantage (voir Fig. 2.8).

Le champ au milieu de la cellule perturbe faiblement les molécules d'eau qui s'y trouvent puisque celui-ci est deux ordres de grandeur en dessous du champ électrique généré par les molécules voisines dans la *bulk* ( $\sim 2 \text{ V } \text{\AA}^{-1}$ ) [36]. La polarisation électronique de l'eau, qui n'est pas incluse dans nos simulations, joue un rôle à partir de champs de l'ordre de  $0.01 \text{ V } \text{\AA}^{-1}$  [67, 68], soit pour des différences de potentiel au-delà de 3 V ( $\pm 1.5 \text{ V}$ ) sur une longueur de 60 Å. L'écrantage partiel des électrodes aux premières couches moléculaires rend le champ du milieu de la cellule assez faible, ce qui ne diminue en rien son rôle, notamment en spectroscopie SFGv (vibrational sum-frequency generation). En effet, il induit une rupture de symétrie locale des molécules d'eau (voir Section 2.2.3.3.3), les rendant actives en SFGv.

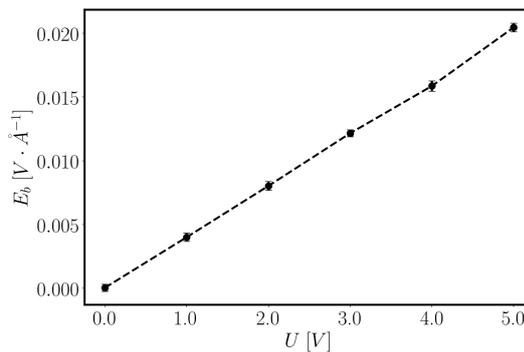


FIGURE 2.11 – Évolution du champ de Maxwell  $E_b$  au milieu de la cellule pour différentes différences de potentiel

[estimé par le biais d'une régression linéaire au milieu de la cellule, sur l'intervalle  $[-10, 10] \text{ \AA}$ ]

◀ <sup>17</sup>

La méthode des différences finies dérivée [66] s'appuie sur l'inversion matricielle d'un système d'équation linéaire de la forme :

$$V_0 = U/2$$

$$V_{i+1} - 2V_i + V_{i-1} = -\frac{4\pi\delta z}{L_x L_y} q_i$$

$$V_{N-1} = -U/2$$

en indexant les positions  $z$  dans l'intervalle des nombres naturels  $[[0, N-1]]$  tel que :  $N \cdot \delta z = L$

◀ <sup>18</sup>

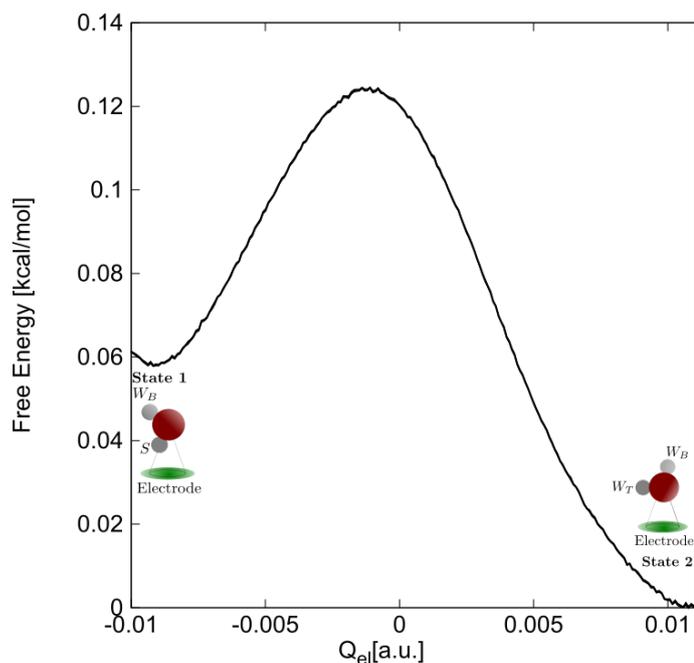
Le champ externe  $E_0$  est lié au potentiel externe par la simple relation

$$E_0 = \frac{V(-L/2) - V(L/2)}{2} = \frac{U}{2} \quad (2.16)$$

## 2.2.2.2 La charge aux électrodes : structure et écrantage

### 2.2.2.2.1 La charge moyenne à l'électrode est indicatrice des changements structuraux dans la première couche moléculaire

Dans la technique du potentiel constant, les électrodes répondent selon le principe des charges images<sup>19</sup> [28, 29]. Il en résulte que la distribution de charge totale d'une électrode reflète la structure de l'interface et est connue pour présenter une réponse bimodale[70]. La distribution, reconstruite par un algorithme WHAM[71], des charges atomiques de carbone est présentée à la Fig. 2.13 sous une forme d'énergie libre.



L'état le plus stable est l'état 2 où l'atome de carbone est au voisinage d'un groupe OH de l'eau en orientation tangente ou vers le *bulk*. L'électrode positive peut donc atteindre des charges positives plus grande ( $|Q| > 0.01$ ). Au contraire, obtenir l'état 1 a un coût énergétique par rapport à l'état 2. En effet, avoir une liaison OH dans un état S est plus difficile, ce qui explique que l'électrode négative soit plus difficile à charger, d'où un coût en énergie libre et une charge négative atteinte moins grande en valeur absolue ( $|Q| < 0.01$ ).

### 2.2.2.2.2 L'asymétrie structurale engendre une asymétrie de l'écrantage aux électrodes

Le calcul du potentiel électrique (voir Fig. 2.10) montre que l'écrantage est différent à l'anode et à la cathode. En estimant la densité de charge surfacique<sup>20</sup>, nous pouvons comprendre l'évolution du champ électrostatique au sein de la cellule.

À l'anode, les réorganisations structurales sont moindres, expliquant les variations plus faibles du potentiel de Poisson observées à cette interface. Un calcul de la densité surfacique de charge par couche<sup>21</sup> nous permet de confirmer ces conclusions (voir Fig. 2.14). Tandis que la première couche écrante davantage par la formation d'une couche compacte d'oxygènes, la polarisation de la seconde couche est quasiment constante sur une large plage de potentiel non nul.

<sup>19</sup> Le principe des charges images est un résultat d'électrostatique.

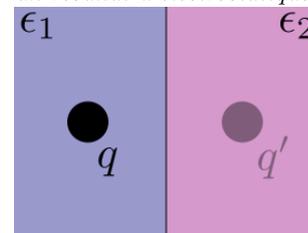


FIGURE 2.12 – Principe des charges images

Ce principe stipule que lorsqu'une charge  $q$ , baignant dans un milieu de permittivité  $\epsilon_1$ , est approchée d'une interface avec un milieu de permittivité  $\epsilon_2$ , il se crée une charge miroir  $q'$  dont la valeur est donnée par la formule :

$$q' = \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} q \quad (2.17)$$

Cette relation montre deux cas limites :

$$\begin{aligned} \epsilon_1 \gg \epsilon_2 &\implies q' = q \\ \epsilon_1 \ll \epsilon_2 &\implies q' = -q \end{aligned}$$

Le premier (resp. second) cas correspond au cas où le milieu 2 (resp. 1) est un isolant (resp. métal) parfait. Pour une excellente review qui traite de ce sujet, voir [69].

<sup>20</sup> D'après de théorème de Gauss, la densité de charge surfacique moyenne, notée  $\sigma$ , nous renseigne sur la valeur du champ électrique moyen sortant, noté  $E$ , d'une tranche à  $\Delta z$ , et par conséquent sur l'écrantage du système.

$$E = 4\pi\sigma \quad [u.a.] \quad (2.18)$$

<sup>21</sup> Simplification du système.

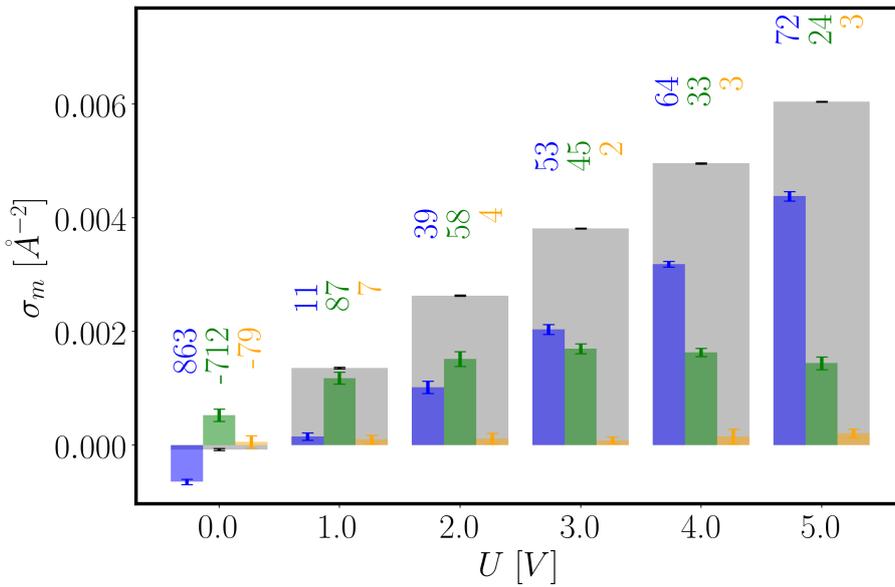


FIGURE 2.14 – Évolution de la charge surfacique à l’anode et décomposition des contributions des différentes couches d’hydratation à cette charge pour plusieurs différences de potentiel

[■ : électrode, ■ : 1<sup>e</sup> couche, ■ : 2<sup>nd</sup> couche, ■ : reste]

À la cathode, comme montré à la Fig. 2.15, l’écrantage est assuré par la première couche ( $-\sigma_{H_2O}/\sigma_m > 90\%$ ). Cependant, les couches suivantes contribuent moins à l’écrantage, ce qui a pour conséquence de générer un excès de charge non nul à l’origine du champ au milieu de la cellule capacitive (voir Fig. 2.11). La forte polarisation des molécules d’eau à l’interface aligne fortement les protons des molécules suivantes par liaison hydrogène, d’où un excès de charge positive à l’interface. Cette polarisation des molécules de seconde couche par celles de la première couche pourrait expliquer que la longueur d’écrantage soit plus grande à la cathode qu’à l’anode.

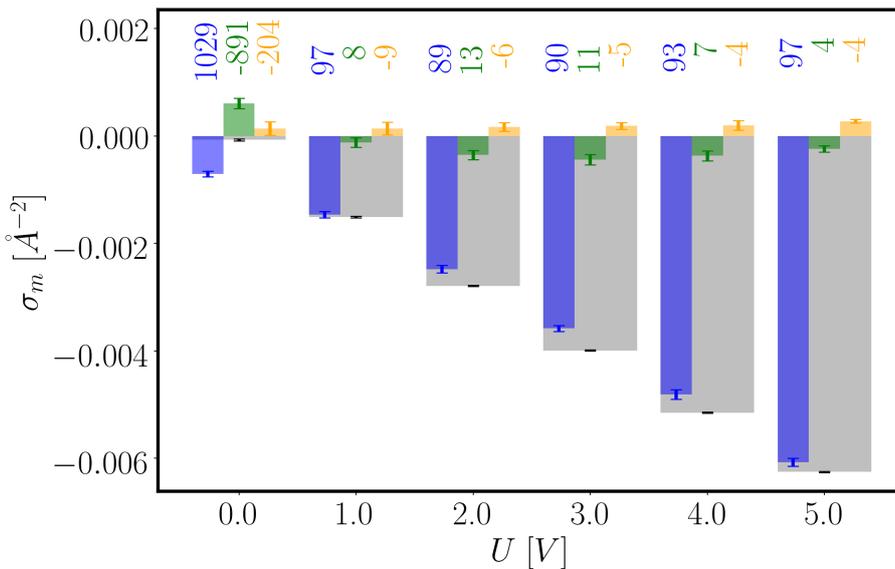


FIGURE 2.15 – Évolution de la charge surfacique à la cathode et décomposition des contributions des différentes couches d’hydratation à cette charge pour plusieurs différences de potentiel

[■ : électrode, ■ : 1<sup>e</sup> couche, ■ : 2<sup>nd</sup> couche, ■ : reste]

### 2.2.2.3 Capacité électrique résultante de la cellule

**2.2.2.3.1 Au milieu de la cellule** La résultante du champ au milieu du *slab* nous renseigne sur la polarisation moyenne au milieu de la cellule, grandeur calculée par le passé[72-74]. Le déplacement électrique<sup>22</sup> est conservé en tout point  $z$  de la boîte. En assimilant le milieu de la boîte à un milieu diélectrique uniforme, et en utilisant la relation constitutive de l'électrostatique des milieux continus :

$$4\pi D = \epsilon_b E_b \quad (2.21)$$

où  $\epsilon_b$  est la constante diélectrique effective du milieu, capacité intrinsèque du milieu. Nous pouvons calculer cette grandeur intrinsèque au milieu de la boîte à différentes valeurs de potentiel, comme représenté à la Fig. 2.16.

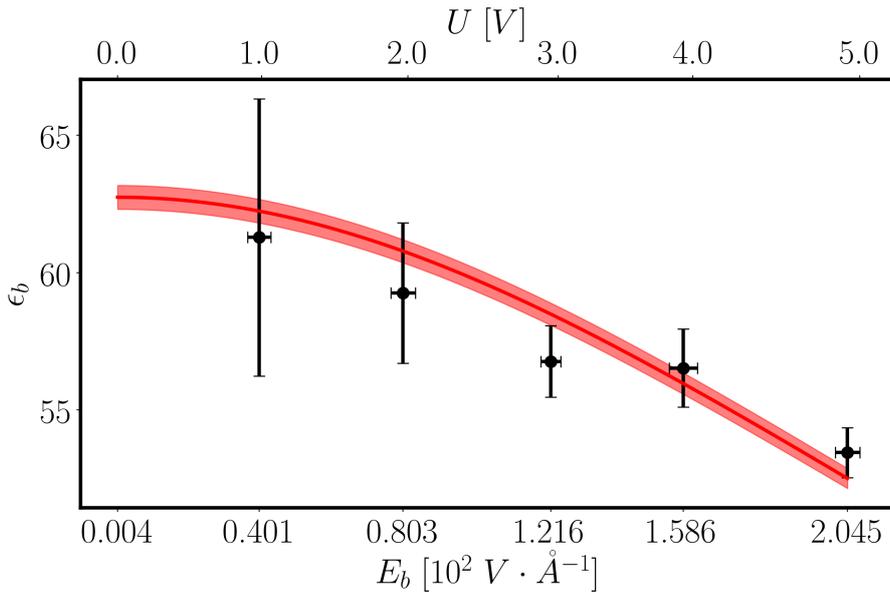


FIGURE 2.16 – Évolution de la constante diélectrique de l'eau au milieu de la cellule en fonction du champ électrique ressenti et de la différence de potentiel dans la cellule [● : données de simulation et erreur-type, – : régression par un modèle de Booth de l'évolution de la constante diélectrique sur les paramètres de modèle,  $\epsilon_b(0) = 62.7 \pm 0.5$ ]

On constate que la capacité intrinsèque diminue, traduisant le phénomène de saturation des matériaux diélectriques, laquelle est décrite théoriquement par le modèle de Booth<sup>23</sup> aux faibles potentiels [75, 76], et fut appliqué avec succès par le passé en simulation moléculaire sur l'eau[73, 77], sur des solvants purs ou sur des électrolytes organiques [78, 79]. Bien que le coefficient de Booth  $\beta$  de réponse au champ ait un intérêt dans le stockage de l'énergie, par exemple les cellules capacitives organiques, cette grandeur présente peu d'intérêt dans notre étude. Nous la maintiendrons fixe, aux valeurs du modèle SPC/E, et ajusterons le modèle sur la valeur de la constante diélectrique effective.

Il en résulte plusieurs conclusions intéressantes :

1. la constante diélectrique effective au milieu du *slab* est abaissée, paramètre associé à l'effet du confinement[80, 81] étudié au chapitre suivant (voir Chapitre 3) ;
2. les points au-dessus de  $1.3-1.5 \cdot 10^2 \text{ V } \text{Å}^{-1}$  s'éloignent légèrement du modèle de Booth. À ces valeurs de champ, la structure de l'eau est légèrement modifiée par une réorientation des molécules d'eau[82].

◀<sup>22</sup>

Le déplacement électrique est le champ vectoriel issu des charges liées, c'est-à-dire les charges aux électrodes, par la relation de Maxwell-Gauss :

$$\nabla \cdot D = \rho_e \quad [a.u.] \quad (2.19)$$

où  $\rho_e$  est la densité de charge aux électrodes. L'utilisation du théorème de Gauss montre que le déplacement électrique selon la direction  $z$  est constant et est donnée par la charge surfacique à l'anode, notée  $\sigma_{m,a}$ , soit :

$$D = \sigma_{m,a} \quad [a.u.] \quad (2.20)$$

◀<sup>23</sup>

Le modèle de Booth prédit que la constante diélectrique statique d'un milieu diminue avec l'application d'un champ statique  $E$  par la relation :

$$\epsilon(E) = 1 + \frac{3}{\beta E} (\epsilon(0) - 1) L(\beta E) \quad (2.22)$$

où  $L$  est la fonction de Langevin définie par :

$$L(x) = \tanh^{-1}(x) - \frac{1}{x} \quad (2.23)$$

Dans l'hypothèse où la constante diélectrique résulte de l'arrangement géométrique autour d'une molécule d'eau, Booth a estimé que le coefficient  $\beta$  était donné par :

$$\beta = \frac{15\mu}{2k_B T} \quad (2.24)$$

**2.2.2.3.2 Sur toute la cellule** Le raisonnement précédent peut être de nouveau employé en assimilant toute la cellule à un milieu de capacité intrinsèque effective  $\epsilon_{\perp}$ . Ceci revient à utiliser la relation suivante :

$$4\pi D = \epsilon_{\perp} E_0$$

où  $E_0$  est le champ externe appliqué sur la boîte.

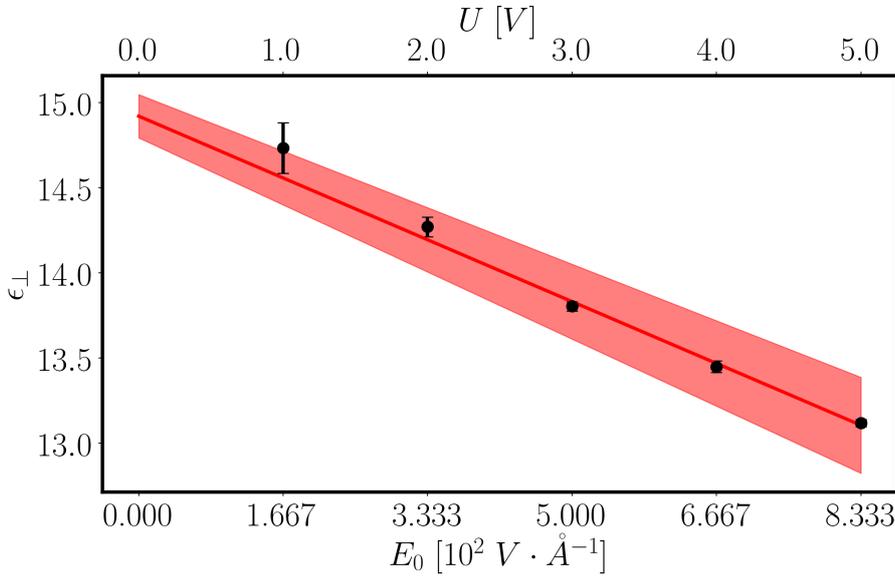


FIGURE 2.17 – Évolution de la constante diélectrique de l'eau au milieu de la cellule en fonction du champ électrique externe et de la différence de potentiel dans la cellule [• : données de simulation et erreurs associées, – : régression par un modèle linéaire où le coefficient de Pearson obtenu est de  $-0.9678$  pour le modèle  $\epsilon_b(E) = (-21.79 \pm 1.85)E_0 + (14.92 \pm 0.13)$ ]

La polarisation de nos cellules est connue pour évoluer de manière linéaire à faible champ extérieur[77]. L'application d'un modèle linéaire nous permet d'extrapoler la constante diélectrique effective à potentiel nul, laquelle est obtenue autour de 15. Cet abaissement de la constante diélectrique effective est mesuré expérimentalement[80] et son origine physique justifiée au chapitre suivant (voir Chapitre 3).

La baisse de la constante diélectrique sous l'effet du potentiel trouve son origine physique dans la structuration des molécules d'eau aux premières couches d'hydratations. L'écart à la linéarité est observée à de plus grands potentiels comme résultant d'une évolution non linéaire de la charge aux électrodes avec la différence de potentiel.

#### BILAN :

☑ - Comprendre le comportement électrostatique de l'eau sur la base de sa structure aux interfaces.

*Dans cette partie, nous avons montré que les modifications structurales de l'eau aux interfaces électrostatiques sont d'ordre orientationnel et ont pour conséquence une asymétrie dans l'écrantage aux électrodes. Malgré le sur-écrantage par la première couche moléculaire, les réarrangements structuraux de seconde couche impliquent un écrantage partiel à la cathode. Il en résulte un champ non nul au milieu de la cellule, polarisant les molécules d'eau et abaissant la*

constante d'écran effective de l'eau.

Nous allons maintenant relier ces résultats structuraux aux spectres SFGv accessibles expérimentalement.

## 2.2.3 La réponse SFGv : une observable de la structure de l'eau aux interfaces

### 2.2.3.1 Quelques idées sur la SFGv

La spectroscopie infrarouge est une technique de choix pour sonder l'environnement chimique de l'eau, en particulier les modes de vibration d'élongation OH sondent la force de la liaison hydrogène. Les développements, dans les années 80, de l'optique non-linéaire ont conduit à la réalisation pratique pour la première fois en 1989[83] de mesures de l'onde cohérente résultant de la génération de somme de fréquences (Sum-Frequency Generation ou SFG). En pratique, un expérimentateur génère deux faisceaux monochromatiques, l'un dans le domaine visible et l'autre dans le domaine infrarouge, avec un contrôle de la polarisation, de l'angle d'incidence, de l'intensité et de la fréquence d'excitation. Cette technique peut être vue à la croisée entre la spectroscopie vibrationnelle et la spectroscopie Raman permettant d'exclure, dans l'approximation dipolaire, tout signal correspondant à des milieux centrosymétriques (comme le *bulk*).

La composante  $i$  de la polarisation du milieu, dans les trois directions du référentiel du laboratoire, indexées  $i$ ,  $j$  et  $k$ , est donnée par la susceptibilité non linéaire du second ordre  $\chi^{(2)}(\omega)$  :

$$P_i(\omega) = \sum_j \sum_k^{xyz} \chi_{ijk}^{(2)}(\omega, \omega_{IR}, \omega_{vis}) E_j(\omega_{vis}) E_k(\omega_{IR}) \quad (2.25)$$

où  $P_i$  est la polarisation macroscopique de l'échantillon dans la direction  $i$ ,  $E_j$  le champ électrique oscillant de l'onde visible et  $E_k$  le champ électrique oscillant de l'onde infrarouge<sup>24</sup>.

Ce coefficient de réponse contient une partie résonante et une partie non résonante :

$$\chi_{ijk}^{(2)}(\omega) = \chi_{ijk,res}^{(2)}(\omega) + \chi_{ijk,nres}^{(2)}(\omega) \quad (2.26)$$

La partie résonante est associée à la réponse des modes de vibrations dont la fréquence est proche de  $\omega_{vis}$  ou de  $\omega_{vis} + \omega_{IR}$  et par conséquent dépend de  $\omega$ . Le terme non résonnant, éliminé expérimentalement, peut être considéré comme constant vis-à-vis de  $\omega$ <sup>25</sup>.

En général, un expérimentateur excite à une longueur d'onde visible fixe et change progressivement la longueur d'onde infrarouge pour sonder la réponse spectrale. Expérimentalement, la détection hétérodyne[84] permet d'accéder à la phase, et par conséquent à la partie imaginaire du coefficient de réponse  $\chi_{ijk}^{(2)}$ , lequel contient une information d'ordre orientationnelle[85].

L'orientation sondée préférentiellement dépend de la polarisation de l'onde UV-visible. En effet, celle-ci polarise préférentiellement les chromophores dont le moment de transition est colinéaire à l'axe de polarisation de l'onde. L'utilisation d'une polarisation SSP<sup>26</sup> permet d'exciter les chromophores pointant orthogonalement à l'interface, c'est-à-dire dans la direction  $z$  (ou  $S$ ). Tandis qu'une polarisation SPS exciterait les chromophores pointant parallèlement à la surface.

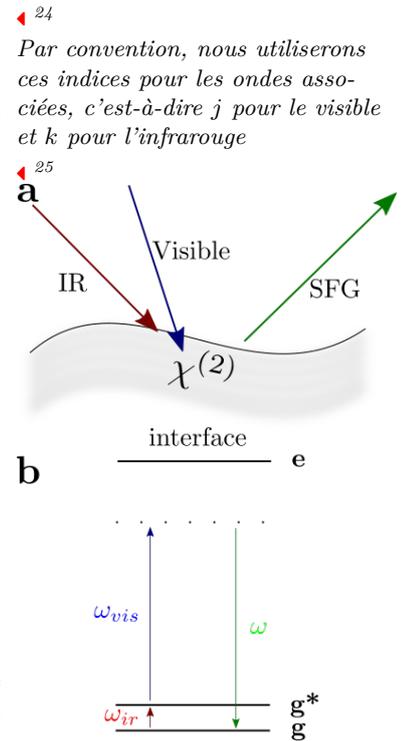


FIGURE 2.18 – **a.** Représentation simplifiée des ondes IR et visible d'excitation et de l'onde SFG émise par l'interface (■), **b.** Représentation énergétique simplifiée d'une résonance vibrationnelle g-g\*. Le niveau  $e$  peut contribuer au terme non résonnant.

<sup>26</sup> Cette notation se lie comme suit de gauche à droite :

1. l'onde SF émise est polarisée perpendiculairement ( $S$ ) ;
2. l'excitation visible est polarisée perpendiculairement ( $S$ ) ;
3. l'excitation infrarouge est polarisée parallèlement ( $P$ ).

à la surface.

En partant de ces bases, tous les spectres peuvent être interprétés simplement en imaginant le signal comme une superposition de Lorentziennes :

$$\chi^{(2)}(\omega_2) = C^{(0)} - \sum_{i=1}^N \frac{C^{(k)}}{(\omega^{(k)} - \omega_2) + j\Gamma^{(k)}} \quad (2.27)$$

où le triplet  $(C^{(k)}, \omega^{(k)}, \Gamma^{(k)})$  caractérise l'amplitude, la fréquence de transition et l'élargissement homogène associé à chaque transition vibrationnelle résonante. Le terme constant est associé à la réponse non résonante. Le signe des coefficients  $C^{(k)}$  est indicateur de l'orientation moléculaire[86].

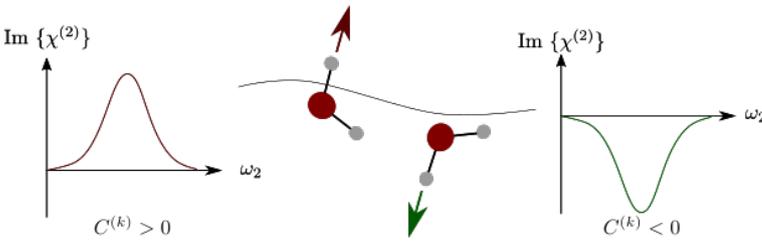


FIGURE 2.19 – Le signe de la partie imaginaire, ici en polarisation SSP, renseigne sur l'orientation du chromophore vis-à-vis de l'interface.

### 2.2.3.2 Calcul pratique du spectre SFGv en MD classique

La MD permet d'échantillonner les multiples configurations moléculaires à l'interface et d'en calculer la susceptibilité électrique du second ordre associée. La partie résonante peut être extraite par transformée de Fourier de la fonction de corrélation du tenseur de polarisabilité  $\alpha$  et du moment dipolaire  $\mu$  de l'eau[86] :

$$Im\{\chi_{ijk,res}^{(2)}(\omega)\} = \frac{\omega}{k_B T} \int_0^\infty dt e^{j\omega t} \langle \alpha_{ij}(0) \mu_k(t) \rangle \quad (2.28)$$

L'obtention des tenseurs de polarisabilité et des moments dipolaires nécessite de réaliser des calculs *ab initio*. Une des méthodes les plus courantes à l'heure actuelle est fondée sur les fonctions d'auto-corrélation des vitesses spécifiques aux interfaces, développé par M. Bonn et Y. Nagata[87]. Cette méthode a été appliquée avec succès aux calculs à l'interface eau-air[87, 88] et aux interfaces eau-dérivé du graphène (graphène, oxyde de graphène, hexagonal-BN) [89, 90].

Des méthodes similaires pourraient être employées avec des calculs classiques en utilisant des modèles d'eau flexibles, mais rendrait le calcul des spectres très spécifiques au développement de champs de force approprié à la spectroscopie vibrationnelle pour chaque interface. Afin d'atteindre une précision qualitativement acceptable dans la simulation des spectres, J. L. Skinner a développé des cartes électrostatiques empiriques[91] où les énergies de transitions entre niveaux vibrationnelles, les tenseurs de polarisabilité et les moments dipolaire sont corrélés à la projection du champ électrique local ressenti par les hydrogènes le long de la liaison OH. Cette approche a permis, pour la première fois, de reproduire les modes de vibration des liaisons OH à l'interface de référence qu'est l'interface eau-air[92] avec le modèle SPC/E. Ces cartes ont aussi été appliquées à d'autres systèmes en spectroscopie linéaire ou non-linéaire tel que l'eau pure[93-95], l'interface eau-surfactants[96], glace[97, 98] ou solutions électrolytiques aqueuses[99].

### 2.2.3.3 Interprétation des spectres SFGv de l'eau à plusieurs fréquences

À partir des cartes électrostatiques empiriques, nous allons calculer à chaque pas de temps les spectres équivalents à une solution de HOD diluée dans du D<sub>2</sub>O. Ce type de mélange permet d'échantillonner spécifiquement les modes de vibration locaux OH, découplé des autres modes OD. Afin d'obtenir séparément le signal résultant de chaque interface, nous utilisons une fonction de déclin au milieu de la boîte permettant d'annuler de manière progressive le signal de l'autre moitié de la boîte [100, 101].

#### 2.2.3.3.1 Le spectre 0.0 V de l'interface eau-graphène est semblable à celui obtenu à l'interface eau-air

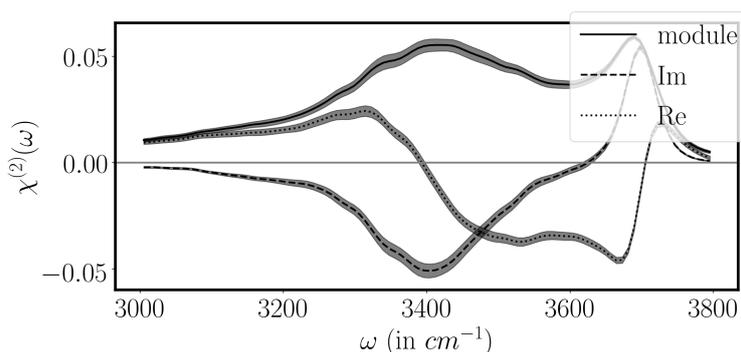


FIGURE 2.20 – Coefficient de réponse du second ordre décomposé en sa partie réelle et imaginaire dans le cas d'une polarisation SSP de l'eau SPC/E à l'interface avec le graphène.

Comme visible à la Fig. 2.20, la réponse SFGv du mode de vibration d'élongation OH à 0.0 V présente l'allure typique des spectres mesurés et calculés aux interfaces eau-air[102]. Ces spectres sont caractérisés par deux bandes<sup>27</sup> : l'une à haute fréquence autour de 3700 cm<sup>-1</sup> est positive et l'autre à basse fréquence de 3400 cm<sup>-1</sup> est négative. Il est connu que le mode de vibration d'élongation OH en phase gazeuse est autour de 3700 cm<sup>-1</sup>[102, 103], caractéristique de groupes OH non liés par liaison hydrogène. De plus, la phase positive (voir Fig. 2.19 et 2.21) est indicatrice que les chromophores pointent en direction de l'interface. La phase négative du signal imaginaire à basse fréquence (voir Fig. 2.19 et 2.21) indique que les chromophores pointent en direction du *bulk* et les fréquences montrent qu'ils sont liés par liaisons hydrogènes. Avec la polarisation SSP, les populations tangentes ne donnent aucun signal. Ce signal est en accord qualitativement avec la distribution angulaire dans la première couche (voir Fig. 2.6).

Le spectre obtenu est en bon accord avec celui obtenu par MD-DFT[89] calculé sur un mode d'élongation OD. De premières expériences ont calculé le spectre SFG en intensité à une interface de graphène déposée sur une surface de Saphir non chargée<sup>28</sup>. L'absence d'information sur la phase complique l'interprétation, mais les bandes à basse et haute fréquence sont tout à fait discernables. Les différences entre nos calculs et l'expérience sont probablement dues au saphir dont la forte polarité modifie les interactions de l'eau avec la surface de graphène.

#### 2.2.3.3.2 La bande haute fréquence révèle les réorientations des molécules d'eau sous l'effet du potentiel

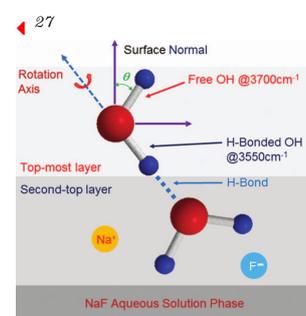


FIGURE 2.21 – Représentation iconographique à une interface eau-air d'une molécule d'eau présentant deux types chromophores : un OH pendante et un OH lié par liaison hydrogène. [reproduit de [85], Schema 1]

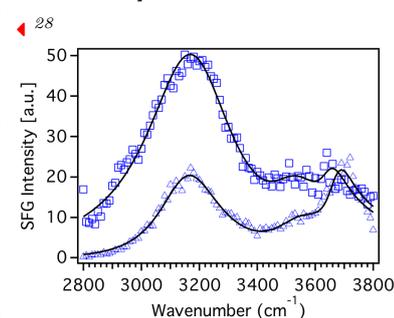


FIGURE 2.22 – Spectre SFGv mesuré en polarisation SSP pour de l'eau à proximité du graphène ○ et du saphir nu Δ [tiré de [104], Fig. S9]. La ligne solide correspond à une régression multi-Lorentzienne.

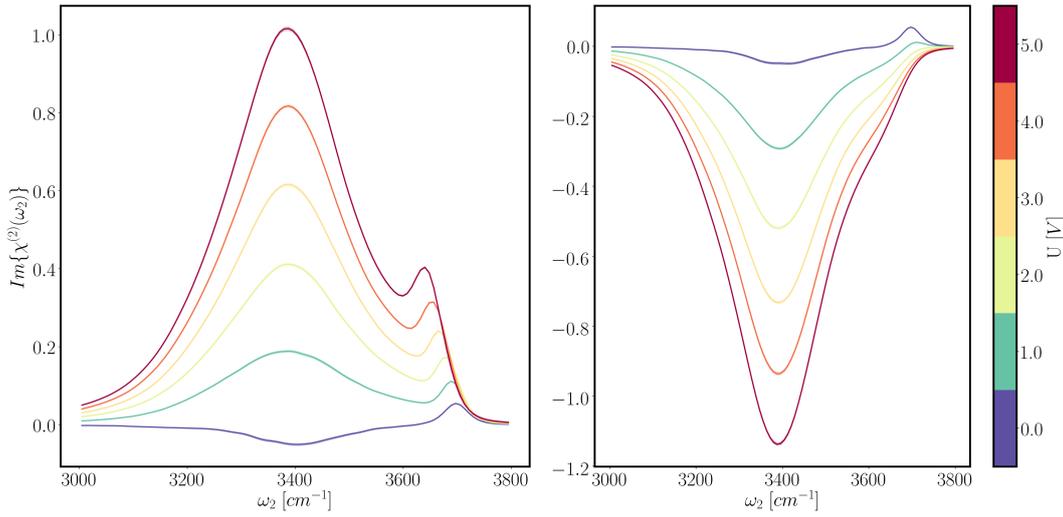


FIGURE 2.23 – Évolution des spectres SFGv calculés et résolus en phase pour différentes différence de tension appliquée dans la cellule capacitive  
[← cathode, anode →]

Très récemment, une étude expérimentale a été conduite par l'équipe de A. V. Benderskii[105] afin d'étudier l'impact du potentiel sur les spectres SFGv<sup>29</sup> aux interfaces eau-graphène. Ce travail a conduit aux conclusions suivantes :

1. sous potentiel anodique, neutre ou faiblement cathodique (c.-à-d. supérieur à  $-1.0\text{ V}$ ), les spectres SFGv ne présentent aucune bande haute fréquence pourtant visible à d'autres interfaces électrolysées (*p. ex.* eau-silice[106, 107]) et présentent une bande bimodale ( $2350$  et  $2500\text{ cm}^{-1}$ ) à basse fréquence<sup>30</sup>
2. sous potentiel fortement cathodique (c.-à-d. inférieur à  $-1.0\text{ V}$ ), les spectres présentent une bande haute fréquence intense<sup>31</sup> et la bande basse fréquence disparaît.

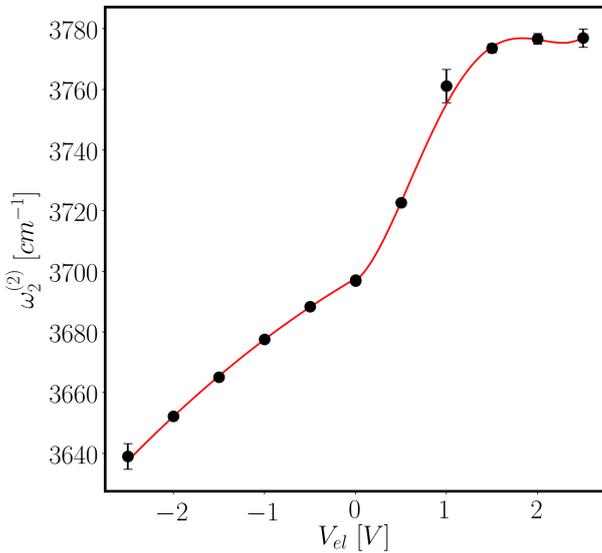


FIGURE 2.25 – Évolution de l'énergie de transition du mode de vibration d'élongation associé aux chromophores pointant vers l'électrode.

[Les courbes rouges résultent de régressions polynomiales montrant les tendances des points de simulation]

Dans nos simulations, l'ajout d'un potentiel d'électrode a deux conséquences immédiates comme observé à la Fig. 2.23 :

1. la bande d'élongation à haute fréquence, associées aux élongations OH, subit un décalage vers le rouge, associé à un affaiblissement de la liaison OH. Cet affaiblissement provient du renforcement de la liaison hydrogène entre les carbones, accepteurs de liaisons hydrogène et ces OH (voir Fig. 2.25 pour le décalage du maximum). À potentiel anodique, l'intensité de cette bande décline face à l'augmentation et l'élargissement inhomogène de la bande basse

◀ 29

Les spectres en intensité mesurés expérimentalement sont les suivants :

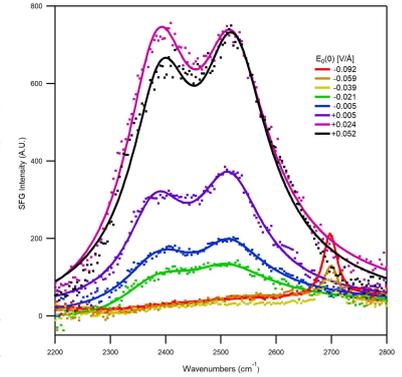


FIGURE 2.24 – Spectres SFGv en intensité de  $\text{D}_2\text{O}$ . [reproduit de [105]]

◀ 30

La bande basse fréquence est bimodale (situé autour de  $3325$  et  $3540\text{ cm}^{-1}$  en équivalent proton) puisqu'elle contient sûrement le mode de vibration symétrique et anti-symétrique des modes d'élongations OH [108] et est connue pour être monomodale dans les systèmes d'eau semi-lourde[109] (ce qui est notre cas).

◀ 31

La fréquence de résonance ne change pas avec le potentiel et est autour de  $3814\text{ cm}^{-1}$  en équivalent proton

fréquence, en parfait accord avec le déclin des populations OH pendantes comme affirmé précédemment (voir la courbe des populations S à la Fig. 2.8),

2. la bande d'élongation à basse fréquence, devient positive à la cathode et reste négative à l'anode. Elle dépasse en intensité celle associée aux OH pendants à la cathode dès une différence de potentiel de 1 V (c.-à-d.  $\pm 0.5$  V à chacune des électrodes). L'absence de décalage du maximum de la bande de basse fréquence malgré la polarisation des molécules d'eau aux premières couches d'hydratation est surprenant aux premiers abords. Cela indiquerait que l'environnement chimique des liaisons OH n'est pas modifiée malgré "l'allumage" des électrodes.

Nos conclusions sont qualitativement en accord avec les observations de la littérature[105] concernant la composante basse fréquence. Curieusement, la composante haute fréquence, corrélée aux réorientations de l'eau dans la première couche, est absente dans les spectres où un potentiel cathodique ou neutre est appliqué alors qu'elle était observée dans des calculs *ab initio* aux interfaces de graphène[89]. Dans nos simulations, l'application d'un potentiel cathodique a pour conséquence de décaler la bande dans le rouge. Cette absence doit soulever quelques questionnements sur la réalisation pratique de cette expérience. La réalisation de futures mesures expérimentales par détection hétérodyne (c.-à-d. résolue en phase)[84] permettra de s'assurer que l'orientation des groupes OH contribuent à cette bande.

Puisque la résonance basse fréquence dans nos simulations n'est pas décalée par le potentiel, cette bande n'est pas le résultat de la réponse  $\chi^{(2)}$  à l'interface.

### 2.2.3.3.3 La polarisation du milieu, au-delà des premières couches d'hydratation moléculaire, contribue surtout à la bande basse fréquence

Le nombre de couches moléculaires impliqué dans la réponse SFGv est un sujet qui a longtemps suscité débat. Cette valeur dépend de la profondeur à laquelle l'interface induit une perturbation du fluide par rapport au *bulk*. Il a été montré[86] que pour l'interface eau-air, seules les deux premières couches d'hydratations moléculaires contribuent au signal SFG. Cependant, la présence d'interfaces chargées, comme les interfaces de silice[110] ou de surfactants[111], est connue pour polariser les solutions d'eau au-delà des premières couches d'hydratation par un effet appelé « l'effet  $\chi^{(3)}$  ».[112]

L'étude des surfaces chargées est un long sujet de controverse de la spectroscopie SFGv. Il est connu de longue date des expérimentateurs que le champ créé par ces interfaces (voir Fig. 2.11) implique que le signal mesuré ne provient pas que de chromophores à l'interface. La susceptibilité mesurée ou calculée est effective et résulte d'une contribution au second ordre de l'interface, indépendante du champ électrique externe et notée  $\chi_{SSP}^{(2)'}(0)$ , mais également d'une réponse au second ordre résultant de l'existence du champ statique  $E_{\perp}(z)$  qui rompt la centrosymétrie du *bulk* et notée  $\chi_{SSP}^{(2)'}(V)$ . Cette réponse est formalisée par Eisenthal [110, 111] sous la forme :

$$\chi_{SSP}^{(2)}(V) = \chi_{SSP}^{(2)'}(0) + \chi_{SSP}^{(2)}(V) \quad (2.29)$$

$$\chi_{SSP}^{(2)}(V) = \chi_{SSP}^{(2)'}(0) + \int_0^{\infty} dz \chi_{SSPS}^{(3)}(E) E_{\perp}(z) \quad (2.30)$$

où  $V$  est le potentiel d'électrode.

Afin d'estimer les différentes contributions, nous pouvons décomposer la fonction de réponse Eq. 2.28 en fonction de la position des différents chromophores OH[37].

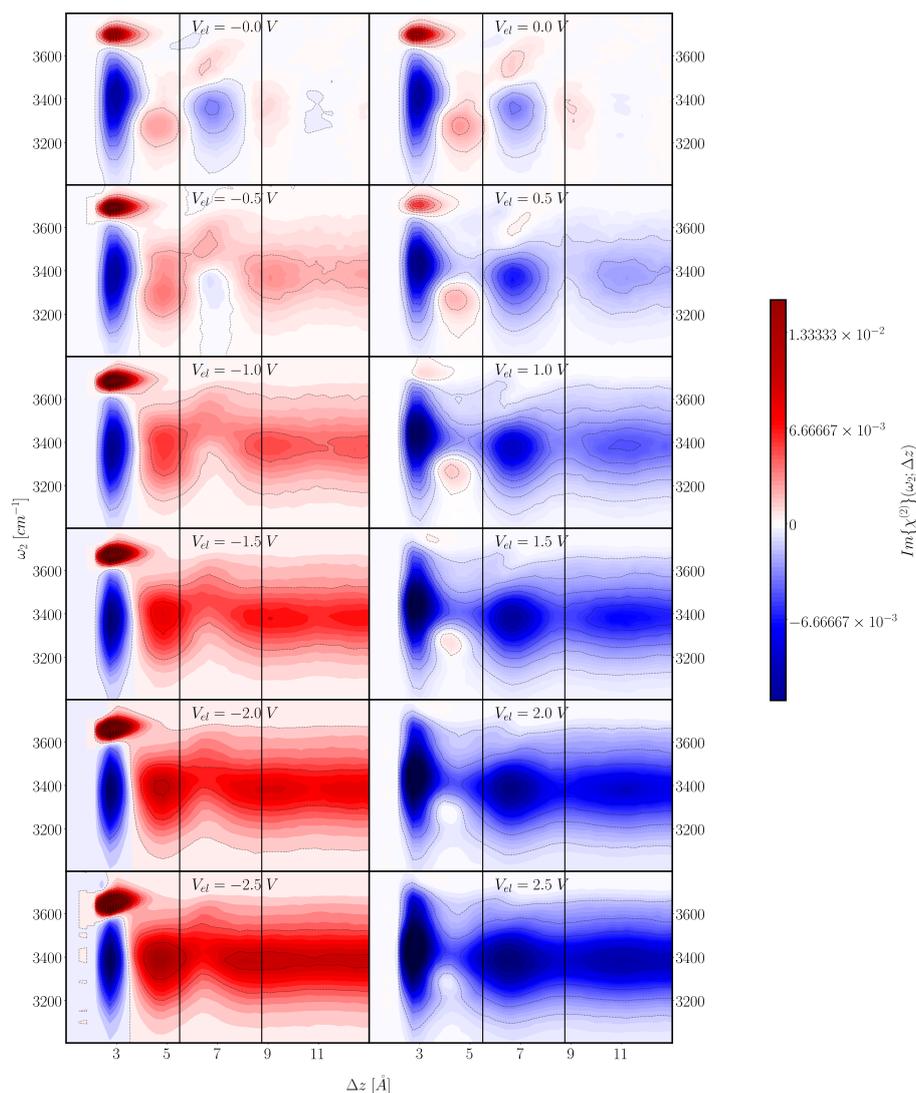


FIGURE 2.26 – Décomposition en fonction de la distance du groupe OH aux électrodes  $\Delta z$  des spectres SFGv calculés et résolus en phase pour différentes différence de tension

[← cathode, anode →]

La décomposition à différents potentiels montre qu'à la cathode :

1. la bande à haute fréquence est bien exclusivement due à des chromophores dans la première couche (bande autour de  $(1.5 \text{ \AA}, 3700 \text{ cm}^{-1})$ ),
2. la bande à basse fréquence est due à une très nette polarisation de la seconde couche (bande autour de  $(4.5 \text{ \AA}, 3400 \text{ cm}^{-1})$ ), en accord avec l'évolution des populations  $W_T^{II}$  (voir Fig. 2.8) ainsi qu'un terme *bulk* au-delà des deux premières couches.

À l'anode, les populations pendantes sont quasi absentes au-delà d'une tension d'électrode d'un volt, ce qui ne laisse plus qu'une polarisation résiduelle positive faible des populations tangentes pointant légèrement vers l'électrode, ainsi qu'une grosse composante due à la polarisation au troisième ordre de la seconde couche d'hydratation et dans le *bulk* rendant la phase négative.

BILAN :

- Analyser la différence observée dans la réponse SFGv à la cathode et à l'anode et mettre en relation les observations avec la différence de structure

*de l'eau à ces deux interfaces.*

*La spectroscopie SFGv en polarisation SSP nous renseigne sur l'existence d'une structure dans la première couche d'hydratation du graphène par l'eau ainsi que sur l'existence d'un champ statique non nul au milieu de la cellule capacitive. Lors de l'ajout d'un électrolyte, plusieurs phénomènes pourraient être attendus :*

- 1. l'ajout d'un sel a pour effet d'augmenter la constante d'écran du milieu ce qui devrait résulter en la suppression de la composante  $\chi^{(3)}$  à tout potentiel;*
- 2. si le sel perturbe l'organisation structurale de la première couche (p. ex. l'hydratation des ions par les molécule d'eau de la première couche), la signature SFGv devrait différer notamment avec l'apparition de nouveaux signaux basse fréquence : vers le rouge des bandes basses pour un sel structurant et un décalage vers le bleu pour un sel destructurant.*

## 2.3 Structure des électrolytes aqueux aux interfaces

### OBJECTIFS :

🔍 - Montrer l'existence d'une compétition entre les affinités pour l'interface de l'eau et des ions, qui dépend de la nature chimique des ions et du potentiel d'électrode appliqué ;

🔍 - Interpréter la compétition entre l'affinité de l'eau et des ions aux interfaces cathodiques et anodiques ;

🔍 - Mesurer les conséquences de cette différence d'affinité sur l'écrantage aux électrodes ;

🔍 - Interpréter les spectres SFGv sur la base des considérations structurales dans la première et seconde couche d'hydratation.

### 2.3.1 L'affinité de l'eau pour l'interface dépend de la capacité d'adsorption des ions aux interfaces

Nous allons chercher à déterminer un critère permettant de caractériser la solvation des interfaces par l'eau en présence d'ions. Pour cela, nous devons classer les ions en fonction de leur affinité pour chaque interface.

#### 2.3.1.1 La capacité d'adsorption des anions détermine l'affinité de l'eau à l'anode

Commençons par estimer à l'anode l'affinité des ions pour la première couche d'hydratation<sup>32</sup>. Avec les champs de force employés[41], l'affinité à tout potentiel anodique varie comme suit :

$$I > Br > Cl > F \quad (2.31)$$

Cette affinité peut être comprise qualitativement, par une comparaison des profils de densité à proximité de l'anode pour les différents sels, présentés aux Fig. 2.27 et Fig. 2.28.

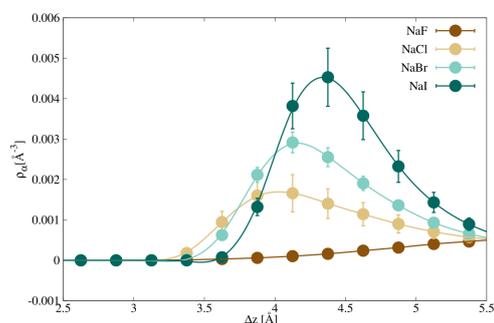


FIGURE 2.27 – Évolution de la concentration locale des anions  $X^-$  pour les sels  $NaX$ , concentrés à  $1.0 \text{ mol L}^{-1}$  à la cathode sous  $0.0 \text{ V}$

Nous remarquons la formation d'une couche de sel, qualifiée de couche compacte par la suite<sup>33</sup>. Celle-ci, se situant après le maximum de densité des oxygènes des molécules d'eau aux interfaces (situé à  $3.5 \text{ \AA}$ ), serait nommée « couche de Helmholtz »

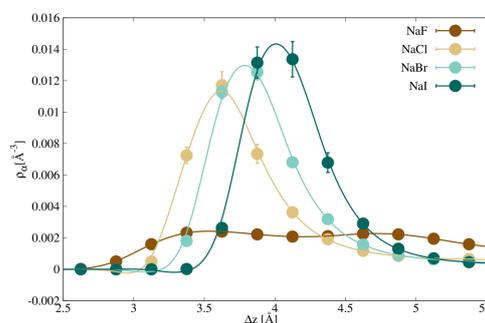


FIGURE 2.28 – Évolution de la concentration locale des anions  $X^-$  pour les sels  $NaX$ , concentrés à  $1.0 \text{ mol L}^{-1}$  à la cathode sous  $2.5 \text{ V}$

◀ <sup>32</sup>

Les affinités des différents anions à une concentration de  $1.0 \text{ mol L}^{-1}$  obtenues à l'anode sous un potentiel de  $0.0 \text{ V}$  sont :

$$\Gamma_1(F^-) = (-81 \pm 6) \%$$

$$\Gamma_1(Cl^-) = (-6 \pm 28) \%$$

$$\Gamma_1(Br^-) = (33 \pm 13) \%$$

$$\Gamma_1(I^-) = (104 \pm 45) \%$$

soit  $I > Br > Cl > F$  à un potentiel d'électrode de  $2.5 \text{ V}$ , on a :

$$\Gamma_1(F^-) = (15 \pm 3) \cdot 10 \%$$

$$\Gamma_1(Cl^-) = (33 \pm 7) \cdot 10 \%$$

$$\Gamma_1(Br^-) = (36 \pm 2) \cdot 10 \%$$

$$\Gamma_1(I^-) = (40 \pm 6) \cdot 10 \%$$

soit  $Br \sim Cl \gg I \sim F$

◀ <sup>33</sup>

Nous utiliserons ce terme, usité par les électrochimistes, bien qu'il puisse paraître exagéré pour décrire les structures que nous observons.

[10] selon la terminologie de Grahame[24]. L'absence de structuration des anions fluorures est indicateur de leur faible d'affinité pour l'interface (c.-à-d. qu'il y a absence de formation de couche de Helmholtz), même pour un potentiel anodique éloigné du point de charge nulle.

Nous pouvons maintenant regarder l'évolution de l'affinité de l'eau pour la première couche en fonction de la tension à l'électrode, représentée à la Fig. 2.29.

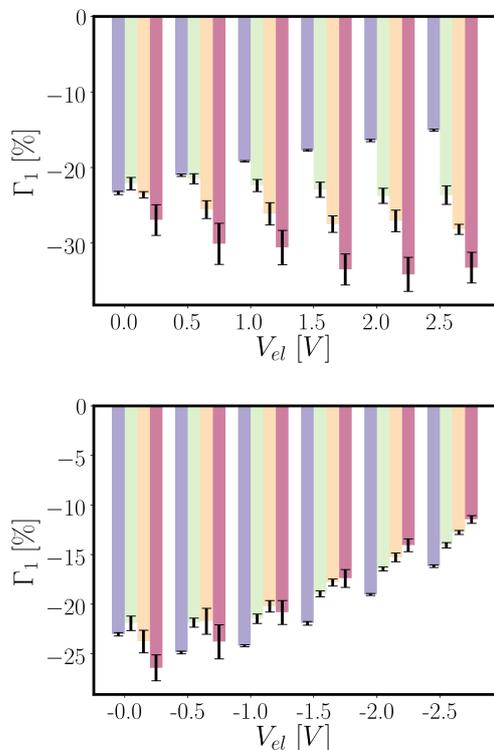


FIGURE 2.29 – Évolution de l'affinité de l'eau aux électrodes en fonction du potentiel en présence de sels NaX sous une concentration de  $1.0 \text{ mol L}^{-1}$

■ :  $F^-$ , ■ :  $Cl^-$ , ■ :  $Br^-$ , ■ :  $I^-$

L'adsorption de l'eau à l'interface électrode est dépendante de l'affinité des sels pour l'interface. Dans le cas des anions se structurant en couche compacte ( $I^-$ ,  $Br^-$ ,  $Cl^-$ ), l'eau désorbe avec l'augmentation de la tension aux électrodes. Au contraire, en présence d'ions ( $F^-$ ) ayant une affinité faible dans la première couche d'hydratation, l'eau s'adsorbe.

À la cathode, l'évolution de la concentration d'excès avec le potentiel suit exactement les mêmes tendances relatives pour tous les sels NaX. Lorsque le potentiel diminue, l'affinité de l'eau s'inverse. Elle évolue de la série  $F^- \sim Cl^- > Br^- > I^-$ , proche du point de charge nulle à la série  $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$  loin du point de charge nulle. On remarque qu'entre sels possédant des anions différents, la désorption des anions joue un rôle critique. À fort potentiel, les gros anions sont désorbés et ce sont les molécules d'eau qui jouent un rôle critique dans l'adsorption.

### 2.3.1.2 La capacité d'adsorption des cations détermine l'affinité de l'eau à la cathode

Le comportement des cations diffère significativement de celui des anions. Proche du point de charge nulle, aucun cation n'aime s'adsorber ( $\Gamma_1 \sim 0$ ) à la surface de graphène (confirmé par l'absence de structuration de première couche dans les profils de densité à  $0.0 \text{ V}$ , Fig. 2.30). À un fort potentiel cathodique, les cations présentent une adsorption similaire, peu dépendante de la nature du cation.

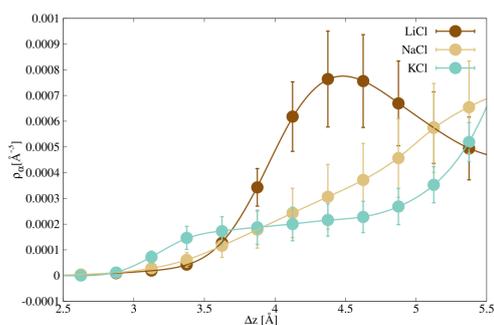


FIGURE 2.30 – Évolution de la concentration locale des cations X pour les sels XCl, concentrés à  $1.0 \text{ mol L}^{-1}$  à la cathode sous  $0.0 \text{ V}$

Comme observé à la Fig. 2.29, l'évolution de l'affinité montre qu'à l'anode, le chlorure domine les tendances avec une légère désorption de l'eau.

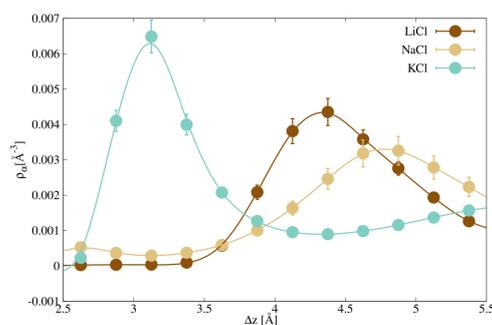


FIGURE 2.31 – Évolution de la concentration locale des cations X pour les sels XCl, concentrés à  $1.0 \text{ mol L}^{-1}$  à la cathode sous  $-2.5 \text{ V}$

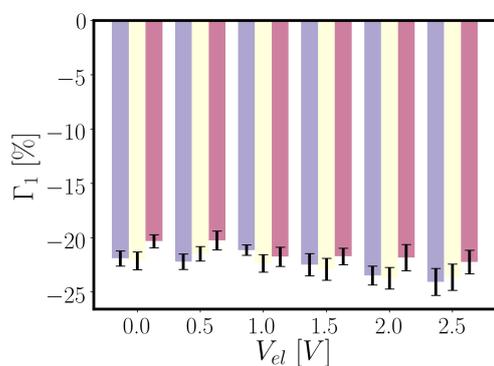
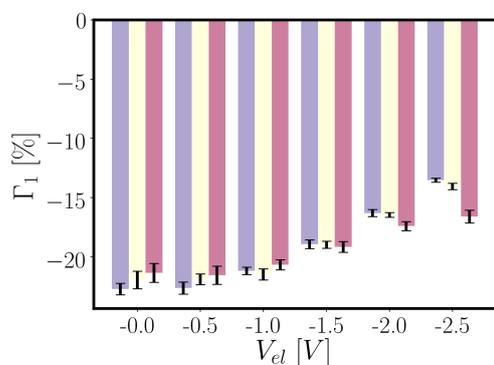


FIGURE 2.32 – Évolution de l'affinité de l'eau aux électrodes en fonction du potentiel en présence de sels XCl sous une concentration de  $1.0 \text{ mol L}^{-1}$

[■ :  $\text{Li}^+$ , ■ :  $\text{Na}^+$ , ■ :  $\text{K}^+$ ]



À la cathode, deux comportements limites sont visibles. Au voisinage du point de charge nulle, les anions ont tendance à rester adsorbé et sont progressivement désorbés à fort potentiel cathodique ( $V_{el} < -1.0 \text{ V}$ ). Les spécificités de chaque cation commencent à se faire ressentir à ces potentiels et évoluent dans le sens inverse des anions. Les cations ne gênent pas l'adsorption de l'eau, d'autant plus que leur rayon de Lennard-Jones est petit, ce qui explique la plus grande affinité de l'eau pour l'interface avec de petits cations.

### 2.3.1.3 L'adsorption de l'eau aux interfaces dépend de l'évolution de l'affinité des sels en fonction de leur nombre

Afin d'interpréter l'évolution de l'affinité de l'eau pour la cathode et l'anode, nous décidons d'interpréter l'évolution de l'affinité de  $\text{Na}^{+34}$  et  $\text{Cl}^{-35}$  à trois différences de tension :  $0.0 \text{ V}$ ,  $1.0 \text{ V}$  et  $5.0 \text{ V}$ . On y voit une évolution décroissante et monotone de l'affinité des ions pour l'interface avec l'augmentation de la concentration en ions.

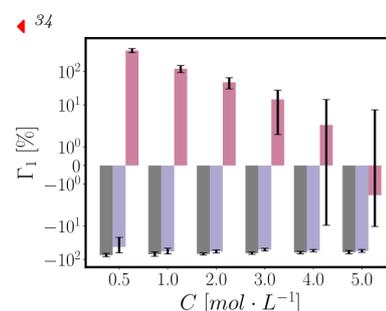


FIGURE 2.33 – Évolution de l'affinité pour  $\text{Na}^+$  à la cathode en échelle log symétrique

[■ :  $0.0 \text{ V}$ , ■ :  $-0.5 \text{ V}$ , ■ :  $-2.5 \text{ V}$ ]

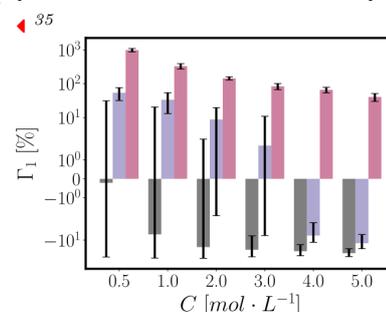


FIGURE 2.34 – Évolution de l'affinité pour  $\text{Cl}^-$  à l'anode en échelle log symétrique

[■ :  $0.0 \text{ V}$ , ■ :  $0.5 \text{ V}$ , ■ :  $2.5 \text{ V}$ ]

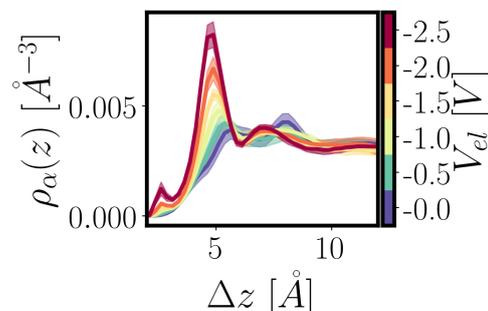
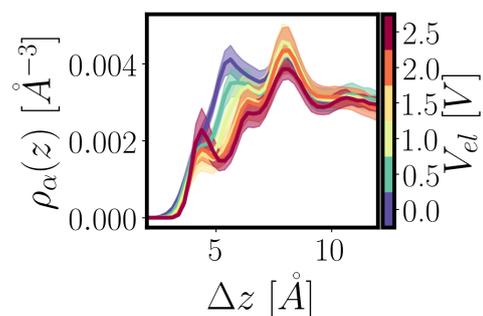


FIGURE 2.35 – Densité des ions sodium aux électrodes à une concentration de  $5 \text{ mol L}^{-1}$

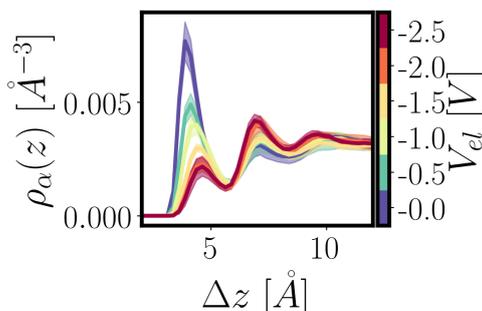
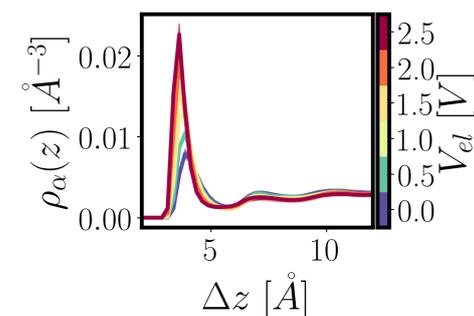


FIGURE 2.36 – Densité des ions chlorure aux électrodes à une concentration de  $5 \text{ mol L}^{-1}$

L'affinité de  $\text{Na}^+$  (voir Fig. 2.33) à la cathode est gouvernée par la tension d'électrode, son affinité est négative à faible potentiel d'électrode, d'évolution négligeable avec la concentration et augmente à grand potentiel d'électrode, où une augmentation de la concentration a pour effet de diminuer l'affinité pour l'interface à cause de la saturation aux interfaces. Les profils de densité Fig. 2.35 nous permettent de comprendre l'effet du potentiel d'électrode. À potentiel d'électrode très négatif ( $-2.5 \text{ V}/-2.0 \text{ V}$ ), le sodium s'adsorbe fortement avec l'apparition de deux pics associés à l'apparition d'une IHP et d'une OHP selon la terminologie de Grahame<sup>36</sup> [24].

L'affinité pour l'interface à faible concentration ( $\sim 0.5 \text{ mol L}^{-1}$ ) de  $\text{Cl}^-$  est quasi nulle sous  $0.0 \text{ V}$ . Sous l'action d'un potentiel d'électrode, celle-ci devient très favorable à une absorption. La concentration diminue l'affinité par effet de saturation aux électrodes à un potentiel donné.

L'évolution de l'affinité de l'eau pour la première couche en fonction de la concentration en ions est illustrée à la Fig. 2.37.

◀<sup>36</sup>

*Les profils de coordination, discutés dans les sections qui suivent, nous montrent que le sodium est coordonné (resp. sous-coordonné) à la position du pic OHP (resp. IHP).*

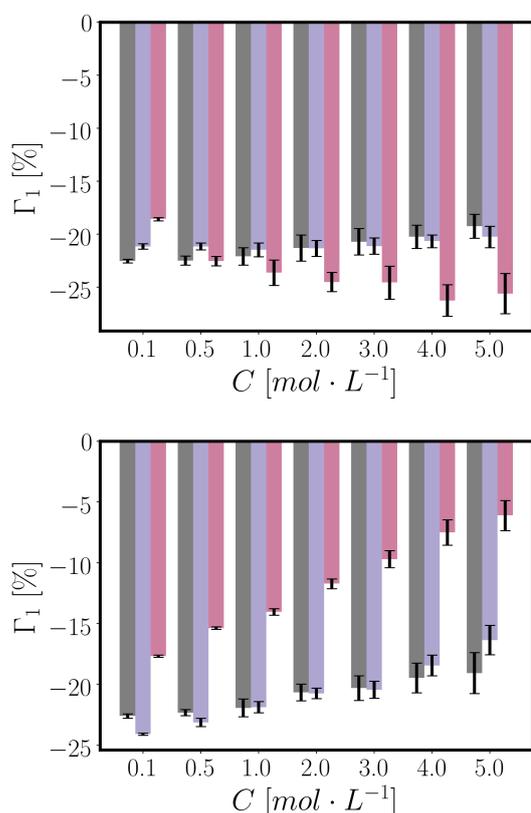


FIGURE 2.37 – Évolution de l'affinité de l'eau aux électrodes à différentes concentrations en ion dans la cellule capacitive

[  
 ↑ Anode, ■ : 0.0 V, ■ : 0.5 V, ■ : 2.5 V  
 ↓ Cathode, ■ : 0.0 V, ■ : -0.5 V, ■ : -2.5 V  
 ]

À la cathode, à toute tension, l'affinité de l'eau augmente avec la concentration en sodium. La "force" de l'adsorption de l'eau est dépendante du potentiel d'électrode et est d'autant plus forte que le potentiel est cathodique.

À l'anode, proche de son point de charge nulle, l'affinité est quasi-constante, à mettre en relief avec l'affinité faible du chlorure pour l'interface. Sous 2.5 V, l'affinité de l'eau diminue avec la concentration en ion. Cette perte d'affinité est à mettre en relation avec le gain d'affinité des ions chlorures.

### 2.3.1.4 L'adsorption de l'eau aux interfaces dépend de l'évolution de l'affinité des sels en fonction du potentiel

L'effet du potentiel peut s'interpréter comme précédemment. Le potentiel ne fait qu'augmenter l'affinité du contre-ion de l'électrode (c.-à-d. à l'anode, le chlorure<sup>37</sup> et à la cathode, le sodium<sup>38</sup>).

Le comportement de l'eau, illustré à la Fig. 2.40, se rationalise encore une fois de la même manière :

1. l'affinité de l'eau suit l'augmentation, en absolue, du potentiel d'électrode en l'absence de sel ;
2. l'affinité anodique de l'eau diminue à cause de la forte affinité des ions chlorures dans la première couche pour l'interface ;
3. l'affinité cathodique de l'eau augmente à cause de la faible affinité des ions sodiums pour la première couche d'hydratation.

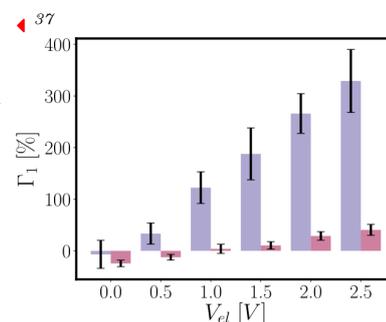


FIGURE 2.38 – Augmentation de l'affinité des chlorures pour l'anode sous un potentiel cathodique [■ : 1.0 mol L<sup>-1</sup>, ■ : 5.0 mol L<sup>-1</sup>]

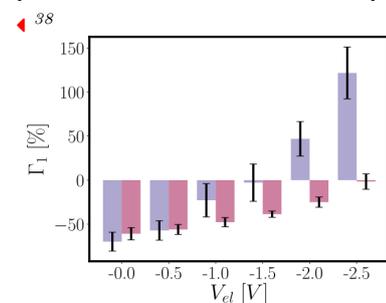


FIGURE 2.39 – Augmentation de l'affinité des sodiums pour la cathode sous un potentiel anodique [■ : 1.0 mol L<sup>-1</sup>, ■ : 5.0 mol L<sup>-1</sup>]

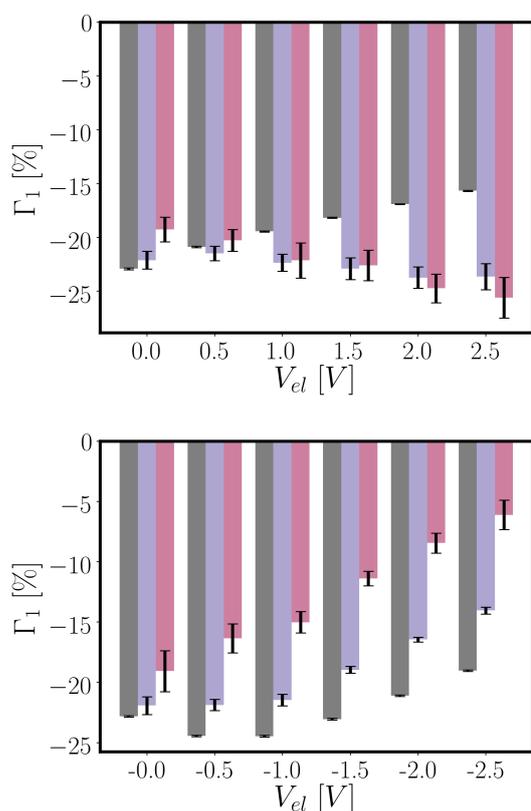


FIGURE 2.40 – Évolution de la densité d'excès de l'eau  $\Gamma_1$  dans la première couche d'hydratation du graphène

[■ : 0.0 mol L<sup>-1</sup>, ■ : 1.0 mol L<sup>-1</sup>, ■ : 5.0 mol L<sup>-1</sup>]

#### BILAN :

- ☑ - Montrer l'existence d'une compétition entre les affinités pour l'interface de l'eau et des ions, qui dépend de la nature chimique des ions et du potentiel d'électrode appliqué ;
- ☑ - Interpréter la compétition entre l'affinité de l'eau et des ions aux interfaces cathodiques et anodiques.

Nous sommes parvenus à interpréter l'affinité de l'eau en fonction du potentiel d'électrode par le calcul de l'affinité des cations aux interfaces cathodiques et celle des anions aux interfaces anodiques. Par exemple, en l'absence d'ions, l'affinité de l'eau pour l'interface augmente avec l'augmentation du potentiel anodique. Cependant, en présence de chlorure de sodium, l'affinité de l'eau diminue à cause de l'affinité préférentielle des chlorures pour l'interface anodique. L'image classique des ions sous forme de charges fixes ponctuelles [11, 12] atteint ses limites puisqu'elle ne peut retranscrire la diversité des comportements spécifiques dus à la nature chimique des ions, mais aussi à leur nombre.

Trois aspects ressortent dans la description de l'affinité de l'eau pour l'interface de graphène :

1. l'affinité naturelle de chacun des ions au point de charge nulle, c.-à-d. l'ion est-il capable de s'organiser en couche compacte même sans potentiel d'électrode ;
2. l'augmentation de l'affinité du contre-ion à la charge de l'électrode sous la charge des électrodes ;
3. la diminution de l'affinité à l'interface par saturation sous l'effet de nombre.

## 2.3.2 Les réorganisations des couches d'hydratations modifient la signature SFGv

Dans cette partie, il s'agira de mettre en perspective l'effet de l'ajout d'un sel sur la signature SFGv. Pour cela, nous allons ajouter un sel à diverses concentrations en présence et absence de potentiel d'électrode.

### 2.3.2.1 Effet de sel

Nous recalculons la signature SFGv sur l'intégralité de la boîte en fonction de la concentration de sel.

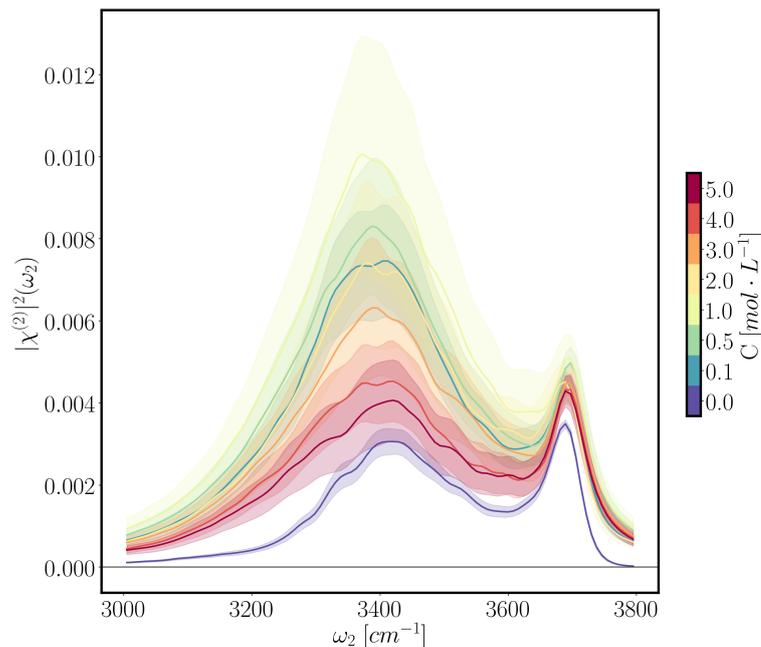


FIGURE 2.41 – Évolution du spectre SFGv en intensité, sous une polarisation SSP, avec la concentration en chlorure de sodium entre 0.0 et 5.0 mol L<sup>-1</sup> et en l'absence de potentiel d'électrode.

Par comparaison à la référence qu'est l'eau, indiquée à 0.0 V, nous observons de nouveau l'existence de deux bandes autour de  $\sim 3400$  cm<sup>-1</sup> et de  $\sim 3700$  cm<sup>-1</sup>. L'intensité des deux bandes évolue de manière non monotone. Les bandes basse et haute fréquence connaissent une croissance jusqu'à une concentration autour de 1 mol L<sup>-1</sup> et décroissent par la suite aux grandes concentrations.

Au premier ordre, nous savons qu'il existe deux facteurs qui peuvent jouer dans la susceptibilité d'ordre deux<sup>39</sup> :

- le nombre de chromophores dans chaque couche ;
- l'orientation moléculaire moyenne jouant sur la valeur du tenseur d'hyperpolarisabilité.

La résolution en phase du signal SFGv (voir Fig. 2.42) va nous permettre de décomposer ces deux effets. La bande haute fréquence présente exactement la même réponse à toutes les concentrations montrant que la population "dangling" (c.-à-d. le groupe OH orienté vers les électrodes) est peu affectée par la présence de sel. Un effet hypochrome significatif ("décalage vers le rouge") de manière monotone est corrélé à l'augmentation de la concentration en sel, marqueur d'un léger affaiblissement des liaisons "OH" pendantes.

<sup>39</sup>

Comme décrit dans *Theory of Sum Frequency Generation Spectroscopy* de Akihiro Morita[113], la susceptibilité peut être approximée de manière qualitative comme étant :

$$\chi_{SSP}^{(2)} = N \cdot \langle \alpha_{SSP}^{(2)} \rangle$$

où  $N$  est le nombre de chromophores et  $\alpha$  la valeur du tenseur d'hyperpolarisabilité.

Cette approche néglige l'existence d'éventuels couplages diélectriques entre les polarisations moléculaires qui ne sont pas pris en compte dans nos spectres moléculaires

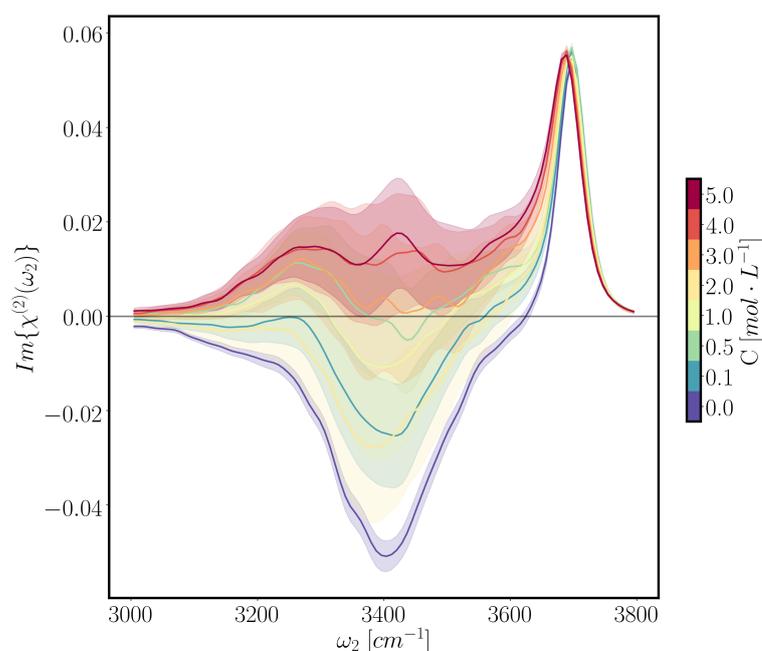


FIGURE 2.42 – Évolution du spectre SFGv, en polarisation SSP, résolu en phase, avec la concentration en chlorure de sodium entre 0.0 et 5.0 mol L<sup>-1</sup> et en l'absence de potentiel d'électrode

La bande basse fréquence connaît un changement de phase. Celle-ci passe d'un signal imaginaire négatif monomodale à un signal bimodal positif<sup>40</sup> présentant deux extrema : autour de  $\sim 3300 \text{ cm}^{-1}$  et autour de  $\sim 3450 \text{ cm}^{-1}$ . Ce changement de phase en présence d'ions avait déjà été observé aux interfaces eau-air et provient de la différence d'affinité pour l'interface des cations et anions. Nous savons que les chlorures présentent une plus grande affinité pour l'interface que les sodiums, présents de manière diffuse en seconde couche. Le champ résultant de cette différence de concentration en sel aligne préférentiellement les molécules d'eau vers l'interface. L'apparition d'un maximum autour de  $3300 \text{ cm}^{-1}$  fait écho à la formation d'une liaison hydrogène entre l'eau à l'interface et les ions chlorures, laquelle est plus forte qu'avec l'eau[41]. Il en résulte une liaison OH affaiblie, donc un mode de vibration d'élongation énergétiquement plus faible.

<sup>40</sup>

L'observation du signal réel pourrait éventuellement affirmer l'existence d'une troisième bande autour de  $3550 \text{ cm}^{-1}$  mais le manque de statistique ne permet pas de le confirmer. Les décompositions spatiales montrées à la Fig. 2.44 suggèrent que cette bande, de seconde couche d'hydratation, serait de faible amplitude.

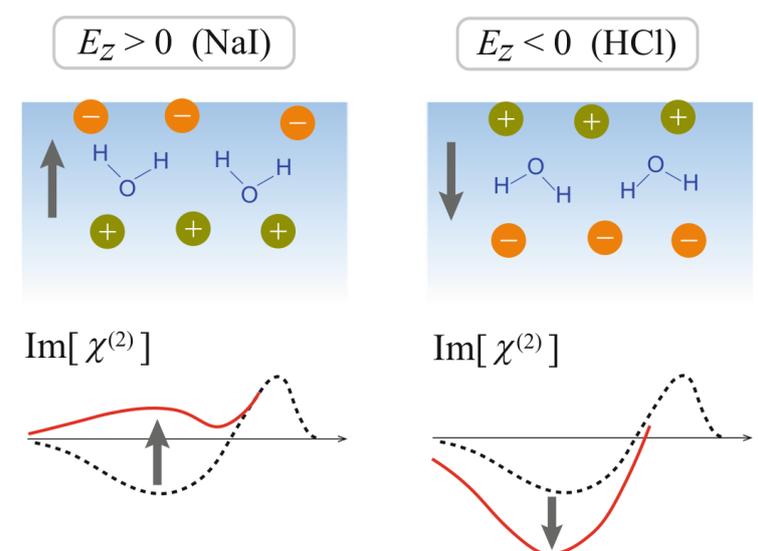


FIGURE 2.43 – Évolution du signal SFGv en fonction de l'affinité différentielle du cation et de l'anion pour l'interface

[figure tirée de *Theory of Sum Frequency Generation Spectroscopy*, Fig. 9.5, Akihiro Morita[113]]

Bien que l'explication physique puisse être sujette à débat, la présence privilégiée des chlorures près de l'interface polarise l'eau (voir Fig. 2.43) et fait pointer les deux

groupes OH de la seconde couche d'hydratation vers l'interface. La décomposition spatiale du signal SFGv va nous permettre de vérifier cette explication.

Comme observé à la Fig. 2.44, à tension nulle, le signal SFGv est dominé par la première et seconde couche. La première couche est relativement peu affectée par la présence de sel, ce qui est à mettre en lien avec l'absence d'adsorption significative des chlorures et des sodiums avant le premier pic de l'oxygène. La seconde couche moléculaire est la plus affectée. Elle présente deux types de populations après les oxygènes ( $\Delta z > 3.5 \text{ \AA}$ ) des molécules d'eau en contact avec le graphène. L'une autour de  $3300 \text{ cm}^{-1}$ , indépendante de la concentration en ion, correspond à des molécules d'eau pointant vers celles hydratant le graphène. L'une autour de  $3450 \text{ cm}^{-1}$ , plus intense avec une concentration en sel croissante, correspond à des molécules d'eau pointant vers des chlorures désolvatés de la première couche. La bande centrale présente un mode haute fréquence pointant vers l'électrode autour de  $3500 \text{ cm}^{-1}$  associée aux hydrogènes pointant vers des chlorures hydratés. Ces liaisons OH présentent un mode de vibration d'élongation "OH", lié à la présence de liaisons hydrogène faibles dont plusieurs origines peuvent intervenir : compétition avec la solvation des sodiums, désolvatation partielle des chlorures à l'interface rendant anisotrope la sphère de coordination. . .

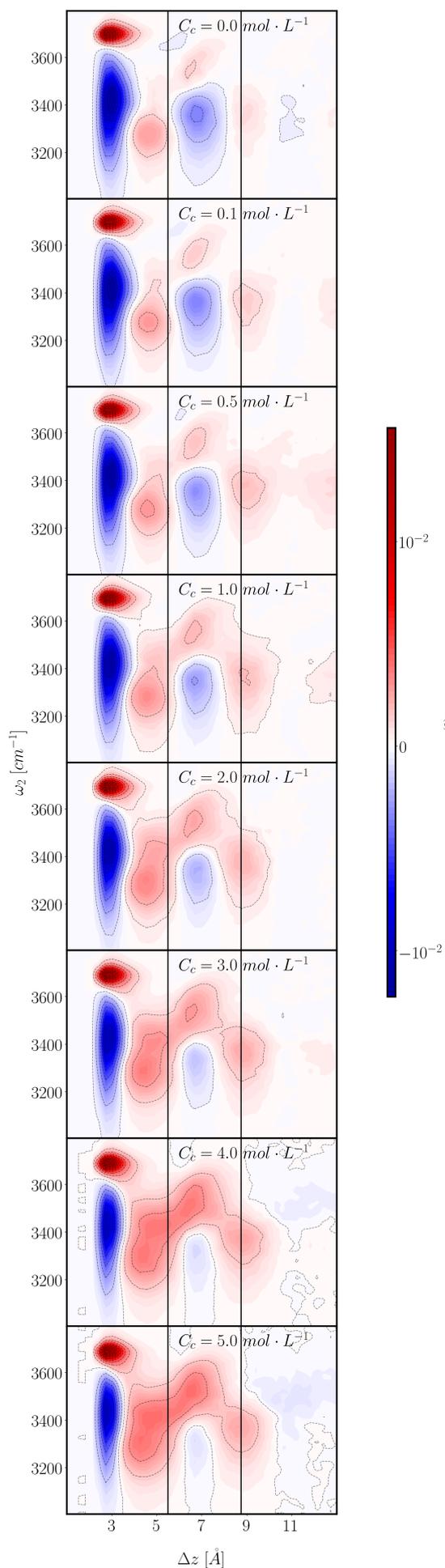


FIGURE 2.44 – Décomposition des spectres SFGv calculés et résolus en phase, en fonction de la distance  $\Delta z$  des oxygènes de chacun des chromophores à l'électrode la plus proche, pour différentes concentrations en chlorure de sodium sous une différence de tension de 0.0 V

[Le label  $C_c$  indique qu'il s'agit de la concentration à la cathode]

### 2.3.2.2 Le potentiel d'électrode va permettre de discriminer les contributions cationiques et anioniques

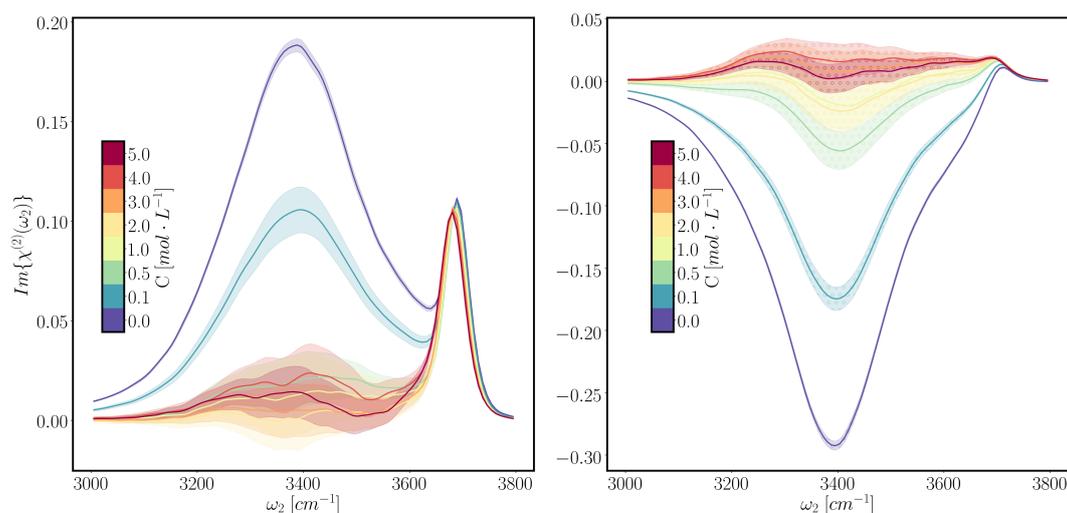


FIGURE 2.45 – Évolution du spectre SFGv, en polarisation SSP, résolu en phase, avec la concentration de chlorure de sodium entre 0.0 et 5.0 molL<sup>-1</sup> et avec une différence de potentiel de 1.0 V

[← cathode, anode →]

Comme représenté à la Fig. 2.45, nous observons que dès 0.5 molL<sup>-1</sup>, la composante  $\chi^3$  est supprimée. La bande haute fréquence est quasiment absente à l'anode et connaît un léger décalage vers le rouge avec l'augmentation de la concentration en sel.

Afin d'interpréter la bande basse fréquence, nous allons nous appuyer sur la décomposition spatiale des spectres SFGv, décrite à la Fig. 2.46. La composante  $\chi^{(3)}$  est atténuée par la baisse progressive de la longueur de Debye<sup>41</sup>.

La comparaison avec le spectre de l'eau nous permet d'identifier les différents modes d'élongation associés à des populations spécifiques aux sels. Les bandes autour de 3450 cm<sup>-1</sup> dans la première couche d'hydratation et de 3500 cm<sup>-1</sup> dans la seconde couche d'hydratation croissent avec l'augmentation de la quantité de chlorure. Tandis que la bande à 3450 cm<sup>-1</sup> est spécifique au chlorure et est associée à liaison hydrogène faible entre l'eau et un chlorure<sup>42</sup>, sûrement, partiellement désolvaté<sup>43</sup>. Cette population, légèrement décalée, existe en moindre mesure dans la seconde couche d'hydratation. La bande haute fréquence est associée aux chromophores de seconde couche, lié plus faiblement aux chlorures. Sa croissance avec la concentration à l'anode suggère une éventuelle coordinence à des anions qui ne sont pas à l'interface. Globalement, une réorientation des molécules d'eau de la seconde couche vers la première est observée.

L'absence de différence notable entre le spectre en présence de sel par rapport à celui de l'eau pure (voir Fig. 2.26) indique que la présence de sodiums ne perturbe pas énormément le réseau de liaisons hydrogènes.

◀<sup>41</sup>

La longueur de Debye donne la longueur caractéristique de "pénétration" du champ extérieur dans le cas d'un diélectrique infini contenant des charges ponctuelles à l'équilibre. Aux concentrations auxquelles nous travaillons, celle-

C	$\lambda_D$ [Å]
0.1	9.15
0.5	4.09
1.0	2.89
2.0	2.05
3.0	1.67
4.0	1.45
5.0	1.29

ci vaut :

TABLE 2.2 – Évolution de la longueur de Debye en fonction de la concentration en sel pour  $\epsilon = 71$  et  $T = 298.15$  K.

◀<sup>42</sup>

Cette conclusion est en accord avec la littérature. En effet, dans le bulk, il est connu que le mode de vibration du groupe OH, lié par liaison hydrogène au Cl<sup>-</sup>, a tendance à décaler le maximum d'absorption vers le bleu et à une fréquence de 3450 cm<sup>-1</sup> par rapport à un groupe lié par une liaison hydrogène plus forte à une autre molécule d'eau acceptrice ( $\sim 3400$  cm<sup>-1</sup>)[114, 115]

◀<sup>43</sup>

Une étude complète de la coordination des ions présenté par la suite permettra de vérifier cette affirmation

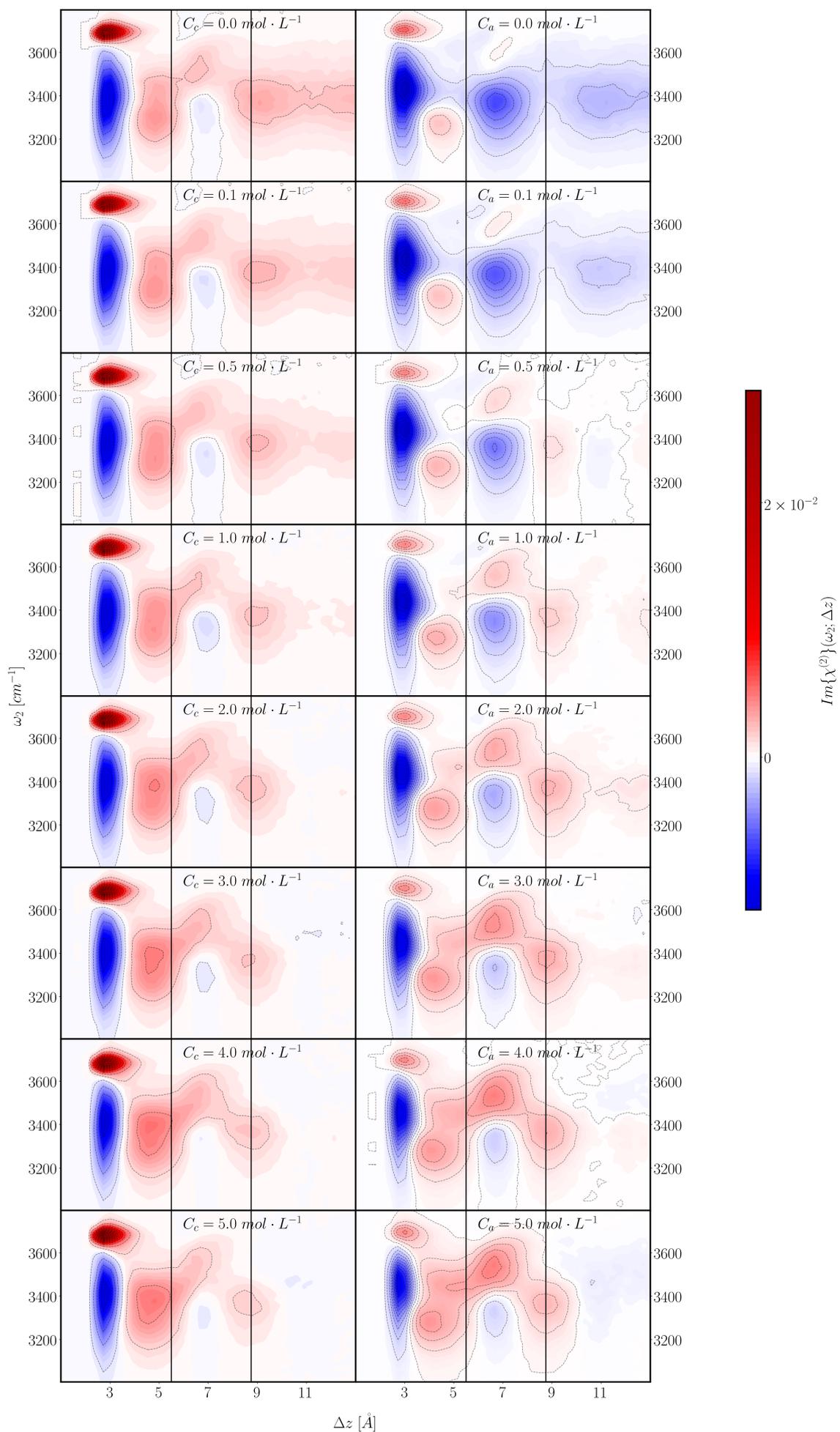


FIGURE 2.46 – Décomposition, en fonction de la distance  $\Delta z$  entre les oxygènes de chacun des chromophores et les électrodes des spectres SFGv calculés et résolus en phase pour différentes concentrations en chlorure de sodium sous une différence de tension de 1.0 V

[Le label  $C_k$  signifie qu'il s'agit de la concentration en solution pour l'électrode  $k$  où  $k = c$  à la cathode et  $k = a$  à l'anode]

### 2.3.2.3 Les orientations de l'eau fortement modifiée par les sels dans la seconde couche d'hydratation

La figure 2.47 montre deux choses :

1. la première couche est faiblement affectée par les sels, lesquels ont tendance à orienter préférentiellement les hydrogènes de l'eau vers l'électrode en comparaison à l'eau pure 2.6 (c.-à-d. que l'on a une décroissance des populations  $W_B^I$  en faveur des populations  $S$ ),
2. la même tendance est observée dans la seconde couche avec une croissance des populations pointant vers l'électrode.

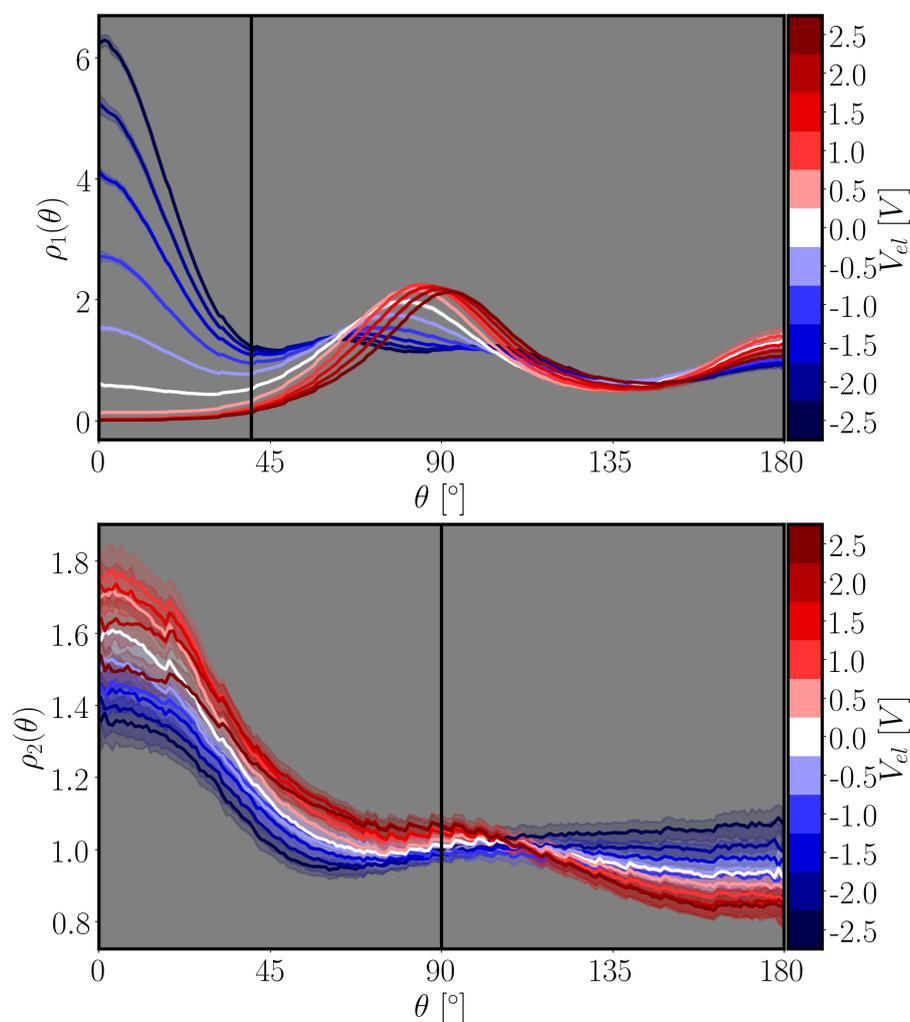


FIGURE 2.47 – Distribution angulaire des liaisons OH de l'eau par rapport à la normale à l'électrode à la première ( $\rho_1(\theta)$ ) et dans la seconde couche ( $\rho_2(\theta)$ ) d'hydratation du graphène à une concentration en chlorure de sodium de  $5.0 \text{ mol L}^{-1}$

[Dans le cas d'une distribution isotrope, la valeur de densité vaut 1. Les valeurs utilisées pour définir les populations à la première et seconde couche sont indiquées par des traits pleins verticaux]

L'évolution des populations est estimée via les densités d'orientation. À la première couche, nous retrouvons bien le même comportement que précédemment. À l'anode (voir Fig. 2.48), la comparaison des populations  $p_S$  donne :  $p_S(\text{H}_2\text{O}) \leq p_S(\text{NaCl} - 1.0\text{mol L}^{-1}) \leq p_S(\text{NaCl} - 5.0\text{mol L}^{-1})$ , montrant que la présence des sodiums et des chlorures favorise l'alignement à l'électrode.

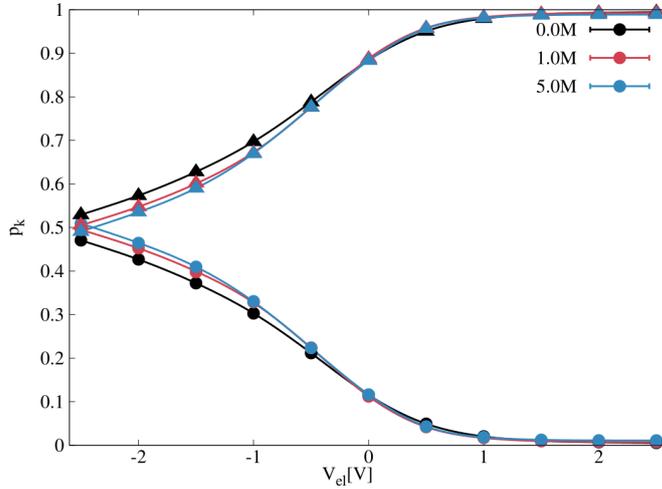


FIGURE 2.48 – Évolution des populations d'orientation de l'eau aux électrodes dans la première couche d'hydratation du graphène pour trois concentrations en NaCl  
 $[\circ : S, \Delta : W_{B,T}^I, \blacksquare : 0.0 \text{ mol L}^{-1}, \blacksquare : 1.0 \text{ mol L}^{-1}, \blacksquare : 5.0 \text{ mol L}^{-1}]$

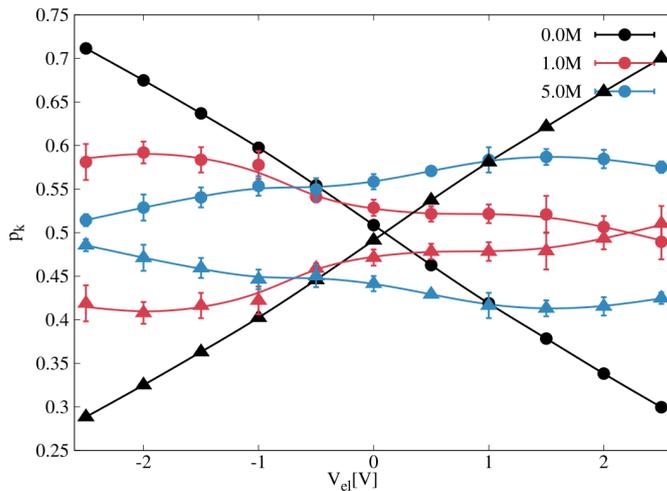


FIGURE 2.49 – Évolution des populations d'orientation de l'eau aux électrodes dans la seconde couche d'hydratation du graphène pour trois concentrations en NaCl  
 $[\circ : W_T^{II}, \Delta : W_B^{II}, \blacksquare : 0.0 \text{ mol L}^{-1}, \blacksquare : 1.0 \text{ mol L}^{-1}, \blacksquare : 5.0 \text{ mol L}^{-1}]$

Comme observé à la Fig. 2.49, en seconde couche, les sels désorganisent le réseau de liaison hydrogène. À faible concentration, l'eau continue de se réorienter vers l'électrode sous l'effet du potentiel. À forte concentration, on voit une inversion du comportement pouvant être associée au fait que les ions remplacent l'eau. Au lieu d'écranter les charges aux électrodes par une polarisation orientationnelle de l'eau, le processus dominant serait la migration des ions à l'interface. Ce phénomène sera discuté plus en détail par la suite lorsque nous nous intéresserons à l'écrantage des charges aux électrodes (voir Section 2.3.4).

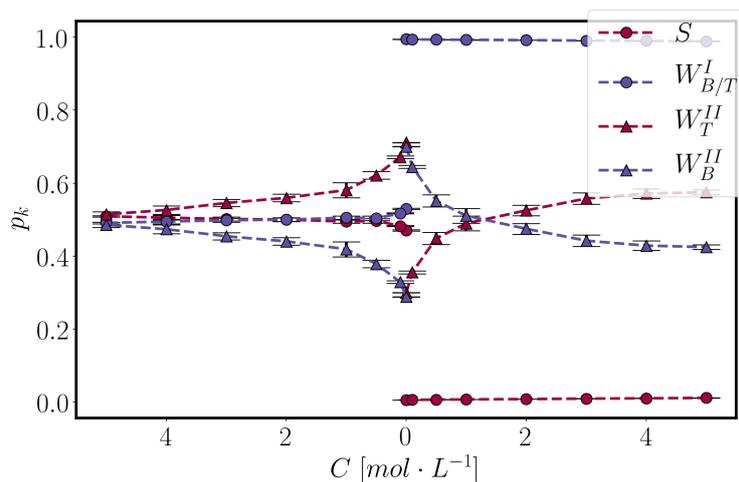


FIGURE 2.50 – Évolution des populations d’orientation de l’eau à l’anode (gauche) et la cathode (droite), soumis à une différence de tension de 5.0 V, à la première et seconde couche d’hydratation du graphène en fonction de la concentration en NaCl [← cathode, anode →]

Toutes ces observations peuvent être vérifiées par une analyse de l’évolution des populations cathodiques et anodiques avec l’ajout de sel sous un potentiel (de  $\pm 2.5$  V). La première couche est peu affectée par la présence de sel, exagérant légèrement les tendances observées dans l’eau pure. À la seconde couche d’hydratation, la cathode montre clairement des molécules d’eau dont les groupes OH sont moins alignés vers l’électrode par l’insertion des sodiums autour de 2.5 (IHP) et 5.0 Å (OHP). L’anode, quant à elle, montre une inversion des populations  $W_T^{II}$  et  $W_B^{II}$ . Il existe un accepteur de liaison hydrogène favorisant l’alignement des molécules d’eau vers l’électrode positive et sûrement associée à la bande autour de  $3450\text{ cm}^{-1}$  de l’eau.

#### BILAN :

☑ - *Interpréter les spectres SFGv sur la base des considérations structurales à la première et seconde couche d’hydratation.*

*La spectroscopie SFGv en polarisation SSP a montré que les molécules d’eau sont principalement impactées dans la seconde couche d’hydratation. L’augmentation du nombre de chlorures en première couche d’hydratation permet un alignement préférentiel avec une bande positive autour de  $3450\text{ cm}^{-1}$ . La disparition des populations pointant vers la solution à  $3300\text{ cm}^{-1}$  et la croissance à  $3500\text{ cm}^{-1}$  sont des structurations complexes due aux chlorures en seconde couche d’hydratation. Le sodium semble avoir un impact relativement faible sur les spectres SFGv.*

*Une étude de la réponse en polarisation SPS permettrait probablement de confirmer ces affirmations en sondant principalement les populations tangentielles à l’électrode.*

### 2.3.3 L’état de solvation des anions et des cations dépend de l’affinité à l’interface

À la partie précédente, nous avons pu par une analyse comparative, identifier les variations d’affinité de l’eau pour l’interface en la comparant à celle des cations et anions.

### 2.3.3.1 Solvation et désolvation des ions aux interfaces

La coordinence des sels avec les oxygènes de l'eau nous renseigne sur l'état de solvation de ceux-ci. Nous allons chercher à tracer la coordinence à la première sphère de solvation en fonction de la distance aux électrodes.

Pour cela, nous devons étendre la définition usuelle de la fonction de corrélation de paire en incluant une décomposition en fonction de la distance aux électrodes<sup>44</sup>. Pour cela, nous pouvons écrire sous forme continue :

$$g(r, \Delta z) = \begin{cases} \frac{L_x L_y}{4\pi r^2} \frac{\langle \sum_X \sum_O \delta(\Delta z - \Delta z_X) \delta(r - r_{X,O}) \rangle}{N_O \langle \sum_X \delta(\Delta z - \Delta z_X) \rangle} & \text{si } \sum_X \delta(\Delta z - \Delta z_X) \neq 0 \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (2.33)$$

$$= \begin{cases} \frac{1}{4\pi r^2} \frac{\langle \sum_X \sum_O \delta(\Delta z - \Delta z_X) \delta(r - r_{X,O}) \rangle}{N_O \rho_X(\Delta z)} & \text{si } \rho_X(\Delta z) \neq 0 \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (2.34)$$

où  $r_{X,O}$  est la distance radiale entre l'ion X et l'atome d'oxygène O,  $\Delta z_X$  la distance selon  $z$  entre l'électrode la plus proche et l'ion X,  $N_O$  est le nombre d'oxygènes dans la boîte et  $\rho_X$  la densité volumique locale moyenne en élément X.

On va s'intéresser à la coordinence dans la première sphère de solvation, définie comme la position du premier minimum local  $r_1$  de la fonction de corrélation de paires à différentes distances  $\Delta z$  des électrodes :

$$N_{XO}(\Delta z) = N_O \rho_X(\Delta z) \int_0^{r_1(\Delta z)} dr' 4\pi r'^2 g(r', \Delta z) \quad (2.35)$$

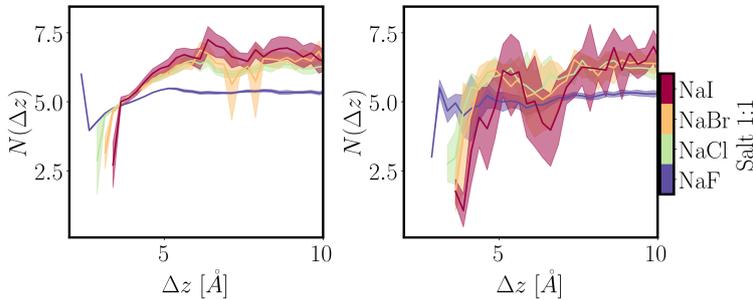


FIGURE 2.51 – Évolution de la coordinence anions-oxygène, dans les sels NaX dans la première sphère d'hydratation en fonction de la distance aux électrodes sous une différence de tension de 1.0 V ( $\pm 0.5$ V) et une concentration de 1.0 mol L<sup>-1</sup> [← anode, cathode →]

Les sections précédentes ont montré que les anions sont capables de former des couches compactes, à des distances aux électrodes inférieures à 5.5 Å avec un maximum autour de 3.5 Å. On peut se servir de ces indications dans notre interprétation de la Fig. 2.51 décrivant l'état de solvation des anions à l'interface. À l'anode, nous voyons surtout que ceux-ci présentent une réduction au maximum autour de 60 % de leur coordinence. Cette réduction est bien plus faible pour les fluorures qui semblent même se surcoordonner très près des électrodes. À la cathode, on voit que les anions présents présentent une solvation quasiment à la valeur "bulk"<sup>45</sup>.

◀<sup>44</sup>

En milieu homogène de volume finie  $V_{box}$ , la fonction de corrélation de paire peut s'écrire :

$$g(r) = \lim_{\delta r \rightarrow 0} \frac{V_{box}}{N_p} \frac{N_p(r)}{4\pi r^2 \delta r} \quad (2.32)$$

où  $N_p$  est le nombre total d'interaction de paire dans la boîte (soit  $N_O \cdot N_X$  entre un ion X et l'oxygène O) et  $N_p(r)$  le nombre moyen d'interaction de paire entre  $r$  et  $r + \delta r$ .

◀<sup>45</sup>

Naïvement, nous pourrions dire que seul les ions les mieux solvatés peuvent s'approcher de l'électrode car ils sont sûrement moins sensible à un champ externe, du fait que le champ exercé par leurs voisins est plus grand.

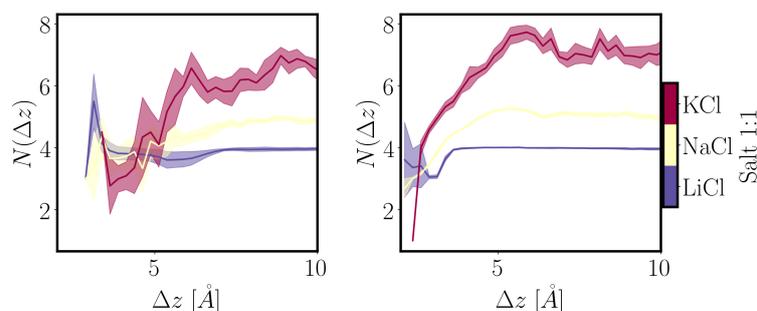


FIGURE 2.52 – Évolution de la coordinnce cations-eau, dans les sels XCl, à la première sphère d’hydratation en fonction de la distance aux électrodes sous une différence de tension de 1.0 V ( $\pm 0.5$ V) et une concentration de  $1.0 \text{ mol L}^{-1}$   
 [← anode, cathode →]

Dans le cas des cations, le même comportement est observé à la Fig.2.52. La coordination évolue de manière monotone avec le rayon effectif des cations (la coordination est diminuée au maximum de 40 % pour  $\text{K}^+$ , 30 % pour  $\text{Na}^+$  et 20 % pour  $\text{Li}^+$ ). Le potassium est capable de former des couches compactes, en moindre mesure que les anions, proches de l’interface (autour de 3.1 Å) alors que le lithium et le sodium sont plutôt des cations de seconde couche (maxima autour de 4.5 Å et 4.8 Å), justifiant l’hydratation préférentielle de la cathode par l’eau aux grands potentiels.

### 2.3.3.2 La coordinnce apporte quelques indications sur l’affinité des ions

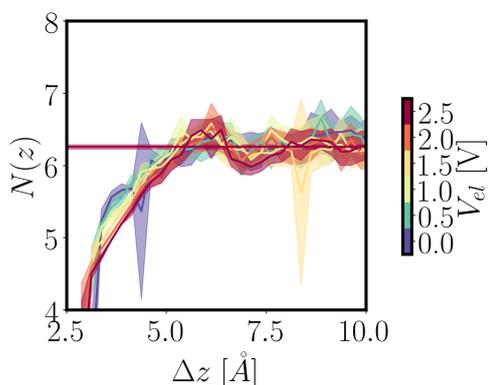


FIGURE 2.53 – Évolution de la coordinnce Cl–O à la première sphère d’hydratation en fonction de la distance à l’anode, pour un sel concentré à  $1.0 \text{ mol L}^{-1}$ , sous différents potentiels anodiques

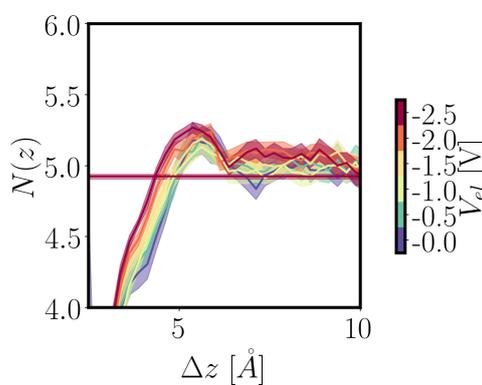


FIGURE 2.54 – Évolution de la coordinnce Na–O à la première sphère d’hydratation en fonction de la distance à la cathode, pour un sel concentré à  $1.0 \text{ mol L}^{-1}$ , sous différents potentiels cathodiques

La coordinnce apporte une légère indication sur l’affinité préférentielle de l’ion pour l’interface ou la phase liquide. Comme représenté aux Figs. 2.53 et 2.54, à 0.0 V, les anions et cations présentent le même comportement : une désolvatation à proximité de l’électrode puis une récupération de la valeur *bulk*. Élémeantairement, nous remarquons (voir Fig. 2.53) que les anions comme  $\text{Cl}^-$ , capables de se structurer en couche compacte, même au voisinage du point de charge nulle, ont tendance à perdre leurs coordinnces lorsque le potentiel s’éloigne de celui-ci. Au contraire, les cations comme  $\text{Na}^+$  (voir Fig. 2.54) qui présentent peu d’affinité pour l’interface ont tendance à se coordonner davantage aux potentiels plus cathodiques.

BILAN :

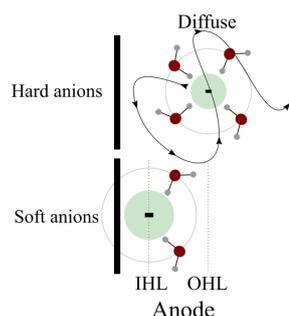


FIGURE 2.55 – Structure des anions aux interfaces

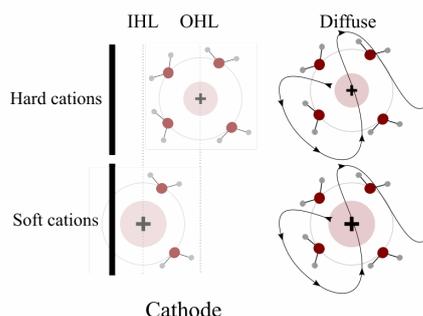


FIGURE 2.56 – Structure des cations aux interfaces

L'adsorption des anions et des cations est dissymétrique.

À l'anode (voir Fig. 2.55), les anions durs présentent une distribution en nombre diffuse et tendent à conserver leurs couches de solvation. Les gros anions mous présentent une affinité naturelle pour l'interface de graphène proche de son point de charge nulle, à l'image du comportement déjà observé aux interfaces eau-air, permettant la structuration en couche de Helmholtz interne (c.-à-d. des couches compactes désolvatées).

À la cathode, les cations (voir Fig. 2.56) présentent exclusivement un caractère diffus à potentiel nul. Les cations mous ( $K^+$ ) sont capable de former des couches compactes déshydratées loin du point de charge nulle (c.-à-d. à un potentiel d'électrode à partir duquel l'affinité des anions est plus grande pour la solution que pour l'interface) et les cations durs ( $Li^+$ ,  $Na^+$ ) sont capables de former des couches compactes hydratées.

### 2.3.4 Conséquence de l'affinité et de l'hydratation des ions sur les propriétés d'écrantage et capacitive de la cellule électrochimique

Dans les sections précédentes, nous avons pu autant expliquer l'affinité de l'eau que celle des ions pour l'interface. En nous appuyant sur nos observations, nous cherchons à établir un lien entre structure et propriété afin de comprendre le rôle des sels et de l'eau dans l'écrantage.

#### 2.3.4.1 L'écrantage des sels n'est pas parfait comme prédit par les modèles du continuum

Dans les modèles du continuum type GCS, le potentiel électrostatique évolue de manière monotone et décroissant (forme fonctionnelle proche d'une exponentielle décroissante). L'écrantage du champ extérieur est dicté par la longueur de Debye, dont la valeur décroît de manière monotone avec la concentration en ions et ne dépend pas de la nature du sel.

Par une estimation du potentiel de Poisson dans la cellule capacitive, nous montrons que ces modèles ne décrivent pas localement la physique du système.

##### 2.3.4.1.1 Les ions capables de former des couches compactes modifient le potentiel de Poisson à l'interface

Dans la Fig. 2.57, nous allons chercher à

comparer le potentiel de Poisson en présence de différents sels à  $1.0 \text{ mol L}^{-1}$ , par rapport à l'eau pure, sous une différence de tension de  $5.0 \text{ V}$ . Leur présence à  $1.0 \text{ mol L}^{-1}$  s'accompagne d'un parfait écrantage qui se traduit par une disparition du champ résiduel au milieu de la cellule. La cathode présente le même comportement électrostatique à l'interface pour les différents sels, synonyme que l'électrostatique est gouvernée par l'eau et le sodium. À l'anode, les sels présentent un comportement différent. Les fluorures présentent un profil semblable à l'eau, mais écranté. Les autres anions présentent une déformation des oscillations à l'interface, en particulier dans la première couche (à une distance autour de  $5.0 \text{ \AA}$  de l'électrode), rendant compte de l'augmentation de l'affinité des anions pour l'interface avec le rayon de Lennard-Jones.

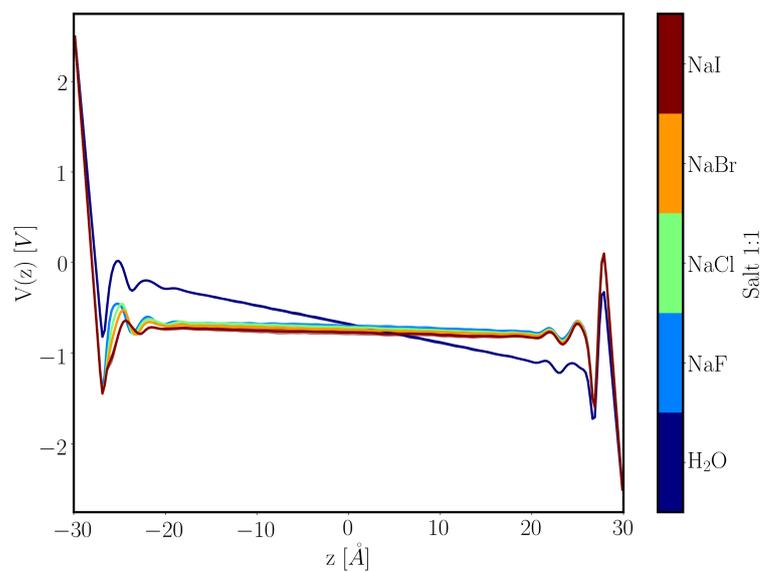


FIGURE 2.57 – Évolution du potentiel électrostatique sous  $5.0 \text{ V}$  pour différentes solutions électrolytiques d'halogénure de sodium à  $1.0 \text{ mol L}^{-1}$

À la Fig. 2.58, on s'intéresse à l'effet de différents cations sur le potentiel de Poisson. Les conclusions à l'anode sont les mêmes qu'au paragraphe précédent avec le chlorure. Le changement de cations permet de montrer deux choses :

1. en présence de cations peu structurants ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ), le profil cathodique est symétrique à l'anode ;
2. en présence de cations plus structurants ( $\text{K}^+$ ), le profil cathodique présente de nouveau un élargissement local en seconde couche semblable à celui de l'eau.

La présence de cations peu enclins à se structurer en couche compacte tend à supprimer les spécificités d'orientation de l'eau pure, comme montré à la Fig.2.49. Contrairement à ceux-ci, le potassium, le plus enclin à se structurer en couche compacte, déforme, comme pour l'eau pure, le maximum associé au potentiel électrostatique de la seconde couche.

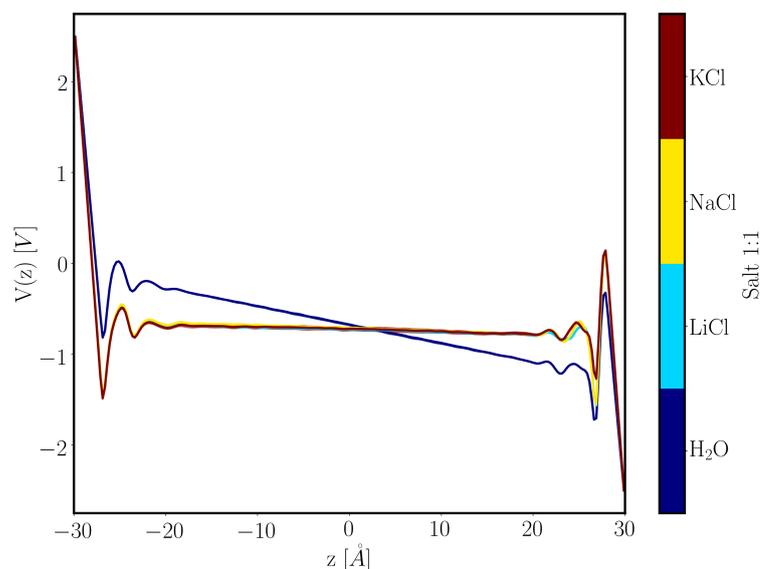


FIGURE 2.58 – Évolution du potentiel électrostatique sous 5.0 V pour différentes solutions électrolytiques d'un chlorure d'alcalin à  $1.0 \text{ mol L}^{-1}$

**2.3.4.1.2 Le champ résiduel au milieu de la cellule disparaît aux concentrations de l'ordre de la mole par litre** Nous allons réaliser une étude de l'évolution du champ résiduel au milieu de la cellule en fonction de la concentration en chlorure de sodium dans la boîte.

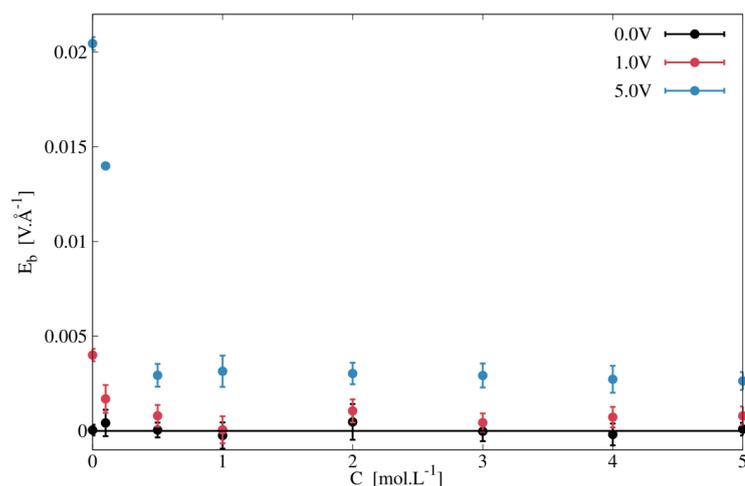


FIGURE 2.59 – Évolution du champ résiduel au milieu de la cellule en fonction de la concentration en NaCl à trois différences de tension

[■ : 0.0 V, ■ : 1.0 V, ■ : 5.0 V]

Comme observé à la Fig. 2.59, la référence à 0.0 V montre bien une composante nulle au milieu de la cellule. Sous 1.0 V, l'écrantage des sels est parfait dès  $0.5 \text{ mol L}^{-1}$ . Cependant, à de grands potentiels, les sels n'écrantent plus complètement le champ extérieur et un champ faible apparaît au milieu de la cellule. Ce champ résiduel est indépendant de la nature du sel et vaut environ  $0.003 \text{ V Å}^{-1}$  pour toute concentration autour ou au-dessus de la mole par litre.

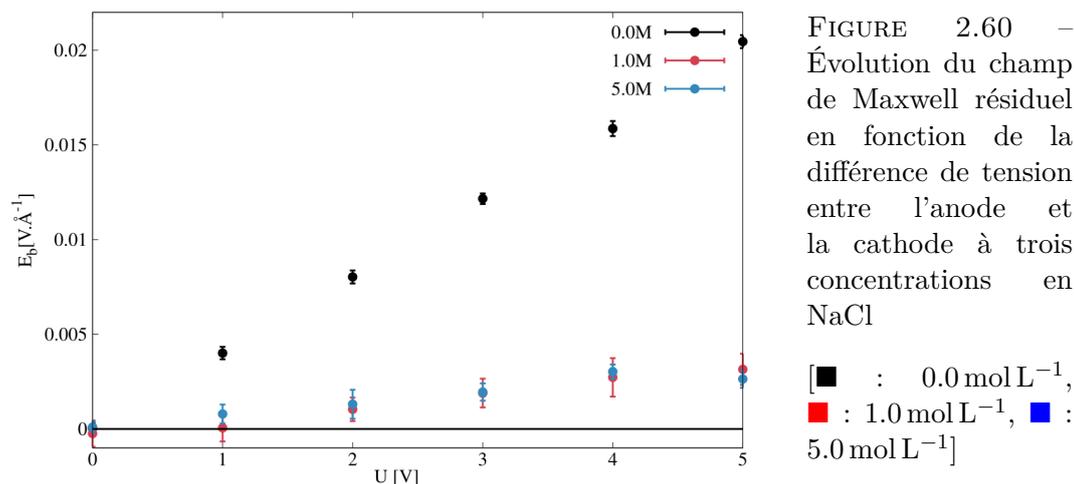


FIGURE 2.60 – Évolution du champ de Maxwell résiduel en fonction de la différence de tension entre l’anode et la cathode à trois concentrations en NaCl

[■ : 0.0 mol L<sup>-1</sup>,  
■ : 1.0 mol L<sup>-1</sup>, ■ : 5.0 mol L<sup>-1</sup>]

Cette observation est confirmée par la Fig. 2.60, où pour une différence de tension supérieure à 2.0 V (soit un champ extérieur de  $3.4 \cdot 10^{-2} \text{ V } \text{Å}^{-1}$ ) montre l’existence d’un champ au milieu de la cellule faible, mais non nul. À forte différence de potentiel, il existe un léger excès de charge positive à l’anode par rapport à la cathode.

### 2.3.4.2 L’écrantage aux électrodes : une compétition entre l’eau et les sels

En nous appuyant sur le modèle simplifié décrit ci-dessous, nous allons pouvoir nous intéresser à l’écrantage des charges aux électrodes en fonction de nos différents paramètres de contrôle que sont le potentiel d’électrode et les sels (nature et concentration).

**2.3.4.2.1 Principe de l’analyse** Dans les modèles d’électrochimie type GCS, la distance d’écrantage est décrite par la longueur de Debye. Or, cette longueur considère que l’eau est un milieu diélectrique infini et homogène[116], et que les sels n’affectent l’écrantage que par le biais de leur nombre. Il est connu qu’à une interface, l’eau a un comportement diélectrique complexe et que l’effet de sels ne peut se résumer à un effet de nombre.

Afin d’interpréter qualitativement l’écrantage en présence de sels, nous allons réaliser un modèle analogique simple d’une interface : le condensateur plan.

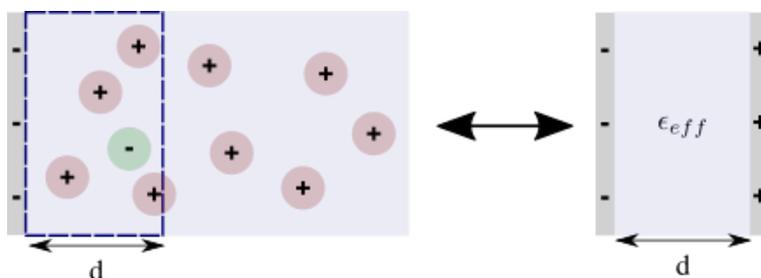


FIGURE 2.61 – Modèle de condensateur surfacique

Celui-ci s’établit à partir de deux considérations :

- la distance d’écrantage est déterminée par la position de la surface de Gauss à laquelle la condition de neutralité entre les charges des sels et de l’électrode s’annulent, c’est-à-dire tel que :

$$\sigma_m + \sigma_{\oplus}(d) + \sigma_{\ominus}(d) = 0 \quad (2.36)$$

où  $\sigma_{\oplus}$  (resp.  $\sigma_{\ominus}$ ) est la densité surfacique de charge des cations (resp. anions) intégrée jusqu'à une distance  $d$  de l'électrode.

- l'eau intervient sous la forme d'un milieu diélectrique de permittivité effective :  $\epsilon_{eff}$

Afin de déterminer cette permittivité relative, nous estimerons le champ électrique moyen dans ce condensateur tel que :

$$\langle E \rangle_d = \frac{1}{d} \int_0^d -\vec{\nabla} V d\Delta z' \quad (2.37)$$

$$\langle E \rangle_d = -\frac{V(d) - V_{el}}{d} \quad (2.38)$$

Or, nous savons que dans un condensateur, le déplacement électrique  $D$ , orienté selon la normale sortante, est proportionnel à la densité de charge surfacique :

$$D = \sigma_m \quad (2.39)$$

On peut donc estimer une constante d'écran effective comme :

$$\epsilon_{eff} \sim \frac{4\pi D}{\langle E \rangle_d} \quad (2.40)$$

$$\sim \frac{4\pi\sigma_m}{V_{el} - V(d)} d \quad (2.41)$$

**2.3.4.2.2 L'écrantage dépend du caractère dur/mou de l'anion** Ce type d'analyse a été conduit à des interfaces de platine pour des simulations QM-MM, appelées DFT-Classical Explicit Solvent)[117-119]. Dans celles-ci, l'électrode est modélisée de manière quantique et le solvant de manière classique afin de reproduire le plus fidèlement possible les propriétés de mouillage à l'électrode. Dans un papier de 2022[120], les développeurs de cette technique se sont intéressés à l'écrantage des électrodes de platine en présence de chlorure de sodium<sup>46</sup>. Leurs principales conclusions peuvent se résumer comme suit :

- l'écrantage à la cathode est assuré par les sels tandis qu'à l'anode, il est assuré par l'eau ;
- l'écrantage à la cathode connaît deux régimes :
  1. un régime de faible densité de charge surfacique où les réorientations de l'eau, favorisée par l'affinité préférentielle du proton pour l'interface cathodique ;
  2. un régime de forte densité de charge surfacique où l'écrantage est surtout assuré par les cations.

Leur approche s'est révélée propice à l'interprétation de l'effet catalytique que peut avoir la double couche sur la réduction du dioxyde de carbone.

Les modèles d'ions que nous employons, calibrés pour satisfaire le bon comportement structural et dynamique dans l'eau *bulk*[41], n'ont pas vocation à reproduire les résultats expérimentaux. En effet, il est connu que reproduire l'adsorption spécifique de l'eau ou des ions nécessite un travail fin de calibration des champs de force (comme le montre, par exemple les paramètres de mouillabilité aux interfaces eau-graphite dans [121]). Cependant, par notre travail préalable sur l'affinité de l'eau et des ions à l'interface, nous pouvons toujours établir des tendances entre la structure *in silico* et l'écrantage.

◀ 46

Pour assister le lecteur, nous incluons la donnée de référence pour la discussion par la suite

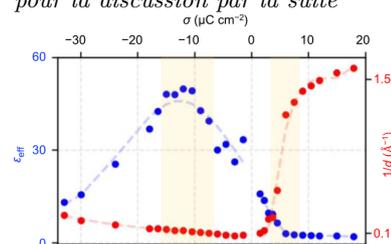


FIGURE 2.62 – Évolution de la distance d'écrantage et de la constante d'écran en fonction de la densité de charge surfacique à l'électrode de platine pour NaCl à  $1.0 \text{ mol L}^{-1}$ . [reproduit de [120]]

Pour nos sels, nous savons que NaCl, NaBr et NaI présentent une forte adsorption spécifique à l'interface, pouvant former une couche compacte à charge nulle. Les anions plus durs comme les fluorures présentent un caractère plus diffus et se structurent peu à l'interface. Comme observé la Fig. 2.63, à l'anode, l'écrantage se comporte exponentiellement en présence du fluorure alors qu'il présente une couche compacte d'anion, puis un déclin diffus pour les autres anions. La cathode présente, même sous  $-0.5\text{ V}$  ( $\sim -5.0\ \mu\text{C cm}^{-2}$ ), une première couche très compacte pour les gros anions, sur-écrantant l'électrode en fonction de leur affinité respective pour l'interface ( $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ ).

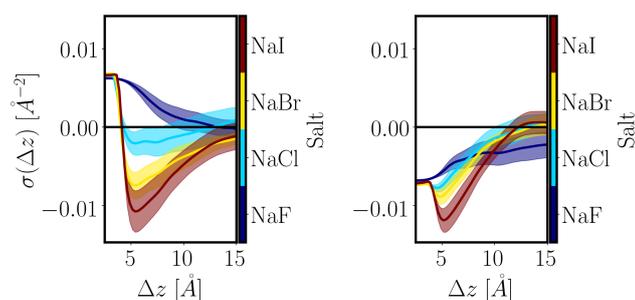


FIGURE 2.63 – Évolution de profil de densité de charge surfacique pour divers sels à une concentration de  $1.0\text{ mol L}^{-1}$  et sous une différence de potentiel de  $1.0\text{ V}$  ( $\pm 0.5\text{ V}$ )

[← anode, cathode →]

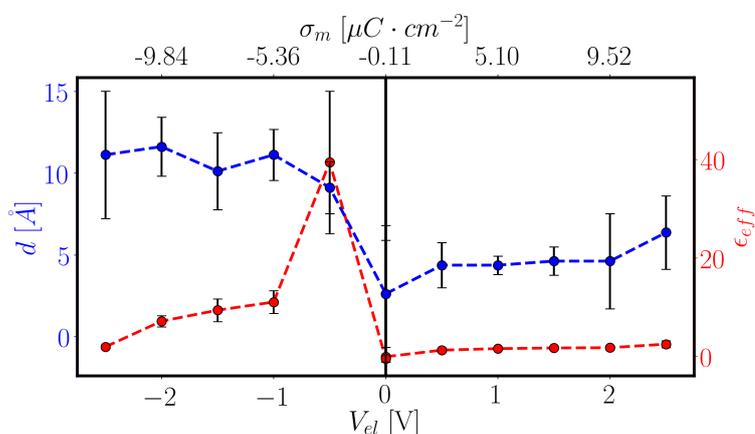


FIGURE 2.64 – Évolution de la constante d'écran  $\epsilon_{eff}$  et de la distance d'écrantage  $d$  à chacune des électrodes pour une concentration en NaCl de  $1.0\text{ mol L}^{-1}$

Nous appliquons le modèle décrit Sec. 2.3.4.2.1, et décrivons la longueur d'écrantage  $d$  et le paramètre d'écrantage  $\epsilon_{eff}$  en fonction du potentiel d'électrode à la Fig. 2.64. En accord avec les calculs DFT-CES, nous observons deux régimes pour la distance d'écrantage :

1. à l'anode, celle-ci est analogue à celle du premier pic d'adsorption anion-métal,
2. à la cathode, celle-ci vaut environ  $12\text{ \AA}$ , distance qualitativement en accord avec la distance de Debye ( $\sim 4\lambda_D$ ).

L'écrantage à l'anode indique une permittivité proche du vide ( $\epsilon_{eff} \sim 1$ ), synonyme d'une couche anionique compacte et de l'absence d'eau en contact direct avec l'interface. Les sels durs, type NaF, présentent un comportement très différent avec une constante d'écran effective autour de 4-5, signe d'un écrantage par l'eau dans la première couche.

À la cathode, le comportement s'éloigne quantitativement des résultats DFT-CES<sup>47</sup>. En effet, l'écrantage de l'eau commence à diminuer pour des charges surfaciques à l'électrode inférieures à  $-10\ \mu\text{C cm}^{-2}$  dans [120], alors que nous présentons cette même caractéristique pour des charges surfaciques autour de  $-2 - -3\ \mu\text{C cm}^{-2}$  ( $= -0.5\text{ V}$ ). Cette tendance doit traduire une saturation des réorientations de l'eau qui survient bien plus tôt qu'en DFT-CES. La croissance de l'écrantage jusqu'à  $-0.5\text{ V}$  est indicateur d'une plus libre rotation de l'eau qu'à  $0.0\text{ V}$ , causée par le gain d'affinité de l'eau vis-à-vis de l'interface par rapport aux autres molécules d'eau<sup>48</sup>. À très basse tension (loin du point de charge nulle), l'eau, saturée, contribue moins à l'écrantage.

◀ 47

*La différence de nature chimique de l'interface et l'absence de polarisabilité dans nos ions doit être la principale cause des différences que nous observons.*

◀ 48

*C'est autour de  $-0.5\text{ V}$  (voir 2.6) que la réorientation moyenne de l'eau est la plus proche de  $90^\circ$ , signe d'une distribution plus proche d'une distribution uniforme.*

L'écrantage doit être assuré par le sodium, puisque la distance d'écrantage atteint un plateau autour de 12 Å et la constante d'écran diminue.

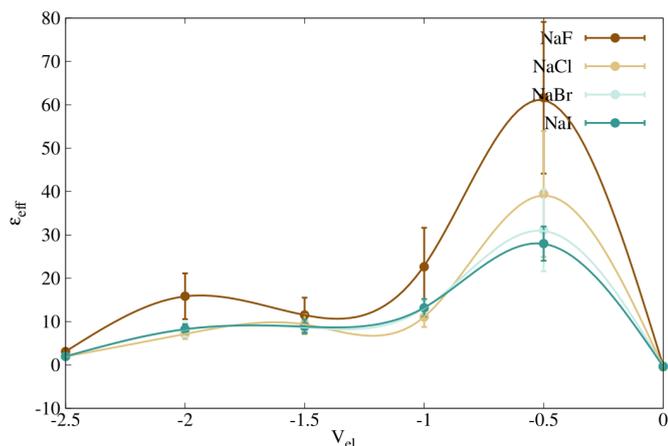


FIGURE 2.65 – Évolution de la constante d'écran  $\epsilon_{eff}$  en fonction du potentiel d'électrode pour les différents ions à une concentration de  $1.0 \text{ mol L}^{-1}$ .

L'utilisation de différents anions (voir Fig. 2.65) montre que l'eau n'est pas impliquée de la même manière dans l'écrantage en fonction de la capacité du sel à se structurer en couches organisées. Le comportement de l'eau en présence d'un sel destructurant est assez proche de ce qui serait attendu de l'eau *bulk*. En présence d'un sel capable de former une couche compacte, l'écrantage est d'autant plus assuré par le sel que l'affinité du sel pour l'électrode est grande.

Nous savons que l'affinité du sel pour l'interface est modulée par le degré de saturation dans la première couche.

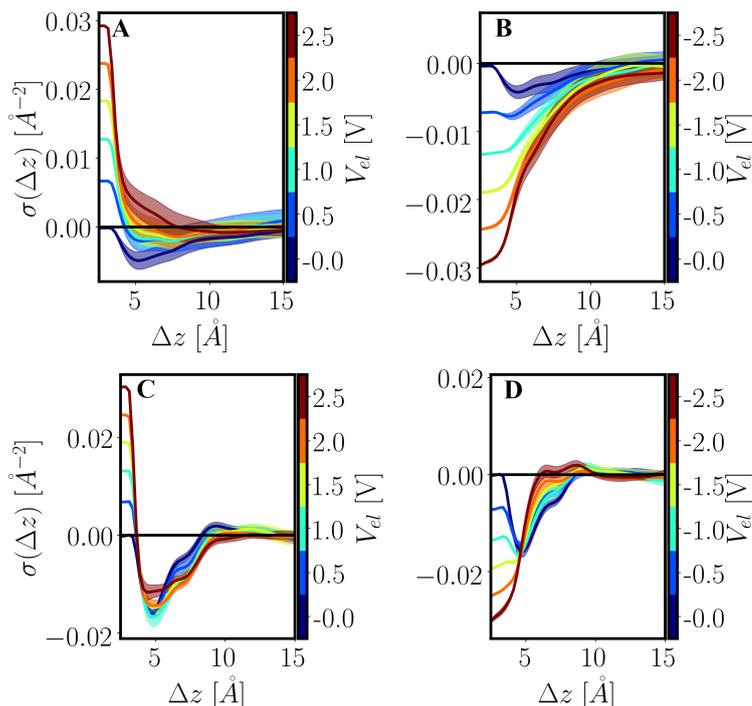


FIGURE 2.66 – Évolution de la charge surfacique  $\sigma$  en fonction de la distance aux électrodes  $\Delta z$  à différent potentiel d'électrode appliqué

[**A** : Anode à  $1.0 \text{ mol L}^{-1}$  de NaCl, **B** : Cathode à  $1.0 \text{ mol L}^{-1}$  de NaCl, **C** : Anode à  $5.0 \text{ mol L}^{-1}$  de NaCl, **D** : Cathode à  $5.0 \text{ mol L}^{-1}$  de NaCl]

Comme observé à la Fig. 2.66, une analyse des profils de densité de charge métallions nous montre deux comportements limites. À faible concentration, les anions possèdent une forte affinité, laquelle se traduit par la formation d'une couche compacte à l'anode. À la cathode, le comportement est diffus et causé par deux processus physiques : le départ des anions marqué par la perte de l'épaulement autour de 4.5 Å et le comportement très diffus du sodium.

Lorsque l'on atteint un régime de force ionique importante, l'anode et la cathode présentent toutes deux un écrantage sur une distance très courte. À l'anode, l'écrantage

est toujours gouverné par la longueur de Debye, laquelle est très courte ( $\sim 4\lambda_D \sim 5.2 \text{ \AA}$ ). La trop forte affinité de l'anion pour l'interface sur-écran la première couche conduisant à une compensation par les cations dans la seconde couche.

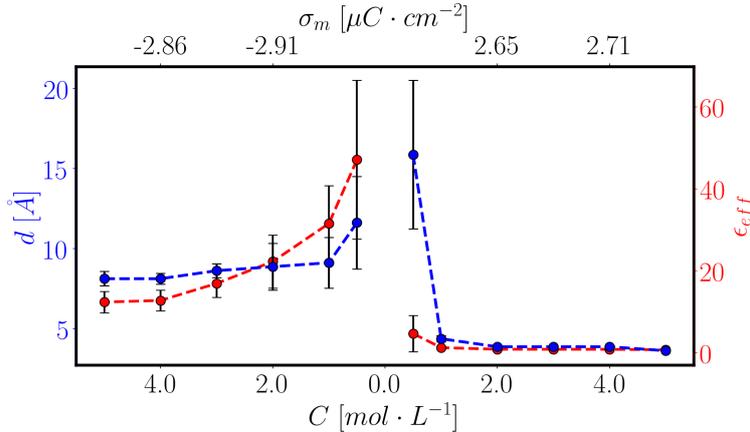


FIGURE 2.67 – Évolution de la constante et de la distance d'écrantage en fonction de la concentration en sel aux deux électrodes.

[← cathode, anode →]

Dans le modèle d'écrantage employé (voir Fig. 2.67), cela se traduit assez simplement par les considérations suivantes :

- à toute concentration pour un sel possédant une forte affinité pour l'interface, l'écrantage des sels augmente d'autant plus que la charge d'électrode est importante, celui-ci garantit l'écrantage du moment qu'il sature l'interface (la distance d'écran converge rapidement à la distance  $d \sim$  distance moléculaire surface-sel) ;
- sur l'électrode de même charge, le comportement d'écrantage est dépendant du potentiel. À potentiel cathodique (observé à  $-0.5 \text{ V}$  et  $-2.5 \text{ V}$ ), la contribution de l'eau à l'écrantage diminue avec l'accumulation en ion sodiums. Le comportement cathodique corrèle relativement bien avec l'estimation de la longueur de Debye, synonyme d'un écrantage cationique diffus (voir Fig. 2.68 à  $0.5 \text{ V}$ ).

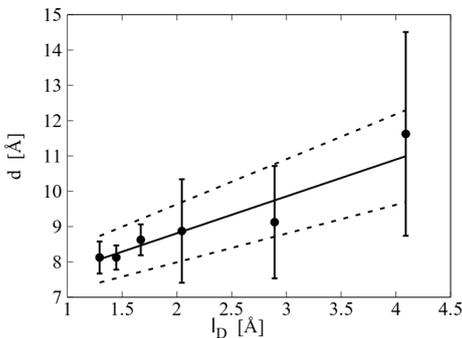


FIGURE 2.68 – Corrélation affine entre la longueur de Debye estimée ( $\epsilon = 71$ ,  $T = 298 \text{ K}$ ) en fonction de la longueur d'écrantage de l'échantillon sous une différence de tension de  $1.0 \text{ V}$

Ces considérations pourraient être confirmées en s'appuyant sur une étude en concentration d'un anion dur et un cation mou vis-à-vis de l'interface.

### 2.3.4.3 Capacité différentielle est asymétrique à chacune des électrodes

Dans cette sous-section, nous allons chercher à lier nos données aux mesures historiques d'électrocapillarité<sup>49</sup> [24]. Ces mesures permettent d'analyser la variation de l'énergie libre de tension de surface entre les phases liquide et solide en fonction du potentiel d'électrode,

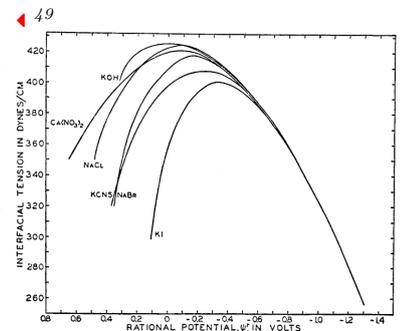


FIGURE 2.69 – Évolution de la tension de surface du mercure avec divers sels en fonctions du potentiel d'électrode à  $18 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $1.013 \text{ bar}$ . [ $1.0 \text{ dyn/cm} = 1.0 \text{ mN m}^{-1}$ , tiré de [24]] Ces mesures nous montrent que la tension de surface diminue lorsque l'on s'éloigne du point de charge nulle, comportement relativement bien décrit par 2 branches de parabole. À potentiel fortement cathodique, la tension de surface ne présente pas de spécificité à la nature de l'ion. À potentiel anodique, le comportement devient spécifique à la nature de l'anion et à sa capacité à s'adsorber à l'interface du mercure.

- la tension de surface dépend peu de la nature des cations ;
- la tension de surface est peu influencée par la nature des sels au-dessus du point de charge nulle.

Dans un système à potentiel constant, la capacité différentielle du système est définie par la variation de la charge anodique sur la variation de potentiel total :

$$C_d = \left( \frac{\partial \sigma_a}{\partial U} \right) \quad [\mu\text{F}/\text{cm}^2] \quad (2.42)$$

Il a été montré dans des systèmes équivalents que la capacité peut être estimée par le biais de l'évolution de la densité de charge moyenne aux électrodes ou à partir du théorème de la réponse linéaire[122-124]. Par la première approche, les courbes suivantes sont obtenues.

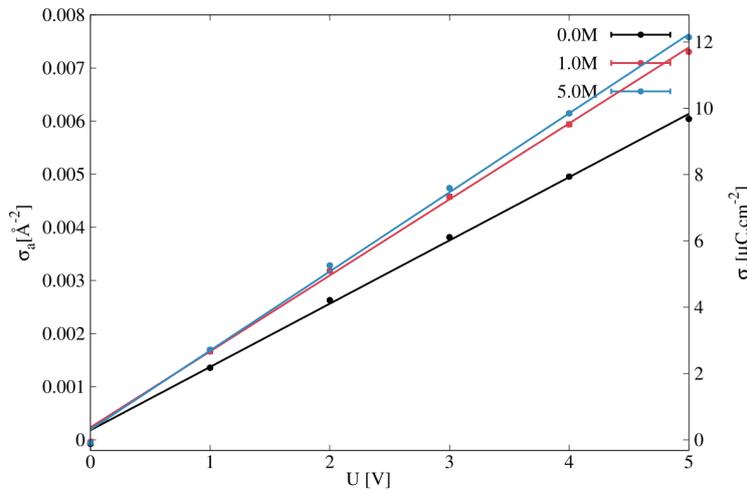


FIGURE 2.70 – Évolution de la charge surfacique à l’anode en fonction de la différence de potentiel à 3 concentrations de NaCl : 0.0 mol L<sup>-1</sup> (■), 1.0 mol L<sup>-1</sup> (■) et 5.0 mol L<sup>-1</sup> (■)

[● : données de simulation, – : modèle affine d'évolution de la capacité différentielle]

Lorsque les électrodes sont allumées, la charge aux électrodes évolue de manière linéaire avec la tension. La capacité différentielle peut être calculée par le biais d'un modèle affine<sup>50</sup> et montre que la présence de sel augmente la capacité. Les effets de concentration autour de la molaire sont négligeables, à associer au fait que les comportements capacitifs sont associés aux structures des premières couches de fluide électrolytique aux électrodes.

Cependant, nous cherchons à lier ces évolutions avec la nature moléculaire des réarrangements aux interfaces. En nous appuyant sur les traitements de P. Willard[70], nous allons considérer que la capacité différentielle se comporte différemment au-dessus et en dessous du point de charge nulle, c'est-à-dire que :

$$\frac{1}{C_d} = \underbrace{\left( \frac{\partial V_a - V_s}{\partial \sigma_a} \right)}_{C_{d,a}^{-1}} + \underbrace{\left( \frac{\partial V_c - V_s}{\partial \sigma_c} \right)}_{C_{d,c}^{-1}} \quad (2.43)$$

où  $V_s$  est le potentiel électrostatique au milieu de la solution<sup>51</sup> .

◀ 50

$C$ [mol L <sup>-1</sup> ]	$C_d$ [μF/cm <sup>2</sup> ]	$\delta C_d$ [μF/cm <sup>2</sup> ]
0.0	1.91	0.05
1.0	2.29	0.06
5.0	2.39	0.05

TABLE 2.3 – Estimation de la capacité différentielle du système pour différentes concentrations en sel

◀ 51

Le potentiel de référence en solution électrolytique est relativement simple à définir du fait de l'absence de champ électrique notable au milieu de la cellule (voir Section 2.3.4), c.-à-d. que :

$$E_b \sim 0$$

Pour l'eau pure, nous considérons le milieu de la cellule comme une référence par comparaison même si cela constitue une grosse approximation

On va supposer que la densité de charge du métal évolue linéairement depuis le point de charge nulle. La densité de charge au métal ( $m$ ) peut donc s'écrire :

$$\sigma_m(\Delta V) = \begin{cases} \sigma_{0,c} + C_{d,c}\Delta V & \text{si } \Delta V < \Delta V_{ZPC} \\ \sigma_{0,a} + C_{d,a}\Delta V & \text{si } \Delta V \geq \Delta V_{ZPC} \end{cases} \quad (2.44)$$

où  $\Delta V$  est la différence de potentiel électrode-solution et  $\sigma_{0,c}, \sigma_{0,a}$  l'état de charge extrapolé à différence de potentiel nul.

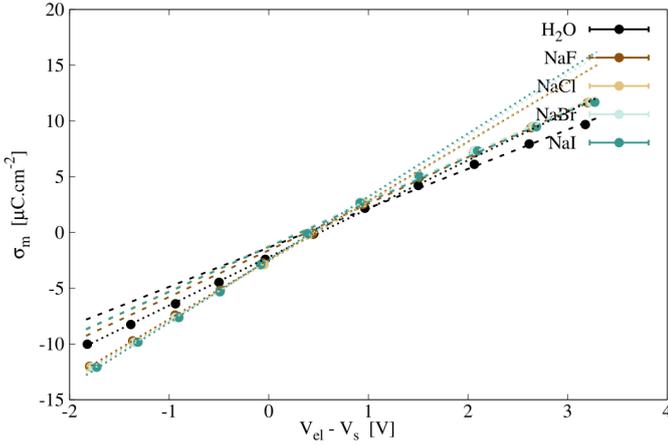


FIGURE 2.71 – Évolution de la capacité différentielle anodique et cathodique pour différents sels à  $1.0 \text{ mol L}^{-1}$

[le modèle linéaire est appliqué à la branche  $\cdot \cdot \cdot$  : cathodique et  $- - -$  : anodique]

À partir de la figure 2.71, plusieurs choses peuvent être immédiatement remarquées :

1. la présence d'un sel a pour effet d'augmenter systématiquement la capacité du milieu ;
2. la cathode présente une capacité différentielle plus grande que l'anode en présence où l'absence de sel, comportement déjà observé pour NaCl dans des systèmes similaires [125] et s'explique la différence de capacité d'écrantage des cations et anions [47] ;
3. la capacité différentielle<sup>52</sup> augmente dans le sens :

$$\text{NaI} > \text{NaBr} > \text{NaCl} > \text{NaF}$$

Les valeurs obtenues sont cohérentes avec celles d'autres systèmes équivalents[126].

Afin d'interpréter ces résultats, nous allons construire un modèle simplifié afin de nous ramener à des courbes d'énergie libre. En considérant la continuité de la densité de charge avec le potentiel d'électrode<sup>53</sup> :

$$\sigma_m(\Delta V_{ZPC}^-) = \sigma_m(\Delta V_{ZPC}^+) \quad (2.45)$$

$$\Delta V_{ZPC} = \frac{\sigma_{0,a} - \sigma_{0,c}}{C_{d,c} - C_{d,a}} \quad (2.46)$$

où  $\Delta V_{ZPC}$  représente la différence de potentiel au point de charge nulle.

D'après la relation de Lippmann[127], la charge surfacique à l'électrode est liée à la dérivée de l'énergie libre de tension de surface métal-solution avec le potentiel d'électrode :

$$\sigma_m(\Delta V) = - \left( \frac{\partial \gamma}{\partial \Delta V} \right)_{N,V,T} \quad (2.47)$$

$$(2.48)$$

52

Systèmes	$C_{d,c}$	$C_{d,a}$
$H_2O$	$4.33 \pm 0.06$	$3.52 \pm 0.11$
$NaF$	$5.31 \pm 0.05$	$4.18 \pm 0.11$
$NaCl$	$5.34 \pm 0.07$	$4.05 \pm 0.12$
$NaBr$	$5.56 \pm 0.10$	$4.07 \pm 0.14$
$NaI$	$5.66 \pm 0.08$	$4.04 \pm 0.13$

TABLE 2.4 – Capacité différentielle anodique et cathodique, exprimée en  $\mu\text{F cm}^{-2}$ , pour différents halogénures alcalins.

53

L'énergie électrique surfacique est une grandeur nécessairement continue, laquelle implique une continuité de la densité surfacique de charge.

On peut alors en déduire le comportement parabolique suivant :

$$\gamma(\Delta V) - \gamma_{ZPC} = - \int_{\Delta V_{ZPC}}^{\Delta V} \sigma_m(\Delta V) d\Delta V \quad (2.49)$$

$$\gamma_{ZPC} - \gamma(\Delta V) = \begin{cases} \sigma_{0,a}(\Delta V - \Delta V_{ZPC}) + \frac{1}{2}C_{d,a}(\Delta V^2 - \Delta V_{ZPC}^2) & \text{si } \Delta V \geq \Delta V_{ZPC} \\ \sigma_{0,c}(\Delta V - \Delta V_{ZPC}) + \frac{1}{2}C_{d,c}(\Delta V^2 - \Delta V_{ZPC}^2) & \text{si } \Delta V < \Delta V_{ZPC} \end{cases} \quad (2.50)$$

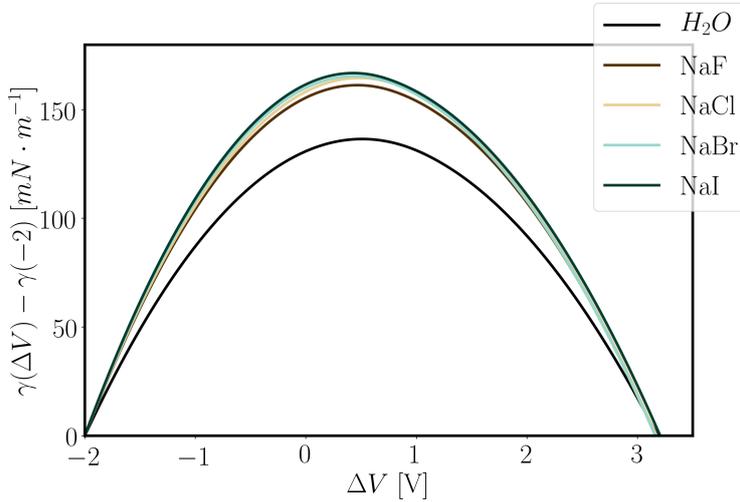


FIGURE 2.72 – Évolution de la tension de surface en fonction du potentiel d'électrode.

Les courbes présentées à la Fig. 2.72 nous permettent de classer les anions en fonction du coût de charge. Par simplicité de lecture, les courbes ont été décalées en énergie libre à  $-2$  V. Nous observons bien que les tendances suivent l'affinité des ions pour l'interface. À l'anode (resp. la cathode), la variation d'énergie libre de surface sous un changement de potentiel est d'autant plus grande (resp. faible) que l'anion a un rayon de Lennard-Jones important.

Notre modèle de description relativement rudimentaire ne permet pas de tenir compte de la polarisabilité des ions et d'éventuelle absorption spécifique qui doivent permettre de se rapprocher des valeurs expérimentales (*p. ex.* NaCl a une capacité autour de  $10 \mu\text{F cm}^{-2}$  à des électrodes de carbone [128]).

#### 2.3.4.4 La charge à l'électrode est modifiée par les sels

À la Fig. 2.73, nous nous sommes encore intéressés à l'état de charge atomique des électrodes. On observe qu'en présence de sels, trois conclusions peuvent être tirées :

1. la forme fonctionnelle en présence et absence de sels est équivalente et la distribution de charge atomique reste bimodale ;
2. les distributions de charges atomiques sont élargies, ce qui est à associer à l'augmentation de la capacité différentielle du système avec la concentration en sel ;
3. le coût de charge de la cathode est toujours plus important que l'anode, mais varie de manière non monotone avec la concentration en sel.

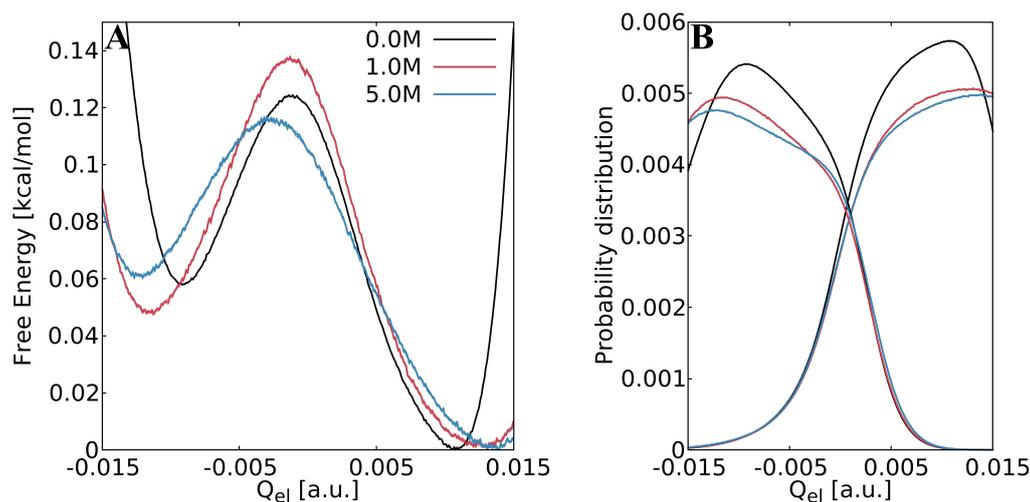


FIGURE 2.73 – **A.** Évolution de l'énergie libre associée à la charge atomique de l'électrode pour trois concentrations en sel dans la solution ; **B.** Décomposition par électrode de la distribution de charge atomique

[■ : 0.0 mol L<sup>-1</sup>, ■ : 1.0 mol L<sup>-1</sup>, ■ : 5.0 mol L<sup>-1</sup>]

#### BILAN :

☑ - Mesurer les conséquences de cette différence d'affinité sur l'écrantage aux électrodes.

L'écrantage est une notion complexe à appréhender dépendant à la fois de la nature moléculaire des ions (affinité à l'interface) et de leur concentration, spécificités que l'on ne retrouve pas dans les modèles du continuum de type GCS. L'approche employée, bien que très simplifiée, permet de mettre en avant la signature moléculaire de chacun des écrantages.

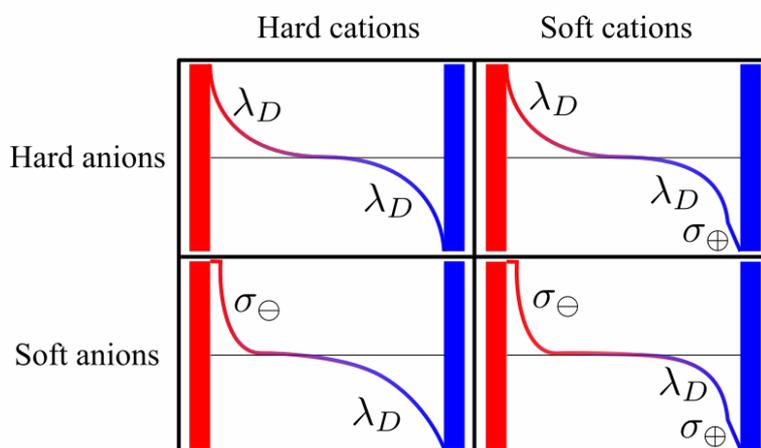


FIGURE 2.74 – Représentation schématique des types d'écrantages en fonction des combinaisons anion dur/mou, cation dur/mou dans un condensateur électrolytique aqueux

[ $\sigma_{\ominus}$  : distance moléculaire métal-anion,  $\sigma_{\oplus}$  : distance moléculaire métal-cation,  $\lambda_D$  : longueur de Debye, ■ : charge positive, ■ : charge négative]

Si on se place en conditions de dilution modérée, il est parfaitement identifié que l'écrantage présente deux cas limites :

1. celui de forte adsorption des ions, qui s'organisent en couches compactes, dont la distance d'écrantage est la distance d'approche métal-ion ;
2. celui de faible adsorption des ions, qui s'organisent en couches diffuses, dont la distance d'écrantage est corrélée à la distance de Debye, associée à l'extinction du champ externe.

Un régime diffus existe a priori si la couche compacte d'ions n'atténue que partiellement la charge aux électrodes. À concentration croissante, le régime d'écrantage diffus converge vers un régime de couches compactes.

Ces résultats se retrouvent dans la capacité différentielle anodique et cathodique. L'eau présente une légère dissymétrie dans sa capacité différentielle, 25% plus grande à la cathode qu'à l'anode. Ceci résulte d'un écrantage cathodique moins important que l'écrantage anodique. Les sels accentuent cette dissymétrie. À l'anode, les charges ont tendance à être fortement écrantées, pour des tensions faibles, à des distances moléculaires alors que la cathode présente plutôt un écrantage longue portée à associer au caractère diffus des cations.

## 2.4 Conclusion et perspectives

### RAPPEL DES PROBLÉMATIQUES DU CHAPITRE :

- ☑ - Montrer les spécificités du comportement de l'eau aux interfaces par rapport aux modèles conventionnels de l'électrochimie ;
- ☑ - Lier la structure de l'eau et des ions aux interfaces eau-graphène à la nature et à la concentration en ions, et identifier les conséquences sur les propriétés capacitives et d'écrantage ;
- ☑ - Comprendre l'impact de sels simples, les halogénures alcalins, sur la structure de l'eau à une interface électriifiée et lier ces observations à des considérations expérimentales de spectroscopie SFGv.

Nous avons vu que les modèles d'électrochimie décrivant implicitement[10-13] ou explicitement l'eau sous la forme d'un dipôle idéal[55] ne permettent pas de rendre compte de l'électrochimie du système. Notre description explicite de l'eau, même si elle est élémentaire, par un modèle à trois centres rigide (modèle SPC/E[42]) permet de reproduire nombres d'éléments clés à l'échelle microscopique qui sont le résultat d'une absence d'antisymétrie dans la distribution des charges positives et négatives au sein d'une molécule d'eau. Au regard des distances graphène-eau, l'approximation dipolaire, image courante et largement employée, montre ses limites. Au niveau le plus élémentaire de description du graphène, par un modèle de métal parfait, la transition entre 0.0 V (correspondant au point de charge nulle) et une tension non nulle reproduit le comportement observé auparavant à des interfaces modèles hydrophobes/hydrophiles[35]. La polarisation électronique du métal porte la signature des orientations des molécules d'eau à l'interface.

En spectroscopie SFGv, le mode d'élongation OH apporte des informations clés sur la transition hydrophobe/hydrophile. À 0.0 V, la bande associée présente des caractéristiques comparables à celles de l'interface eau-air[94]. Sous potentiel cathodique décroissant, les populations pendantes croissent et la fréquence associée présente un décalage dans le rouge, signature du renforcement de l'interaction proton-métal[37]. À l'anode, les populations pendantes déclinent. La signature basse fréquence connaît un élargissement inhomogène et ne présente aucun décalage. La décomposition spatiale du spectre révèle que cette observation est associée à la présence d'une polarisation résiduelle dans l'ensemble de la cellule, se traduisant par l'existence d'un « effet  $\chi^{(3)}$  ». Comme préalablement démontré[37, 120], le potentiel cathodique s'oppose à l'affinité préférentielle de l'eau interfaciale pour le *bulk*, ce qui se traduit par une plus forte réorganisation de la seconde couche. L'écrantage de l'eau en est augmenté avec le potentiel à la cathode par rapport à l'anode. Cette dissymétrie se retrouve qualitativement dans les résultats d'électrocapillarité[12, 24].

Le comportement électrolytique aux interfaces dépend de la capacité des ions à former des couches compactes. Les anions assez volumineux et polarisables sont connus pour avoir une affinité importante pour les interfaces hydrophobes, comme eau-air[129, 130] ou eau-graphène[131], comportement qualitativement retrouvé à l'interface de graphène. La présence de ce type d'anions se traduit par une perte d'affinité de l'eau pour l'interface, conséquence du remplacement de l'eau par des anions désolvatés. Ces anions qui se désolvatent ont tendance à écranter, voire sur-écranter l'électrode en première couche de solvation en fonction de leur nombre et de leur affinité pour l'électrode. La distance d'écrantage est commensurable à la distance métal-anion, justifiant moléculairement l'emploi de modèle phénoménologique de condensateurs plans, type Helmholtz[10, 13], dans la description des phénomènes

capacitifs des solutions électrolytiques aqueuses. Les anions très durs et la majorité de cations présentent un comportement majoritairement diffus[11, 12]. Ils préfèrent conserver leur sphère d'hydratation, ce qui se traduit par une augmentation de l'affinité de l'eau pour l'interface en fonction de leur concentration à l'interface. Appréhender les phénomènes de double couche nécessite autant la prise en compte de l'augmentation de la concentration du contre-ion associé que la baisse de la concentration de l'ion de même charge. En spectroscopie SFGv, le comportement de l'eau est peu affecté en première couche à toute concentration. La compétition entre les ions et le champ de l'électrode intervient surtout en seconde couche d'hydratation, où les orientations de l'eau passent d'un comportement gouverné par le potentiel d'électrode à un comportement gouverné par les sels. L'effet  $\chi^{(3)}$  disparaît en même temps que l'extinction de la polarisation de l'eau au milieu de la cellule.

Pour conclure, la dynamique moléculaire s'est révélée une méthode de choix dans la compréhension de quelques signatures caractéristiques de la structure des doubles couches. Elle a permis l'obtention d'une image moléculaire plus précise des comportements de l'eau et des sels aux interfaces. Nous avons pu apporter des arguments physiques pouvant servir dans l'élaboration de futurs modèles de solvation implicite permettant une plus fidèle reproduction des phénomènes clefs aux interfaces électrisées.

Étendre ces résultats dans le futur nécessiterait l'élaboration d'un cadre de simulation plus élaboré. Quatre orientations majeures pourront être élaborées en continuité de ce travail. Le premier correspondrait à une meilleure description du comportement électronique et électrochimique du graphène, qui est un semi-métal présentant un comportement assez éloigné du métal parfait[132]. La description quantique du métal serait la meilleure des approches pour parvenir à implémenter une réponse électronique fidèle. Cependant, le nombre de degrés de liberté et les dimensions du système que nous avons étudié limitent les approches purement quantiques. La construction d'approches QM/MM<sup>54</sup> que cela soit par le couplage DFT-fluide classique[117, 119] ou l'emploi d'une approche tight-binding[134], sont des voies qui affinaient nos analyses. Un autre axe consisterait en l'utilisation de modèles d'ions polarisables. En effet, il est connu que la polarisabilité joue un rôle clef par l'interaction des sels avec le champ localement créé par les molécules d'eau interfaciales[135], dont l'orientation est frustrée par l'interface[136]. Cependant, l'emploi de méthodes classiques conduit souvent à une sur-polarisation par rapport aux calculs *ab initio*[137]. Le troisième axe de raffinement consisterait à établir une calibration, fondée sur des calculs *ab initio*[46] de l'interaction graphène-ion. En effet, les règles de mélange de Lorentz-Berthelot sont connues pour causer des comportements divergents par rapport aux mélanges réels[138]. Enfin, le dernier axe de raffinement consisterait à vérifier que nos descriptions, ne s'intéressant pas à la formation d'éventuelles paires d'ions à haute concentration, font sens. La prise en compte de ces paires d'ions conduirait à l'élaboration d'analyses à plusieurs dimensions[139].

<sup>54</sup> *QM/MM : Quantum Mechanics & Molecular Mechanics, voir la publication [133] pour plus de détails*

## 2.5 Méthodologie

Le système est composé d'une plaque de graphène, dont la configuration est générée à l'aide d'un code python maison, selon une maille hexagonale parfaite et des atomes espacés de 1.42 Å. Les configurations initiales des molécules de solvant et des éventuels solutés sont générés de manière aléatoire à l'aide de Packmol[140]. La topologie initiale (masses, charges...) est réalisée à l'aide de Topotools[141]. Dans le cas de l'eau pure, le nombre initial de molécules a été déterminé par insertion/délétion de molécules d'eau afin de reproduire la densité *bulk* SPC/E[51] au milieu du *slab* en l'absence de différence de tension, soit 1152 molécules d'eau. En présence de sel, le nombre de molécules d'eau est ajusté afin de reproduire les densités expérimentales[142, 143].

Les simulations de dynamique moléculaire sont conduites avec l'algorithme LAMMPS[31] dans des conditions 2D périodique par la correction de Yeh, I.-C. & Berkowitz, M.L.[73]. Les trajectoires sont propagées par l'intégrateur velocity-Verlet[144]. Lorsque les simulations sont conduites dans l'ensemble NVT, le thermostat de Nosé-Hoover est employé[145, 146] à 298.15 K avec une relaxation de la température en 100 pas de temps.

L'interaction entre le graphène et l'eau est modélisée en utilisant les paramètres du potentiel de Lennard-Jones remis à l'échelle[46]. En présence de sels, les interactions sel-graphène sont soumis au même paramètre de remise à l'échelle. L'eau est modélisée à l'aide du modèle non polarisable SPC/E[42] où l'algorithme SHAKE[147] est utilisé. Les sels sont modélisés à l'aide d'un champ de force non polarisable, développés par l'équipe de D. Laage[41] et par l'équipe de P. Jungwirth[148-150], dont les charges ont été remises à l'échelle suivant l'approche de correction du continuum électronique[151-153] ; qui permet une prise en compte explicite de la polarisabilité. Les règles de mélange de Lorentz-Berthelot sont utilisées pour les interactions en solution. Les interactions de Lennard-Jones sont coupées au-delà de 10 Å. Les interactions électrostatiques sont résolues à l'aide d'un algorithme PPPM[154] avec une précision de  $10^{-5}$ .

Les conditions à potentiel constant[28, 29] aux plaques de graphène sont assurées par le package CONP de l'équipe de B. Laird[155]. La largeur des distributions gaussiennes est fixée à  $2.55 \text{ \AA}^{-1}$  afin que les distributions gaussiennes aient le même rayon électronique moyen que les orbitales 2p du carbone[156, 157].

Afin de garantir assez de statistique, 40 configurations pour l'eau, 20 configurations pour les sels à 0.1 et 0.5 mol L<sup>-1</sup> et 10 configurations pour ceux entre 1.0-5.0 mol L<sup>-1</sup> ont été propagées. Après minimisation, le système est propagé initialement pendant 1.0 ns en NVT puis 20000 configurations sont extraites en 1 ns dans le même ensemble. Pour les calculs de dynamique, réalisés dans l'ensemble NVE, les configurations initiales sont celles où l'énergie de la configuration initiale est proche de l'énergie moyenne du système (c.-à-d. à une configuration proche de ses configurations d'équilibres).

nom	m [u.a.]	q [u.a.]	$\epsilon$ [k/mol]	$\sigma$ [Å]
C	12.010700	0.0	0.08599	3.400
H	1.007940	0.4238	0.000	0.000
O	15.999400	-0.8476	0.1554253	3.165492
Li	6.941200	+0.75	0.0183	1.800
Na	22.989769	+0.75	0.1301	2.115
K	39.098301	+0.75	0.1001	3.154
F	12.010700	-0.75	0.1099	2.984
Cl	35.452789	-0.75	0.1178	4.100
Br	79.903999	-0.75	0.05019	4.733
I	126.904472	-0.75	0.03824	5.330

TABLE 2.5 – Tableau regroupant les paramètres de masse, charge et Lennard-Jones 12-6 pour les différents éléments chimiques employés dans les simulations

$C_s$ [mol L <sup>-1</sup> ] ( $N_s$ )	0.1 (2)	0.5 (10)	1.0 (21)	2.0 (42)	3.0 (62)	4.0 (83)	5.0 (104)
NaCl/H <sub>2</sub> O	1152	1144	1133	1110	1083	1057	1033
NaF/H <sub>2</sub> O	-	-	1151	-	-	-	1124
NaBr/H <sub>2</sub> O	-	-	1123	-	-	-	994
NaI/H <sub>2</sub> O	-	-	1110	-	-	-	932
LiCl/H <sub>2</sub> O	-	-	1132	-	-	-	1037
LiBr/H <sub>2</sub> O	-	-	1124	-	-	-	997
LiI/H <sub>2</sub> O	-	-	1112	-	-	-	945
KF/H <sub>2</sub> O	-	-	1142	-	-	-	1076
KCl/H <sub>2</sub> O	-	-	1119	-	-	-	979
KBr/H <sub>2</sub> O	-	-	1112	-	-	-	947
KI/H <sub>2</sub> O	-	-	1097	-	-	-	894

TABLE 2.6 – Évolution du nombre de molécules d'eau en fonction de la concentration en sel dans le milieu

## Références

- (1) QUINTERO PULIDO, D. F. ; KORTENAAR, M. V. t. ; HURINK, J. L. ; SMIT, G. J. *Sustainable Energy Technologies and Assessments* **2019**, *33*, 14-23.
- (2) BELLA, F. ; GERBALDI, C. ; BAROLO, C. ; GRÄTZEL, M. *Chemical Society Reviews* **2015**, *44*, 3431-3473.
- (3) WALTER, M. G. ; WARREN, E. L. ; MCKONE, J. R. ; BOETTCHER, S. W. ; MI, Q. ; SANTORI, E. A. ; LEWIS, N. S. *Chemical Reviews* **2010**, *110*, 6446-6473.
- (4) WHITE, J. L. ; BARUCH, M. F. ; PANDER, J. E. ; HU, Y. ; FORTMEYER, I. C. ; PARK, J. E. ; ZHANG, T. ; LIAO, K. ; GU, J. ; YAN, Y. ; SHAW, T. W. ; ABELEV, E. ; BOCARSLY, A. B. *Chemical Reviews* **2015**, *115*, 12888-12935.
- (5) KUMAR, G. G. ; AMALA, G. ; M. GOWTHAM, S. *RSC Advances* **2017**, *7*, 36949-36976.
- (6) MENG, X. ; ZHANG, Z. *Catalysis Today* **2018**, *315*, 2-8.
- (7) ZHANG, Y. ; FENG, H. ; WU, X. ; WANG, L. ; ZHANG, A. ; XIA, T. ; DONG, H. ; LI, X. ; ZHANG, L. *International Journal of Hydrogen Energy* **2009**, *34*, 4889-4899.
- (8) WANG, J. ; DONG, S. ; DING, B. ; WANG, Y. ; HAO, X. ; DOU, H. ; XIA, Y. ; ZHANG, X. *National Science Review* **2017**, *4*, 71-90.
- (9) JIANG, Y. ; LIU, J. *Energy & Environmental Materials* **2019**, *2*, 30-37.
- (10) HELMHOLTZ, H. *Annalen der Physik* **1879**, *243*, 337-382.
- (11) GOUY, G. *Journal de Physique Théorique et Appliquée* **1910**, *9*, 457-468.
- (12) CHAPMAN, D. L. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **1913**, *25*, 475-481.
- (13) STERN, O. *Und Angewandte Physikalische Chemie* **1924**, *30*, 508-516.
- (14) BORUKHOV, I. ; ANDELMAN, D. ; ORLAND, H. *Physical Review Letters* **1997**, *79*, 435-438.
- (15) KILIC, M. S. ; BAZANT, M. Z. ; AJDARI, A. *Physical Review E* **2007**, *75*, 021502.
- (16) KILIC, M. S. ; BAZANT, M. Z. ; AJDARI, A. *Physical Review E* **2007**, *75*, 021503.
- (17) LAMM, G. ; PACK, G. R. *The Journal of Physical Chemistry B* **1997**, *101*, 959-965.
- (18) GAVRYUSHOV, S. *The Journal of Physical Chemistry B* **2007**, *111*, 11865-11865.
- (19) GAVRYUSHOV, S. *The Journal of Physical Chemistry B* **2007**, *111*, 5264-5276.
- (20) ANTYPPOV, D. ; BARBOSA, M. C. ; HOLM, C. *Physical Review E* **2005**, *71*, 061106.
- (21) FOGOLARI, F. ; BRIGO, A. ; MOLINARI, H. *Journal of Molecular Recognition* **2002**, *15*, 377-392.
- (22) GROCHOWSKI, P. ; TRYLSKA, J. *Biopolymers* **2008**, *89*, 93-113.
- (23) REN, P. ; CHUN, J. ; THOMAS, D. G. ; SCHNIEDERS, M. J. ; MARUCHO, M. ; ZHANG, J. ; BAKER, N. A. *Quarterly Reviews of Biophysics* **2012**, *45*, 427-491.
- (24) GRAHAME, D. C. *Chemical Reviews* **1947**, *41*, 441-501.
- (25) KJELLANDER, R. *Journal of Physics : Condensed Matter* **2009**, *21*, 424101.
- (26) BOCKRIS, J. O. ; REDDY, A. K. N. in *Volume 2 Modern Electrochemistry : An Introduction to an Interdisciplinary Area*, BOCKRIS, J. O., REDDY, A. K. N., éd. ; Springer US : Boston, MA, 1970, p. 623-843.
- (27) DUFILS, T. ; JEANMAIRET, G. ; ROTENBERG, B. ; SPRIK, M. ; SALANNE, M. *Physical Review Letters* **2019**, *123*, 195501.
- (28) SIEPMANN, J. I. ; SPRIK, M. *The Journal of Chemical Physics* **1995**, *102*, 511-524.
- (29) REED, S. K. ; LANNING, O. J. ; MADDEN, P. A. *The Journal of Chemical Physics* **2007**, *126*, 084704.
- (30) REED, S. K. ; MADDEN, P. A. ; PAPADOPOULOS, A. *The Journal of Chemical Physics* **2008**, *128*, 124701.

- (31) PLIMPTON, S. *Journal of Computational Physics* **1995**, *117*, 1-19.
- (32) MARIN-LAFLÈCHE, A.; HAEFELE, M.; SCALFI, L.; CORETTI, A.; DUFILS, T.; JEANMAIRET, G.; REED, S.; SERVA, A.; BERTHIN, R.; BACON, C.; BONELLA, S.; ROTENBERG, B.; MADDEN, P.; SALANNE, M. *Journal of Open Source Software* **2020**, *5*, 2373.
- (33) LAAGE, D.; HYNES, J. T. *Science* **2006**, *311*, 832-835.
- (34) LAAGE, D.; HYNES, J. T. *The Journal of Physical Chemistry B* **2008**, *112*, 14230-14242.
- (35) STIRNEMANN, G.; CASTRILLÓN, S. R.-V.; HYNES, J. T.; ROSSKY, P. J.; DEBENEDETTI, P. G.; LAAGE, D. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**, *13*, 19911-19917.
- (36) XIAO, S.; FIGGE, F.; STIRNEMANN, G.; LAAGE, D.; MCGUIRE, J. A. *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138*, 5551-5560.
- (37) ZHANG, Y.; de AGUIAR, H. B.; HYNES, J. T.; LAAGE, D. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2020**, *11*, 624-631.
- (38) ZHANG, Y.; STIRNEMANN, G.; HYNES, J. T.; LAAGE, D. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2020**, *22*, 10581-10591.
- (39) LAAGE, D.; STIRNEMANN, G.; HYNES, J. T. *The Journal of Physical Chemistry B* **2009**, *113*, 2428-2435.
- (40) STIRNEMANN, G.; WERNERSSON, E.; JUNGWIRTH, P.; LAAGE, D. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 11824-11831.
- (41) LAAGE, D.; STIRNEMANN, G. *The Journal of Physical Chemistry B* **2019**, *123*, 3312-3324.
- (42) BERENDSEN, H. J. C.; GRIGERA, J. R.; STRAATSMA, T. P. *The Journal of Physical Chemistry* **1987**, *91*, 6269-6271.
- (43) PEZZOTTI, S.; GALIMBERTI, D. R.; GAIGEOT, M.-P. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2017**, *8*, 3133-3141.
- (44) SERVA, A.; PEZZOTTI, S.; BOUGUEROUA, S.; GALIMBERTI, D. R.; GAIGEOT, M.-P. *Journal of Molecular Structure* **2018**, *1165*, 71-78.
- (45) CICERO, G.; GROSSMAN, J. C.; SCHWEGLER, E.; GYGI, F.; GALLI, G. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 1871-1878.
- (46) RANA, M. K.; CHANDRA, A. *The Journal of Chemical Physics* **2013**, *138*, 204702.
- (47) JIANG, G.; CHENG, C.; LI, D.; LIU, J. Z. *Nano Research* **2016**, *9*, 174-186.
- (48) CALERO, C.; FRANZESE, G. *Journal of Molecular Liquids* **2020**, *317*, 114027.
- (49) TAKAHASHI, K.; NAKANO, H.; SATO, H. *The Journal of Chemical Physics* **2020**, *153*, 054126.
- (50) MAGNUSSEN, O. M.; GROSS, A. *Journal of the American Chemical Society* **2019**, *141*, 4777-4790.
- (51) VARILLY, P.; CHANDLER, D. *The Journal of Physical Chemistry B* **2013**, *117*, 1419-1428.
- (52) PASCAL, T. A.; GODDARD, W. A. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2021**, *12*, 9162-9168.
- (53) KIRKWOOD, J. G.; BUFF, F. P. *The Journal of Chemical Physics* **1951**, *19*, 774-777.
- (54) GIOVAMBATTISTA, N.; DEBENEDETTI, P. G.; ROSSKY, P. J. *The Journal of Physical Chemistry B* **2007**, *111*, 9581-9587.
- (55) BOCKRIS, J. O.; DEVANATHAN, M. a. V.; MÜLLER, K.; BUTLER, J. A. V. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* **1963**, *274*, 55-79.
- (56) VARGHESE, S.; KANNAM, S. K.; HANSEN, J. S.; P. SATHIAN, S. *Langmuir* **2019**, *35*, 8159-8166.
- (57) ATAKA, K.-i.; YOTSUYANAGI, T.; OSAWA, M. *The Journal of Physical Chemistry* **1996**, *100*, 10664-10672.
- (58) STIRNEMANN, G.; ROSSKY, P. J.; HYNES, J. T.; LAAGE, D. *Faraday Discussions* **2010**, *146*, 263-281.
- (59) HO, T. A.; STRIOLO, A. *Molecular Simulation* **2014**, *40*, 1190-1200.

- (60) RUIZ-BARRAGAN, S.; MUÑOZ-SANTIBURCIO, D.; MARX, D. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2019**, *10*, 329-334.
- (61) SUBASINGHEGE DON, V.; DAVID, R.; DU, P.; MILET, A.; KUMAR, R. *The Journal of Physical Chemistry B* **2019**, *123*, 1636-1649.
- (62) LAAGE, D.; HYNES, J. T. *Chemical Physics Letters* **2006**, *433*, 80-85.
- (63) LAAGE, D.; STIRNEMANN, G.; STERPONE, F.; REY, R.; HYNES, J. T. *Annual Review of Physical Chemistry* **2011**, *62*, 395-416.
- (64) FOGARTY, A. C.; DUBOUÉ-DIJON, E.; STERPONE, F.; HYNES, J. T.; LAAGE, D. *Chemical Society Reviews* **2013**, *42*, 5672-5683.
- (65) DUBOUÉ-DIJON, E.; FOGARTY, A. C.; HYNES, J. T.; LAAGE, D. *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138*, 7610-7620.
- (66) NAGEL, J. R. *IEEE Antennas and Propagation Magazine* **2014**, *56*, 209-224.
- (67) CASSONE, G.; SPONER, J.; TRUSSO, S.; SAIJA, F. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2019**, *21*, 21205-21212.
- (68) SHAFIEL, M.; von DOMAROS, M.; BRATKO, D.; LUZAR, A. *The Journal of Chemical Physics* **2019**, *150*, 074505.
- (69) SCALFI, L.; SALANNE, M.; ROTENBERG, B. *Annual Review of Physical Chemistry* **2021**, *72*, 189-212.
- (70) P. WILLARD, A.; K. REED, S.; A. MADDEN, P.; CHANDLER, D. *Faraday Discussions* **2009**, *141*, 423-441.
- (71) KUMAR, S.; ROSENBERG, J. M.; BOUZIDA, D.; SWENDSEN, R. H.; KOLLMAN, P. A. *Journal of Computational Chemistry* **1992**, *13*, 1011-1021.
- (72) JEANMAIRET, G.; ROTENBERG, B.; LEVESQUE, M.; BORGIS, D.; SALANNE, M. *Chemical Science* **2019**, *10*, 2130-2143.
- (73) YEH, I.-C.; BERKOWITZ, M. L. *The Journal of Chemical Physics* **1999**, *110*, 7935-7942.
- (74) ZHANG, C.; HUTTER, J.; SPIRK, M. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2016**, *7*, 2696-2701.
- (75) BOOTH, F. *The Journal of Chemical Physics* **1951**, *19*, 391-394.
- (76) BOOTH, F. *The Journal of Chemical Physics* **1955**, *23*, 453-457.
- (77) MOTEVASELIAN, M. H.; ALURU, N. R. *ACS Nano* **2020**, *14*, 12761-12770.
- (78) YANG, L.; FISHBINE, B. H.; MIGLIORI, A.; PRATT, L. R. *The Journal of Chemical Physics* **2010**, *132*, 044701.
- (79) DANIELS, I. N.; WANG, Z.; LAIRD, B. B. *The Journal of Physical Chemistry C* **2017**, *121*, 1025-1031.
- (80) FUMAGALLI, L.; ESFANDIAR, A.; FABREGAS, R.; HU, S.; ARES, P.; JANARDANAN, A.; YANG, Q.; RADHA, B.; TANIGUCHI, T.; WATANABE, K.; GOMILA, G.; NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K. *Science* **2018**, *360*, 1339-1342.
- (81) OLIVIERI, J.-F.; HYNES, J. T.; LAAGE, D. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2021**, *12*, 4319-4326.
- (82) DRUCHOK, M.; HOLOVKO, M. *Journal of Molecular Liquids* **2015**, *212*, 969-975.
- (83) SHEN, Y. R. *Nature* **1989**, *337*, 519-525.
- (84) STIOPKIN, I. V.; JAYATHILAKE, H. D.; BORDENYUK, A. N.; BENDERSKII, A. V. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 2271-2275.
- (85) FENG, R.-R.; GUO, Y.; WANG, H.-F. *The Journal of Chemical Physics* **2014**, *141*, 18C507.
- (86) MORITA, A.; HYNES, J. T. *Chemical Physics* **2000**, *258*, 371-390.
- (87) OHTO, T.; USUI, K.; HASEGAWA, T.; BONN, M.; NAGATA, Y. *The Journal of Chemical Physics* **2015**, *143*, 124702.
- (88) OJHA, D.; KALIANNAN, N. K.; KÜHNE, T. D. *Communications Chemistry* **2019**, *2*, 116.

- (89) OHTO, T.; TADA, H.; NAGATA, Y. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2018**, *20*, 12979-12985.
- (90) DAVID, R.; TULADHAR, A.; ZHANG, L.; ARGES, C.; KUMAR, R. *The Journal of Physical Chemistry B* **2020**, *124*, 8167-8178.
- (91) GRUENBAUM, S. M.; TAINTER, C. J.; SHI, L.; NI, Y.; SKINNER, J. L. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2013**, *9*, 3109-3117.
- (92) AUER, B. M.; SKINNER, J. L. *The Journal of Chemical Physics* **2008**, *129*, 214705.
- (93) CORCELLI, S. A.; SKINNER, J. L. *The Journal of Physical Chemistry A* **2005**, *109*, 6154-6165.
- (94) AUER, B.; KUMAR, R.; SCHMIDT, J. R.; SKINNER, J. L. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2007**, *104*, 14215-14220.
- (95) AUER, B. M.; SKINNER, J. L. *The Journal of Chemical Physics* **2008**, *128*, 224511.
- (96) ROY, S.; GRUENBAUM, S. M.; SKINNER, J. L. *The Journal of Chemical Physics* **2014**, *141*, 18C502.
- (97) LI, F.; SKINNER, J. L. *The Journal of Chemical Physics* **2010**, *132*, 204505.
- (98) SHI, L.; GRUENBAUM, S. M.; SKINNER, J. L. *The Journal of Physical Chemistry B* **2012**, *116*, 13821-13830.
- (99) LIN, Y.-S.; AUER, B. M.; SKINNER, J. L. *The Journal of Chemical Physics* **2009**, *131*, 144511.
- (100) BYRNES, S. J.; GEISLER, P. L.; SHEN, Y. R. *Chemical Physics Letters* **2011**, *516*, 115-124.
- (101) NI, Y.; SKINNER, J. L. *The Journal of Chemical Physics* **2016**, *145*, 031103.
- (102) RICHMOND, G. L. *Chemical Reviews* **2002**, *102*, 2693-2724.
- (103) SHEN, Y. R.; OSTROVERKHOV, V. *Chemical Reviews* **2006**, *106*, 1140-1154.
- (104) SINGLA, S.; ANIM-DANSO, E.; ISLAM, A. E.; NGO, Y.; KIM, S. S.; NAIK, R. R.; DHINOJWALA, A. *ACS Nano* **2017**, *11*, 4899-4906.
- (105) MONTENEGRO, A.; DUTTA, C.; MAMMETKULIEV, M.; SHI, H.; HOU, B.; BHATTACHARYYA, D.; ZHAO, B.; CRONIN, S. B.; BENDERSKII, A. V. *Nature* **2021**, *594*, 62-65.
- (106) SCHAEFER, J.; GONELLA, G.; BONN, M.; BACKUS, E. H. G. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2017**, *19*, 16875-16880.
- (107) REHL, B.; GIBBS, J. M. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2021**, *12*, 2854-2864.
- (108) OHNO, P. E.; WANG, H.-f.; GEIGER, F. M. *Nature Communications* **2017**, *8*, 1032.
- (109) STIOPKIN, I. V.; WEERAMAN, C.; PIENIAZEK, P. A.; SHALHOUT, F. Y.; SKINNER, J. L.; BENDERSKII, A. V. *Nature* **2011**, *474*, 192-195.
- (110) ONG, S.; ZHAO, X.; EISENTHAL, K. B. *Chemical Physics Letters* **1992**, *191*, 327-335.
- (111) ZHAO, X.; ONG, S.; EISENTHAL, K. B. *Chemical Physics Letters* **1993**, *202*, 513-520.
- (112) JOUTSUKA, T.; HIRANO, T.; SPRIK, M.; MORITA, A. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2018**, *20*, 3040-3053.
- (113) MORITA, A., *Theory of Sum Frequency Generation Spectroscopy*; Lecture Notes in Chemistry, t. 97; Springer Singapore : Singapore, 2018.
- (114) KROPMAN, M. F.; BAKKER, H. J. *The Journal of Chemical Physics* **2001**, *115*, 8942-8948.
- (115) BAKKER, H. J.; KROPMAN, M. F.; OMTA, A. W. *Journal of Physics : Condensed Matter* **2005**, *17*, S3215-S3224.
- (116) HÜCKEL, E.; DEBYE, P., trad. par BRAUS, M. J. *Physikalische Zeitschrift* **1923**, 185-206.
- (117) GIM, S.; LIM, H.-K.; KIM, H. *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9*, 1750-1758.
- (118) GIM, S.; CHO, K. J.; LIM, H.-K.; KIM, H. *Scientific Reports* **2019**, *9*, 14805.
- (119) LIM, H.-K.; LEE, H.; KIM, H. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2016**, *12*, 5088-5099.
- (120) SHIN, S.-J.; KIM, D. H.; BAE, G.; RINGE, S.; CHOI, H.; LIM, H.-K.; CHOI, C. H.; KIM, H. *Nature Communications* **2022**, *13*, 174.

- (121) WERDER, T.; WALTHER, J. H.; JAFFE, R. L.; HALICIOGLU, T.; KOUMOUTSAKOS, P. *The Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107*, 1345-1352.
- (122) MERLET, C.; LIMMER, D. T.; SALANNE, M.; van ROIJ, R.; MADDEN, P. A.; CHANDLER, D.; ROTENBERG, B. *The Journal of Physical Chemistry C* **2014**, *118*, 18291-18298.
- (123) ROTENBERG, B.; SALANNE, M. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2015**, *6*, 4978-4985.
- (124) SCALFI, L.; LIMMER, D. T.; CORETTI, A.; BONELLA, S.; MADDEN, P. A.; SALANNE, M.; ROTENBERG, B. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2020**, *22*, 10480-10489.
- (125) YANG, H.; ZHANG, X.; YANG, J.; BO, Z.; HU, M.; YAN, J.; CEN, K. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2017**, *8*, 153-160.
- (126) ANDREWS, N. L. P.; FAN, J. Z.; FORWARD, R. L.; CHEN, M. C.; LOOCK, H.-P. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2017**, *19*, 73-81.
- (127) LIPPMANN, G. *Annales de Chimie et de Physique* **1875**, *5*.
- (128) CONWAY, B. E., *Electrochemical Supercapacitors*; Springer US : Boston, MA, 1999.
- (129) JUNGWIRTH, P.; TOBIAS, D. J. *Chemical Reviews* **2006**, *106*, 1259-1281.
- (130) NETZ, R. R.; HORINEK, D. *Annual Review of Physical Chemistry* **2012**, *63*, 401-418.
- (131) HUANG, D. M.; COTTIN-BIZONNE, C.; YBERT, C.; BOCQUET, L. *Langmuir* **2008**, *24*, 1442-1450.
- (132) MOHANTY, V.; HELLER, E. J. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2019**, *116*, 18316-18321.
- (133) TULLY, J. C. *Faraday Discussions* **1998**, *110*, 407-419.
- (134) OSHIKI, J.; NAKANO, H.; SATO, H. *The Journal of Chemical Physics* **2021**, *154*, 144107.
- (135) PERERA, L.; BERKOWITZ, M. L. *The Journal of Chemical Physics* **1991**, *95*, 1954-1963.
- (136) WILSON, M. A.; POHORILLE, A.; PRATT, L. R. *The Journal of Chemical Physics* **1989**, *90*, 5211-5213.
- (137) ROGERS, D. M.; BECK, T. L. *The Journal of Chemical Physics* **2010**, *132*, 014505.
- (138) BODA, D.; HENDERSON, D. *Molecular Physics* **2008**, *106*, 2367-2370.
- (139) HOCINE, S.; HARTKAMP, R.; SIBOULET, B.; DUVAIL, M.; COASNE, B.; TURQ, P.; DUFRÊCHE, J.-F. *The Journal of Physical Chemistry C* **2016**, *120*, 963-973.
- (140) MARTÍNEZ, L.; ANDRADE, R.; BIRGIN, E. G.; MARTÍNEZ, J. M. *Journal of Computational Chemistry* **2009**, *30*, 2157-2164.
- (141) KOHLMAYER, A.; VERMAAS, J.; BRAUN, E. akohlmey/topotools : Release 1.8, 2020.
- (142) LALIBERTÉ, M.; COOPER, W. E. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2004**, *49*, 1141-1151.
- (143) REISER, S.; HORSCH, M.; HASSE, H. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2014**, *59*, 3434-3448.
- (144) VERLET, L. *Physical Review* **1967**, *159*, 98-103.
- (145) NOSÉ, S. *The Journal of Chemical Physics* **1984**, *81*, 511-519.
- (146) HOOVER, W. G. *Physical Review A* **1985**, *31*, 1695-1697.
- (147) RYCKAERT, J.-P.; CICCOTTI, G.; BERENDSEN, H. J. *Journal of Computational Physics* **1977**, *23*, 327-341.
- (148) MASON, P. E. *The Journal of Physical Chemistry A* **2011**, *115*, 6054-6058.
- (149) PLUHAŘOVÁ, E.; MASON, P. E.; JUNGWIRTH, P. *The Journal of Physical Chemistry A* **2013**, *117*, 11766-11773.
- (150) PLUHAŘOVÁ, E.; FISCHER, H. E.; MASON, P. E.; JUNGWIRTH, P. *Molecular Physics* **2014**, *112*, 1230-1240.
- (151) LOPES, P. E. M.; ROUX, B.; MACKERELL, A. D. *Theoretical Chemistry Accounts* **2009**, *124*, 11-28.
- (152) LEONTYEV, I.; STUCHEBRUKHOV, A. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**, *13*, 2613-2626.

- (153) ANNAPUREDDY, H. V. R. ; DANG, L. X. *The Journal of Physical Chemistry B* **2014**, *118*, 7886-7891.
- (154) HOCKNEY, R. W. ; EASTWOOD, J. W., *Computer Simulation Using Particles*, Routledge ; Taylor & Francis : 1988.
- (155) WANG, Z. ; YANG, Y. ; OLMSTED, D. L. ; ASTA, M. ; LAIRD, B. B. *The Journal of Chemical Physics* **2014**, *141*, 184102.
- (156) GINGRICH, T. R. ; WILSON, M. *Chemical Physics Letters* **2010**, *500*, 178-183.
- (157) GINGRICH, T. Simulating Surface Charge Effects in Carbon Nanotube Templated Ionic Crystal Growth, en, mém. de mast., Oxford, 2010.

## Chapitre 3

# Constante diélectrique en milieu confiné

Ce chapitre contient des éléments publiés dans : Confined Water's Dielectric Constant Reduction Is Due to the Surrounding Low Dielectric Media and Not to Interfacial Molecular Ordering, Olivieri & al, *J. Phys. Chem. Lett.* 2021, 12, 4319-4326

« On this basis it is possible to use the dielectric constant as a source for deriving information about specific interactions between the molecules and about the liquid structure. »

---

Theory of electric polarization, Dielectrics in static fields, C. J. Böttcher

### 3.1 Introduction

Le comportement diélectrique de l'eau liquide *bulk*, c'est-à-dire son interaction avec un champ électrique statique, est largement compris. La forte corrélation des dipôles de l'eau, dont la valeur mesurée par effet Stark est de  $(1.8546 \pm 0.0006)$  D[1], est à l'origine de la capacité dispersive de ce solvant, dont la constante diélectrique est estimée à 78.36[2] à 25 °C. Le comportement dissociant de ce solvant est expliqué par sa structure coudée[3] et par sa structuration en réseau de liaisons hydrogène[4]. L'utilisation d'un champ électrique oscillant permet de lier la constante diélectrique à différentes sources de polarisation à l'échelle moléculaire (vibrations, réorientations, déformations électroniques...)<sup>55</sup>. À très haute fréquence, la limite optique est atteinte. La valeur optique attendue pour des molécules d'eau isolées est de 1.79 à 25 °C, ce qui est significativement inférieur aux mesures expérimentales réalisées sur de l'eau en phase liquide pure, qui donnent une valeur autour de  $(5.86 \pm 0.74)$  à 20 °C. Il a été suggéré que cette grande polarisabilité de l'eau est causée par l'existence du réseau de liaisons hydrogène[8]. Par conséquent, il est largement reconnu que la structure des fluides joue un rôle clef dans la valeur de la constante diélectrique et que celle-ci est associée à la réponse locale d'une molécule, mais également aux corrélations moléculaires qui existent avec ses proches voisins[9]. L'interprétation de l'eau comme un dipôle ponctuel a permis d'appréhender le lien étroit existant entre la structure moléculaire du fluide et la valeur de sa constante diélectrique[3, 10]. Cependant, il est démontré qu'aux interfaces les ordres quadripolaires et octupolaires[11] sont nécessaires pour une description exacte du comportement diélectrique aux interfaces.

◀ 55

*Pour une description du spectre de diélectrique de l'eau obtenue à partir de différentes méthodes expérimentales permettant de sonder aux différentes échelles de temps le mouvement des molécules d'eau[5, 6], les lecteurs peuvent consulter cette publication[7]*

Appréhender les spécificités de la réponse diélectrique de l'eau confinée entre deux interfaces est l'enjeu de ce chapitre. En effet, l'eau est ici mise en contact avec deux plaques de graphène, qui, lorsqu'elles présentent des distances de l'ordre du nanomètre, modifient de manière significative la réponse de l'eau[12]. Le développement des espaces confinés de taille contrôlée, en commençant par les nanotubes de carbones (CNTs) puis les feuilles de graphène, d'oxyde de graphène (GO) et de hBN, ainsi que les metal-organic frameworks (MOFs) ont permis l'étude de la réponse de l'eau dans ces milieux. La réponse diélectrique de l'eau est modifiée[12-14] par différents facteurs : la nature chimique et la topologie du milieu confinant, mais également la géométrie et la "taille" de l'espace confiné. Comprendre et décomposer l'impact de chacun de ces effets est complexe, mais crucial. La communauté, fortement motivée par les implications de la constante diélectrique dans des processus chimiques, comme la solvatation des espèces [15], la réactivité [16] ou la capacité des systèmes chimiques [17-19], espère pouvoir "designer" les propriétés diélectriques des systèmes liquides confinés. Cependant, la réponse diélectrique n'est pas unique à une interface, mais dépend autant de la géométrie que de la nature chimique de l'interface. Au contact d'interfaces hydrophobes[12], *p. ex.* les clathrates, il est connu que le nombre et la longueur des liaisons hydrogènes diminue[20, 21], ce qui abaisserait la constante diélectrique. Plus récemment, il a été montré que la constante diélectrique est largement augmentée dans le cas, où l'eau est confinée dans des nanodiamants, où les propriétés de l'eau à l'interface (augmentation de densité, forte polarisation) sont spécifiques à ces milieux[22].

Une multitude d'applications sont à attendre de ces systèmes. Par exemple, le développement de matériaux poreux et hydrophobes, où l'eau confinée est capable de solvater des gaz inertes/hydrophobes, permettrait le développement de surfaces stockant les produits de synthèse (*p. ex.* le dihydrogène ou le méthane) *in situ* et en flux continu dans les réacteurs[23]. La réactivité des espèces chargées, notamment lors du transfert de proton ou d'électron peut être affectée par le confinement, notamment en modifiant la dynamique de solvatation des espèces chargées [24]. De plus, il a été

montré que l'énergie de réorganisation des transferts d'électron aux interfaces pouvait constituer des sondes mesurant la constante diélectrique aux interfaces et que la barrière d'activation pouvait en être radicalement diminuée [25, 26]. Cependant, il existe des dissonances concernant ces processus réactifs. Notamment, dans un milieu électrolytique concentré, où l'utilisation d'un modèle de continuum polarisable [27], dont les résultats théoriques corrént avec nombre de systèmes chimiques [28], il a été démontré que l'effet d'ion et d'interface s'annulait mutuellement [29]. Malgré ces conclusions contradictoires, les travaux de Marcus ont démontré que l'énergie de réorganisation du solvant était affectée à la fois par les propriétés diélectriques du solvant, mais aussi par celles de l'interface, qu'elles soient "soft" ou "hard" [30]. Pour terminer, les propriétés diélectriques pourraient jouer un rôle important dans le transport et la migration des espèces, notamment pour la désalinisation, mais également en biologie pour les canaux transmembranaires [31].

L'engouement pour ces nouvelles perspectives est à la mesure du nombre de publications computationnelles et théoriques sur le sujet<sup>56</sup>. La littérature sur les systèmes confinés souligne le caractère tensoriel, anisotrope et inhomogène du fluide. Les conteneurs moléculaires, en particulier les couches de graphène, constituent des systèmes appréciés des modélisateurs par la connaissance que l'on a des interactions avec l'eau, notamment grâce aux mesures d'angles de contact<sup>57</sup> et de l'inertie chimique avec l'eau. L'accent est mis autour des systèmes à deux dimensions disposant d'un unique axe de confinement, appelée composante orthogonale ou hors-du-plan (*out-of-plane*), noté  $\perp$  et un axe parallèle non confiné, noté  $\parallel$ . Trois géométries ont été privilégiées : cylindrique pour l'étude de canaux (principalement des CNTs) et pores, présentant une composante radiale ( $\perp$ ) et longitudinale ( $\parallel$ ) [42-46]; sphérique dans l'étude de gouttes, de cavités sphériques modèles ou moléculaires (*p. ex.* fullerène) présentant une composante radiale ( $\perp$ ) et transverse ( $\parallel$ ) [43, 47, 48], mais aussi des géométries planes de type "slabs" [11, 47-59]. Plus récemment, un lien a été établi entre l'angle de mouillage et l'évolution de la constante diélectrique [40], ouvrant de nouvelles perspectives sur les applications des surfaces et des gouttes.

Ces études ont largement démontré l'augmentation de la constante diélectrique parallèle aux interfaces à la fois par des études exclusives [46, 50, 51] ou comparatives à la composante orthogonale [43, 45, 47]. La composante parallèle est augmentée par rapport au *bulk* lorsque l'axe de confinement présente une taille en dessous du nanomètre, ceci à cause des "interférences" dues aux couches de solvation des deux surfaces confinantes. Par la suite, au-delà du nanomètre, celle-ci décline jusqu'à une valeur limite : la valeur *bulk* [60]. La réponse au champ électrique selon cet axe est, en toute apparence, indépendante du confinement et uniquement dépendante de la nature du fluide et des interactions aux interfaces. L'évolution de cette composante est directement corrélée à l'évolution du nombre de particules d'eau, structurée par l'interface, et à leur orientation privilégiée à l'interface, tangentielle à celle-ci [46, 61].

Quant à la constante diélectrique perpendiculaire, l'abaissement de sa valeur avec le confinement a été montré expérimentalement [12] et est dans la littérature largement expliquée par une rigidification des couches d'hydratation aux interfaces, c'est-à-dire un ralentissement de la dynamique des molécules d'eau [44, 55, 56, 58, 59, 62-64]. Cette diminution est observée à la fois dans des systèmes surfaces confinants hydrophobes "hard" type graphène [48, 51, 65], "soft" type lipidiques [66] ou liquide type dichloroéthane [67]. L'étude de l'eau, du méthanol, de l'acétonitrile, du dichlorométhane, de l'acétone, du méthanol, de l'éthanol et du N-méthyl-2-pyrrolidone [44, 52] a permis de démontrer que l'abaissement de la constante diélectrique perpendiculaire n'est pas une spécificité de l'eau ou des fluides protiques, mais est unanimement observé pour tout fluide polaire ou apolaire confiné.

La capacité électrique d'un système est fortement liée à la constante diélectrique

◀<sup>56</sup>

*Une liste exhaustive est difficile à établir sur ce sujet.*

◀<sup>57</sup>

*La mesure des angles de contact à partir du mouillage du graphène permet de remonter à la tension de surface graphène-eau et donc à la force des interactions eau-graphène. Cependant, la forte sensibilité des mesures aux impuretés présentes sur graphène aboutit à un large spectre d'angles [32-35] et rend la calibration de champ de force sur la base de ces expériences délicate [36-40]. Une calibration sur la base d'un calcul ab initio est donc privilégiée [41].*

perpendiculaire. Cette grandeur a été étudiée pour des interfaces hydrophiles et hydrophobes dans le cas de géométries "slabs" [11]. La composante orthogonale présente une forte dépendance à l'interface avec la nature polaire ou apolaire de l'interface. Ces profils de constante diélectrique ont pu être appliqués à des calculs type Poisson-Boltzmann et reproduire les comportements capacitifs de solutions électrolytiques observés dans les mesures expérimentales. Malgré les modifications localisées à l'interface de la constante diélectrique perpendiculaire, la capacité de double couche s'est révélée relativement indépendante de la nature chimique de l'interface, que ce soit pour des ions mous ou durs.

Malgré ces travaux, les explications apportées à cet abaissement sont d'ordre structural et dynamique et ne font pas écho à l'universalité de l'effet de confinement. L'impact modéré des interfaces sur la réorientation et sur la dynamique de l'eau est démontré [68-72] et a conduit à des antinomies dans l'intitulé même des publications « Water Layer at Hydrophobic Surface : Electrically Dead but Dynamically Alive ? » [48]. L'absence d'origine claire à l'abaissement de constante diélectrique, ainsi que les fortes contradictions entre les équipes, nous conduisent tout naturellement à l'étude de ces systèmes confinés à une dimension.

L'effet du confinement nécessite une terminologie propre des paramètres de confinement, employé par la suite. En géométrie planaire (dite "slab"), la largeur d'un canal, notée  $L_{\perp}$ ,  $L_z$  ou  $h$ , est définie comme la distance atomique entre les deux surfaces confinantes. Ce paramètre ne doit pas être confondu avec la largeur du canal d'eau, noté  $L_w$ <sup>58</sup>, dont la définition est complexe. Elle peut être définie tantôt par une interface de Gibbs, une surface de séparation diélectrique (dielectric dividing surface) [73], tantôt comme une longueur effective tirée d'un modèle de continuum effectif [59]. La diversité des définitions explique la large gamme de valeurs que l'on peut obtenir pour un même type de système.

À l'image des premiers travaux théoriques menés sur la constante diélectrique, notamment par Mosotti[74], Clausius[75], Debye[76], Onsager[10] et Kirkwood[3], nous attacherons une attention particulière à la connexion entre comportement microscopique et grandeurs macroscopiques, entre comportement moléculaire et constante diélectrique.

58

*Cette dimension inférieure à la taille d'un canal peut être estimée approximativement à l'aide de paramètres dérivées de la densité du système bulk :*

$$L_w \sim \frac{N_{H_2O} V_{H_2O}}{S} \quad (3.1)$$

*où  $N_{H_2O}$  est le nombre de molécule d'eau,  $V_{H_2O}$  est le volume d'une molécule d'eau et  $S$  la section de la surface*

#### PROBLÉMATIQUES DU CHAPITRE :

 - Pourquoi la constante diélectrique, grandeur tensorielle et anisotrope, est diminuée dans la direction orthogonale et augmentée dans la direction parallèle à une interface plane, rigide et hydrophobe ?

 - Quelles approches permettraient d'interpréter la constante diélectrique à une échelle moléculaire ?

 - Quel processus physique permettrait d'expliquer ces comportements ?

 - Les modèles employés permettent-ils de reproduire les résultats expérimentaux ?

Le chapitre aborde successivement les principales mesures et résultats de la littérature. Par la suite, les méthodes de calcul numérique de la constante diélectrique en milieu homogène sont rappelées, puis une explication physique simple et électrostatique à l'augmentation de la composante parallèle et la diminution de la composante orthogonale de la constante diélectrique est proposée, en nous fondant sur la frustration des corrélations dipolaires à l'interface. Enfin, nos tentatives de réconciliation de la formule de Kirkwood-Fröhlich[3, 77], permettant de relier les corrélations dipolaires (microscopiques) à la constante diélectrique locale (macroscopique), avec la

taille finie, l'anisotropie et l'inhomogénéité de notre système, sont présentées.

### 3.2 Idées actuelles sur l'abaissement de la constante diélectrique

Nous allons commencer par présenter aux lecteurs les principales idées sur la physique des systèmes confinés, du point de vue expérimental et computationnel.

#### 3.2.1 Mesures expérimentales de la constante diélectrique en milieux aqueux confinés

Au début des années 2000, la composante orthogonale de la constante diélectrique a été mesurée, par Microscopie de Force Atomique (AFM), à une interface hydrophile entre des solutions d'électrolyte aqueux et du mica [13] et à une interface hydrophobe, l'interface eau-air [14]<sup>59</sup>. Dans ces publications, l'emploi de modèles phénoménologiques dans la description du comportement électrique de l'interface est discutable. Cependant, cette description simple a permis d'estimer une constante diélectrique effective, paramètre *ad hoc* du modèle, entre l'interface et l'extrémité du dispositif, qui varie d'une valeur de 2 à proximité de l'interface eau-air à une valeur de 80 de manière continue en quelques centaines de nm. La structuration de l'eau sous forme de clusters à l'interface eau-air est invoquée pour justifier l'abaissement de constante diélectrique.

La mesure présentée ci-dessous fait suite à ces travaux, mais apporte de nouvelles considérations cruciales sur "l'effet confinement".

##### 3.2.1.1 Effet du confinement sur la constante statique effective

Lors des travaux de Fumagalli & al [12], un dispositif AFM<sup>60</sup> a été utilisé afin d'évaluer la constante diélectrique en milieu aqueux confiné. Des canaux ont été réalisés à l'aide de deux cristaux de constante diélectrique connu : hBN (resp. graphite) avec une valeur effective autour de  $\sim 3.5$ [78] (resp.  $\sim 6.0$ [79]) et remplis d'eau par la suite. La microscopie diélectrique<sup>61</sup> a permis de topographier l'amplitude de la force électrostatique effective  $f = dC/dz$ , selon l'axe de confinement, le long de la normale à l'axe des canaux pour différentes profondeurs de canaux.

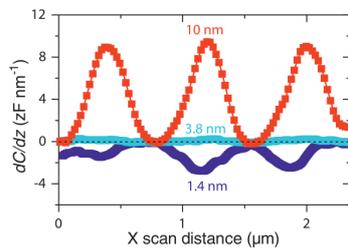


FIGURE 3.2 – Mesure de la force atomique dans les canaux selon l'axe x des canaux, comme illustré Fig. 3.1, pour trois profondeurs 1.4, 3.8 et 10.0 nm [reproduit de [12]]

Afin d'établir le lien entre constante diélectrique effective des canaux et force électrostatique mesurée, l'équipe a employé le module électrostatique AC/DC de COMSOL (module Matlab). En paramétrisant les paramètres géométriques et physiques du setup expérimental, l'équation de Poisson a été résolue par différence finie pour différentes valeurs de constante électrostatique effective. Sur la base de ce modèle électrostatique, des abaques ont pu être établis entre la constante diélectrique effective du milieu et la force électrostatique effectivement mesurée<sup>62</sup>.

◀ 59

La grandeur mesurée est une force, laquelle peut-être liée à la constante diélectrique effective du milieu confiné entre l'extrémité de la sonde et la surface en prenant en compte : la polarisation du tip, sa géométrie et supposant une décroissance exponentielle du champ électrique, au sein de la solution, avec la distance à l'extrémité.

◀ 60

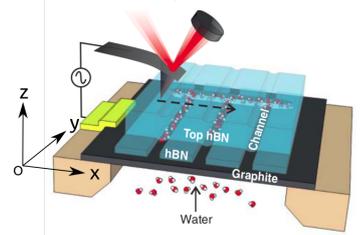


FIGURE 3.1 – Montage de spectroscopie diélectrique [reproduit de [12]]

◀ 61

Cette technique permet de mesurer sous un potentiel alternatif l'amplitude des déformations  $D_{2\nu}$  du convertisseur piézoélectrique (AFM cantilever) utilisé dans la conception du tip. Puisque la constante de raideur  $k$  du piézoélectrique et l'amplitude du potentiel alternatif  $V_{ac}$  sont connus, ces paramètres peuvent être liés à la force électrostatique effective :

$$f = \frac{dC}{dz} \tag{3.2}$$

$$= \frac{D_{2\nu}(z_{scan})4k}{V_{ac}^2} \tag{3.3}$$

où  $\nu$  est la fréquence du courant alternatif et  $z_{scan}$  la hauteur constante du tip

◀ 62

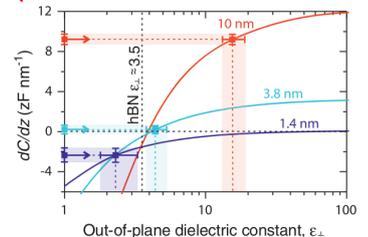


FIGURE 3.3 – Abaque liant la force électrostatique en fonction de la constante diélectrique effective pour trois hauteurs des canaux 1.4, 3.8 et 10.0 nm [reproduit de [12]]

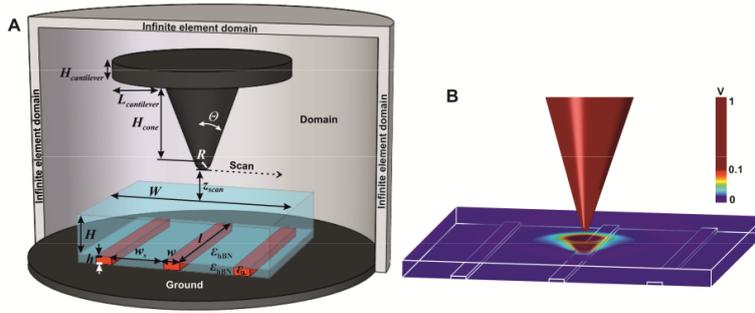


FIGURE 3.4 – **A.** Paramètres du setup expérimental lors de la modélisation du système dans COMSOL, **B.** Illustration du potentiel électrostatique pour ces paramètres de confinement :  $H = 40$  nm,  $h = 10$  nm,  $w = 150$  nm,  $w_s = 800$  nm;  $W = 3$   $\mu$ m;  $\epsilon_{hbn} = 3.5$  et  $\epsilon_{\perp} = 2$  et pour ces paramètres géométriques de la pointe AFM :  $R = 100$  nm,  $\theta = 25^{\circ}$ ,  $H_{cone} = 6$   $\mu$ m,  $H_{cantilever} = 3$   $\mu$ m,  $L_{cantilever} = 0$   $\mu$ m,  $z_{scan} = 20$  nm

[La hauteur  $h$  des canaux et la constante diélectrique effective de l'eau  $\epsilon_{\perp}$  sont les seuls paramètres variables, reproduit de [12]]

En s'appuyant sur les abaques (voir Fig. 3.3), la mesure d'une force atomique permet de remonter de manière bijective à la valeur de constante diélectrique effective du milieu[80]. La forme des abaques suggère que l'incertitude est plus faible dans les canaux de grandes dimensions.

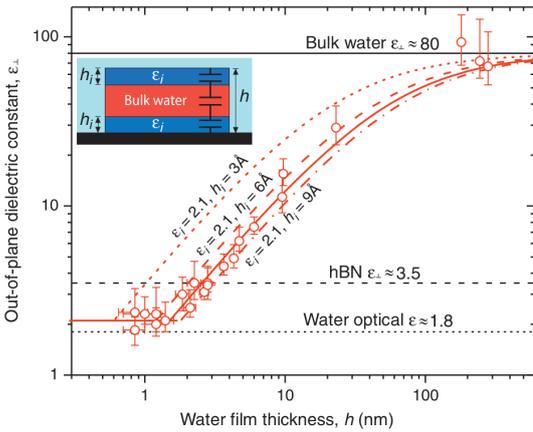


FIGURE 3.5 – Évolution de la constante diélectrique en fonction de la longueur des canaux GRP-hBN : les mesures expérimentales sont indiquées avec leurs incertitudes relatives, les droites d'ajustement sont indiquées par des lignes oranges pour trois épaisseurs effectives de l'interface, les valeurs de constante diélectrique statique de hBN et de l'eau *bulk* ainsi que la valeur optique de ce dernier sont indiquées par des traits noirs [reproduit de [12]]

En réalisant cette expérience pour des canaux de hauteurs différentes, la constante diélectrique le long de l'axe de confinement a pu être estimée (voir la Fig.3.5). Sur la base de ces modèles, les auteurs se sont appuyés sur un modèle de continuum diélectrique effectif dans l'interprétation de l'effet du confinement. Le *slab* d'eau confiné est modélisé par trois condensateurs en série : une réponse diélectrique locale, effective et identique aux deux interfaces de  $\epsilon_i \approx 2.1$ , valeur asymptotique obtenue pour les systèmes de taille subnanométrique, dont l'épaisseur  $h_i$  est ajustée aux mesures et une réponse au milieu du *slab*, supposée être comme de l'eau *bulk*, de constante effective autour de  $\epsilon_b \approx 80$ . Sur cette base, la relation 3.4<sup>63</sup> est ajustée et se révèle être un modèle phénoménologique adéquat dans la description de la constante diélectrique effective pour des épaisseurs croissantes.

$$\frac{h}{\epsilon_{eff}} = \frac{h - 2h_i}{\epsilon_{bulk}} + \frac{2h_i}{\epsilon_i} \quad (3.4)$$

<sup>63</sup>

La grandeur notée  $h$  dans la publication correspond à la longueur du canal, noté  $L_{\perp}$  dans nos développements.

**BILAN :**

Cette expérience a permis d'apporter plusieurs conclusions intéressantes :

1. la constante diélectrique est diminuée le long de l'axe de confinement,
2. l'abaissement de constante diélectrique est justifiée par une "rigidification" des molécules d'eau aux interfaces hBN/graphite,
3. un modèle électrostatique simple peut décrire l'abaissement de la constante diélectrique.

Cette publication a eu un gros impact en révélant l'ampleur de l'effet de confinement sur la constante diélectrique. Cette publication que l'effet de confinement peut être quantifié par l'établissement d'une relation entre constante diélectrique effective  $\epsilon_{\perp}$  le long de l'axe de confinement et la dimension de l'espace confiné  $L_{\perp}$ .

$$\epsilon_{\perp} = f(L_{\perp}) \tag{3.5}$$

La principale difficulté de cette expérience réside dans la modélisation de l'interface. La constante diélectrique effective à l'interface semble être proche de la valeur optique de l'eau *bulk*  $\epsilon_{\infty}$ , suggérant que la composante orientationnelle est supprimée. Au vu des travaux conduits sur la dynamique de l'eau aux interfaces de graphène et hBN[70, 71], cette conclusion est suggète à débat. Cette publication a été la motivation des travaux de ce chapitre qui visent à établir un lien entre la structure de l'eau aux interfaces et la mesure de la constante diélectrique.

**3.2.1.2 Effet du confinement sur la constante statique optique**

La permittivité relative résulte d'une composante orientationnelle et d'une composante optique. Par le biais de mesures de réfraction dans l'infrarouge moyen à des interfaces d'or [81], une équipe<sup>64</sup> a pu étudier la variation de la composante optique dans des systèmes de taille nanométrique pour des surfaces hydrophiles et hydrophobes<sup>65</sup>. S'il existe un effet du confinement sur l'indice de réfraction, la position de la bande plasmon, de longueur d'onde  $\lambda$ , sera décalée dans les fluides confinés. Afin d'estimer l'impact du confinement sur l'eau, les expérimentateurs ont fait une hypothèse très restrictive en considérant que "l'effet de confinement" était spécifique à l'eau et n'affectait pas les alcools et hydrocarbures. En définissant le décalage en indice de réfraction comme :

$$\Delta n_{\perp,i} = n_{\perp,i} - n_{\perp,air} \tag{3.8}$$

où  $n_{\perp,i}$  est l'indice de réfraction des fluides différents de l'eau pris à leur valeur *bulk* aux conditions de pression et température de l'expérience et  $n_{\perp,air}$  est l'indice de réfraction de l'air.

Sur la base de la relation 3.8, cette équipe est parvenue à réaliser des abaques linéaires<sup>66</sup> entre la différence de longueur d'onde de résonance plasmon et d'indice de réfraction, pour différents longueurs de confinements afin de prédire l'indice de réfraction attendu de l'eau.

<sup>64</sup>

En théorie des ondes dans les milieux continus, la constante diélectrique à la limite optique, notée  $\epsilon_{\infty}$ , est une grandeur complexe :

$$\epsilon_{\infty} = \epsilon'_{\infty} + j\epsilon''_{\infty} \tag{3.6}$$

où la partie réelle  $\epsilon'_{\infty}$  est associée à la polarisation, liée à l'indice de réfraction du milieu  $n$ , et la partie imaginaire à l'absorption du milieu.

$$n = \sqrt{\epsilon'_{\infty}} \tag{3.7}$$

<sup>65</sup>

La réalisation de "self-assembled monolayers" (SAM), composés de tensioactifs, permet de rendre hydrophobe des interfaces métalliques.

<sup>66</sup>

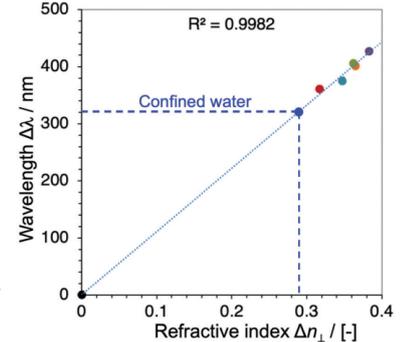


FIGURE 3.6 – Abaque linéaire entre la différence de longueur d'onde de résonance plasmon et la différence d'indice de réfraction pour différents fluides. La valeur de l'eau est interpolée sur la base d'un modèle linéaire.  
 [● : air, ● : H<sub>2</sub>O, ● : CH<sub>3</sub>OH, ● : C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, ● : nC<sub>6</sub>H<sub>14</sub>, ● : C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH, ● : C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH]

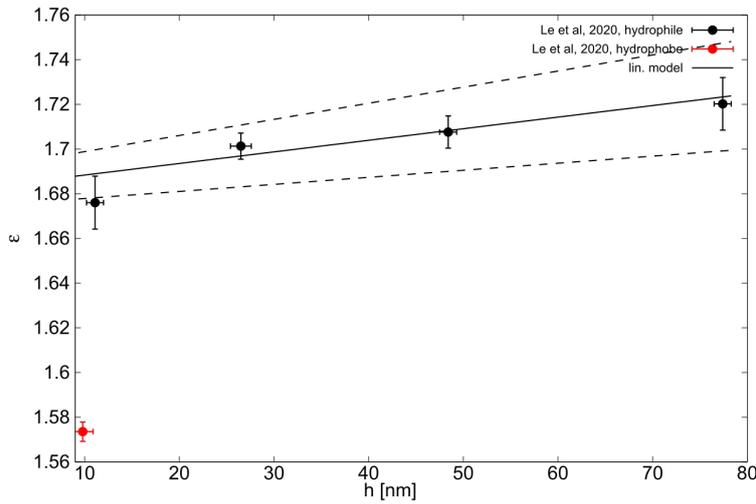


FIGURE 3.7 – Évolution de la composante optique effective avec la longueur de l’axe de confinement, noté  $h$  [adapté de [81]]

[● : surface hydrophile, ● : surface hydrophobe, - : regression linéaire réalisé par l’algorithme de Marquardt-Levenberg appliqué aux surfaces hydrophiles, - - : intervalle de confiance à 95 % du modèle, le modèle linéaire a donné une bonne dispersion des points et un  $\chi^2 = 1.82$  validant le modèle en première approximation]

La figure 3.7 montre que la composante optique dépend de la nature de l’interface. Les points associés aux interfaces hydrophiles présentent une faible évolution avec la longueur du canal. Au vu des données expérimentales disponibles sur les interfaces aqueuses hydrophiles, il semble raisonnable d’appliquer un modèle linéaire de la forme :

$$\epsilon_{\perp}(h) = \left( \frac{d\epsilon_{\perp}}{dh} \right) (h=0)h + \epsilon_{\perp,0} \quad (3.9)$$

où l’utilisation d’une régression des moindres carrés par l’algorithme de Marquardt-Levenberg permet l’obtention des données suivantes :

$$\left( \frac{d\epsilon_{\perp}}{dh} \right) (h=0) = (0.51 \pm 0.21) \cdot 10^{-3} \text{ nm}^{-1} \quad (3.10)$$

$$\epsilon_{\perp,0} = (1.68 \pm 0.01) \quad (3.11)$$

Au vu de l’incertitude sur la pente, il semble difficile de conclure d’un effet de confinement sur la composante optique. Nous considérons ici que la composante optique ne dépend pas du confinement.

#### BILAN :

##### L’effet de confinement

- est dépendant de la nature chimique de l’interface. Il est important lors des études des phénomènes de confinement de comparer les effets de confinement sur un seul type d’interface,
- impacte principalement la composante orientationnelle. En première approximation, la composante optique peut être considérée comme constante.

### 3.2.1.3 Localité versus non-localité de l'impact d'une interface sur la constante diélectrique

Les études des deux précédentes sections ont permis de montrer que le confinement abaissait, selon l'axe perpendiculaire, la constante diélectrique effective du liquide confiné, en affectant surtout sa composante orientationnelle. De plus, le modèle phénoménologique employé dans le papier de Fumagalli & al[12], suggère que la constante diélectrique est considérablement abaissée à la première couche d'hydratation des surfaces confinantes.

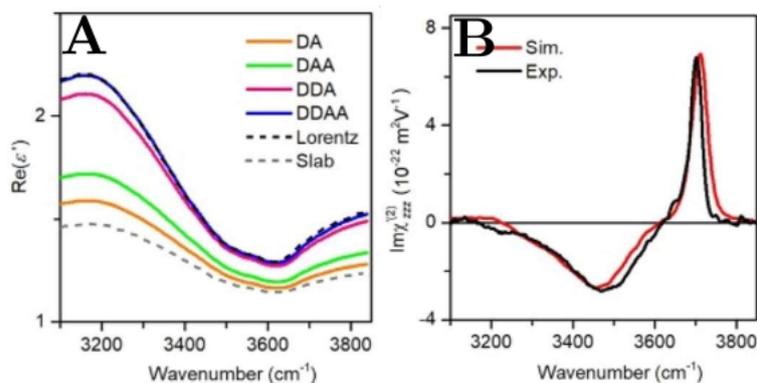


FIGURE 3.8 – **A.** Décomposition spectrale de la constante diélectrique effective simulée pour les différents chromophores, où DDA et DDAA se comporte comme prédit par Lorentz *bulk* et DA et DAA se comporte comme prédit par Lorentz *slab*; **B.** Comparaison entre le spectre SFGv simulé et mesuré de l'eau à l'interface eau-air sur la base d'une décomposition des chromophores en modèle Lorentz *bulk* ou *slab*

Dans une publication récente [82], l'effet d'interface sur la constante diélectrique de l'eau a récemment été étudié par des mesures de spectroscopie SFGv à l'interface eau-air. La détection hétérodyne employée a permis d'accéder à l'amplitude et à la phase, et de reconstruire, par le biais de la mesure de deux polarisations : PPP et SSP, la fonction de réponse, non mesuré directement, associée à l'axe de confinement.

Or, la fonction de réponse expérimentale contient à première vue une information sur la constante diélectrique du milieu. Lorsque les spectres sont simulés, il faut employer un modèle effectif pour inférer la valeur de la constante diélectrique. Les expérimentateurs ont considéré deux modèles de continuum effectifs limites :

1. un modèle de Lorentz type *bulk*<sup>67</sup> où la constante diélectrique effective  $\epsilon'$  du milieu autour du chromophore est donnée par la valeur de l'eau :

$$\epsilon' = \epsilon \quad (3.12)$$

2. un modèle de Lorentz type *slab*<sup>68</sup> où la constante diélectrique effective  $\epsilon'$  du milieu autour du chromophore est donnée par la valeur de l'eau<sup>69</sup> :

$$\epsilon' = \frac{\epsilon(\epsilon + 5)}{4\epsilon + 2} \quad (3.13)$$

où  $\epsilon$  est la valeur de constante diélectrique de l'eau.

Aucun de ces modèles n'est capable de reproduire le signal SFGv expérimental. Afin d'obtenir la bonne réponse sur la base de ces modèles, les expérimentateurs ont catégorisé les chromophores dans deux familles en fonction de leur état de solvation<sup>70</sup>. Si une molécule donnait deux liaisons hydrogènes et en acceptait une ou deux, elle est considérée comme répondant au modèle de Lorentz type *bulk*. Sinon, la molécule est partiellement solvatée et répond au modèle de Lorentz type *slab*.

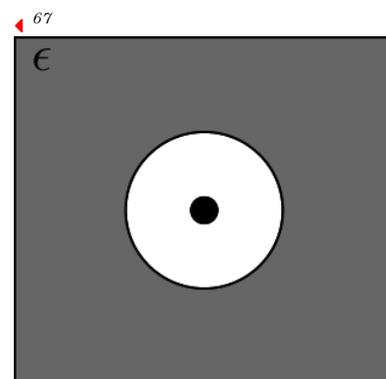


FIGURE 3.9 – Le chromophore est assimilée à une sphère de centre  $\bullet$  baignant dans un continuum diélectrique  $\epsilon$

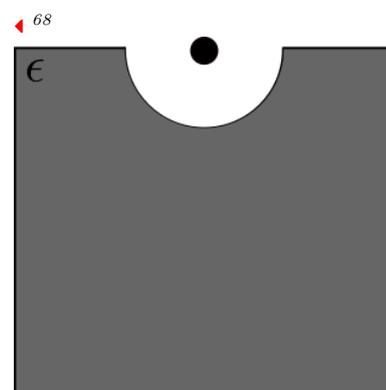


FIGURE 3.10 – Le chromophore est assimilée à une sphère de centre  $\bullet$  baignant à cheval entre un continuum diélectrique  $\epsilon$  et le vide ( $\epsilon = 1$ )

<sup>67</sup> Pour une démonstration de cette formule et comprendre son cadre applicatif en SFGv, consulter Theory of Sum Frequency Generation Spectroscopy, A. Morita, Section 5.3 Interfacial Dielectric Constant  $\epsilon'$  [83]

Suivant cette approximation, les auteurs sont parvenus à reproduire les spectres expérimentaux.

#### BILAN :

En s'appuyant sur cette approche, les auteurs sont parvenus à la conclusion que la constante diélectrique est une propriété relativement locale, dépendant de l'état de solvation des chromophores, et qui est impactée à l'interface uniquement sur la premier Å de l'interface.

Cette étude pose plusieurs questions, notamment sur la nature des modèles électrostatiques (nature tensorielle de la constante diélectrique est négligée, modèles de continuum effectif...) et les conclusions sur la distance à laquelle la constante diélectrique est abaissée. En effet, il semble naturel que l'emploi de ce modèle à deux états (solvaté et partiellement solvaté) conduise à un abaissement localisé à l'interface. De plus, la SFGv aux interfaces eau-air est connue pour sonder uniquement les deux premières couches interfaciales, ce qui pose question sur la viabilité de cette méthode dans la mesure de la constante diélectrique.

Cependant, ces mesures montrent que la distance à l'interface, en dessous de laquelle la constante diélectrique est abaissée, est sujette à débat.

70

La Fig. 3.8 présente la notation  $D/A$ , développée par l'équipe de Y. R. Shen[84] pour décrire l'état de coordination d'une molécule d'eau. Cette notation décrit le nombre de liaisons  $H$  acceptées ( $A$ ) et données ( $D$ ) par une molécule d'eau.

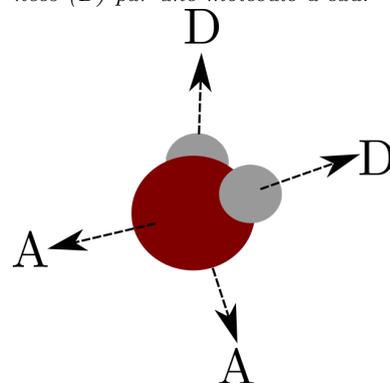


FIGURE 3.11 – Représentation sur une molécule d'eau des sites  $D/A$  possibles

## 3.2.2 Modèles moléculaires expliquant l'abaissement de la constante diélectrique

Nous avons pu voir trois expériences différentes qui ont permis de sonder les caractéristiques de la constante diélectrique à l'interface. L'abaissement de la constante diélectrique est mesurée et est justifiée par des considérations structurales, courtes portées, sur les molécules aux interfaces. Nous allons ici décrire les études théoriques et expérimentales qui ont conduit à cet argumentaire.

### 3.2.2.1 Origine du modèle à trois condensateurs

En physique des semi-conducteurs, l'analyse de la réponse diélectrique en fonction de la dimension des semi-conducteurs a aussi été conduite[85, 86] et a montré un comportement anormal à l'échelle nanométrique. À ces échelles, la permittivité effective des semi-conducteurs dépend de la dimension du semi-conducteur et est abaissée avec la diminution de la taille du semi-conducteur. Ce comportement est expliqué par l'existence d'une "dead layer" à l'interface métal-isolant, résultant d'une diminution du nombre de dipôles à l'interface, sur la distance typique de polarisation des métaux<sup>71</sup>, appelée longueur de Thomas-Fermi[87, 88].

Par analogie aux interfaces métal/semi-conducteurs, ce type de dérivation s'applique naturellement aux interfaces solide-liquide. La description la plus simple consiste à considérer que l'interface induit l'existence d'un volume exclu, de constante diélectrique égale à 1, résultant de la répulsion électronique entre le fluide et l'interface[89]. Sur la base de l'existence d'une capacité à l'interface et d'une description en condensateurs en série, la constante diélectrique effective dépend des dimensions du *slab* confiné<sup>72</sup> :

$$\epsilon_{\perp}(h) = \frac{h}{2h_i + (h - 2h_i)/\epsilon_{\perp,b}} \quad (3.14)$$

71

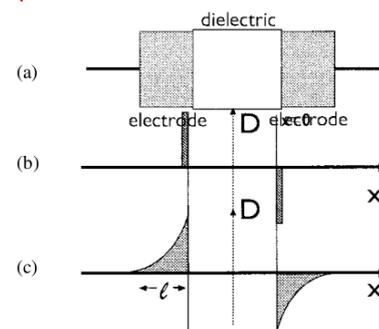


FIGURE 3.12 – La modélisation de la réponse d'un métal idéal (a) et réel (b) à une interface conducteur-isolant [reproduite de [87]]

Un métal non idéal se polarise sur une longueur caractéristique  $l$  induisant l'existence d'une capacité interfaciale finie. Sur des systèmes nanométriques, de longueur caractéristique commensurable à la longueur  $l$ , cette capacité interfaciale n'est pas négligeable.

Cette relation est effectivement vérifiée par le biais de simulations de dynamique moléculaire[89] et largement employée comme modèle effectif de réponse d'un *slab*. L'approche de Fumagalli & al[12] reprend ce modèle effectif d'une "dead-layer" en plus du volume exclu, laquelle est intuitée par l'idée couramment admise d'une rigidité des molécules d'eau aux interfaces. L'observation d'une structuration de l'eau en glace 2D dans les milieux extrêmement confinés [90-92], appuyée sur des modélisations des structures à 0.0 K[93], a fortement contribué à répandre cette idée de rigidité de l'eau à toutes les interfaces hydrophobes.

### 3.2.2.2 Interprétations moléculaires de l'abaissement de la constante diélectrique en milieu confiné

Structuralement, on s'attendrait à ce que l'abaissement de la composante perpendiculaire de la constante diélectrique soit causé par les réorganisations du solvant aux interfaces. Cette supposition est vérifiée dans les modèles type condensateur en série, où la constante diélectrique effective du milieu est dominée par l'interface dans les milieux extrêmement confinés et par le *bulk* lorsque le confinement est faible<sup>73</sup>.

Trois causes structurales pourraient être invoquées pour l'expliquer :

1. le réseau de liaisons hydrogène de l'eau est distordu à l'interface,
2. l'interaction eau-surface modifie la structure de l'eau aux premières couches interfaciales, ce qui se répercute sur leurs premiers voisins,
3. les corrélations intermoléculaires de longue portée peuvent être tronquées par la brisure de symétrie introduit par l'interface.

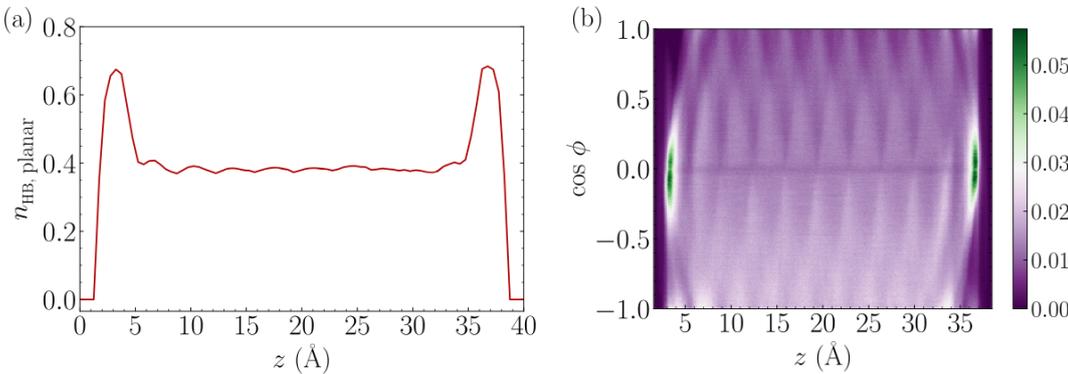


FIGURE 3.14 – **a.** Évolution du nombre de liaison hydrogène dans le plan parallèle, **b.** Évolution de l'angle complémentaire  $\Phi$  au critère de liaison hydrogène, illustré à la Fig. 3.15 [reproduit de [55]].

Suivant la littérature, le premier point a été étudié sur de l'eau classique[55]. Suivant la définition géométrique entre une molécule donneuse A et une molécule accepteur B de liaison H, une molécule est considérée comme formant une liaison H si la distance  $O_A O_B < 3.5$  Å et l'angle  $H_A O_A O_B < 30^\circ$  [94-96]. En définissant géométriquement ce qu'est une liaison hydrogène alignée selon le plan de la surface<sup>74</sup>, les auteurs ont estimé que la densité en liaisons hydrogène dans le plan parallèle était environ 50 % plus élevée que dans une eau équivalente *bulk* (cf. Fig. 3.14). Une analyse de l'énergie potentielle de l'eau dans les différentes couches montre que cette eau est stabilisée autour de  $1 - 2k_B T$ . Cependant, une relation de cause à effet entre modification du réseau de liaison H et réponse diélectrique à un champ n'a pas été démontrée.

Des études récentes, comme illustré Fig. 3.16, montrent que l'abaissement de constante diélectrique n'est pas l'apanage de l'eau (●), mais est universellement observé dans

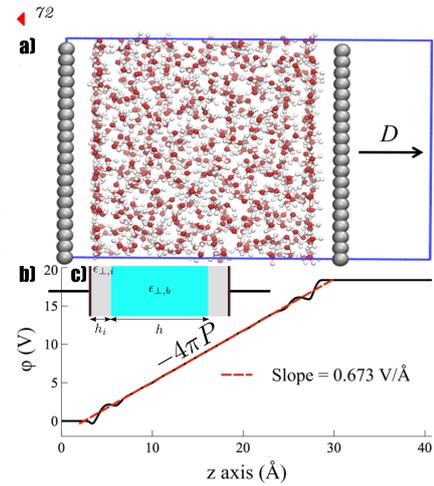


FIGURE 3.13 – a) Représentation usuelle d'un système confiné en géométrie *slab*, b) Réponse du *slab* à champ  $D$  intense peut s'assimiler à un diélectrique homogène et isotrope, c) Modélisation effective à l'aide d'un modèle à trois condensateurs

En prenant l'approche de 3.4.

$$\epsilon_{\perp}(h \rightarrow 2h_i) = \epsilon_i \quad (3.15)$$

$$\epsilon_{\perp}(h \rightarrow \infty) = \epsilon_b \quad (3.16)$$

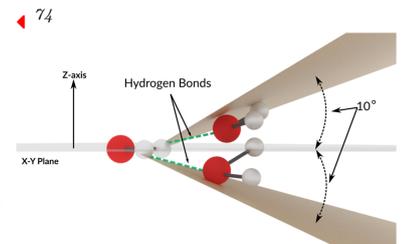


FIGURE 3.15 – Critère angulaire d'alignement dans le plan parallèle à la surface de graphène

les fluides polaires : le méthanol (●), l'acétonitrile (◊) et le dichlorométhane (◻) [52]. Naturellement, on en déduit que la proticité ne peut constituer une cause suffisante à l'existence d'un effet de confinement.

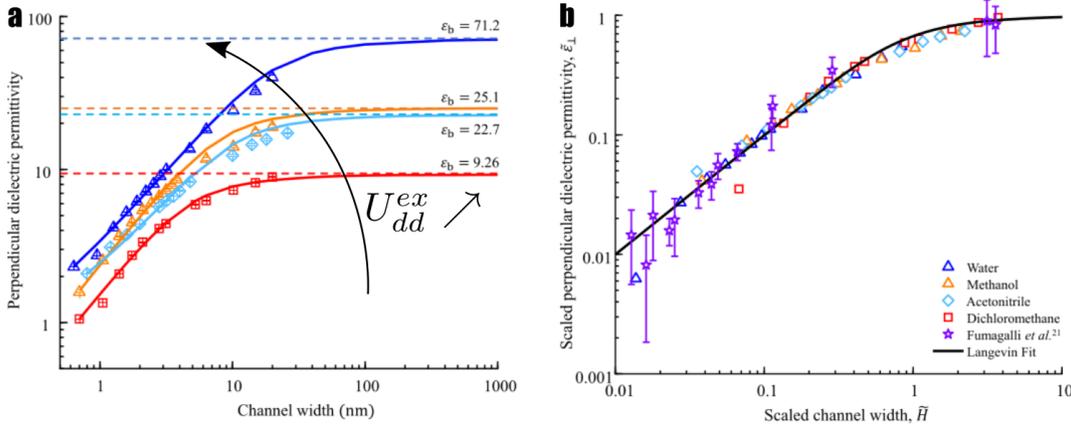


FIGURE 3.16 – **a.** Diminution de la constante diélectrique pour 4 fluides polaires : l'eau, le méthanol, l'acétonitrile et le dichlorométhane [o : données de simulation, - : régression à l'aide d'un modèle de Langevin], **b.** Renormalisation de la constante et évolution similaires des fluides polaires

[●eau, ●méthanol, ●acétonitrile, ●dichlorométhane, adapté de [52]]

La composante parallèle de l'énergie d'excès d'interaction dipôle-dipôle parallèle<sup>75</sup> a été estimée à l'interface pour les différents fluides et est corrélée avec la position relative des courbes de constante diélectrique effective pour les différents fluides polaires.

Il a été montré[52] qu'après normalisation de la constante diélectrique  $\bar{\epsilon}_\perp$  et des longueurs  $\bar{H}$ , l'impact du confinement sur tous les fluides polaires est similaire et répond à la fonction de Langevin<sup>76</sup> suivante :

$$\underbrace{\frac{\epsilon_\perp(h) - \epsilon_i}{\epsilon_b - \epsilon_i}}_{\bar{\epsilon}_\perp} = L \left( \underbrace{3 \frac{h - h_i}{\sigma(\epsilon_b - \epsilon_i)}}_{\bar{H}} \right) \quad (3.18)$$

où  $\sigma$  est un paramètre d'ajustement spécifique au couple fluide-surface.

Suivant ces considérations de structuration en feuillet à l'interface, l'anisotropie des fluctuations du moment dipolaire, abaissée selon l'axe de confinement (resp. augmentée selon l'axe parallèle à l'interface) causerait l'augmentation (resp. la diminution) de la constante diélectrique [57]. Cependant, cette structuration aux interfaces est causée par le rapport de force entre l'interaction eau-eau et l'interaction eau-graphène. Or, des simulations ont montré[57] que les fluctuations du moment dipolaire perpendiculaire sont indépendantes de la force de l'interaction surface-fluide. Malgré tout, l'impact de l'interface est régulièrement interprété comme une modification localisée de la structure à l'interface, indépendante de l'effet de confinement[64]. Cependant, les réorganisations d'orientation des molécules à la première couche (voir Section 2.2.1.2) ne peuvent expliquer un abaissement de constante diélectrique tel qu'à l'interface la valeur soit de 2.1[12].

Quelques tentatives d'éclaircissement ont été faites. L'étude de la structure de l'eau aux interfaces de graphène[70, 71] a montré que les molécules d'eau se réorientent à proximité des interfaces de graphène. Cette orientation privilégiée, parallèle à l'interface, pourrait être communiquée au reste de la solution de proche en proche, sous la

◀<sup>75</sup>

La dérivation de l'énergie d'interaction dipôle-dipôle dans un fluide dipolaire homogène peut être trouvée dans *Theory of simple liquid, Chapitre 11, Section 11.4 Correlation function expansions for simple polar fluids, relation 11.4.16[97]*. Les estimations suivantes ont été faites à la première couche interfaciale :

Fluide	$U_{dd}^{ex}$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]
eau	-1475.92
acétonitrile	-316.04
méthanol	-281.09
dichlorométhane	-52.53

TABLE 3.1 – Valeurs d'énergie d'excès d'interaction dipôle-dipôle dans le plan parallèle aux interfaces [reproduit de [52]]

◀<sup>76</sup>

La fonction de Langevin est définie par :

$$L(x) = \coth(x) - \frac{1}{x} \quad (3.17)$$

forme d'une orientation d'ordre, analogue au comportement des cristaux liquides[43]. Des modélisations ont été réalisées à l'aide de modèles sur réseau de type Ising pour expliquer la transmission de la contrainte exercée par l'interface. Cependant, il existe une contradiction apparente entre ce modèle et l'indépendance des fluctuations dipolaires, selon l'axe de confinement, vis-à-vis du potentiel d'interaction à l'interface [57].

La localité de l'impact aux interfaces et sa transmission dans le *slab* est largement en contradiction avec la structure et la dynamique de l'eau au milieu du *slab*. La longue portée de l'interaction dipôle-dipôle est connue et s'étend sur quelques nm. Ceci est en contradiction avec la description effective des modèles condensateurs[12].

#### BILAN :

Dans la littérature actuelle, on peut identifier deux façons de décrire les propriétés diélectriques en milieu confiné.

D'un côté, les interprétations moléculaires reposent sur des modifications structurales localisées à l'interface : un alignement préférentiel des dipôles de l'eau dans le plan parallèle à la surface confinante.

D'un autre côté, en opposition à ces interprétations, les modélisations actuelles reposent sur des modèles de milieux diélectrique effectifs en série. Ceux-ci sont connus pour ne pas prendre en compte les inhomogénéités structurales observées à l'échelle moléculaire. Cependant, ces modèles permettent de retranscrire phénoménologiquement les observations expérimentales.

### 3.3 La susceptibilité locale ne donne pas accès à une interprétation de la constante diélectrique à l'échelle moléculaire

La constante diélectrique, grandeur tensorielle notée  $\underline{\epsilon}$ , est définie comme le facteur de réponse entre le déplacement électrique, noté  $D$  et le champ électrique, noté  $E$ <sup>77</sup>

$$4\pi\vec{D} = \underline{\epsilon}\vec{E} \quad [a.u.] \quad (3.19)$$

Suivant cette relation, en modélisation, il suffirait que le système soit placé sous un déplacement électrique constant et de calculer le champ électrique en chaque point de la boîte pour connaître la constante diélectrique locale. Les approches employées actuellement sont largement orientées autour de cette approche.

#### OBJECTIFS :

 - Sur la base d'un rappel des hypothèses du calcul de la susceptibilité locale, souligner les limites attendues et obtenues des calculs.

◀<sup>77</sup>

Pour une description simplifiée de ces grandeurs, le lecteur peut s'orienter vers les chapitres des livres suivants :

1. Electricity and Magnetism, Edward. M. Purcell & al, Cambridge University Press, 2013, Chp.10 Electric fields in matter[98]
2. Introduction to Electrodynamics, David J. Griffiths, Cambridge University Press, 2017, Chp.4 Electric fields in matter[99]

#### 3.3.1 Principales approximations dans les calculs actuels

Nous allons formellement expliciter les développements conduits sur le calcul de la constante diélectrique locale. Proprement formalisés par H. A. Stern & S. E. Feller[100], les premiers calculs de susceptibilité locale en milieu confiné ont été conduits

par V. Ballenegger & J. P. Hansen[47] sur des fluides dipolaires. Depuis une vingtaine d'année, l'équipe de R. Netz a largement étendu le champ d'application de ces calculs de susceptibilité locale à nombre de problèmes physique : influence de la nature hydrophile/hydrophobe de l'interface sur la réponse diélectrique[11, 101], interprétation des phénomènes capacitifs de double couche en présence d'électrolyte[11], phénomènes électroosmotiques[73], abaissement de la constante diélectrique dans les systèmes de géométrie *slab* ou de type nanotubes confinés[45, 59]... Ces calculs de susceptibilité locale sont communément admis comme étant la manière d'aborder le lien entre structure locale du fluide et valeur de la constante diélectrique.

Cependant, la réponse calculée repose sur plusieurs hypothèses critiques dans les systèmes confinés. En effet, les équations de l'électrostatique des milieux continus peuvent s'écrire sous la forme<sup>78</sup>

$$\begin{cases} \nabla \cdot \vec{D}(\vec{r}) &= \rho_l(\vec{r}) \\ \nabla \times \vec{E}(\vec{r}) &= 0 \end{cases} \quad [S.I.] \quad (3.21)$$

où  $\rho_l(\vec{r})$  est la distribution de charges libres, c'est-à-dire non liées au milieu diélectrique (p. ex. d'éventuelles charges libres sur les surfaces de graphène). Dans notre cas, la distribution de charges libres est nulle (c.-à-d. qu'il y a absence de charges sur le graphène).

Les champs vectoriels  $\vec{X} \in \{\vec{E}, \vec{D}\}$  peuvent s'écrire en coordonnées cylindriques comme :

$$\vec{X}(x, y, z) = X_x(x, y, z)\vec{e}_x + X_y(x, y, z)\vec{e}_y + X_z(x, y, z)\vec{e}_z \quad (3.22)$$

En considérant les invariances et les symétries des charges sources<sup>79</sup>,

les champs vectoriels se réduisent à<sup>80</sup> :

$$\vec{X}(z) = X_{\perp}(z)\vec{e}_z + X_{\parallel}(z)\vec{e}_x + X_{\parallel}(z)\vec{e}_y \quad (3.23)$$

Les quatre points ci-dessous permettent l'obtention de profils de constante diélectrique locale :

1. la polarisation répond de manière locale au champ extérieur, ce qui permet d'estimer une susceptibilité locale  $\underline{\epsilon} - 1$  :

$$\underline{\epsilon}(z) = \int dz' \underline{\epsilon}_{nl}(z, z')\delta(z - z') \quad (3.24)$$

où  $\epsilon_{nl}$  est la constante diélectrique non locale de l'eau.

2. la symétrie sphérique ou radiale réduit le tenseur de permittivité à la forme diagonale suivante :

$$\underline{\epsilon}(z) = \begin{pmatrix} \epsilon_{\perp}(z) & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{\parallel}(z) & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{\parallel}(z) \end{pmatrix} \quad (3.25)$$

3. les composantes parallèle et perpendiculaire à l'interface peuvent être explicitées sur la base des équations de Maxwell (Eq. 3.21) et des conditions aux limites de notre système<sup>81</sup>. L'absence de charges sur les plaques de graphène impose que la divergence de D soit nulle. Par conséquent, le champ D est constant selon l'axe perpendiculaire ( $= D_{\perp}$ ). Puisque le rotationnel de E est nul et qu'il ne dépend que de z, le champ E est constant dans la direction parallèle ( $= E_{\parallel}$ ).

◀<sup>78</sup>

Le déplacement électrique  $\vec{D}$  est lié au champ électrique  $\vec{E}$  et à la polarisation électrique  $\vec{P}$

$$4\pi\vec{D} = \vec{E} + 4\pi\vec{P} \quad [a.u.] \quad (3.20)$$

◀<sup>79</sup>

Symétries : Les plans  $(xz)$  et  $(yz)$  sont équivalents. Invariances : le système est invariant de  $x$  et  $y$

◀<sup>80</sup>

On notera aussi  $r = \parallel$  et  $z = \perp$ , respectivement les axes parallèles et perpendiculaires aux plaques de graphène

◀<sup>81</sup>

On a deux conditions aux limites périodiques différentes. Les conditions de Yeh & Berkowitz[102] pour le traitement de la périodicité 2D imposent que selon l'axe perpendiculaire  $\perp$ , le champ perturbant le système est le déplacement électrique D. Selon l'axe parallèle, le champ perturbant le système est le champ électrique E.

Le lecteur peut consulter la review [103] pour une discussion en détail de ces conditions aux limites.

On peut donc écrire selon la composante parallèle que :

$$D_{\parallel}(z) = E_{\parallel} + 4\pi P_{\parallel}(z) \quad (3.26)$$

$$\epsilon_{\parallel}(z)E_{\parallel} = E_{\parallel} + 4\pi P_{\parallel}(z) \quad (3.27)$$

$$\epsilon_{\parallel}(z) = 1 + 4\pi \frac{P_{\parallel}(z)}{E_{\parallel}} \quad (3.28)$$

et selon la composante perpendiculaire que :

$$D_{\perp} = E_{\perp}(z) + 4\pi P_{\perp}(z) \quad (3.29)$$

$$D_{\perp} = \epsilon_{\perp}^{-1}(z)D_{\perp} + 4\pi P_{\perp}(z) \quad (3.30)$$

$$1 - \epsilon_{\perp}^{-1}(z) = 4\pi \frac{P_{\perp}(z)}{D_{\perp}} \quad (3.31)$$

4. la réponse recherchée est celle à un champ électrique extérieur infinitésimal, c'est-à-dire que la polarisation répond selon la relation de fluctuation-dissipation au champ extérieur appliqué :

$$P_{\parallel}(z) = \frac{\beta}{V} \langle \delta m_{\parallel}(z) \cdot \delta M_{\parallel} \rangle E_{\parallel} \quad (3.32)$$

$$P_{\perp}(z) = \frac{\beta}{V} \langle \delta m_{\perp}(z) \cdot \delta M_{\perp} \rangle D_{\perp} \quad (3.33)$$

où  $\delta X(z) = X(z) - \langle X \rangle$ ,  $M$  est le moment dipolaire total et  $m(z)$  le moment dipolaire dans une tranche élémentaire  $[z, z + dz]$  du *slab*.

En combinant les équations 3.28-3.32 et 3.31-3.33, les composantes du tenseur de constante diélectrique peuvent être calculées à partir des fluctuations du moment local et du moment total de la boîte par le biais des relations[11, 103] :

$$\epsilon_{\parallel}(z) = 1 + 4\pi\beta \frac{\langle \delta m_{\parallel}(z) \cdot \delta M_{\parallel} \rangle}{V} \quad (3.34)$$

$$1 - \epsilon_{\perp}^{-1}(z) = 4\pi\beta \frac{\langle \delta m_{\perp}(z) \cdot \delta M_{\perp} \rangle}{V} \quad (3.35)$$

### 3.3.2 La susceptibilité locale dans notre système

En appliquant les relations Eq. 3.34 et Eq. 3.35, des profils de constante diélectrique locale ont pu être estimés (pour la composante perpendiculaire, voire la Fig. 3.17).

Il est observé que les murs affectent fortement la constante diélectrique locale sur au moins deux couches moléculaires avant de revenir à la valeur *bulk* ( $\approx 71$ )[104]. Comme montré précédemment dans la littérature, les oscillations de cette susceptibilité au voisinage de l'interface sont associées à la structuration des molécules d'eau à l'interface, qui se retrouve à la fois dans la susceptibilité calculée en présence d'un champ appliqué[73] ou dans le potentiel électrostatique moyen aux interfaces[70].

Cette méthodologie souffre cependant de plusieurs inconvénients.

La composante perpendiculaire de la constante diélectrique locale  $\epsilon_{\perp}(z)$ , évoluant comme l'inverse des corrélations de polarisation locale, est une quantité difficile à faire converger. Sa convergence n'est pas obtenue, même après 4.5  $\mu$ s de trajectoires.

La réponse locale est une grandeur difficile à interpréter puisque que ses oscillations présentent des valeurs négatives, ce qui traduirait un sur-écranage du champ par les molécules d'eau[9, 59, 101].

L'approche ne permet pas d'établir un lien structure-propriété entre réponse diélectrique et structure de l'eau. Ces profils ont permis la construction de profils diélectriques effectifs[59]. Le profil de constante diélectrique est supposé comme étant une fonction marche passant de 1 à la valeur moyenne attendue pour le système.

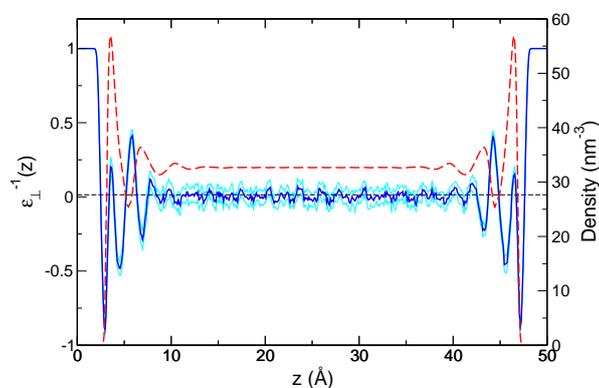


FIGURE 3.17 – Inverse de la constante diélectrique  $\epsilon^{-1}(z)$  calculée à travers une boîte de  $110.68 \times 110.76 \times 50.0 \text{ \AA}$ , la référence *bulk* SPC/E[104] (–) et le profil de **densité moléculaire** [reproduit de [105]]

#### BILAN :

☑ - Sur la base d'un rappel des hypothèses du calcul de la susceptibilité locale, souligner les limites attendues et obtenues des calculs.

*Nous avons pu voir que la constante diélectrique, extension de la susceptibilité locale au champ extérieur, est une grandeur difficile à faire converger et présente des comportements non physiques aux interfaces. Au-delà de l'élaboration de modèles diélectriques effectifs, cette grandeur n'est pas utilisable.*

*Afin de pallier ces deux limites, nous allons considérer les fonctions de corrélation de paires, qui convergent plus aisément, sont plus aisées à interpréter à l'échelle moléculaire et sont reliées à la constante diélectrique.*

### 3.4 Les fonctions de corrélation dipolaire en milieu homogène et isotrope

Nous allons tout le long de cette séquence nous appuyer sur les fonctions de corrélation dipolaire de Kirkwood[3] et discuter de leur sens en milieu homogène. L'objectif est de montrer que ces fonctions, après extension aux systèmes confinés, peuvent offrir un cadre interprétatif à l'échelle moléculaire de la constante diélectrique.

#### OBJECTIFS :

🔍 - Présenter le cadre interprétatif dans les fonctions de Kirkwood ;

🔍 - Présenter le lien existant entre les fonctions de Kirkwood, la constante diélectrique et présenter les difficultés intrinsèques à son évaluation en dynamique moléculaire.

### 3.4.1 Comprendre intuitivement le lien entre fonctions de Kirkwood et constante diélectrique dans un continuum diélectrique infini et homogène

Pour interpréter ces fonctions de corrélation, nous allons considérer l'eau comme un fluide dipolaire rigide et non polarisable. Nous pouvons définir une fonction de corrélation, appelée fonction de Kirkwood et notée  $G_K(r)$ , permettant de sonder la corrélation entre le dipôle d'une molécule, noté  $\vec{\mu}$  et le moment dipolaire total, noté  $\vec{M}$ , de toutes les molécules comprises dans une sphère de rayon  $r$  autour de ce dipôle. Dans ce cas, la fonction de Kirkwood est définie par :

$$G_K(r) = \frac{\langle \vec{\mu} \cdot \vec{M}(r) \rangle_t}{\mu^2} \quad [\emptyset]$$

Comme représenté à la figure 3.18, lorsque l'on se trouve en dessous de la distance caractéristique entre deux molécules d'eau, notée  $r_1$ , autour de 2.8 Å, la corrélation du dipôle avec lui-même est le seul paramètre qui jouera un rôle dans la polarisation du milieu<sup>82</sup>.

◀ 82

On peut intuitivement dire que :  $M(r < r_1) = \vec{\mu}$

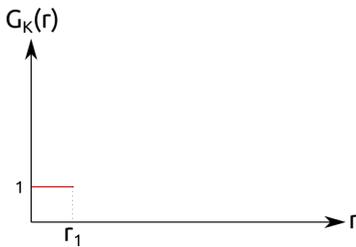


FIGURE 3.18 – Contribution de l'auto-corrélation des moments dipolaires dans les fonctions de Kirkwood

Lorsque l'on augmente radialement le nombre de voisins, le dipôle moléculaire ressent la polarisation des premiers voisins. Lorsque l'on applique un champ électrique externe, on s'attend à ce que le dipôle moléculaire ressent ce champ, mais également le champ généré par les autres molécules. Trois paramètres structuraux peuvent jouer un rôle dans la valeur de la corrélation : leur nombre, leur orientation et leur distance au dipôle central<sup>83</sup>. Après quelques couches de solvation<sup>84</sup>, il y a perte de corrélation entre le dipôle centrale et les autres dipôles, ce qui a pour conséquence la stagnation de la fonction de corrélation autour d'une valeur, appelée facteur de Kirkwood<sup>85</sup>.

◀ 83

Il est connu que le potentiel d'interaction dipolaire varie en  $\frac{1}{r^6}$ . Au-delà d'une dizaine d'angström, on peut s'attendre à une perte de corrélation entre les dipôles de la solution

◀ 84

Un rayon caractéristique du système sera noté  $r_K$ , pour rayon de Kirkwood, et représente la longueur maximale de corrélation dipôle-dipôle.

◀ 85

Le facteur de Kirkwood, noté  $g_K$ , est défini comme :

$$g_K = G_K(r > r_K) \quad (3.36)$$

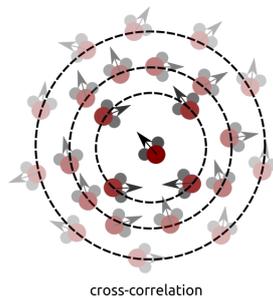
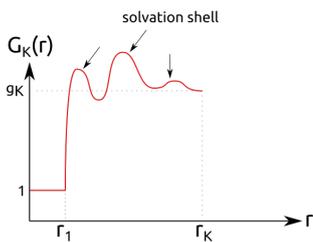


FIGURE 3.19 – Contribution de la corrélation croisée des moments dipolaires dans les fonctions de Kirkwood

Au-delà de cette longueur de corrélation, le milieu extérieur peut être considéré comme un bain diélectrique de polarisation uniforme dont la constante diélectrique est notée  $\epsilon'$ .

La valeur de la constante diélectrique de ce milieu extérieur est, de manière contrintuitive, d'une grande importance. En effet, les molécules à l'intérieur de la sphère induisent une polarisation du milieu diélectrique externe, lequel engendre un champ induit appelé champ de réaction d'Onsager[10]. Naturellement, si la constante diélectrique du milieu diélectrique est connue, on peut intuitiver le comportement attendu pour un milieu homogène et infini. Dans le cas  $\epsilon' = \epsilon_{bulk}$ , les corrélations atteignent une valeur plateau comme expliqué précédemment. Au contraire, si le diélectrique

externe est non polarisable, *p. ex.* du vide, on a une perte de corrélation. Dans ce cas  $\epsilon' = 0$  et le milieu est dit dépolarisant. Enfin, si le diélectrique externe est un métal parfait, on a un gain de corrélation. Dans ce cas  $\epsilon' = \infty$ , le milieu est hyperpolarisant. L'évolution asymptotique peut être assumée comme étant proportionnelle au volume en dehors de la sphère de Kirkwood.

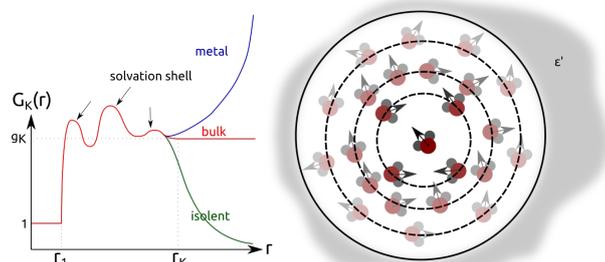


FIGURE 3.20 – Contribution du bain diélectrique dans les fonctions de Kirkwood

#### ATTENTION !

Dans le cas des simulations numériques, nous nous plaçons dans le cas de la sommation d'Ewald dans des conditions périodiques. Celles-ci vont compliquer l'interprétation puisqu'elles vont faire intervenir des paramètres géométriques : la topologie de la boîte de simulation et ses dimensions

#### BILAN :

☑ - Présenter le cadre interprétatif dans les fonctions de Kirkwood.

*Nous avons pu montrer que les fonctions de Kirkwood permettent de sonder spatialement les corrélations dipolaires. Celles-ci nous renseignent sur la capacité du milieu à se polariser.*

### 3.4.2 Lien entre les fonctions de corrélation dipolaire et la constante diélectrique : la relation de Kirkwood-Fröhlich

La relation de Kirkwood-Fröhlich [3, 77, 106], notée KF, dérivée en milieu homogène et isotrope, est une relation permettant de faire le lien entre le microscopique (c.-à-d. la fonction de Kirkwood) et les grandeurs de polarisation macroscopique<sup>86</sup> (c.-à-d. la constante diélectrique).

◀ 86

*Pour une démonstration de cette relation, voir p. ex. Traitement exact de la longue portée des interactions coulombiennes dans les systèmes chargés : développements méthodologiques et applications, Vincent Ballenegger, Habilitation à diriger des recherches, Appendice B[49]*

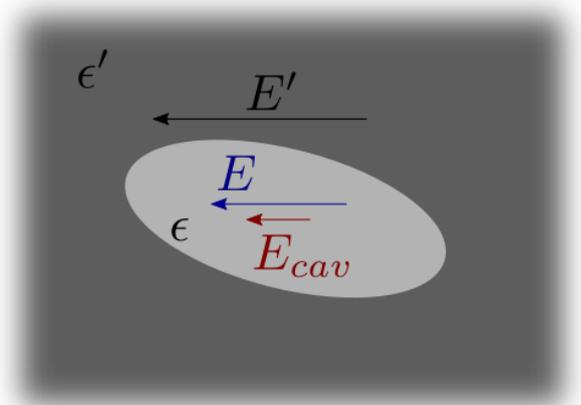


FIGURE 3.21 – Le milieu de forme elliptique (●) est soumis à un champ extérieur  $E'$ . Le champ de cavité  $E_{cav}$  correspond au champ résultant de la polarisation de la cavité elliptique vide (c.-à-d. quand  $\epsilon = 1$ ) et le champ  $E$  est le champ uniforme engendré dans la cavité. Par définition, ces deux champs sont colinéaires au champ appliqué.

Comme représenté à la Fig. 3.21, on considère un échantillon de forme ellipsoïdale de volume  $V$ <sup>87</sup> et de constante diélectrique  $\epsilon$ , entouré d'un milieu de constante diélectrique  $\epsilon'$ , sur lequel on exerce un champ extérieur  $E'$ . La relation de KF (Eq. 3.37) peut alors s'écrire comme :

◀ 87

*L'échantillon doit avoir un volume suffisamment grand pour que les lois de l'électrostatique soient applicables.*

$$\underbrace{(\epsilon - 1) \frac{E}{E_{cav}}}_{\text{macroscopique}} = 4\pi\beta \underbrace{\lim_{V \rightarrow \infty} \frac{\langle \vec{M} \cdot \frac{\vec{E}'}{|\vec{E}'|} \rangle}{V}}_{\text{microscopique}} \quad (3.37)$$

où  $E$  (resp.  $E_{cav}$ ) est le champ électrique produit par le milieu de forme elliptique et de constante diélectrique  $\epsilon$  (resp. 1) dans un milieu de constante diélectrique  $\epsilon'$

Cette relation est assez complexe. En effet, le rapport  $E/E_{cav}$  et les fluctuations  $\vec{M} \cdot \vec{e}'$  dépendent de la forme de l'échantillon, de la constante diélectrique externe  $\epsilon'$  et de l'axe du champ électrique extérieur  $\vec{E}'/|\vec{E}'|$ . Or, la constante diélectrique  $\epsilon$  est une grandeur intrinsèque au fluide et ne doit pas dépendre de paramètres géométriques[107]. C'est par un jeu délicat de compensation que les dépendances à la géométrie de l'échantillon disparaissent[107-109]. De plus, la dépendance en volume  $V$  n'est valable que pour un diélectrique de dimension infini afin de faire tendre l'échantillon vers la limite thermodynamique. Il est démontré que le remplacement de  $V \rightarrow \infty$  par le volume de la cellule  $V_{cell}$ , dans la formule de KF (Eq. 3.37), permet d'évaluer la constante diélectrique du milieu  $\epsilon$ , indépendamment de la forme de l'échantillon et de la valeur de  $\epsilon'$  lorsque la sommation d'Ewald est employée[110, 111].

Un problème classique d'électromagnétisme[112] consiste à calculer le champ électrique  $E$  au sein de la cavité elliptique sous un champ appliqué  $E'$ . L'électromagnétisme prédit que si le champ  $E'$  est constant et uniforme, orienté selon un axe de l'ellipse, le champ  $E$  au sein de la cavité est colinéaire à  $E'$ , de même direction et de norme[113] :

$$E = \frac{\epsilon'}{\epsilon' + (\epsilon - \epsilon')\Omega} E' \quad (3.38)$$

où  $\Omega$  est l'anisotropie selon l'axe principal de l'ellipse (c.-à-d. l'axe colinéaire au champ externe  $E'$ )<sup>88</sup>

En remplaçant dans l'Eq. 3.37, le champ  $E$  pour la valeur  $\epsilon$  et le champ de cavité  $E_{cav}$  pour la valeur  $\epsilon = 1$  (c.-à-d. une cavité vide), on obtient une formule générale pour tout ellipsoïde :

$$(\epsilon - 1) \frac{\epsilon' + (1 - \epsilon')\Omega}{\epsilon' + (\epsilon - \epsilon')\Omega} = 4\pi\beta \frac{\langle M^2 \rangle}{V} \quad (3.39)$$

♦<sup>88</sup>

Voir Electromagnetic Theory, J.M. Stratton, Chp.3.27 Dielectric Ellipsoid in Parallel Field[112] pour un développement complet de ce problème d'électrostatique.

#### ATTENTION !

Nombre de géométries très utilisées dans les milieux homogènes peuvent être ramenées au cas de l'ellipsoïde

— sphérique :  $\Omega \rightarrow 1/3$

$$(\epsilon - 1) \frac{2\epsilon' + 1}{2\epsilon' + \epsilon} = 4\pi\beta \frac{\langle M^2 \rangle}{V} \quad (3.40)$$

— slab :  $\Omega_{\perp} \rightarrow 1, \Omega_{\parallel} \rightarrow 0$

$$\frac{\epsilon_{\perp} - 1}{\epsilon_{\perp}} = 4\pi\beta \frac{\langle M^2 \rangle}{V} \quad (3.41)$$

$$\epsilon_{\parallel} - 1 = 4\pi\beta \frac{\langle M^2 \rangle}{V} \quad (3.42)$$

— cylindre :  $\Omega \rightarrow 1/2$

$$(\epsilon - 1) \frac{1 + \epsilon'}{\epsilon' + \epsilon} = 4\pi\beta \frac{\langle M^2 \rangle}{V} \quad (3.43)$$

L'étude du cas de l'ellipsoïde permet donc de rendre compte des géométries que l'on trouve le plus couramment en simulation.

On peut alors exprimer la relation obtenue en fonction du facteur de Kirkwood comme :

$$(\epsilon - 1) \frac{\epsilon' + (1 - \epsilon')\Omega}{\epsilon' + (\epsilon - \epsilon')\Omega} = 4\pi\beta\rho\langle\mu^2\rangle g_K \quad (3.44)$$

où  $\rho$  est la densité en nombre du système,  $\mu^2$  la moyenne quadratique du dipôle moléculaire et  $g_K$  le facteur de Kirkwood.

La relation de Kirkwood-Fröhlich permet donc d'établir un lien entre les comportements microscopique et macroscopique du fluide dans les géométries couramment rencontrées en simulation. Maintenant, il s'agit de voir quelles sont les difficultés que l'on peut rencontrer en simulation pour son utilisation.

### 3.4.3 Spécificité des simulations numériques

Les simulations numériques utilisent des conditions périodiques afin de "reproduire" un continuum, c.-à-d. supprimer d'éventuels effets de bord. La convergence du calcul des interactions coulombiennes est conditionnée par l'ordre de sommation des charges. De Leeuw, Perram et Smith[114, 115] ont montré que si la sommation est effectuée à l'aide de sphères, plutôt que de charges ponctuelles, et que l'espace à l'extérieur de ces sphères est rempli avec un continuum diélectrique, les interactions coulombiennes peuvent être exprimées à l'aide d'un potentiel différent de celui de Coulomb : le potentiel d'Ewald[116], noté  $V_E$ .

$$V_E(r; \epsilon'; L) = \frac{1}{L} \left[ \Phi\left(\frac{r}{L}\right) - \lambda(\epsilon') \frac{2\pi}{3} \left(\frac{r}{L}\right)^2 \right] \quad (3.45)$$

où  $\Phi$  est le potentiel d'interaction entre les charges d'une boîte.

Le terme de correction qui apparaît en plus du terme coulombien  $\Phi$  est le résultat d'une somme absolument convergente, appelée terme de surface, contenant l'interaction du dipôle totale de la boîte de simulation avec le moment total des répliques périodiques. Il dépend des dimensions  $L$  de la boîte, du champ de polarisation externe  $\epsilon'$  mais aussi de la forme de la boîte de simulation (la forme fonctionnelle de  $\lambda$ [117] dépend de la géométrie de la boîte de simulation)

Le potentiel d'interaction  $\Phi$  est par la suite décomposé en un terme de longue  $\Phi_{LR}$  et de courte portée  $\Phi_{SR}$  permettant de supprimer les difficultés numériques liées à la singularité de l'interaction Coulombienne en 0. Cette sommation est absolument convergente et corrige l'auto-interaction des charges avec elles-mêmes.

$$\Phi(x) = \underbrace{\frac{1}{\pi} \sum_{k \neq 0} \frac{1}{k^2} e^{-\frac{\pi^2 k^2}{\alpha^2}} e^{j2\pi k \vec{x}}}_{\Phi_{LR}(x)} + \underbrace{\sum_{\vec{n}} \frac{\text{erfc}(\alpha \|\vec{x} + \vec{n}\|)}{\|\vec{x} + \vec{n}\|}}_{\Phi_{SR}(x)} \quad (3.46)$$

Pour nos calculs sur la constante diélectrique, la valeur du champ de polarisation externe joue un rôle autant sur l'erreur que sur le temps de convergence des calculs.

Dans les fluides de Debye homogène, le temps de relaxation<sup>89</sup> de la fonction de corrélation du moment total de la boîte est donné par :

◀<sup>89</sup>

La fonction de corrélation du moment de la boîte, souvent notée  $\Phi$ , est définie comme :

$$\Phi(t) = \frac{\langle M(t) \cdot M(0) \rangle}{\langle M(0)^2 \rangle} \quad (3.47)$$

où  $M$  est le moment dipolaire total de la boîte de simulation. Dans le cas d'un fluide de Debye, ce temps de relaxation décroît de manière monoexponentiel avec un temps caractéristique  $\tau_M$ [118].

$$\tau_M^{\epsilon'} = \frac{2\epsilon' + 1}{2\epsilon' + \epsilon} \tau_D \quad (3.48)$$

où  $\tau_D$  est le temps de relaxation de Debye du fluide (qui ne dépend pas de  $\epsilon'$  mais du fluide).

Pour ces mêmes fluides, l'erreur sur la constante diélectrique[61], notée  $\delta\epsilon(t, \epsilon')$ , est donnée par :

$$\delta\epsilon(t; \epsilon') = \frac{2\epsilon' + \epsilon}{2\epsilon' + 1} \sqrt{\frac{2}{3} \frac{\tau_M^{\epsilon'}}{t}} \quad (3.49)$$

$$= \sqrt{\frac{2}{3} \frac{2\epsilon' + \epsilon}{2\epsilon' + 1} \frac{\tau_D}{t}} \quad (3.50)$$

où  $t$  est le temps de simulation.

Deux conditions aux limites sont rencontrées en dynamique moléculaire, l'une appelée *tin-foil*, où  $\epsilon' = \infty$  et l'autre appelée isolante, où  $\epsilon' = 0$ . On remarque que dans les conditions *tin-foil*, l'erreur converge plus rapidement, d'un facteur  $\epsilon$  par rapport aux simulations dans les conditions isolantes.

on s'attend à une convergence plus lente<sup>90</sup>

L'utilisation des conditions *tin-foil* garantissent que l'erreur sur le calcul des constantes diélectriques[119] soit le plus faible possible. Elles sont privilégiées puisqu'elles garantissent l'absence d'influence du terme de surface sur la majorité des grandeurs thermodynamiques[110]. Cependant, le terme de surface joue un rôle non négligeable sur le comportement asymptotique à longue portée de la constante diélectrique[120].

Puisque le terme de surface est un artefact (sans réalité physique) dû à la méthode de calcul des interactions de Coulomb, le terme de longue portée dans les fonctions de corrélations de paires dipolaires doit être corrigé dans les simulations.

<sup>90</sup> L'évaluation de l'erreur sur la constante diélectrique dans les deux conditions aux limites montre que :

$$\delta\epsilon(t; 0) = \sqrt{\frac{2}{3} \frac{\epsilon\tau_D}{t}} \quad (3.51)$$

$$\delta\epsilon(t; \infty) = \sqrt{\frac{2}{3} \frac{\tau_D}{t}} \quad (3.52)$$

$$(3.53)$$

### 3.4.4 Élimination du terme de surface dans les systèmes homogènes

Nous allons discuter des méthodes employées pour corriger le terme longue portée issu du terme de surface sur les fonctions de corrélation dipolaires.

Les travaux de J. M. Caillol[120], repris par la suite par M. Sprik, ont permis un traitement analytique des corrections devant être conduites sur les fonctions de Kirkwood. Le problème mathématique résolu est le suivant : si on considère un fluide moléculaire classique dans une boîte cubique, dont les interactions de Coulomb sont sommées par une méthode d'Ewald en conditions périodiques *tin-foil* ( $\epsilon' = \infty$ ) 3d, quel est le comportement longue portée (c'est-à-dire pour un rayon supérieur à la longueur d'une demi arête de boîte) attendu de la fonction de Kirkwood ?

Au-dessus de rayon de Kirkwood, c'est-à-dire  $r > r_K$ , la fonction de Kirkwood se comporte asymptotiquement comme[120] :

$$4\pi\beta\rho\langle\mu^2\rangle G_K(r, \epsilon') = \underbrace{\frac{(\epsilon - 1)(2\epsilon + 1)}{\epsilon}}_{4\pi\beta\rho\langle\mu^2\rangle g_K} + 2 \underbrace{\frac{(\epsilon - 1)^2}{\epsilon} \frac{\epsilon' - \epsilon}{2\epsilon' + \epsilon} \frac{V(r)}{V_{box}}}_{\text{terme de surface}} \quad (3.54)$$

où  $V(r)$  est le volume effectif, dans lequel la polarisation du fluide  $M(r)$  est calculée, intersection entre le volume de la sphère de rayon  $r$  et de la cellule cubique.

On y trouve deux termes, le premier est associé au facteur de Kirkwood du fluide. Le second correspond à la composante introduite par le terme de surface, artifice mathématique de la sommation d'Ewald.

Ces relations justifient que la convergence en milieu isolant soit plus long.

L'utilisation de cette relation a permis le développement d'une approche élégante[103, 121]. Celle-ci permet l'utilisation des conditions isolantes ( $\epsilon' = 0$ ) et *tin-foil* ( $\epsilon' = \infty$ ) pour éliminer le terme de surface. On notera  $G_{Kc}$  la fonction de Kirkwood corrigée du terme de surface, qui peut être évaluée par la combinaison linéaire suivante :

$$G_{Kc}(r) = G_K(r, \epsilon) \quad (3.55)$$

$$= \frac{2G_K(r, \infty) + G_K(r, 0)}{3} \quad (3.56)$$

Ainsi, en conduisant pour un même système, une simulation avec les conditions aux limites *tin-foil* puis isolantes, il est possible d'extrapoler le système à l'infini.

Il a été montré que cette méthode d'élimination du terme longue portée fonctionne à la fois pour les méthodes de sommation d'Ewald, mais aussi pour d'autres méthodes très employées[122] pour modéliser le terme longue portée, comme l'approximation de couplage fort (strong-coupling approximation, noté SCA)<sup>91</sup>.

Nous avons utilisé cette procédure afin de supprimer le terme de surface de la fonction de Kirkwood associée à l'eau SPC/E[125].

◀<sup>91</sup>

*L'approximation de couplage fort regroupe les diverses méthodes qui sont utilisées pour tronquer les potentiels en  $1/r$  au delà d'un certain rayon de coupure comme les méthodes de champ de réaction[123, 124]*

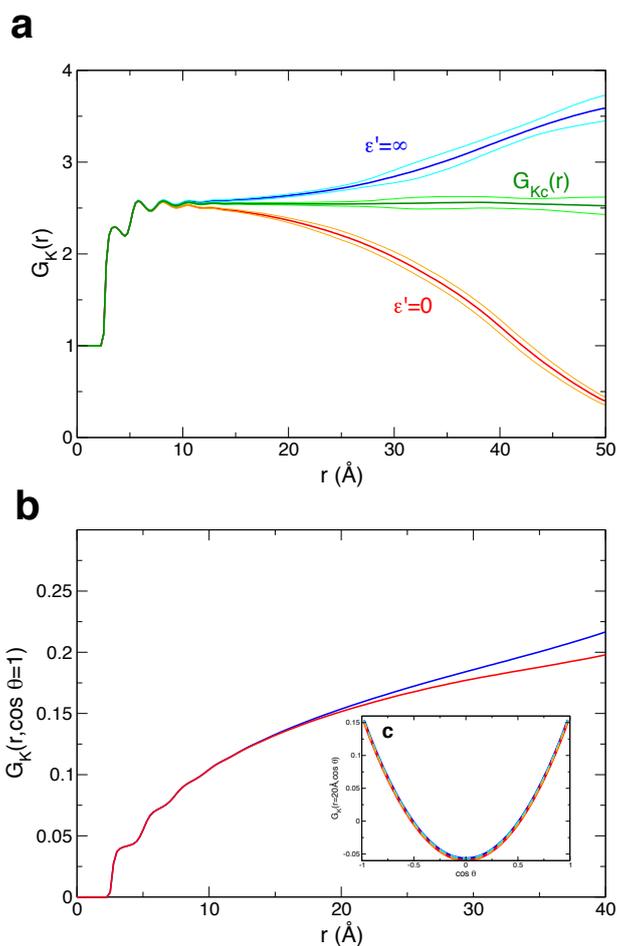


FIGURE 3.22 – **a.** Reconstruction de la réponse à  $\epsilon' = \epsilon_{bulk}$  dans une boîte cubique à partir de la combinaison linéaire des conditions isolante ( $\epsilon' = 0$ ) et *tin-foil* ( $\epsilon' = \infty$ ), **b.** Fonction de Kirkwood résolue angulairement à partir des conditions isolante ( $\epsilon' = 0$ ) et *tin-foil* ( $\epsilon' = \infty$ ), **c.** Evolution angulaire à  $r=20$  Å de la fonction de Kirkwood dans des conditions isolante ( $\epsilon' = 0$ ) et *tin-foil* ( $\epsilon' = \infty$ ) en réalisant une régression non-linéaire à l'aide d'un polynôme de Legendre du second ordre.

[reproduit de [105]]

La figure 3.22.a illustre que, dans le cas d'une modélisation classique dans une boîte cubique isotrope, les molécules d'eau SPC/E[125] présentent une rapide de croissance de leurs corrélations dipolaires dès les premiers voisins. Au-delà de la troisième couche de solvation, la fonction de Kirkwood présente un plateau, traduisant l'absence de corrélations dipolaires à longue distance. Dans ce système, on peut identifier que le rayon de Kirkwood vaut environ  $10$  Å et que le facteur de Kirkwood vaut autour de  $2.5$ <sup>92</sup>.

◀<sup>92</sup>

*Un facteur de Kirkwood autour de 2.5 donnerait, via la relation de KF (Eq. 3.37), une valeur de constante diélectrique autour de 71[121, 126-129], en accord avec la littérature*

## BILAN :

☑ - Présenter le lien existant entre les fonctions de Kirkwood, la constante diélectrique et présenter les difficultés intrinsèques à son évaluation en dynamique moléculaire.

*Nous avons pu voir que contrairement aux systèmes infinis, l'utilisation de conditions aux limites dans les méthodes de résolution des interactions Coulombiennes avaient pour conséquence d'ajouter un terme non physique appelé "terme de surface".*

*En simulation numérique, nous avons pu voir que pour un fluide homogène placé dans une boîte de simulation cubique, l'influence du terme de surface sur la fonction de Kirkwood est décrite analytiquement. Cette base analytique est la clef de voûte des méthodes numériques que nous allons appliquer dans les systèmes aqueux inhomogènes et confinés.*

### 3.5 Interprétation moléculaire de l'effet de confinement sur la constante diélectrique

Sur la base des travaux conduits en milieu homogène sur les corrélations dipolaires, nous allons tenter d'appréhender l'effet de confinement sur l'abaissement de la composante orthogonale de la constante diélectrique.

Nous rappelons que l'étude portera sur de l'eau confinée dans entre deux plaques de graphène suivant une géométrie "slab".

Avant de nous lancer dans une description de notre étude, nous rappelons les principales difficultés soulevées par ces systèmes confinés :

1. **Volume fini** : ce problème est commun à tous les systèmes périodiques, le terme de surface d'Ewald doit être corrigé afin d'extrapoler le système à un continuum infini ;
2. **Anisotropie** : la rupture de symétrie causée par l'interface implique qu'à sa proximité, le système répond de manière anisotrope ;
3. **Inhomogénéité** : la densité n'est pas uniforme à proximité de l'interface. La réponse diélectrique à un champ normal à l'interface sera différente en fonction de la distance à l'interface.

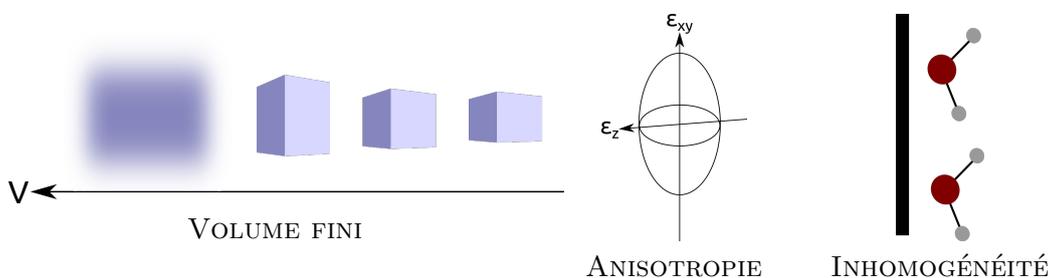


FIGURE 3.23 – Paramètres spécifiques des systèmes confinés en simulation

## OBJECTIFS :

🔍 - Montrer que la fonction de Kirkwood est une description des corrélations dipôle-dipôle susceptible de comporter des informations sur l'anisotropie du système confiné ;

- 🔧 - Proposer une première extension de la formule de KF (Eq. 3.37) pour les systèmes anisotropes et des corrections associées ;
- 🔧 - Conclure sur les informations moléculaires fournies par les fonctions de corrélations dipolaires.

### 3.5.1 Les fonctions de Kirkwood portent la signature de l'anisotropie du milieu

Une interface va briser la symétrie de révolution autour d'un dipôle ponctuel. On peut donc s'attendre à ce que le champ de corrélation dipolaire soit modifié par l'existence de l'interface. Afin de mesurer qualitativement son impact, il est possible de décomposer angulairement la fonction de Kirkwood sous la forme :

$$G_K(r, \theta) = \frac{\langle \vec{\mu}_i \cdot \vec{M}_i(r, \theta) \rangle}{\mu^2} \quad (3.57)$$

où  $\theta$  est l'angle entre le dipôle  $i$  et le vecteur  $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_j - \vec{r}_i$  relie les deux dipôles<sup>93</sup>, de sorte que :

$$G_K(r) = \int_0^\pi d\theta \sin \theta G_K(r, \theta) \quad (3.58)$$

Les figures 3.22.b et c montrent que la fonction de Kirkwood angulaire le long de l'axe principal du dipôle  $i$ , dans un système homogène, n'a pas perdu sa corrélation dipolaire avant 40 Å. Dans le cas de l'eau homogène, la libre orientation des particules conduit à une composante angulaire dont la forme fonctionnelle est le polynôme de Legendre de second ordre<sup>94</sup>, comme attendu en milieu dipolaire isotrope.

Cette décomposition angulaire révèle que le champ de corrélation d'un dipôle avec ses voisins n'est pas identique suivant l'orientation au dipôle central, et que le rayon de Kirkwood peut atteindre plusieurs dizaines d'angströms pour certaines orientations.

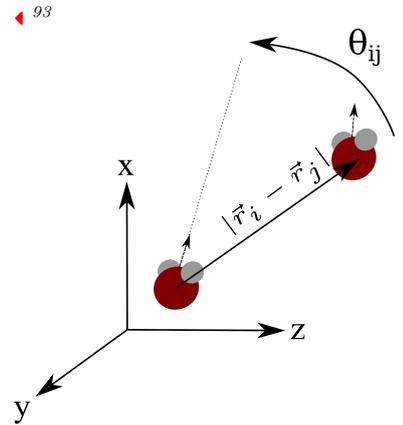


FIGURE 3.24 – Définition de  $\theta$

Le polynôme de Legendre du second ordre, noté  $P_2$ , est de la forme :

$$P_2(\cos \theta) = \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \quad (3.59)$$

#### BILAN :

☑ - Montrer que la fonction de Kirkwood est une description des corrélations dipôle-dipôle susceptible de comporter des informations sur l'anisotropie du système confiné.

La brisure de symétrie introduite par l'interface va jouer un rôle à la fois sur la valeur et sur la portée des corrélations dipolaires. L'utilisation de larges boîtes de simulation permettra de prendre compte de ce phénomène.

### 3.5.2 Reconstruction de la réponse diélectrique

Nous savons que les réponses perpendiculaire et parallèle sont anisotropes. Lorsque nous allons chercher à décomposer les corrélations dipolaires, il s'agira d'évaluer distinctement une fonction de corrélation perpendiculaire  $G_K^\perp$  et parallèle  $G_K^\parallel$ . L'inhomogénéité du système nous impose de définir une fonction de Kirkwood dépendant à la fois de la position  $z$  du dipôle de référence et de la distance  $r$  des autres dipôles à celui-ci<sup>95</sup> :

$$G_K^\perp(r, z) = \frac{\langle \delta \mu_\perp^{(i)}(z) M_\perp^{(i)}(r, z) \rangle_{t,N}}{\langle \mu_\perp^{(i)2}(z) \rangle} \quad (3.60)$$

qui permet de sonder la corrélation entre un dipôle  $i$  à la distance  $z$  de l'interface avec tous les autres dipôles compris dans une sphère de rayon  $r$  autour de ce dipôle.

Les grandeurs, dans l'approximation continue, sont définies comme tel ( $k = \perp, \parallel$ )

$$\mu_k^{(i)}(z) = \mu_k^{(i)} \delta(z - z_i)$$

$$M_k^{(i)}(z) = \sum_j \mu_k^{(j)} \delta(z - z_j) (1 - H(r - |\vec{r}_i - \vec{r}_j|))$$

où  $\delta$  est une distribution de Dirac et  $H$  une distribution de Heaviside.

La prise en compte de l'existence d'un terme de surface, dérivé analytiquement dans l'équation 3.54 par Caillol[120], permet d'écrire la composante perpendiculaire de la fonction de Kirkwood corrigée et extrapolée à un système infini, noté  $G_{Kc}^\perp$ <sup>96</sup>, comme :

$$G_K^\perp(r, z) \approx G_{Kc}^\perp(r; z) + a_\perp(z) \frac{V(r, z)}{V_{box}} \quad (3.61)$$

où  $V(r, z)$  est le volume de la sphère de Kirkwood inclut dans la boîte de simulation et  $a_\perp$  est un paramètre de régression dépendant de la position dans la boîte, de la forme de l'échantillon et de  $\epsilon'^{97}$ . Nous savons qu'à très longue portée ( $r > r_K$ ), l'évolution de la fonction de Kirkwood est dominée par le terme de surface (voir Eq. 3.54). On peut donc s'attendre à pouvoir estimer cette composante à différentes distances de l'interface en réalisant une régression des fonctions de Kirkwood calculées au-delà du rayon de Kirkwood<sup>98</sup>.

La relation de Kirkwood-Fröhlich en symétrie sphérique (voir Eq. 3.40) est étendue, cette extension sera notée KFe, en supposant que l'anisotropie et l'inhomogénéité du système induiront une erreur minoritaire sur l'estimation de la constante diélectrique locale :

$$\frac{(\epsilon_\perp(r; z) - 1)(2\epsilon_\perp(r; z) + 1)}{\epsilon_\perp(r; z)} = 12\pi\beta\rho_N(z)\langle\mu_\perp^2(z)\rangle G_{Kc}^\perp(r; z) \quad (3.64)$$

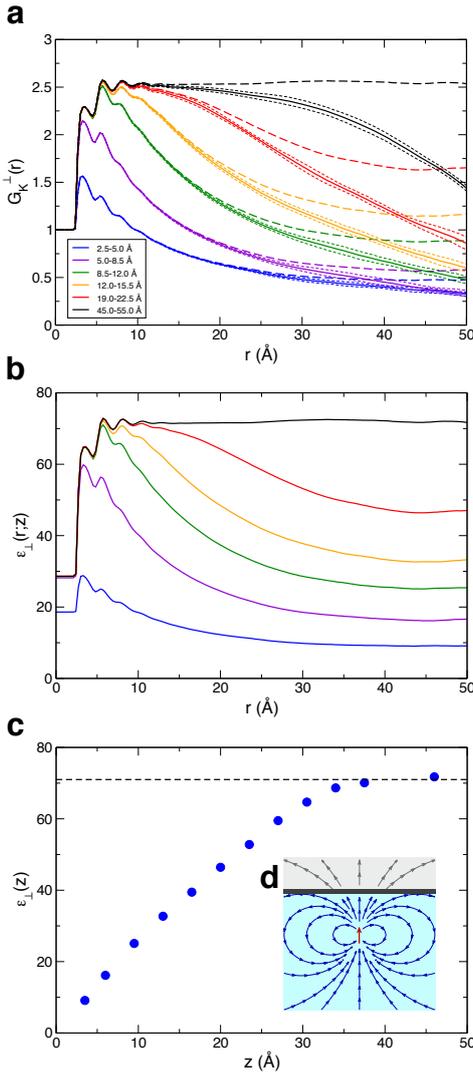


FIGURE 3.25 – **a.** Fonction de Kirkwood  $G_K^\perp(r; z)$ , définie comme dans 3.60 à une distance dipôle-dipôle  $r$  autour d'une molécule et différente distance  $z$  de la plaque de graphène rigide (lignes pleines), calculées à partir d'une large boîte de simulation de dimension  $110.68 \times 110.76 \times 110.00 \text{ \AA}^3$ ; **b.** Évolution de la constante diélectrique  $\epsilon_\perp(r; z)$  déterminée à la partir des fonctions de Kirkwood corrigées par le biais de la formule de KFe 3.64; **c.** Profil de constante diélectrique macroscopique  $\epsilon_\perp(z)$  déterminée à  $r = 40 \text{ \AA}$  accompagnée de la référence *bulk* SPC/E à 298.15 K [104]; **d.** Représentation schématique du champ dipolaire produit par un dipôle perpendiculaire au mur ainsi que le volume confiné et exclu [reproduit de [105]]

◀<sup>96</sup>

La composante parallèle peut être soumise aux mêmes traitement.

◀<sup>97</sup>

Nous allons travailler dans un système 2D périodique suivant l'approche de Yeh & Berkowitz[102]. Dans cette approche, les conditions aux limites sur  $\epsilon'$  sont telles que :

$$\epsilon'_\perp = 0 \quad (3.62)$$

$$\epsilon'_\parallel = \infty \quad (3.63)$$

◀<sup>98</sup>

Ceci nous impose d'utiliser des boîtes dont les demi-longueurs de boîte dans le plan  $\parallel$  sont significativement plus grandes que le rayon de Kirkwood. De cette manière, le volume de la sphère inclus dans la boîte parallélépipédique est simple à estimer puisqu'il s'agit du volume d'une calotte sphérique, de forme fonctionnelle connue.

Cette approche numérique est illustrée à la Fig. 3.25. Le panneau **a** montre en ligne pleine la fonction de Kirkwood calculée dans les simulations. Du fait, des conditions aux limites dépolarisantes (c.-à-d. un terme de surface où  $\epsilon'_\perp = 0$ ), toutes les fonctions de Kirkwood déclinent vers 0. De plus, on peut raisonnablement s'attendre à ce qu'au-delà de 40 Å, l'évolution de la fonction de Kirkwood soit exclusivement définie par le terme de surface.

Après correction sur la base du modèle de l'Eq.3.61, la fonction de Kirkwood corrigée  $G_{Kc}^\perp$  est estimée. Les panneaux **a** et **b** montrent que :

1. le comportement *bulk* est retrouvé au milieu de la cellule avec une valeur de  $g_k^\perp \sim 2.5$  (soit  $\epsilon_\perp \sim 71$ ) comme l'illustre la fonction Kirkwood calculée sur la tranche d'eau comprise entre 45.0 et 55.0 Å,
2. le rayon de Kirkwood est fortement dépendant de l'inhomogénéité du système, puisque celui-ci vaut autour de 40 Å à l'interface, contre 10 Å loin de l'interface,
3. la constante diélectrique estimée évoluent entre 9 et 71 entre l'interface et le milieu de la cellule.

Nous remarquons que l'évolution obtenue diffère des résultats obtenus par les calculs de polarisation locale (voir Fig. 3.17). L'utilisation de la corrélation d'un dipôle avec ses voisins montre que l'impact de l'interface se fait ressentir à tout rayon  $r$  tel que les dimensions de la sphère de Kirkwood deviennent commensurables à la distance dipôle-mur. La sphère est progressivement dépolarisée par l'interface jusqu'à atteindre une valeur plateau.

#### BILAN :

☑ - *Proposer une première extension de la formule de KF pour les systèmes anisotropes et des corrections associées.*

*L'approche numérique, résumée par l'obtention des profils de constante diélectrique à la figure 3.25.c, montre que celle-ci évolue continuellement entre une valeur à l'interface autour de 9 jusqu'à la valeur bulk autour de 71 sur plusieurs nanomètres.*

*Ces conclusions diffèrent des calculs de polarisation locale. Afin de comprendre l'origine moléculaire de cette dépolarisation par le mur, nous allons chercher à identifier l'impact du mur sur le champ de corrélation dipolaires et montrer l'adéquation de ces résultats préliminaires avec l'expérience.*

### 3.5.3 Accord avec l'expérience

Nous allons juste chercher à montrer que nos résultats décrivant la distance à l'électrode reproduisent l'effet de confinement attendu de [12].

Par extension d'un modèle de condensateurs infinitésimaux, plans et en série, on peut écrire<sup>99</sup> :

$$\epsilon_\perp(h) = \frac{h}{\alpha(h_c) + \int_{h_c}^h dz' \epsilon^{-1}(z')} \quad (3.65)$$

<sup>99</sup> Nous avons décrit ce type de modèle dans la Section 3.6.4.1.

où  $h_c$  est la distance minimale à partir de laquelle nous avons commencé d'estimer la constante diélectrique locale,  $h$  est la distance au mur. Le paramètre  $\alpha$  sera un paramètre d'ajustement à notre modèle, permettant de considérer les données non calculés près de l'interface.

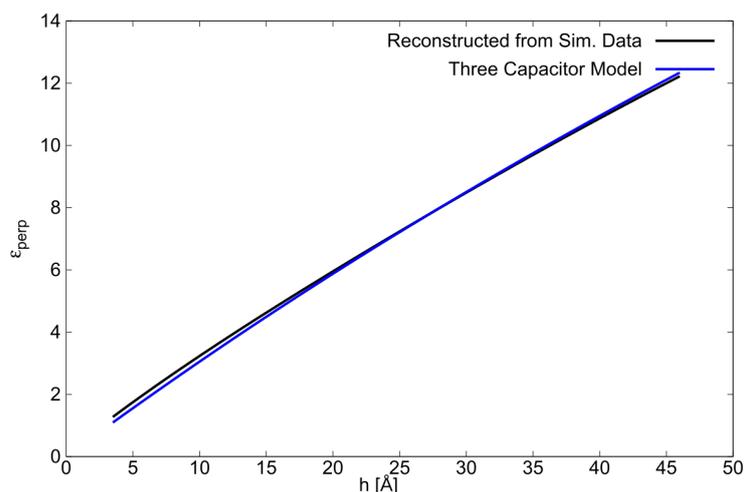


FIGURE 3.26 – Constante diélectrique perpendiculaire estimée avec un modèle de correction élémentaire aux données de simulation

[la correction à nos données sont faites par un ajustement aux moindres carrées avec pour comme distance minimale d’approche  $h_c = 3.5 \text{ \AA}$ . À cette distance, l’ajustement des données donne  $\alpha(h_c) = (26.6 \pm 0.03)$ ]

En utilisant cette première extension de la formule de Kirkwood, nous sommes capables d’estimer la « réponse au confinement ». Pour cela, nous pouvons estimer la variation de la constante diélectrique effective avec la distance au mur. Sur la base d’une interpolation linéaire des données de la figure 3.25.c et d’un modèle d’ajustement. L’accord entre les données de simulation et le modèle expérimental à trois condensateurs[12] est vérifié dans la Fig. 3.26, qui donnent des pentes  $d\epsilon_{\perp}/dh$  similaires.

Sur la base de ces remarques, nous pouvons chercher une interprétation moléculaire rendant compte des comportements observés.

### 3.5.4 Le champ de corrélation dipolaire, une explication simple à l’abaissement de constante diélectrique

Dans cette section, on cherche à évaluer l’impact de l’interface sur le champ de corrélation dipolaire. On examine la décomposition angulaire en fonction de l’angle à la normale à l’interface et le vecteur  $\vec{r}_{ij}$  entre un dipôle  $i$  et les dipôles  $j$  autour pour différentes distances à l’interface comme présenté précédemment (voir Eq.3.57).

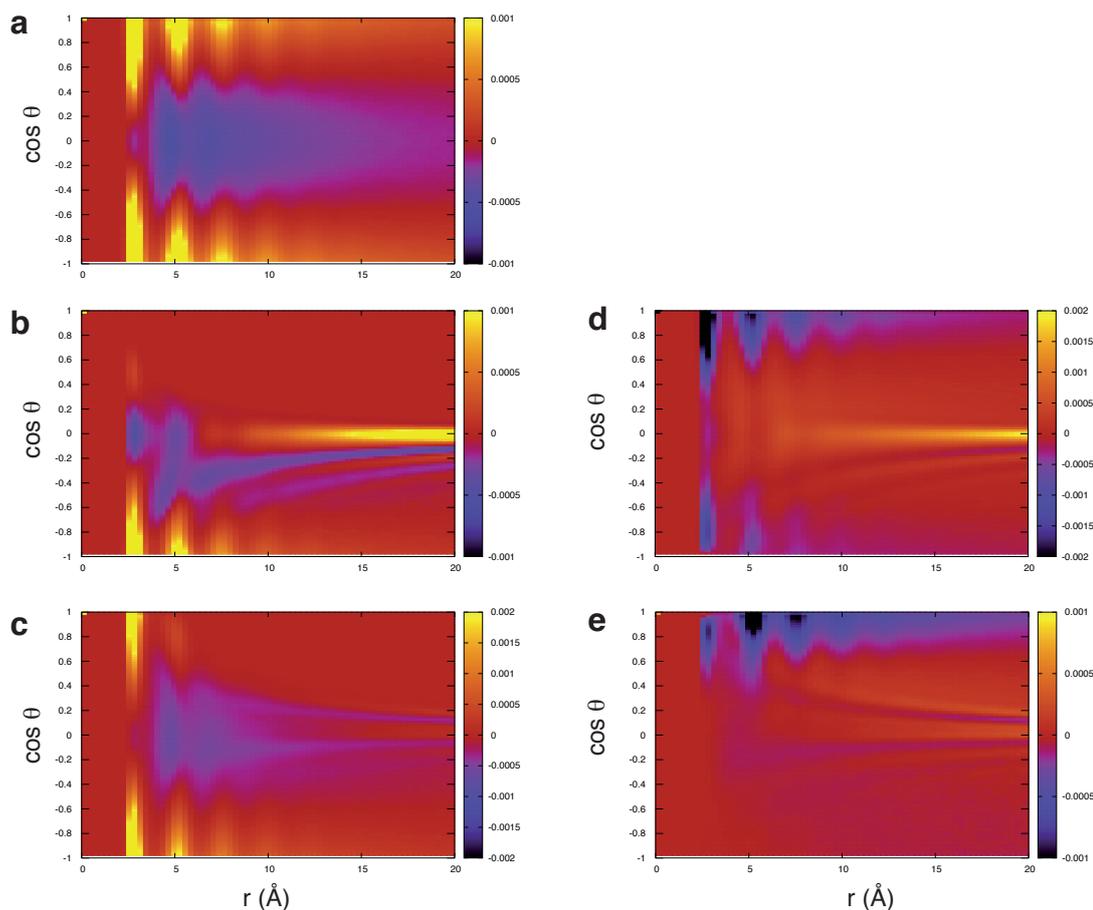


FIGURE 3.27 – Décomposition angulaire de la fonction de Kirkwood calculée dans un *slab* de dimension  $110.68 \times 110.76 \times 110.00 \text{ \AA}^3$  au milieu de la cellule (**a**), dans la première couche moléculaire ( $2.5\text{-}5.0 \text{ \AA}$ , **b**) et dans la seconde couche moléculaire ( $5.0\text{-}8.5 \text{ \AA}$ , **c**). La différence  $b\text{-}a$  (resp.  $c\text{-}a$ ) est calculée dans **d** (resp. **e**). [reproduit de [105]]

Comme montré à la figure 3.27, nous pouvons évaluer les décompositions angulaires de la fonction de Kirkwood à trois positions par rapport à l'interface : au milieu de la première (**b**) et de la seconde couche (**c**) d'hydratation et les comparer avec celles calculées au milieu du *slab* d'eau (**a**)<sup>100</sup>.

La comparaison des Fig. **a** et **b** montre que l'exclusion par la surface de graphène a pour effet la perte de la moitié du champ de corrélation dipolaire, soit pour  $\cos \theta > 0$ . Ceci a pour conséquence une perte de corrélation positive des fonctions de Kirkwood aux interfaces sur la première et la seconde couche de solvation des dipôles, comme le montrent les motifs périodiques selon  $r$  et d'amplitudes négatives, qui apparaissent dans les panneaux **d** et **e**. On peut parler de frustration des corrélations dipolaires par l'interface.

Les explications d'ordre orientationnel que nous avons présenté précédemment ne sont pas fondées pour plusieurs raisons. La longue portée des corrélations dipolaires implique que l'abaissement de la constante diélectrique n'est pas localisé aux premiers angströms de l'interface alors que les distributions d'orientation des dipôles de l'eau sont impactés par l'interface uniquement dans la première couche d'hydratation du graphène (voir les distributions d'orientations de l'eau pure dans le Chp. 2).

Des analyses comparables sur la composante parallèle donnent le résultat inverse : les

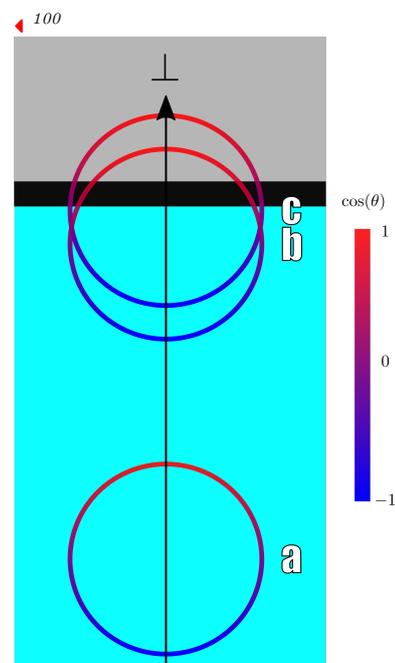


FIGURE 3.28 – Représentation graphique des différentes situations étudiées

corrélations négatives sont exclues par l'interface, ce qui cause un gain de corrélation positive par rapport au milieu de la cellule.

Suivant la formule KF (Eq.3.37), une augmentation (resp. diminution) de  $g_k$ , ce qui correspond à une perte de corrélation négative (resp. positive), se traduit par une augmentation (resp. diminution) de la constante diélectrique locale.

#### BILAN :

☑ - *Conclure sur les informations moléculaires fournies par les fonctions de corrélations dipolaires.*

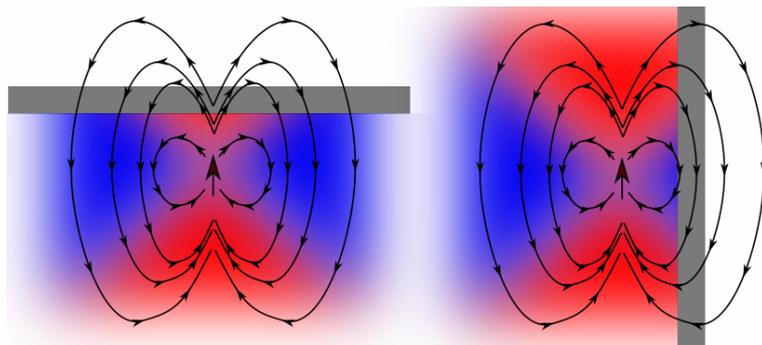


FIGURE 3.29 – Représentation schématique des lignes de champ générées par le champ d'un dipôle aligné parallèlement et perpendiculairement à une interface, superposées aux corrélations à longue portée autour de ce dipôle.

[ ■ : corrélation dipôle-dipôle négative, ■ : corrélation dipôle-dipôle positive ]

*Pour conclure, ramenons-nous au champ dipolaire généré par un dipôle respectivement perpendiculaire et parallèle à l'interface. La présence d'un mur a pour impact d'exclure une partie du champ de corrélation du fluide polaire :*

1. *composante **perpendiculaire** : une contribution dipolaire positive à la corrélation est exclue,*
2. *composante **parallèle** : une contribution dipolaire négative à la corrélation est exclue,*
3. *l'anisotropie de constante diélectrique résulte principalement de l'anisotropie de l'interaction dipôle-dipôle qui évolue angulairement comme un polynôme de Legendre du second ordre.*

*Les interprétations structurales à l'interface présentées jusqu'ici sont invalidées par l'impact à longue portée de l'interface sur le champ de corrélation dipolaire. Au delà de quelques angströms, une interface hydrophobe n'impacte plus la structure de l'eau.*

*Ce modèle moléculaire en apparence simple permet de réunifier les précédentes études et rend compte de l'universalité de l'abaissement de la constante diélectrique à tous les fluides polaires. De plus, si son exactitude est vérifiée, la polarité du fluide confiné peut être expliquée par la polarisation du milieu confinant.*

### 3.6 Tentatives pour lier les corrélations dipolaires au calcul de la constante diélectrique

Nos travaux publiés en 2021[105] ont permis de mettre en lumière une explication d'origine moléculaire à l'abaissement de la constante diélectrique. Cependant, ce travail a montré ses limites, notamment dans l'établissement d'une relation mathématiquement justifiée, liant la fonction de Kirkwood, décrivant les corrélations dipolaires à l'échelle moléculaire, à la susceptibilité diélectrique et la constante diélectrique, coefficients de réponse macroscopique du système.

Pour rappel, les principales difficultés inhérentes à nos systèmes confinés sont sa taille finie, son anisotropie et son hétérogénéité. Apporter une correction à chacun de ces termes est nécessaire.

#### OBJECTIFS :

- 🏠 - Corriger la taille finie de nos systèmes ;
- 🏠 - Corriger l'anisotropie de nos systèmes ;
- 🏠 - Corriger l'hétérogénéité ;
- 🏠 - Appliquer ces corrections à la relation de Kirkwood-Fröhlich étendue (Eq. 3.64) pour lier les fonctions de Kirkwood à la constante diélectrique ;
- 🏠 - Comparer nos résultats avec l'expérience.

#### 3.6.1 Traitement du problème de taille finie

##### 3.6.1.1 Mise en place d'une stratégie de simulations

La correction de la taille finie du système a déjà été établie via l'Eq.3.61, extension numérique de travaux analytiques plus anciens[120]. Ici, il s'agit de repartir de cette relation et de tenter d'établir une nouvelle stratégie de simulation permettant le calcul d'un état extrapolé où la boîte serait latéralement de taille infinie.

Dans nos systèmes confinés sur une dimension, nous savons que la fonction de Kirkwood s'exprime comme :

$$G_K(\Delta z, r; S) = G_K(\Delta z, r; \infty) + \frac{a(\Delta z, r)}{S} \quad (3.66)$$

où  $S = L_x \cdot L_y$  est la surface de la boîte de simulation.

Si le modèle employé est exact (Eq. 3.66), nous pouvons espérer estimer la fonction extrapolée  $G_K(\Delta z, r; \infty)$  par le biais d'un modèle linéaire appliqué à chaque position  $\Delta z$  du dipôle avec l'interface et distance  $r$  avec ses voisins.

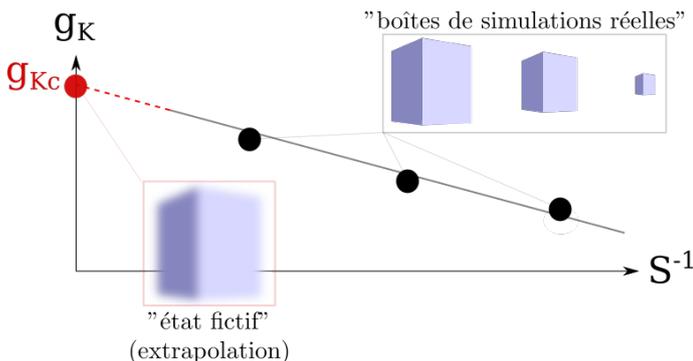


FIGURE 3.30 – Principe de l'extrapolation d'un système fictif de taille infini à partir de nos simulations de tailles finies

Comme décrit à la Fig.3.30, la nouvelle stratégie employée est simple. Pour chaque distance de confinement  $L_{\perp}$  étudiée, nous réalisons des simulations<sup>101</sup>. Trois contraintes doivent être respectées :

1. afin d'extraire le facteur de Kirkwood, nous devons disposer de boîtes dont les axes latéraux sont plus grands que 2 fois le rayon de Kirkwood ;
2. l'extrapolation vers un système fictif de taille infinie sera d'autant meilleure que les boîtes simulées auront des tailles latérales importantes et proches de cet état fictif ;
3. le temps computationnel augmentant avec la taille de boîte, nous restons limités dans les tailles accessibles malgré l'emploi de stratégies numériques (parallélisation, utilisation de GPU).

Notre meilleur compromis a été d'employer des boîtes de simulations dont les dimensions latérales sont autour de  $100 \times 100$ ,  $120 \times 120$  et  $140 \times 140 \text{ \AA}^2$ <sup>102</sup>, les boîtes de tailles inférieures étant affectées par les dimensions de la boîte avant que nous observions un plateau associé au rayon de Kirkwood.

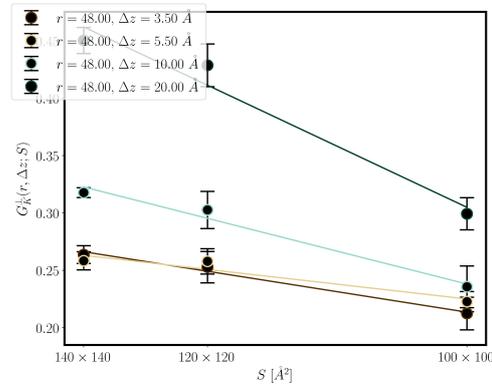


FIGURE 3.31 – Évolution de la fonction de Kirkwood selon l'axe perpendiculaire en fonction des dimensions latérales de la boîte, en échelle inverse, dans le cas d'un axe de confinement  $L_{\perp} = 45 \text{ \AA}$ .

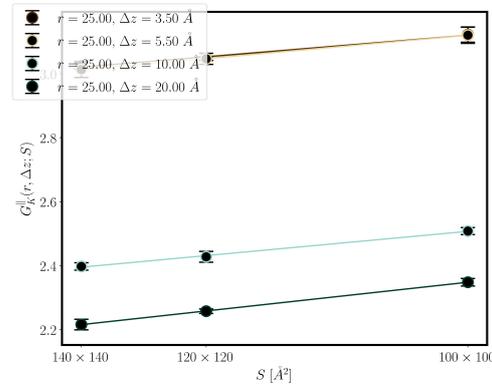


FIGURE 3.32 – Évolution de la fonction de Kirkwood selon l'axe parallèle en fonction des dimensions latérales de la boîte, en échelle inverse, dans le cas d'un axe de confinement  $L_{\perp} = 45 \text{ \AA}$ .

[○ : données de simulation, – : modèle linéaire, le rayon de Kirkwood est fixé à  $48 \text{ \AA}$  (resp.  $25 \text{ \AA}$ ) pour l'axe perpendiculaire (resp. parallèle) et 4 distances à l'électrode sont utilisées.]

Après réalisation des simulations, nous appliquons le modèle affine (Eq.3.66) sur les fonctions de Kirkwood selon l'axe perpendiculaire (voir Fig.3.31) et parallèle (voir Fig.3.32). Nous observons que notre modèle permet une description acceptable de l'évolution de la fonction de Kirkwood avec la taille du système et que nous pouvons extraire, de l'ordonnée à l'origine, la fonction de Kirkwood du système infini.

◀<sup>101</sup>

L'approche employée fait écho à un travail plus ancien de In-Chul Yeh & G. Hummer[130], qui étudiaient l'influence de la taille du système simulé sur le coefficient de diffusion. Ils ont pu montrer que l'évolution du coefficient de diffusion était linéaire avec l'inverse de la taille de boîte et sont parvenus à une correction hydrodynamique analytique dans le cas d'un fluide homogène dans une boîte cubique.

◀<sup>102</sup>

Pour les boîtes confinées avec une dimension de  $60 \text{ \AA}$  et  $100 \text{ \AA}$ , nous avons uniquement employé des dimensions latérales de  $100 \times 100$ ,  $120 \times 120 \text{ \AA}^2$  à cause des coûts de calcul. Ceci explique la faible contrainte que nous avons sur nos paramètres d'ajustement pour ces deux confinements.

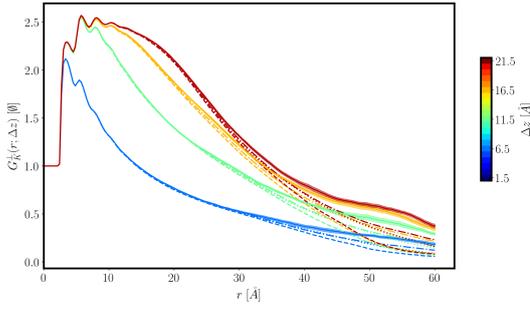


FIGURE 3.33 – Fonctions de Kirkwood, selon l’axe perpendiculaire, extrapolées sur la base d’un modèle linéaire dans le cas d’un axe de confinement  $L_{\perp} = 45 \text{ \AA}$ .

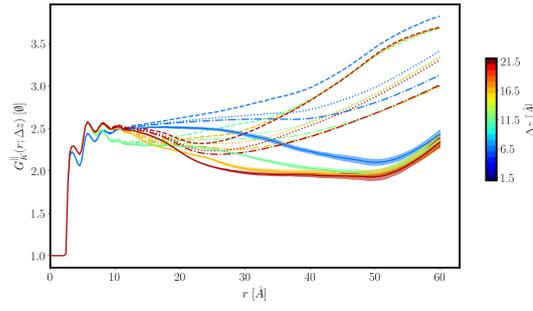


FIGURE 3.34 – Fonctions de Kirkwood, selon l’axe parallèle, extrapolées sur la base d’un modèle linéaire dans le cas d’un axe de confinement  $L_{\perp} = 45 \text{ \AA}$ .

$$[- \text{---} : 100 \times 100 \text{ \AA}^2, \dots : 120 \times 120 \text{ \AA}^2, - \cdot - : 140 \times 140 \text{ \AA}^2, - : \infty \times \infty]$$

Comme observé selon l’axe perpendiculaire (voir Fig.3.33) et l’axe parallèle (voir Fig.3.34), les fonctions de Kirkwood extrapolées représentées en traits pleins présentent toutes le même comportement. À courte portée (c.-à-d. aux premières sphères de solvation), les corrélations dipolaires sont peu affectées par les dimensions du système. À plus longue portée, nous observons l’effet du terme de surface, lequel est corrigé dans cette approche pour tout rayon inférieur à la taille latérale de la boîte, la plus petite employée pour notre modèle :  $50 \text{ \AA}$ .

Nous avons choisi pour rayon de Kirkwood  $r_K^{\perp} = 48 \text{ \AA}$  selon l’axe perpendiculaire et  $r_K^{\parallel} = 25 \text{ \AA}$  selon l’axe parallèle, qui se sont révélés de bonnes valeurs après des multiples tests à différentes distances radiales.

### 3.6.1.2 Obtention des facteurs de Kirkwood corrigés

Les facteurs de Kirkwood ont pu être extraits selon les deux axes (3.35) pour 5 dimensions de confinement, suivant la définition suivante :

$$\forall k \in \{\perp, \parallel\}, \quad g_k(\Delta z) = G_K^k(\Delta z, r_K; \infty) \quad (3.67)$$

L’idée est de comparer de manière effective l’effet de confinement simulé avec celui mesuré dans les expériences d’AFM[12].

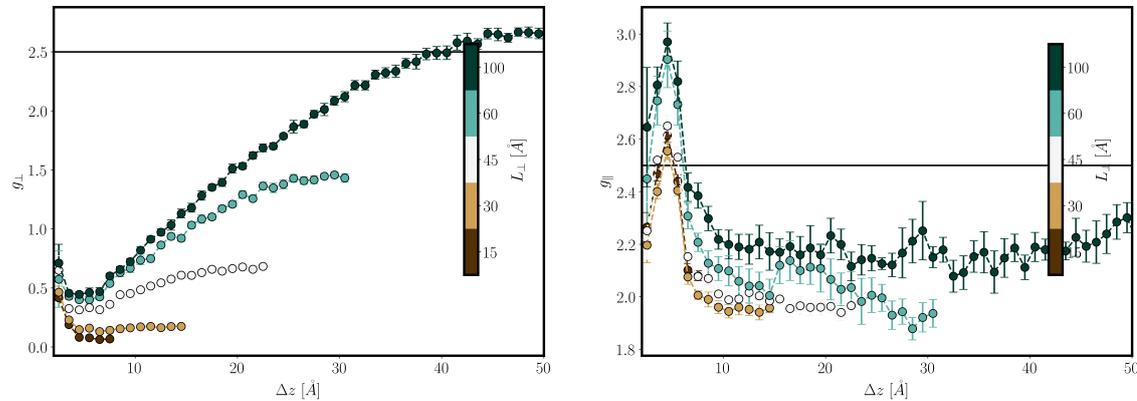


FIGURE 3.35 – Facteurs de Kirkwood issues des fonctions de corrélation à un rayon de  $48 \text{ \AA}$  (resp.  $25 \text{ \AA}$ ) pour 5 valeurs de confinement ( $L_{\perp} = 15, 30, 45, 60$  et  $100 \text{ \AA}$ ).

[— valeurs du facteur de Kirkwood pour le modèle SPC/E en milieu homogène [105], ○ : données calculées à partir des simulations]

Pour la boîte confinée à  $L_{\perp} = 100 \text{ \AA}$ , nous observons les mêmes comportements que ceux observés à la Fig.3.25. Ce système converge à longue distance des plaques confinants vers un plateau associé à la valeur *bulk* du modèle SPC/E[105]. Très près des plaques de graphène, la composante perpendiculaire du facteur de Kirkwood n'est pas monotone croissante avec la distance aux plaques, description en large désaccord avec les arguments stériques associés à la réorientation de l'eau. En effet, à très courte distance de l'interface, celle-ci contraint davantage les molécules, ce qui peut se traduire par un regain de corrélation. En s'éloignant de l'interface, celle-ci n'est plus ressentie et ce sont les frustrations dipolaires, issus du comportement non polarisable du graphène (c.-à-d.  $\epsilon' = 1$ ), qui prennent le dessus.

Selon l'axe parallèle, le gain de corrélation par rapport au milieu de la cellule est localisé sur les 7-8 premiers angströms de l'interface, en parfait accord avec la littérature. Cependant, les facteurs de Kirkwood à longue distance présentent une valeur en dessous de la valeur *bulk* SPC/E[105].

### 3.6.1.3 "Constante diélectrique" calculée à partir de l'extension de la relation de Fröhlich-Kirkwood

En réutilisant la relation KFe (voir Eq.3.64), nous pouvons calculer la constante diélectrique attendue à différentes distances des murs dans l'hypothèse où le système est isotrope et homogène, ce qui n'est pas le cas ici.

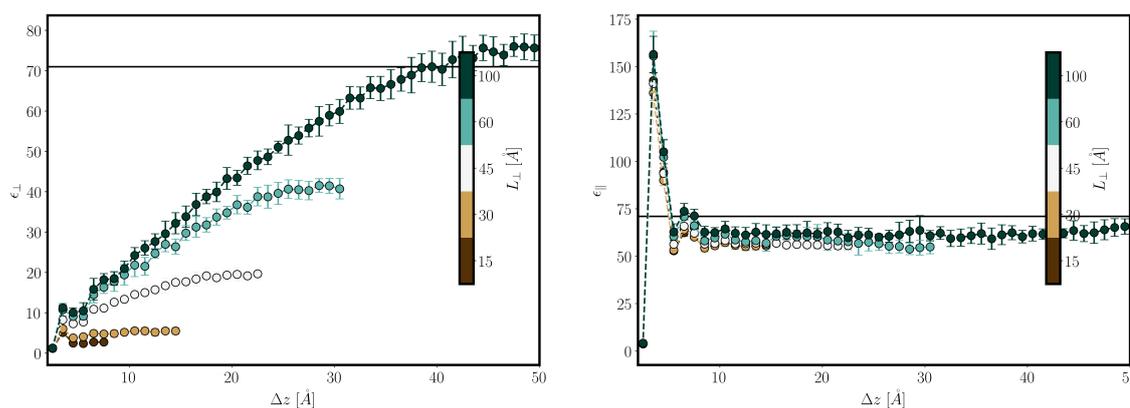


FIGURE 3.36 – Estimation de la constante diélectrique en utilisant la relation de Fröhlich-Kirkwood étendue (Eq. 3.64) à partir des facteurs de Kirkwood représentées à la Fig. 3.35.

[— valeurs du facteur de Kirkwood pour le modèle SPC/E en milieu homogène [131], ○ : données calculées à partir des simulations]

À partir de la Fig. 3.36, nous remarquons immédiatement que la constante diélectrique parallèle ne dépend pas de l'effet de confinement. Cependant, dans le modèle actuel, sa valeur est en dessous de la valeur attendue de la littérature ( $\epsilon \approx 71$  [121]), conséquence de l'anisotropie du système au milieu de la cellule.

La composante perpendiculaire quant à elle présente le comportement attendu de nos études précédentes (voir Fig. 3.25). Notre plus grande résolution spatiale montre qu'il existe un léger gain de corrélation des dipôles à proximité de l'interface.

BILAN :

- Corriger la taille finie de nos systèmes.

*Nous avons montré qu'il était possible de corriger la taille finie du système en extrapolant à un système fictif de dimension infinie, système pour lequel les modèles d'électrostatiques moléculaires ont été élaboré.*

*Cependant des comportements imprévisibles semblent transparaître de l'existence de l'anisotropie, notamment à longue distance de l'interface. Nous pouvons chercher à les corriger en ajoutant un terme anisotrope dans nos équations de Kirkwood-Fröhlich.*

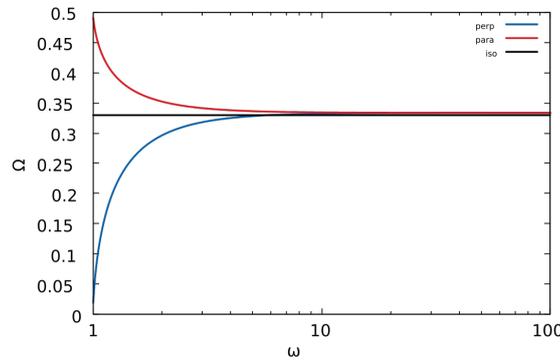
### 3.6.2 Traitement de l'anisotropie du système

Nous savons que confiner un système selon une dimension créer une réponse diélectrique à deux composantes, une associée à l'axe de confinement et l'axe non confiné. Peu importe les modèles d'électrostatiques employés, cela signifie que les corrélations dipolaires, lesquelles sont longues portées, diffèrent selon ces deux dimensions.

Ceci est à mettre en relation avec d'autres systèmes chimiques, comme les cristaux liquides. En particulier, les fluides nématiques présentent une orientation privilégiée selon une dimension. Cet ordre à longue portée se traduit par une permittivité diélectrique plus importante selon cet axe privilégié par rapport aux autres axes[132].

#### 3.6.2.1 Extensions existantes dans le cas de systèmes infinies, homogènes, anisotropes et non polarisables

Sur la base du travail de J. A. Stratton sur l'estimation du champ électrique au sein d'un milieu diélectrique homogène et uniforme de forme elliptique soumis à un champ externe constant[112], P. Bordewijk a proposé une reformulation de la relation de Kirkwood-Fröhlich pour les milieux infinies, homogènes et anisotropes (et non polarisables).



Sur la base de ce travail, nous obtenons un set de deux équations couplées et non linéaires reliant la constante diélectrique au facteur de Kirkwood. FIGURE 3.37 – Tracé des relations de l'anisotropie couplées et non linéaires reliant de P. Bordewijk (Eq. 3.70/3.71 réduites en 3.74) la constante diélectrique au facteur de Kirkwood.

$$\frac{(\epsilon_{\perp}(z) - 1) (\epsilon_{\perp}(z) + (1 - \epsilon_{\perp}(z))\Omega_{\perp}^{\epsilon}(z))}{\epsilon_{\perp}(z)} = 4\pi\beta\rho_N(z)\langle\mu_{\perp}^2(z)\rangle g_{K_c}^{\perp}(z) \quad (3.68)$$

$$\frac{(\epsilon_{\parallel}(z) - 1) (\epsilon_{\parallel}(z) + (1 - \epsilon_{\parallel}(z))\Omega_{\parallel}^{\epsilon}(z))}{\epsilon_{\parallel}(z)} = 4\pi\beta\rho_N(z)\langle\mu_{\parallel}^2(z)\rangle g_{K_c}^{\parallel}(z) \quad (3.69)$$

Il a été introduit deux paramètres  $\Omega_{\perp}^{\epsilon}$  et  $\Omega_{\parallel}^{\epsilon}$  décrivant l'anisotropie du système selon ses deux axes, qui peuvent être exprimés en fonction des composantes de la constante diélectrique. Trois cas limites existent :

1. Si  $\epsilon_{\perp} < \epsilon_{\parallel}$

$$\Omega_{\perp}^{\epsilon} = \frac{\epsilon_{\perp} \sqrt{\epsilon_{\parallel}}}{2(\epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp})^{\frac{3}{2}}} \ln \left( \frac{\sqrt{\epsilon_{\parallel}} + \sqrt{\epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}}}{\sqrt{\epsilon_{\parallel}} - \sqrt{\epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}}} \right) - \frac{\epsilon_{\perp}}{\epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}} \quad (3.70)$$

$$\Omega_{\parallel}^{\epsilon} = \frac{\epsilon_{\parallel}}{2(\epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp})} + \frac{\epsilon_{\perp} \sqrt{\epsilon_{\parallel}}}{4(\epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp})^{\frac{3}{2}}} \ln \left( \frac{\sqrt{\epsilon_{\parallel}} - \sqrt{\epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}}}{\sqrt{\epsilon_{\parallel}} + \sqrt{\epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}}} \right) \quad (3.71)$$

2. Si  $\epsilon_{\perp} > \epsilon_{\parallel}$

$$\Omega_{\perp}^{\epsilon} = \frac{\epsilon_{\perp}}{\epsilon_{\perp} - \epsilon_{\parallel}} - \frac{\epsilon_{\perp} \sqrt{\epsilon_{\parallel}}}{(\epsilon_{\perp} - \epsilon_{\parallel})^{\frac{3}{2}}} \arctan \left( \frac{\epsilon_{\perp} - \epsilon_{\parallel}}{\epsilon_{\parallel}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.72)$$

$$\Omega_{\parallel}^{\epsilon} = \frac{\epsilon_{\perp} \sqrt{\epsilon_{\parallel}}}{2(\epsilon_{\perp} - \epsilon_{\parallel})^{\frac{3}{2}}} \arctan \left( \frac{\epsilon_{\perp} - \epsilon_{\parallel}}{\epsilon_{\parallel}} \right)^{\frac{1}{2}} - \frac{\epsilon_{\parallel}}{2(\epsilon_{\perp} - \epsilon_{\parallel})} \quad (3.73)$$

3. Si  $\epsilon_{\perp} \sim \epsilon_{\parallel}$ , alors on revient au cas de l'équation de 3.37 pour une sphère isotrope.

Vu notre système, nous savons que nous sommes intéressés uniquement par la première situation ( $\epsilon_{\perp} \leq \epsilon_{\parallel}$ ). Il est possible de poser un changement de variable qui est  $\omega^2 = \frac{\epsilon_{\parallel}}{\epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}}$  où  $\epsilon_{\parallel}$  est le grand-axe de l'ellipse d'anisotropie et  $\epsilon_{\perp}$  est le petit-axe de l'ellipse d'anisotropie.

$$\begin{cases} \Omega_{\perp}(\omega^2) &= \frac{\omega(\omega^2-1)}{2} \ln \left( \frac{\omega+1}{\omega-1} \right) - (\omega^2 - 1) \\ \Omega_{\parallel}(\omega^2) &= \frac{\omega(\omega^2-1)}{4} \ln \left( \frac{\omega-1}{\omega+1} \right) + \frac{\omega^2}{2} \end{cases} \quad (3.74)$$

La représentation de ces fonctions (voir Fig.3.37) montre qu'elles sont monotones entre deux cas limites :

1.  $\epsilon_{\parallel} \gg \epsilon_{\perp} \iff \omega \rightarrow 1$

$$\begin{cases} \Omega_{\perp}(\omega^2) &\rightarrow 0 \\ \Omega_{\parallel}(\omega^2) &\rightarrow \frac{1}{2} \end{cases}$$

2.  $\epsilon_{\parallel} \sim \epsilon_{\perp} \iff \omega \rightarrow \infty$

$$\begin{cases} \Omega_{\perp}(\omega^2) &\rightarrow \frac{1}{3} \\ \Omega_{\parallel}(\omega^2) &\rightarrow \frac{1}{3} \end{cases}$$

où la seconde situation correspond au cas limite homogène. Avec ces facteurs d'anisotropie, les relations de P. Bordewijk convergent vers celles de Kirkwood-Fröhlich.

### 3.6.2.2 Application de ce modèle à nos systèmes

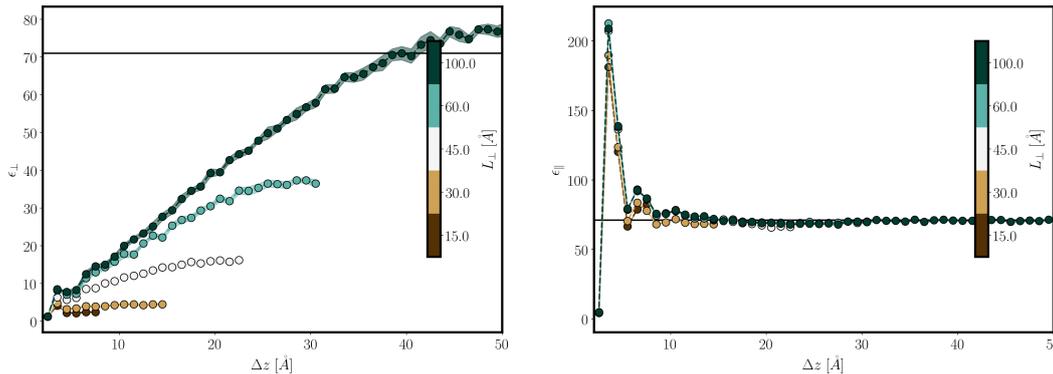


FIGURE 3.38 – Estimation de la constante diélectrique en utilisant les relations de Bordewijk Eq.3.68 & Eq.3.69 à partir des facteurs de Kirkwood représentées à la Fig. 3.35.

[– valeurs du facteur de Kirkwood pour le modèle SPC/E en milieu homogène [131], ○ : données calculées à partir des simulations]

À partir des Fig.3.38, nous remarquons immédiatement que la composante parallèle retrouve sa valeur *bulk* à grande distance de la surface. Le comportement observé est en bon accord avec ce qui est attendu des calculs de polarisation locale aux interfaces hydrophobes[59, 101, 105].

La composante perpendiculaire a des tendances inchangées par l’anisotropie.

**BILAN :**

☑ - *Corriger l’anisotropie de nos systèmes.*

*En résumé, nous pouvons affirmer que l’ajout de l’anisotropie est un paramètre de second ordre. Cela provient du fait que celle-ci est partiellement introduite dans notre évaluation des facteurs de Kirkwood, en analysant séparément la composante perpendiculaire et la composante parallèle.*

*Même si l’ajout de l’anisotropie devrait permettre d’apporter des corrections nécessaires (par exemple, la récupération de la valeur bulk loin des murs), l’hypothèse d’homogénéité reste critique dans la construction d’un modèle mathématiquement justifié.*

**3.6.3 Traitement de l’inhomogénéité du système**

Cette section sera extrêmement brève, puisque cette difficulté n’a pas été traitée. Cependant, quelques pistes sont discutées.

La littérature nous montre qu’un système est dit inhomogène s’il est constitué de deux milieux de constantes diélectriques différentes mis en contact[134]. Le traitement de ce genre de milieu est en général basé sur des modèles effectif de continuum diélectrique, qui négligent l’impact d’une interface sur la structure moléculaire près de l’interface[59].

Quelques approches ont été conduites pour apporter une description plus élaborée de la réponse diélectrique du milieu. R. Finken & al a proposé une extension du modèle d’Onsager[133], réalisée pour les milieux homogènes et isotropes, à une interface entre deux milieux semi-isotropes (voir Fig.3.39).

Cette approche conduit à plusieurs approximations : le diélectrique **II** est homogène, la nature tensorielle de la constante diélectrique est négligée et les corrélations dipolaires avec les plus proches voisins sont négligées. Malgré ces hypothèses, les profils de constante diélectrique locale<sup>103</sup> présentent des comportements semblables à ceux que nous avons pu obtenir : anisotropie des composantes  $\parallel/\perp$ , influence de l’interface longue portée ( $z$  au-dessus de 8 rayons moléculaire).

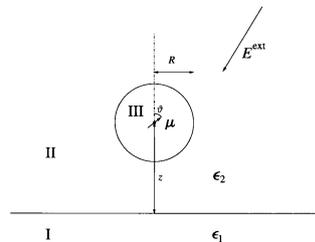


FIGURE 3.39 – Modèle d’Onsager développé pour l’interface. Un dipôle test  $\mu$  placé dans une cavité sphérique, placé à une distance  $z$  de l’interface et orienté d’un angle  $\theta$  avec la normale sortante de l’interface.

[tirée de [133]]

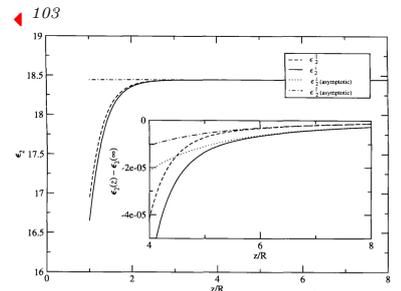


FIGURE 3.40 – Évolution de la permittivité, notée  $\epsilon_2$ , avec la distance au mur pour un milieu où le dipole et la densité sont celles de l’eau *bulk*.

[ $R$  : rayon moléculaire de l’eau autour de 2.0 Å, longueur de référence employée, tirée de [133]]

Nous pourrions nous appuyer sur ce travail dont les bases mathématiques sont bien posées[135, 136]. Au-delà du rayon de Kirkwood, nous devons estimer l'anisotropie et non plus décrire le milieu comme deux diélectriques, mais comme une série de diélectriques infiniment proches.

#### BILAN :

□ - Corriger l'hétérogénéité.

*Nous n'avons pu traiter l'inhomogénéité du système. Sa prise en compte nécessiterait l'adaptation des modèles actuels basés sur la mise en contact de deux milieux semi-infinis homogènes.*

### 3.6.4 Comparaison entre nos développements, les modèles de continuum effectifs et les expériences d'AFM

Bien que le sujet de l'établissement d'une connexion analytique propre en fluctuation dipolaire suivant l'approche de Kirkwood en milieu homogène et nos systèmes confinés inhomogène soit toujours à l'étude, nous pouvons espérer avoir inclus la bonne physique sur les comportements diélectriques.

Nous savons qu'expérimentalement la seule grandeur mesurée est la constante diélectrique effective du solvant confiné. Nous pouvons étudier succinctement les corrélations entre les valeurs que nous calculons par le biais de nos approches et celles attendues des expériences[12].

#### 3.6.4.1 Approche des condensateurs en série

À partir des profils précédents (voir Figs.3.36 et 3.38), nous avons pu calculer la constante diélectrique locale à différentes distances des murs. Suivant cette approche, notre système est réduit du point de vue électrique à une série de condensateurs plans<sup>104</sup> dont l'inverse de la capacité est :

$$\frac{1}{C_{eff}} = \sum_i \frac{1}{C_i} \quad (3.75)$$

où  $C_i = \frac{\epsilon_{\perp,i} S}{\delta z}$

Suivant cette approche, nous avons aussitôt :

$$\epsilon_{\perp}^{sim}(L_{\perp}) = \frac{L_{\perp}}{\sum_{i=0}^{N-1} \frac{\delta z}{\epsilon_{\perp,i}}} \quad (3.76)$$

Nous pouvons chercher à corrélérer nos grandeurs de constante diélectrique calculées avec celles tirées des expériences à partir du modèle à trois condensateurs (voir Eq. 3.4). Pour cela, nous allons utiliser un modèle affine pour lier ces deux grandeurs, sous la forme :

$$\epsilon_{\perp}^{sim}(L_{\perp}) = \delta \cdot \epsilon_{\perp}^{exp}(L_{\perp}) + \gamma \quad (3.77)$$

où  $(\delta, \gamma)$  sont des paramètres d'ajustement.

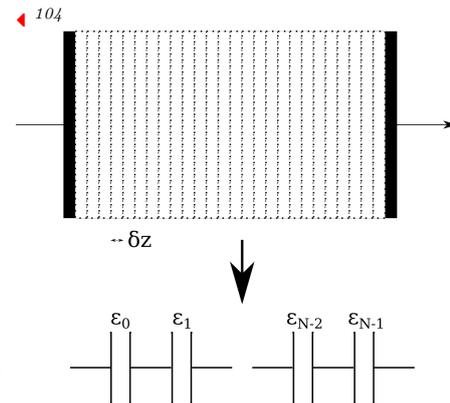


FIGURE 3.41 – Décomposition du système en *slab* assimilés à des condensateurs plans

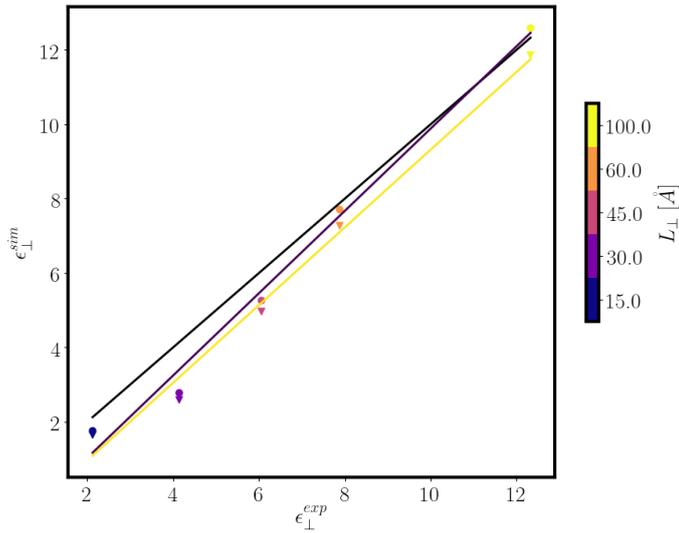


FIGURE 3.42 – Corrélation des données de simulation avec les valeurs obtenues à partir du modèle expérimental des trois condensateurs ( $h_i = 7.4 \text{ \AA}$ ,  $\epsilon_i = 2.1$  et  $\epsilon_b = 80$ ) en série (paramètres tirés de [12])

[— : tendance affine avec les données de simulations calculées par l'Eq.3.64, — : tendance affine avec les données de simulations calculées par l'Eq.3.68 et l'Eq.3.69]

Les corrélations sont représentées à la Fig. 3.42. Nous remarquons que le modèle de P. Bordewijk prenant en compte l'anisotropie donne un meilleur accord avec les données expérimentales que le modèle isotrope. L'existence d'un décalage de la courbe traduit l'existence d'un biais systématique, retranscrit dans le paramètre  $\gamma$ , qui doit résulter de l'absence de polarisation électronique dans notre système.

### 3.6.4.2 Comparaison des résultats

Nous avons pu voir que la prise en compte de l'anisotropie permettait une meilleure description de la réponse diélectrique du *slab* d'eau sous l'effet du confinement. Afin de replacer notre étude dans le cadre de la littérature, nous pouvons comparer nos conclusions avec celles des modèles de continuum diélectrique effectif.

Nous allons nous focaliser sur l'article[59], où cette approche est employée aux interfaces de graphène et comparée à l'expérience. La réduction des profils de constante diélectriques (comme à la Fig.3.17) à des systèmes équivalents, où le profil est une fonction marche passant de 1 à la valeur effective calculée, permettent de construire une constante diélectrique effective :

$$\epsilon_{eff}^{-1} = 1 + \frac{1}{L_{eff}^{eff}} \left[ \int_{-L/2}^{L/2} \epsilon_{\perp}^{-1}(z) dz - L \right] \quad (3.78)$$

où  $\epsilon_{eff}^{-1}$  est la constante diélectrique effective calculée via le modèle de boîte.

Ce type d'équation présente un paramètre d'ajustement  $L_{\perp}^{eff}$  qui est une longueur de coupure, dont la valeur est comprise entre la taille effective du *slab* d'eau confiné, que l'on calculerait par le biais d'un modèle de Gibbs<sup>105</sup> et la longueur totale du système. L'article montre bien que les conclusions tirées de ce type de modèle sont extrêmement dépendantes de cette longueur effective.

Selon la figure principale de l'article<sup>106</sup>, la meilleure valeur obtenue correspond à un système où  $L - L_{eff} = 0.5 \text{ nm}$ . Bien que les auteurs en concluent que leur approche est justifiée puisque leurs modèles effectifs peuvent décrire la bonne physique, ces modèles ne reproduisent pas le comportement physique au sein de la boîte. Ceci est fortement appuyé par cette valeur de 0.5 nm signifiant que le *slab* effectif serait plus grand que la dimension du milieu confinant.

<sup>105</sup> On peut trouver une description de cette longueur dans [73].

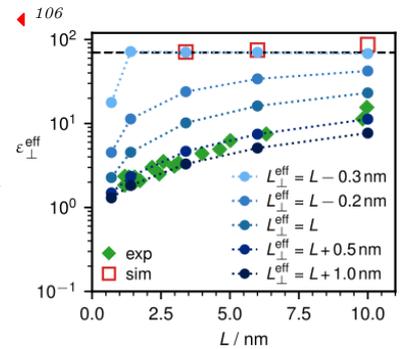


FIGURE 3.43 – Evolution de la constante diélectrique effective  $\epsilon_{\perp}^{eff}$  du milieu en fonction de la longueur de confinement  $L_{\perp}$  pour différentes corrections à la longueur effective du *slab* [tirée de [59]]

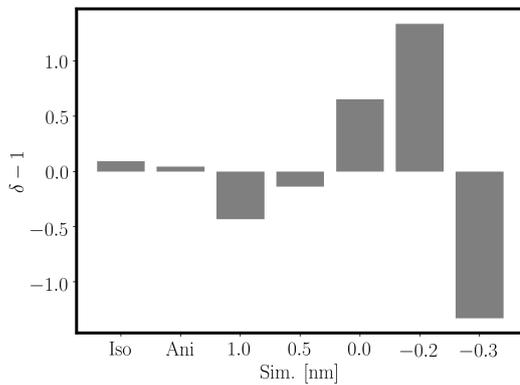


FIGURE 3.44 – Comparaison de l’effet de confinement, traduit par le paramètre  $\delta$  de l’Eq. 3.77, entre nos modèles actuels et les modèles de milieux diélectriques effectifs.

[données adaptées de [12] & [59]]

À partir de l’approche employée pour comparer à l’expérience décrite à la section précédente, nous avons calculé l’écart relatif de la réponse en confinement. Celle-ci est représentée à la Fig.3.44. Nous remarquons instantanément que notre réponse dans l’hypothèse anisotrope présente une valeur plus proche de l’expérience que les modèles effectifs de boîte.

#### BILAN :

- ☑ - Appliquer ces corrections à la relation de Kirkwood-Fröhlich étendue (Eq. 3.64) pour lier les fonctions de Kirkwood à la constante diélectrique ;
- ☑ - Comparer nos résultats avec l’expérience.

*Afin d’adapter les relations de Kirkwood-Fröhlich à notre milieu de taille finie, anisotrope et inhomogène, nous avons extrapolé nos systèmes de taille finie vers un état fictif de dimension infinie et utilisé une corrections permettant de prendre en compte l’anisotropie de la constante diélectrique.*

*Nous constatons que l’inhomogénéité est un paramètre complexe à prendre en compte puisque la littérature semble, à notre connaissance, être relativement évasive sur cette question. Le plus souvent, nous nous limitons à considérer que le système est faiblement inhomogène. Il nous faut chercher la meilleure manière de prendre en compte l’hétérogénéité et identifier si sa prise en compte modifie radicalement nos conclusions actuelles.*

*Cependant, bien que les bases mathématiques de notre approche ne soient pas totalement fondé, la réponse au confinement de nos modèles, même approximatif, est meilleure que celle attendue des modèles effectifs employés dans la littérature[59]. Ceci nous permet d’affirmer que nous avons surement appréhender la physique de notre système mais que celle-ci repose, pour l’instant, sur un ensemble d’équation qui nécessiterait une réelle adaptation aux systèmes confinés.*

### 3.6.5 Autres méthodes d’évaluation de la constante diélectrique en milieu homogène et isotrope

L’ensemble des pistes présentées ci-dessus sont établies à partir des fonctions de corrélation dipolaire de Kirkwood et de leur extension en milieu confiné. Cependant, les fonctions de Kirkwood ne sont pas l’unique manière d’évaluer la constante diélectrique en milieu homogène.

Sur un temps plus long de réflexion, nous pourrions espérer tenter d’autres approches en nous inspirant de ce qui a déjà réalisé en milieu homogène et isotrope. Quelques pistes sont présentées au lecteur qui pourrait servir de base de réflexion à de nouvelles

approches.

### 3.6.5.1 Simulations avec un champ appliqué

La constante diélectrique macroscopique peut-être calculée comme le rapport entre la polarisation induite  $\vec{P}(\vec{r})$  et le champ de Maxwell  $\vec{E}(\vec{r})$  dans une simulation en champ appliqué<sup>107</sup>.

Lorsque la constante diélectrique est spatialement résolue, l'hypothèse de localité conduit à des comportements non physiques aux interfaces (voir Fig.3.17). Cependant, il est compris que ces anomalies aux interfaces sont dues au fait que l'existence statistique d'une permittivité locale n'est garantie que par l'hypothèse que le champ électrique local ne varie pas de manière significative en dessous de la longueur typique de corrélation moléculaire[107].

Nous savons que l'échec principal des simulations actuelles en milieu confiné réside dans l'approximation de localité[137], qui ne tient pas compte de l'existence de corrélations de taille finie dans l'eau[9]. En partant sur les bases des développements de V. Ballenegger et J. P. Hansen, une éventuelle réconciliation des approches consisterait à ajouter la non-localité.

### 3.6.5.2 Somme de Stillinger-Lovett

Cette règle de somme lie la constante diélectrique macroscopique au second moment de la fonction de corrélation de charge  $S(r)$ [134] :

$$\frac{1}{\epsilon} = 1 + \frac{2\pi\beta}{3} \int d^3\vec{r} \vec{r}^2 S(r) \quad (3.80)$$

La fonction de corrélation de charge  $S$  peut être évaluée sur la base de combinaison linéaire des fonctions de corrélation des charges positives et négatives[49].<sup>108</sup>

### 3.6.5.3 Fonctions de corrélation moléculaire $h^{110}(r)$ , $h^{112}(r)$

Dans un système composé de molécules polaires, de dipôle permanent  $\vec{\mu}$ , la fonction de corrélation de paire  $h(\vec{r}, \vec{\mu}_1, \vec{\mu}_2)$  entre deux molécules séparées d'une distance  $\vec{r}$  et d'orientations respectives  $\vec{\mu}_1$  et  $\vec{\mu}_2$  peut être développée sur les invariants rotationnels[107, 138, 139]<sup>109</sup> :

$$h(\vec{r}, \vec{\mu}_1, \vec{\mu}_2) = h^{000}(r)\Phi^{000}(\vec{\mu}_1, \vec{\mu}_2) + h^{110}(r)\Phi^{110}(\vec{\mu}_1, \vec{\mu}_2) + h^{112}(r)\Phi^{112}(\vec{\mu}_1, \vec{\mu}_2) + \dots \quad (3.81)$$

où les corrélations dipolaires  $\Phi$  s'écrivent sous la forme :

$$\Phi^{000}(\vec{\mu}_1, \vec{\mu}_2) = 1 \quad (3.82)$$

$$\Phi^{110}(\vec{\mu}_1, \vec{\mu}_2) = \vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2 \quad (3.83)$$

$$\Phi^{112}(\vec{\mu}_1, \vec{\mu}_2) = 3(\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r})(\vec{\mu}_2 \cdot \vec{r}) - \vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2 \quad (3.84)$$

et où les projections de  $h$  peuvent être liées à la constante diélectrique macroscopique par le biais de 3 relations<sup>110</sup> :

$$\lim_{r \rightarrow \infty} r^3 h^{112}(r) = \frac{(\epsilon - 1)^2}{\epsilon} \quad (3.85)$$

$$\lim_{r \rightarrow \infty} h^{110}(r; \epsilon') = \frac{2}{V} \frac{(\epsilon - 1)^2}{3\rho y \epsilon} \frac{\epsilon' - \epsilon}{2\epsilon' - \epsilon} \quad (3.86)$$

$$\frac{(\epsilon - 1)(2\epsilon' + 1)}{2\epsilon' + \epsilon} = 3y \left( 1 + \frac{\rho}{3} \int d^3\vec{r} h^{110}(r; \epsilon') \right) \quad (3.87)$$

◀ 107

On se ramène à la définition d'une diélectrique linéaire :

$$4\pi\vec{P}(\vec{r}) = \underline{\epsilon}(\vec{r})\vec{E}(\vec{r}) \quad (3.79)$$

◀ 108

Ce traitement par V. Ballenegger montre que l'on peut estimer la constante diélectrique d'un fluide dipolaire simple par l'intégration numérique du moment d'ordre 2 de  $S(r)$  :

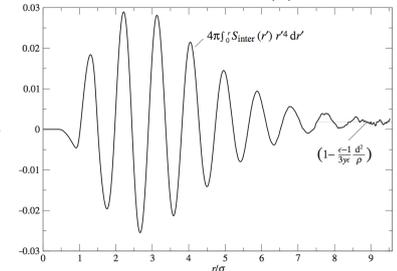


FIGURE 3.45 – Exemple d'une utilisation de la fonction de corrélation de charge pour estimer la constante diélectrique sur un fluide dipolaire, dont les paramètres sont décrit dans [47]. [tiré de [49]]

◀ 109

Pour en savoir plus sur la décomposition en invariant rotationnels, consulter *Theory of Simple Liquids*, Chapitre 11, Section 11.2, *Expansion of the pair distribution function*

◀ 110

Les relations 3.86 et 3.87 supposent que l'échantillon est sphérique.

où  $y = 4\pi\beta\rho\mu^2/9$

Dans ce développement, on retrouve deux grandeurs que nous connaissons bien : l'Eq. 3.86 correspond au terme de surface, l'Eq. 3.87 correspond à l'équation de Kirkwood.

L'exploitation des projections  $h$  d'ordre supérieur (comme Eq.3.85) n'a pas été réalisé, et elles pourraient se révéler plus simples à utiliser dans un système confiné<sup>111</sup>

### 3.7 Conclusion et perspectives

#### RAPPEL DES PROBLÉMATIQUES DU CHAPITRE :

🔧 - Pourquoi la constante diélectrique, grandeur tensorielle et anisotrope, est diminuée dans la direction orthogonale et augmentée dans la direction parallèle à une interface plane, rigide et hydrophobe ?

🔧 - Quelles approches permettraient d'interpréter la constante diélectrique à une échelle moléculaire ?

🔧 - Quel processus physique permettrait d'expliquer ces comportements ?

🔧 - Les modèles employés permettent-ils de reproduire les résultats expérimentaux ?

Notre approche actuelle est centrée sur le calcul numérique de la constante diélectrique locale en suivant les approches initialement formalisées par Kirkwood en milieu infini, homogène et isotrope[3].

Ce travail est centré sur l'interprétation moléculaire de l'abaissement de la constante diélectrique[12]. Nous avons pu montrer le rôle des corrélations dipolaires pour interpréter l'anisotropie et les valeurs des composantes du tenseur diélectrique dans les milieux confinés. Deux conclusions principales peuvent être tirées de ce travail. Premièrement, les nombreuses interprétations structurales[51, 52, 55] à l'échelle d'une molécule sont complexes à mettre en relation avec la valeur de la constante diélectrique, puisque cette grandeur fait appel aux corrélations orientationnelles, et par conséquent à des phénomènes collectifs. Deuxièmement, la réponse locale, largement calculée dans la littérature[11, 47], est la manière rigoureuse de calculer la polarisation locale. Cependant, celle-ci ne permet pas d'aisément aboutir à une interprétation moléculaire.

Sur la base de travaux précédents, nos travaux ont permis d'apporter un modèle qualitatif simple permettant d'appréhender l'anisotropie et l'évolution de la valeur des composantes de la constante diélectrique : "la frustration du champ de corrélation dipolaire par un matériau isolant". Afin de consolider notre approche actuelle, plusieurs possibilités s'ouvrent à nous.

La première approche consiste à continuer dans la démarche publiée et construire un modèle d'équation permettant de considérer les trois paramètres critiques dans notre système : sa taille finie, son anisotropie et son inhomogénéité. Les deux premiers problèmes ont été partiellement traités pour de simples géométries en milieux homogènes[120, 132], mais la prise en compte de l'inhomogénéité demanderait un travail conséquent d'adaptation.

◀ 111

Ce traitement par V. Ballenegger montre que l'on peut estimer la constante diélectrique d'un fluide dipolaire simple à partir des comportements limites des fonctions de corrélation de paire :

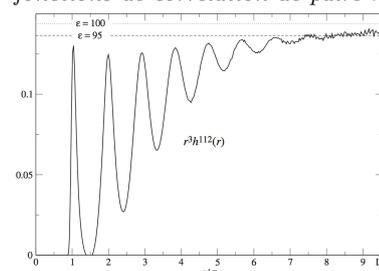


FIGURE 3.46 – Exemple d'une utilisation de la fonction de corrélation de paire pour estimer la constante diélectrique sur un fluide dipolaire, dont les paramètres sont décrits dans [47].

[tiré de [49]]

La seconde approche consiste à montrer l'adéquation de notre modèle qualitatif avec les observations en simulation. Dans nos études, nous avons considéré que notre matériau était un isolant idéal. Cependant, si notre approche se révèle exacte, il est important que nous puissions comprendre l'influence que la polarisabilité du matériau contenant aurait sur le fluide contenu. Plusieurs approches de dynamique moléculaire pourraient être envisagées comme l'utilisation d'un mur polarisable à l'aide d'un modèle type Drude[140]. Nous avons choisi de nous appuyer sur une interface modèle liquide-liquide entre un fluide dipolaire[47, 61] et l'eau pour réaliser cette étude (travail en cours).

Une dernière approche pourrait être pertinente dans une meilleure compréhension des observables que nous avons représentées. Nous savons que la constante diélectrique est un paramètre clef dans la compréhension des processus de solubilisation[15]. Or, nous savons qu'en simulation numérique, nous avons aisément accès à l'énergie libre de solvation d'un soluté chargé, après correction de la taille finie du système[141]. À l'image de certains travaux déjà conduits sur la solvation des dipôles[142], nous pourrions apporter une interprétation chimique en termes de solvation et les lier aux facteurs de Kirkwood.

Sur le plus long terme, nos travaux pourraient être accompagnés de certains raffinements. Les études de polarisation locale ont montré l'importance des moments supérieurs au dipôle (quadrupôle, octupôle) dans la description de la polarisation aux interfaces[11]. Leur inclusion dans nos modèles affinerait nos observations. Notre étude est limitée à une unique géométrie (c.-à-d. le *slab* 2D périodique) et l'extension de notre modèle à d'autres géométries confinées selon une dimension (cylindrique, sphérique) voire d'autres géométries comportant plusieurs axes de confinement présenterait un grand intérêt[42-48]. Enfin, en dernier lieu, l'ajout d'ions serait capital pour les applications en électrochimie afin d'acquérir une bonne compréhension de l'effet de la migration sur la polarisation des solutions électrolytiques[143-146].

### 3.8 Méthodologie

Les figures, tirées de l'article [105], suivent la procédure décrite dans le "supplementary information" de l'article à la section **Simulations**.

Pour les autres figures, les simulations sont décrites ci-dessous. Les champs de force utilisés sont identiques à ceux du Chp. 2. La réalisation et l'équilibration des boîtes de simulations est décrite, car différente de celle des autres chapitres. La propagation de trajectoire est similaire, mais utilise un autre code de dynamique moléculaire : Gromacs[147], pour des questions de performance.

La constante diélectrique est extrêmement sensible à la densité du système. Afin d'obtenir des systèmes comparables, la densité est ajustée de deux manières. Après construction par Topotools[148] & Packmol[149], onze boîtes remplies à différentes densités sont construites autour d'une valeur de référence du nombre de molécules d'eau pour chaque valeur de confinement. Le nombre de molécules d'eau de référence est calculé par le biais de la relation :

$$N_{H_2O}^{ref} = \rho_{SPC/E} S(L_{\perp} - 2\delta) \quad (3.88)$$

où  $S$  est la section (xy) de la boîte,  $\rho_{SPC/E}$  la densité SPC/E de  $33.3 \text{ nm}^{-3}$  à l'équilibre[150] et  $\delta = 2.1 \text{ \AA}$  la distance du début du profil de densité de l'eau à la surface du graphène[41]. Une droite de calibration est établie afin d'obtenir la densité *bulk* du système au milieu de la boîte.

Dans le cas des systèmes ultra-confinés (c.-à-d.  $L_{\perp} = 15 \text{ \AA}$ ), la densité du système est équilibrée par le biais d'une simulation grand-canonique (package LAMMPS-GCMC). Toutes les picosecondes, on tente d'insérer 20 particules du réservoir de potentiel chimique d'excès de  $-6.88 \text{ kcal/mol}$  dans la boîte de simulation. Le nombre de particules initiales est estimé par extrapolation des valeurs à l'équilibre obtenues pour un confinement de  $30.0 \text{ \AA}$ ,  $45.0 \text{ \AA}$ ,  $60.0 \text{ \AA}$  et  $100.0 \text{ \AA}$ .

Le nombre de particules d'eau insérées est résumé dans le tableau 3.2, ci-dessous :

$S / L_{\perp}$	15.0	30.0	45.0	60.0	100.0
"100 × 100" ( $98.3804 \times 97.9800 \text{ \AA}^2$ )	3313	8111	12901	17758	30534
"120 × 120" ( $120.5160 \times 119.2800 \text{ \AA}^2$ )	4938	12097	19240	26491	45545
"140 × 140" ( $137.7326 \times 136.3200 \text{ \AA}^2$ )	6484	19391	28721	-	-

TABLE 3.2 – Évolution du nombre de molécules d'eau en fonction des deux paramètres de dimension du système : la distance entre les plaques de graphène ( $L_{\perp}$ ) et la surface latérale du graphène ( $S$ )

Par la suite, Gromacs[147] est utilisé pour propager les trajectoires. Contrairement au Chp.2, l'eau est contrainte à l'aide de l'algorithme LINCS[151, 152] et l'électrostatique est calculée à l'aide du solveur PME[153], en interpolant de manière cubique, avec un espacement de  $0.16 \text{ nm}$ .

Le système est minimisé par une méthode du gradient. Le système est thermalisé pendant  $1.0 \text{ ns}$  avant de calculer cinq trajectoires de  $600 \text{ ns}$  par largeur de boîte et longueur de confinement. Les configurations sont extraites toutes les  $5.0 \text{ ps}$ .

## Références

- (1) CLOUGH, S. A. ; BEERS, Y. ; KLEIN, G. P. ; ROTHMAN, L. S. *The Journal of Chemical Physics* **1973**, *59*, 2254-2259.
- (2) HAYNES, W. M. ; LIDE, D. R. ; BRUNO, T. J., *Handbook of Chemistry and Physics*; CRC : Cleveland, 2016.
- (3) KIRKWOOD, J. G. *The Journal of Chemical Physics* **1939**, *7*, 911-919.
- (4) YOSHII, N. ; MIURA, S. ; OKAZAKI, S. *Chemical Physics Letters* **2001**, *345*, 195-200.
- (5) LAAGE, D. ; HYNES, J. T. *Science* **2006**, *311*, 832-835.
- (6) LAAGE, D. ; HYNES, J. T. *Chemical Physics Letters* **2006**, *433*, 80-85.
- (7) YADA, H. ; NAGAI, M. ; TANAKA, K. *Chemical Physics Letters* **2008**, *464*, 166-170.
- (8) HILL, N. E. *Transactions of the Faraday Society* **1963**, *59*, 344.
- (9) BOPP, P. A. ; KORNY SHEV, A. A. ; SUTMANN, G. *Physical Review Letters* **1996**, *76*, 1280-1283.
- (10) ONSAGER, L. *Journal of the American Chemical Society* **1936**, *58*, 1486-1493.
- (11) BONTHUIS, D. J. ; GEKLE, S. ; NETZ, R. R. *Physical Review Letters* **2011**, *107*, 166102.
- (12) FUMAGALLI, L. ; ESFANDIAR, A. ; FABREGAS, R. ; HU, S. ; ARES, P. ; JANARDANAN, A. ; YANG, Q. ; RADHA, B. ; TANIGUCHI, T. ; WATANABE, K. ; GOMILA, G. ; NOVOSELOV, K. S. ; GEIM, A. K. *Science* **2018**, *360*, 1339-1342.
- (13) TESCHKE, O. ; CEOTTO, G. ; de SOUZA, E. F. *Physical Review E* **2001**, *64*, 011605.
- (14) TESCHKE, O. ; de SOUZA, E. *Chemical Physics Letters* **2005**, *403*, 95-101.
- (15) BORN, M. *Zeitschrift für Physik* **1920**, *1*, 45-48.
- (16) MARCUS, R. A. *The Journal of Chemical Physics* **1956**, *24*, 966-978.
- (17) GOUY, G. *Journal de Physique Théorique et Appliquée* **1910**, *9*, 457-468.
- (18) CHAPMAN, D. L. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **1913**, *25*, 475-481.
- (19) STERN, O. *Und Angewandte Physikalische Chemie* **1924**, *30*, 508-516.
- (20) KULIG, W. ; KUBISIAK, P. ; CWIKLIK, L. *The Journal of Physical Chemistry A* **2011**, *115*, 6149-6154.
- (21) NGUYEN, N. N. ; BERGER, R. ; WAGNER, M. ; THIEL, J. ; BUTT, H.-J. ; GRAF, R. *The Journal of Physical Chemistry C* **2021**, *125*, 15751-15757.
- (22) BATSANOV, S. S. ; GAVRILKIN, S. M. ; KORZHENEVSKIY, A. P. ; ANTIPENKO, A. G. ; SHATALOVA, T. B. ; BATSANOV, A. S. *The Journal of Physical Chemistry C* **2022**, *126*, 6385-6393.
- (23) BREYNAERT, E. ; HOULLEBERGHS, M. ; RADHAKRISHNAN, S. ; GRÜBEL, G. ; TAULELLE, F. ; MARTENS, J. A. *Chemical Society Reviews* **2020**, *49*, 2557-2569.
- (24) THOMPSON, W. H. *Annual Review of Physical Chemistry* **2011**, *62*, 599-619.
- (25) BANGLE, R. E. ; SCHNEIDER, J. ; PIECHOTA, E. J. ; TROIAN-GAUTIER, L. ; MEYER, G. J. *Journal of the American Chemical Society* **2020**, *142*, 674-679.
- (26) BANGLE, R. E. ; SCHNEIDER, J. ; CONROY, D. T. ; ARAMBURU-TROŠELJ, B. M. ; MEYER, G. J. *Journal of the American Chemical Society* **2020**, *142*, 14940-14946.
- (27) GHOSH, S. ; HORVATH, S. ; SOUDACKOV, A. V. ; HAMMES-SCHIFFER, S. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2014**, *10*, 2091-2102.
- (28) GHOSH, S. ; HAMMES-SCHIFFER, S. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2015**, *6*, 1-5.
- (29) GHOSH, S. ; SOUDACKOV, A. V. ; HAMMES-SCHIFFER, S. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2016**, *12*, 2917-2925.
- (30) MARCUS, R. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2000**, *483*, 2-6.

- (31) WANG, D. ; TIAN, Y. ; JIANG, L. *Small* **2021**, *17*, 2100788.
- (32) FOWKES, F. M. ; HARKINS, W. D. *Journal of the American Chemical Society* **1940**, *62*, 3377-3386.
- (33) MORCOS, I. *The Journal of Chemical Physics* **1972**, *57*, 1801-1802.
- (34) SCHRADER, M. E. *The Journal of Physical Chemistry* **1980**, *84*, 2774-2779.
- (35) LUNA, M. ; COLCHERO, J. ; BARÓ, A. M. *The Journal of Physical Chemistry B* **1999**, *103*, 9576-9581.
- (36) GIOVAMBATTISTA, N. ; DEBENEDETTI, P. G. ; ROSSKY, P. J. *The Journal of Physical Chemistry B* **2007**, *111*, 9581-9587.
- (37) HONG, S. D. ; HA, M. Y. ; BALACHANDAR, S. *Journal of Colloid and Interface Science* **2009**, *339*, 187-195.
- (38) LI, H. ; ZENG, X. C. *ACS Nano* **2012**, *6*, 2401-2409.
- (39) TAHERIAN, F. ; MARCON, V. ; van der VEGT, N. F. A. ; LEROY, F. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **2013**, *29*, 1457-1465.
- (40) PAPADOPOULOU, E. ; ZAVADLAV, J. ; PODGORNIK, R. ; PRAPROTNIK, M. ; KOUMOUTSAKOS, P. *ACS Nano* **2021**, *15*, 20311-20318.
- (41) RANA, M. K. ; CHANDRA, A. *The Journal of Chemical Physics* **2013**, *138*, 204702.
- (42) SENAPATI, S. ; CHANDRA, A. *The Journal of Physical Chemistry B* **2001**, *105*, 5106-5109.
- (43) MONDAL, S. ; BAGCHI, B. *The Journal* **2021**, *154*, 044501.
- (44) TERRONES, J. ; KILEY, P. J. ; ELLIOTT, J. A. *Scientific Reports* **2016**, *6*, 27406.
- (45) LOCHE, P. ; AYAZ, C. ; SCHLAICH, A. ; UEMATSU, Y. ; NETZ, R. R. *The Journal of Physical Chemistry B* **2019**, *123*, 10850-10857.
- (46) RENOU, R. ; SZYMCZYK, A. ; MAURIN, G. ; MALFREYT, P. ; GHOUFFI, A. *The Journal of Chemical Physics* **2015**, *142*, 184706.
- (47) BALLENEGGER, V. ; HANSEN, J.-P. *The Journal of Chemical Physics* **2005**, *122*, 114711.
- (48) MONDAL, S. ; BAGCHI, B. *Nano Letters* **2020**, *20*, 8959-8964.
- (49) BALLENEGGER, V. Traitement exact de la longue portée des interactions coulombiennes dans les systèmes chargés : développements méthodologiques et applications, fr, HDR, Franche-Comté, 2013.
- (50) JALALI, H. ; GHORBANFEKR, H. ; HAMID, I. ; NEEK-AMAL, M. ; RASHIDI, R. ; PEETERS, F. M. *Physical Review E* **2020**, *102*, 022803.
- (51) MOTEVASELIAN, M. H. ; ALURU, N. R. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2020**, *11*, 10532-10537.
- (52) MOTEVASELIAN, M. H. ; ALURU, N. R. *ACS Nano* **2020**, *14*, 12761-12770.
- (53) DEISSENBECK, F. ; FREYSOLDT, C. ; TODOROVA, M. ; NEUGEBAUER, J. ; WIPPERMANN, S. *Physical Review Letters* **2021**, *126*, 136803.
- (54) MATYUSHOV, D. V. *The Journal of Physical Chemistry B* **2021**, *125*, 8282-8293.
- (55) VARGHESE, S. ; KANNAM, S. K. ; HANSEN, J. S. ; P. SATHIAN, S. *Langmuir* **2019**, *35*, 8159-8166.
- (56) DE LUCA, S. ; KANNAM, S. K. ; TODD, B. D. ; FRASCOLI, F. ; HANSEN, J. S. ; DAIVIS, P. J. *Langmuir* **2016**, *32*, 4765-4773.
- (57) ZHANG, C. ; GYGI, F. ; GALLI, G. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2013**, *4*, 2477-2481.
- (58) AHMADABADI, I. ; ESFANDIAR, A. ; HASSANALI, A. ; EJTEHADI, M. R. *Physical Review Materials* **2021**, *5*, 024008.
- (59) LOCHE, P. ; AYAZ, C. ; WOLDE-KIDAN, A. ; SCHLAICH, A. ; NETZ, R. R. *J. Phys. Chem. B* **2020**, *124*, 4365-4371.
- (60) HAMID, I. ; JALALI, H. ; PEETERS, F. M. ; NEEK-AMAL, M. *The Journal of Chemical Physics* **2021**, *154*, 114503.

- (61) BALLENEGGER, V.; HANSEN, J.-P. *Molecular Physics* **2004**, *102*, 599-609.
- (62) QI, C.; ZHU, Z.; WANG, C.; ZHENG, Y. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2021**, *12*, 931-937.
- (63) RUIZ-BARRAGAN, S.; MUÑOZ-SANTIBURCIO, D.; MARX, D. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2019**, *10*, 329-334.
- (64) CICERO, G.; GROSSMAN, J. C.; SCHWEGLER, E.; GYGI, F.; GALLI, G. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 1871-1878.
- (65) GHOULI, A.; SZYMCZYK, A.; RENOU, R.; DING, M. *EPL (Europhysics Letters)* **2012**, *99*, 37008.
- (66) SCHLAICH, A.; KNAPP, E. W.; NETZ, R. R. *Physical Review Letters* **2016**, *117*, 048001.
- (67) LIU, Z.; STECHER, T.; OBERHOFER, H.; REUTER, K.; SCHEURER, C. *Molecular Physics* **2018**, *116*, 3409-3416.
- (68) SUBASINGHEGE DON, V.; DAVID, R.; DU, P.; MILET, A.; KUMAR, R. *The Journal of Physical Chemistry B* **2019**, *123*, 1636-1649.
- (69) STIRNEMANN, G.; CASTRILLÓN, S. R.-V.; HYNES, J. T.; ROSSKY, P. J.; DEBENEDETTI, P. G.; LAAGE, D. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**, *13*, 19911-19917.
- (70) ZHANG, Y.; de AGUIAR, H. B.; HYNES, J. T.; LAAGE, D. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2020**, *11*, 624-631.
- (71) ZHANG, Y.; STIRNEMANN, G.; HYNES, J. T.; LAAGE, D. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2020**, *22*, 10581-10591.
- (72) XIAO, S.; FIGGE, F.; STIRNEMANN, G.; LAAGE, D.; MCGUIRE, J. A. *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138*, 5551-5560.
- (73) BONTHUIS, D. J.; NETZ, R. R. *The Journal of Physical Chemistry B* **2013**, *117*, 11397-11413.
- (74) MOSOTTI, P. F. *Bibl. Univ. Modena* **1847**, *148*, 509-529.
- (75) CLAUSIUS, R. *Braunschweig, Friedrich Vieweg und Sohn* **1879**, *2*.
- (76) DEBYE, P. J. W., *Polar molecules*; Dover : New York, 1929.
- (77) FRÖHLICH, H. *Trans. Faraday Soc.* **1948**, *44*, 238-243.
- (78) KIM, K. K.; HSU, A.; JIA, X.; KIM, S. M.; SHI, Y.; DRESSELHAUS, M.; PALACIOS, T.; KONG, J. *ACS Nano* **2012**, *6*, 8583-8590.
- (79) BESSLER, R.; DUERIG, U.; KOREN, E. *Nanoscale Advances* **2019**, *1*, 1702-1706.
- (80) KALININ, S. V. *Science* **2018**, *360*, 1302-1302.
- (81) LE, T. H. H.; MORITA, A.; TANAKA, T. *Nanoscale Horizons* **2020**, *5*, 1016-1024.
- (82) CHIANG, K.-Y.; SEKI, T.; YU, C.-C.; OHTO, T.; HUNGER, J.; BONN, M.; NAGATA, Y. *The dielectric function profile across the water interface through surface-specific vibrational spectroscopy and simulations*; preprint; Chemistry, 2022.
- (83) MORITA, A., *Theory of Sum Frequency Generation Spectroscopy*; Lecture Notes in Chemistry, t. 97; Springer Singapore : Singapore, 2018.
- (84) JI, N.; OSTROVERKHOV, V.; TIAN, C. S.; SHEN, Y. R. *Physical Review Letters* **2008**, *100*, 096102.
- (85) SINNAMON, L. J.; BOWMAN, R. M.; GREGG, J. M. *Applied Physics Letters* **2001**, *78*, 1724-1726.
- (86) STENGEL, M.; SPALDIN, N. A. *Nature* **2006**, *443*, 679-682.
- (87) BLACK, C. T.; WELSER, J. J. *IEEE Transactions On Electron Devices* **1999**, *46*, 5.
- (88) ZHOU, C.; NEWNS, D. M. *Journal of Applied Physics* **1997**, *82*, 3081-3088.
- (89) ZHANG, C. *The Journal of Chemical Physics* **2018**, *148*, 156101.
- (90) SOPER, A. K. *Nature* **2015**, *519*, 417-418.

- (91) ALGARA-SILLER, G. ; LEHTINEN, O. ; WANG, F. C. ; NAIR, R. R. ; KAISER, U. ; WU, H. A. ; GEIM, A. K. ; GRIGORIEVA, I. V. *Nature* **2015**, *519*, 443-445.
- (92) ZHOU, W. ; YIN, K. ; WANG, C. ; ZHANG, Y. ; XU, T. ; BORISEVICH, A. ; SUN, L. ; IDROBO, J. C. ; CHISHOLM, M. F. ; PANTELIDES, S. T. ; KLIE, R. F. ; LUPINI, A. R. *Nature* **2015**, *528*, E1-E2.
- (93) SOBRINO FERNANDEZ MARIO, M. ; NEEK-AMAL, M. ; PEETERS, F. M. *Physical Review B* **2015**, *92*, 245428.
- (94) LUZAR, A. ; CHANDLER, D. *Physical Review Letters* **1996**, *76*, 928-931.
- (95) LUZAR, A. ; CHANDLER, D. *Nature* **1996**, *379*, 55-57.
- (96) KUMAR, R. ; SCHMIDT, J. R. ; SKINNER, J. L. *The Journal of Chemical Physics* **2007**, *126*, 204107.
- (97) HANSEN, J.-P. ; McDONALD, I. R., *Theory of Simple Liquids. With Applications to Soft Matter*, Academic Press ; Elsevier : 2013.
- (98) PURCELL, E. M. ; MORIN, D. J., *Electricity and Magnetism* ; Cambridge University Press : United Kingdom, 2013.
- (99) GRIFFITHS, D. J., *Introduction to Electrodynamics* ; Cambridge University Press : 2017.
- (100) STERN, H. A. ; FELLER, S. E. *The Journal of Chemical Physics* **2003**, *118*, 3401-3412.
- (101) BONTHUIS, D. J. ; GEKLE, S. ; NETZ, R. R. *Langmuir* **2012**, *28*, 7679-7694.
- (102) YEH, I.-C. ; BERKOWITZ, M. L. *The Journal of Chemical Physics* **1999**, *110*, 7935-7942.
- (103) ZHANG, C. ; SAYER, T. ; HUTTER, J. ; SPRIK, M. *Journal of Physics : Energy* **2020**, *2*, 032005.
- (104) RAMI REDDY, M. ; BERKOWITZ, M. *Chemical Physics Letters* **1989**, *155*, 173-176.
- (105) OLIVIERI, J.-F. ; HYNES, J. T. ; LAAGE, D. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2021**, *12*, 4319-4326.
- (106) BORDEWIJK, P. *Physica* **1973**, *69*, 422-432.
- (107) NIENHUIS, G. ; DEUTCH, J. M. *The Journal of Chemical Physics* **1971**, *55*, 4213-4229.
- (108) RAMSHAW, J. D. *The Journal of Chemical Physics* **1977**, *66*, 3134-3138.
- (109) ALASTUEY, A. ; BALLENEGGER, V. *Physica A* **2000**, 268-286.
- (110) NEUMANN, M. *Molecular Physics* **1983**, *50*, 841-858.
- (111) NEUMANN, M. ; STEINHAUSER, O. ; PAWLEY, G. S. **1984**, *52*, 97-113.
- (112) STRATTON, J. A., *Electromagnetic Theory* ; McGraw-Hill : New York, NY, USA, 1941.
- (113) BROWNSTEIN, K. R. *Journal of Mathematical Physics* **1987**, *28*, 978-980.
- (114) De LEEUW, S. W. ; PERRAM, J. W. ; SMITH, E. R. ; ROWLINSON, J. S. *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences* **1980**, *373*, 27-56.
- (115) De LEEUW, S. W. ; PERRAM, J. W. ; SMITH, E. R. ; ROWLINSON, J. S. *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences* **1980**, *373*, 57-66.
- (116) EWALD, P. P. *Annalen der Physik* **1921**, *369*, 253-287.
- (117) BALLENEGGER, V. *The Journal of Chemical Physics* **2014**, *140*, 161102.
- (118) NEUMANN, M. ; STEINHAUSER, O. *Chemical Physics Letters* **1983**, *102*, 508-513.
- (119) LEEUW, S. W. D. ; PERRAM, J. W. ; SMITH, E. R. **1986**, *37*, 245-270.
- (120) CAILLOL, J. M. *The Journal of Chemical Physics* **1992**, *96*, 7039-7053.
- (121) ZHANG, C. ; HUTTER, J. ; SPRIK, M. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2016**, *7*, 2696-2701.
- (122) COX, S. J. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2020**, *117*, 19746-19752.
- (123) HUMMER, G. ; SOUMPASIS, D. M. ; NEUMANN, M. *Journal of Physics : Condensed Matter* **1994**, *6*, A141-A144.
- (124) RODGERS, J. M. ; HU, Z. ; WEEKS, J. D. *Molecular Physics* **2011**, *109*, 1195-1211.

- (125) BERENDSEN, H. J. C. ; GRIGERA, J. R. ; STRAATSMA, T. P. *The Journal of Physical Chemistry* **1987**, *91*, 6269-6271.
- (126) COX, S. J. ; SPRIK, M. *The Journal of Chemical Physics* **2019**, *151*, 064506.
- (127) Van der SPOEL, D. ; van MAAREN, P. J. ; BERENDSEN, H. J. C. *The Journal of Chemical Physics* **1998**, *108*, 10220-10230.
- (128) ARAGONES, J. L. ; MACDOWELL, L. G. ; VEGA, C. *The Journal of Physical Chemistry A* **2011**, *115*, 5745-5758.
- (129) BRAUN, D. ; BORESCH, S. ; STEINHAUSER, O. *The Journal of Chemical Physics* **2014**, *140*, 064107.
- (130) YEH, I.-C. ; HUMMER, G. *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108*, 15873-15879.
- (131) WU, Y. ; TEPPER, H. L. ; VOTH, G. A. *The Journal of Chemical Physics* **2006**, *124*, 024503.
- (132) BORDEWIJK, P. *Physica* **1974**, *75*, 146-156.
- (133) FINKEN, R. ; BALLENEGGER, V. ; HANSEN, J.-P. *Molecular Physics* **2003**, *101*, 2559-2568.
- (134) MARTIN, P. A. *Reviews of Modern Physics* **1988**, *60*, 1075-1127.
- (135) BARRERA, R. G. ; GUZMÁN, O. ; BALAGUER, B. *American Journal of Physics* **1978**, *46*, 1172-1179.
- (136) PONT, F. M. ; SERRA, P. *American Journal of Physics* **2015**, *83*, 475-476.
- (137) MONET, G. ; BRESME, F. ; KORNYSHEV, A. ; BERTHOUMIEUX, H. *Physical Review Letters* **2021**, *126*, 216001.
- (138) POLLOCK, E. L. ; ALDER, B. J. *Physical Review Letters* **1981**, *46*, 950-953.
- (139) PERKYNS, J. ; PETTITT, B. M. *The Journal of Chemical Physics* **1992**, *97*, 7656-7666.
- (140) SCALFI, L. ; SALANNE, M. ; ROTENBERG, B. *Annual Review of Physical Chemistry* **2021**, *72*, 189-212.
- (141) COX, S. J. ; GEISSLER, P. L. *The Journal of Chemical Physics* **2018**, *148*, 222823.
- (142) MATYUSHOV, D. V. *The Journal of Chemical Physics* **2004**, *120*, 1375-1382.
- (143) CAILLOL, J. M. ; LEVESQUE, D. ; WEIS, J. J. *The Journal of Chemical Physics* **1986**, *85*, 6645-6657.
- (144) LOCHE, P. ; AYAZ, C. ; SCHLAICH, A. ; BONTHUIS, D. J. ; NETZ, R. R. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2018**, *9*, 6463-6468.
- (145) JALALI, H. ; LOTFI, E. ; BOYA, R. ; NEEK-AMAL, M. *The Journal of Physical Chemistry B* **2021**, *125*, 1604-1610.
- (146) REZAEI, M. ; MITTERWALLNER, B. G. ; LOCHE, P. ; UEMATSU, Y. ; NETZ, R. R. ; BONTHUIS, D. J. *The Journal of Physical Chemistry B* **2021**, *125*, 4767-4778.
- (147) ABRAHAM, M. J. ; MURTOLO, T. ; SCHULZ, R. ; PÁLL, S. ; SMITH, J. C. ; HESS, B. ; LINDAHL, E. *SoftwareX* **2015**, *1-2*, 19-25.
- (148) KOHLMAYER, A. ; VERMAAS, J. ; BRAUN, E. akohlmey/topotools : Release 1.8, 2020.
- (149) MARTÍNEZ, L. ; ANDRADE, R. ; BIRGIN, E. G. ; MARTÍNEZ, J. M. *Journal of Computational Chemistry* **2009**, *30*, 2157-2164.
- (150) VARILLY, P. ; CHANDLER, D. *The Journal of Physical Chemistry B* **2013**, *117*, 1419-1428.
- (151) HESS, B. ; BEKKER, H. ; BERENDSEN, H. J. C. ; FRAAIJE, J. G. E. M. *Journal of Computational Chemistry* **1997**, *18*, 1463-1472.
- (152) HESS, B. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2008**, *4*, 116-122.
- (153) DARDEN, T. ; YORK, D. ; PEDERSEN, L. *The Journal of Chemical Physics* **1993**, *98*, 10089-10092.

## Chapitre 4

# Réactivité aux interfaces et en milieu confiné

Ce chapitre contient des éléments qui sont le fruit d'un travail conjoint entre Nicolas Lamoureux, stagiaire de licence sur la période juin-août 2021, et moi-même. Une partie des résultats sont publiés dans : A Model Electron Transfer Reaction in Confined Aqueous Solution, Olivieri & al, *Chem.PhysChem* 2021, 22, 2247-2255

« This is the heart of molecular electrochemistry since the way in which these reactions are triggered by the electrode electron transfers govern the fate of the molecules that are reduced or oxidized »

---

Elements of Molecular and Biomolecular  
Electrochemistry, Saveant & Costentin

## 4.1 Introduction

L'impact du confinement sur les propriétés structurales et dynamiques des liquides a des répercussions sur nombre de processus physiques, *p. ex* le transport en nanofluidique ou la catalyse dans des nanoréacteurs[1-5]. Récemment, les expériences[6, 7] et simulations[8-12] ont montré que la constante diélectrique est anisotropique et est fortement diminuée selon l'axe perpendiculaire aux murs des canaux de taille nanométrique.

On s'attend donc à ce que ces modifications de propriétés diélectriques aient des conséquences sur les réactions de transfert de charge : la diminution de la permittivité du milieu peut faciliter le transfert de charge en diminuant l'énergie de réorganisation du solvant, laquelle ralentit les réactions chimiques. Il a été suggéré [13] que l'augmentation de la vitesse de transfert d'électron à une interface serait due à une réduction de la constante diélectrique interfaciale.

Dans ce travail, nous allons tenter de comprendre ces observations à l'aide d'une réaction de transfert d'électron modèle dans un *slab* d'eau confiné entre deux plaques de graphène, rigide et de distance fixe (égale à 60 Å). Ce système a fait ses preuves dans nombre de contextes en modélisation[14-16]. Notre étude utilise la dynamique moléculaire et des résultats théoriques de précédentes publications de notre équipe[12, 17, 18]. En particulier, une partie de l'étude suivante s'appuie sur une étude récente[12], décrite au chapitre 3, conduite sur l'eau dans un système équivalent.

Plusieurs travaux précédents ont mis l'accent sur des systèmes rédox hétérogènes<sup>112</sup> [19-32]. Ces interfaces électrochimiques modèles ont montré que le principal impact d'une électrode dépend de sa métallicité. L'effet de charge image, dû à la polarisation électronique du métal, réduit l'énergie libre de réorganisation du solvant[28, 32], notée  $\lambda$  et accélère les réactions de transfert d'électron sur plusieurs nanomètres[28]. De plus,  $\lambda$  peut être influencée à proximité de l'électrode par une modification des sphères de solvation des espèces rédox[20, 25, 30, 33, 34].

<sup>112</sup> *On sous-entendra dans ce chapitre qu'un système rédox hétérogène correspond au transfert d'électron entre une espèce rédox en solution et un métal.*

Afin de négliger l'impact de la métallicité, *c.-à-d.* l'effet de charge image, nous allons nous intéresser à une réaction redox modèle, en phase homogène et milieu confinée, entre deux plaques de graphène. Ceci nous permettra de mettre l'accent sur les effets de solvation à l'interface et au-delà, ainsi que sur les effets de constante diélectrique de l'eau. Dans cette approche, nous allons transférer la charge entre deux espèces rédox chargées en solution. De plus, nous négligerons nombre d'aspects du transfert d'électron et nous mettrons l'accent sur l'énergie libre de réorganisation du solvant  $\lambda$ , laquelle a un impact important sur la vitesse de réaction[35-37]. Le modèle employé[38] est simple et, comme discuté à la section 4.2, présente nombre de simplifications afin de mettre l'accent sur les problématiques liées à la solvation.

Dans ce cadre simplificateur, nous sommes capables de montrer le rôle de la constante diélectrique sur le comportement de  $\lambda$  à proximité et à distance des surfaces de graphène. En particulier, nous montrons que la diminution de l'énergie libre de réorganisation du solvant n'est pas due à l'abaissement de la composante perpendiculaire de la constante diélectrique. Au lieu de cela, nous montrons que cet abaissement de  $\lambda$  provient d'une désolvation partielle des solutés à l'intérieur des premières couches d'hydratation du graphène.

### PROBLÉMATIQUES DU CHAPITRE :

 - *Quel est le rôle de la constante diélectrique perpendiculaire dans l'énergie libre de réorganisation du solvant ?*

 - *L'ajout d'un électrolyte support modifie-t-il les conclusions précédentes ?*

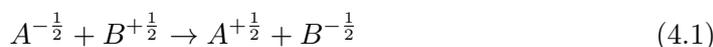
 - *Quel est l'impact de l'interface sur la dynamique du solvant ?*

 - *Montrer si l'interface impacte principalement le préfacteur ou les grandeurs d'activation de la théorie de l'état de transition, dans le cas des transferts d'électrons.*

Dans ce chapitre, nous décrirons en premier une réaction de transfert d'électron modèle et l'énergie libre de réorganisation du solvant. Nous analyserons par la suite les courbes d'énergie libre et l'énergie libre de réorganisation obtenues de nos simulations dans différentes géométries des solutés à l'intérieur du *slab* et mettrons l'accent sur le rôle de la constante diélectrique effective. Enfin, nous montrerons que ces interprétations dans l'eau peuvent être étendues en présence d'un électrolyte support et nous conclurons que la modification des paramètres cinétique par l'interface impacte la hauteur de barrière dans une plus grande mesure que le pré-facteur de la théorie de l'état de transition.

## 4.2 Étude d'une réaction de transfert d'électron modèle

Dans toutes les études qui suivront, nous travaillerons sur une réaction modèle d'auto-échange où le transfert d'un électron a lieu entre deux centres atomiques **A** et **B** séparés d'une distance  $R_{AB}$ . L'approche utilisée est similaire du travail de D. A. Zichi & al[38] :



Ce type de réaction, symétrique, présente une énergie libre de réaction nulle dans la *bulk*. Dans cette approche, nous pourrions mettre en avant l'influence de l'énergie de réorganisation du solvant sur la barrière d'activation. La présence d'une surface de graphène dans les configurations **i** et **ii**, de la Fig. 4.1, peut introduire des asymétries dans les réactions chimiques aux interfaces.

Contrairement à la référence de Zichi[38], nous négligerons l'influence du couplage électronique  $V_{el}$  sur les états diabatiques réactif et produit. En régime adiabatique, le couplage électronique est connu pour abaisser la barrière d'activation à faible distance  $R_{AB}$  et pour fournir un préfacteur à la constante de vitesse associée au régime de transfert d'électron tunnel à de grandes distances  $R_{AB}$  (c.-à-d. de faibles valeurs de  $V_{el}$ ). En négligeant ces aspects, nous pourrions nous focaliser exclusivement sur l'énergie de réorganisation du solvant et sur sa contribution à la barrière de réaction.

Afin de clarifier les objectifs des sections suivantes, nous rappelons la relation d'énergie libre de Marcus en régime diabatique (c.-à-d. faible  $V_{el}$ ) liant l'énergie libre d'activation  $\Delta^\ddagger F$  à l'énergie libre de réaction  $\Delta F$ [35-37, 39] :

$$\Delta^\ddagger F = \frac{(\lambda + \Delta F)^2}{4\lambda} \quad (4.2)$$

où  $\lambda$  est l'énergie libre de réorganisation du solvant.

La relation 4.2 se réduit à  $\lambda/4$  pour une réaction d'auto-échange. Dans le cas d'un couplage électronique  $V_{el}$  plus fort, la barrière d'activation serait réduite de  $V_{el}$ [36, 37, 40]. L'équation 4.2 s'appuie sur la théorie de la réponse linéaire, supposant que les fluctuations du solvant sont harmoniques. Nous serons amenés à utiliser des approches passant outre ce modèle afin de vérifier ou contredire les tendances observées dans le comportement linéaire.

Lors de ses premiers travaux, Marcus a construit un modèle de transfert d'électron se déroulant dans un continuum diélectrique afin d'approximer l'énergie libre de réorganisation du solvant  $\lambda$ [35-37] :

$$\lambda(R_{AB}) = \Delta q^2 \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right) \left(\frac{1}{2r_A} + \frac{1}{2r_B} - \frac{1}{R_{AB}}\right) \quad [a.u.] \quad (4.3)$$

où  $\Delta q = 1$ ,  $\epsilon$  est la constante diélectrique du solvant<sup>113</sup>,  $r_{A,B}$  sont les rayons de cavité de A (resp. B), souvent approchés par la position du premier pic dans la fonction de distribution radiale de A et de B avec les atomes de l'eau, et  $R_{AB}$  la distance entre le soluté A et le soluté B<sup>114</sup>.

Au vu de nos résultats du chapitre sur les diélectriques (voir Chp. 3) et des considérations moléculaires que nous apportons, cette relation servira d'assise à l'interprétation de nos résultats. Quelques tendances doivent être soulevées pour la suite.

◀<sup>113</sup>

Cette relation est valable pour deux états diabatiques sans couplage électronique dans un continuum diélectrique en l'absence de polarisation électronique.

◀<sup>114</sup>

Cette relation suppose que  $R_{AB} > r_A + r_B$ .

Tout d'abord, l'énergie de réorganisation suit une fonction affine de  $\epsilon^{-1}$ , dont les limites sont :

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 1} \lambda = 0 \quad (4.4)$$

$$\lim_{\epsilon \rightarrow +\infty} \lambda = \frac{1}{2r_A} + \frac{1}{2r_B} - \frac{1}{R_{AB}} \quad (4.5)$$

Ensuite, à grande distance ( $R_{AB} \rightarrow \infty$ ), l'énergie de réorganisation de la paire A-B converge vers les valeurs attendues de l'énergie de solvation du modèle de Born[41], à un facteur d'échelle de charges. Il est connu que pour un même rayon de van der Waals, les rayons de cavité des anions et cations diffèrent dans l'eau. Le rayon de cavité des anions est plus petit que celui des cations, soit une énergie de solvation plus grande pour les anions que pour les cations[42-44]. La réaction présente une énergie libre de réaction nulle bien que les énergies de solvation des deux charges hydratées diffèrent.

Le système que nous allons étudier s'appuie sur différentes géométries présentées ci-dessous :

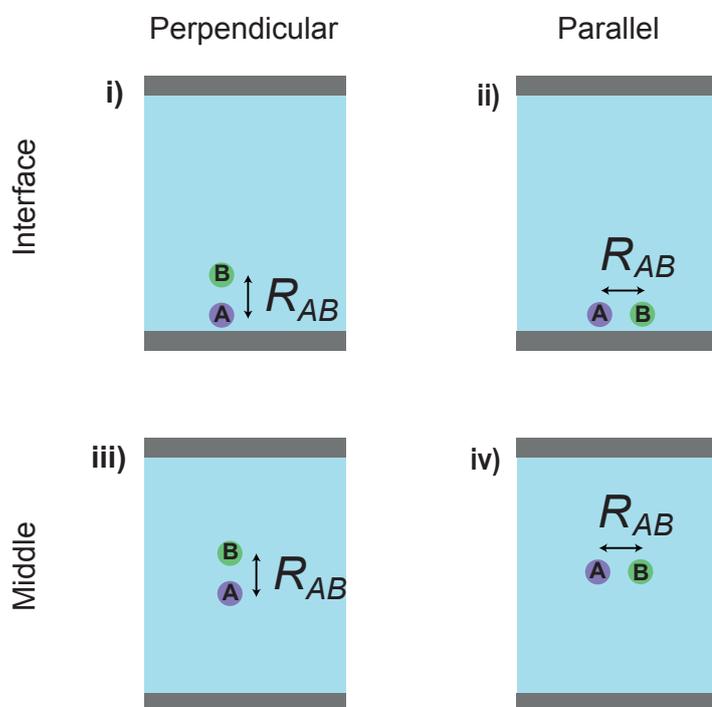


FIGURE 4.1 – Différentes géométries employées pour la paire A-B dans un *slab* d'eau confiné entre deux plaques de graphène

- i) A est dans la première couche d'hydratation du graphène et B est localisé tel que le vecteur  $\vec{AB}$  soit normal à la surface de graphène,
- ii) A et B sont localisés dans la première couche d'hydratation du graphène tel que le vecteur  $\vec{AB}$  soit colinéaire à la surface de graphène,

Les géométries **iii** et **iv** sont les symétriques de **i** et **ii** mais où la paire A-B est localisée au milieu de la cellule. Le système A-B est aussi étudié séparément dans un milieu *bulk*, servant de référence absolue.

Dans cette section, nous allons chercher à introduire une comparaison des grandeurs de réaction en fonction des 4 configurations du solvant introduites à la Fig. 4.1 afin d'interpréter l'effet d'un mur hydrophobe sur le transfert d'électron.

Pour cela, nous allons nous appuyer sur des simulations de dynamique moléculaire des états deux diabatiques : réactif et produit, afin de reconstruire à la fois les profils d'énergie libre réels du système et ceux attendus dans l'approximation harmonique<sup>115</sup>.

<sup>115</sup>

*Le modèle de Marcus suppose que les fluctuations du solvant sont harmoniques. On parle souvent d'approximation harmonique ou parabolique. Pour une plus large étude de ce modèle, les lecteurs peuvent consulter [45].*

## OBJECTIFS :

 - Sur la base des profils d'énergie libre réels et harmoniques, nous pourrions calculer les grandeurs de réaction et vérifier l'applicabilité, ou non, du modèle de Marcus dans les différentes configurations A-B (voir Fig. 4.1.i-iv) ;

 - Interpréter à l'échelle moléculaire les paramètres de réaction : énergie libre de réaction, énergie libre de réorganisation du solvant et énergie libre d'activation, au regard des configurations des paires A-B.

### 4.2.1 Coordonnée de réaction

La coordonnée de réaction va nous permettre de générer des courbes d'énergie libre pour le transfert d'électron afin d'en déterminer l'énergie de réorganisation. Nous allons utiliser la coordonnée de solvant  $\Delta E$  permettant d'échantillonner différentes configurations de solvant autour des solutés réactifs et produits.

Cette coordonnée est définie comme la différence d'énergie potentielle d'interaction entre la paire A-B, à un état de charge donné et une distance  $R_{AB}$  donnée, avec les molécules d'eau et les plaques de graphène.

$$\Delta E(\{s_i\}_i) = V_R(\{s_i\}_i) - V_P(\{s_i\}_i) \quad (4.6)$$

où  $\{s_i\}_i$  désigne une configuration solvant-soluté à une distance  $R_{AB}$  donnée,  $V_R$  (resp.  $V_P$ ) représente l'énergie potentielle avec la distribution de charge de l'état réactif (resp. produit).

L'utilisation d'une paire anion-cation, avec les mêmes paramètres de Lennard-Jones, ainsi que l'emploi d'un graphène équivalent à un mur hydrophobe idéal (absence de charges et de polarisation aux plaques), implique que les énergies d'interaction de Lennard-Jones sont les mêmes dans l'état réactif et produit et s'annulent par l'équation 4.6. De ce fait, la coordonnée de solvant se réduit à une différence d'énergie potentielle électrostatique dans notre système.

## 4.2.2 Courbes d'énergie libre

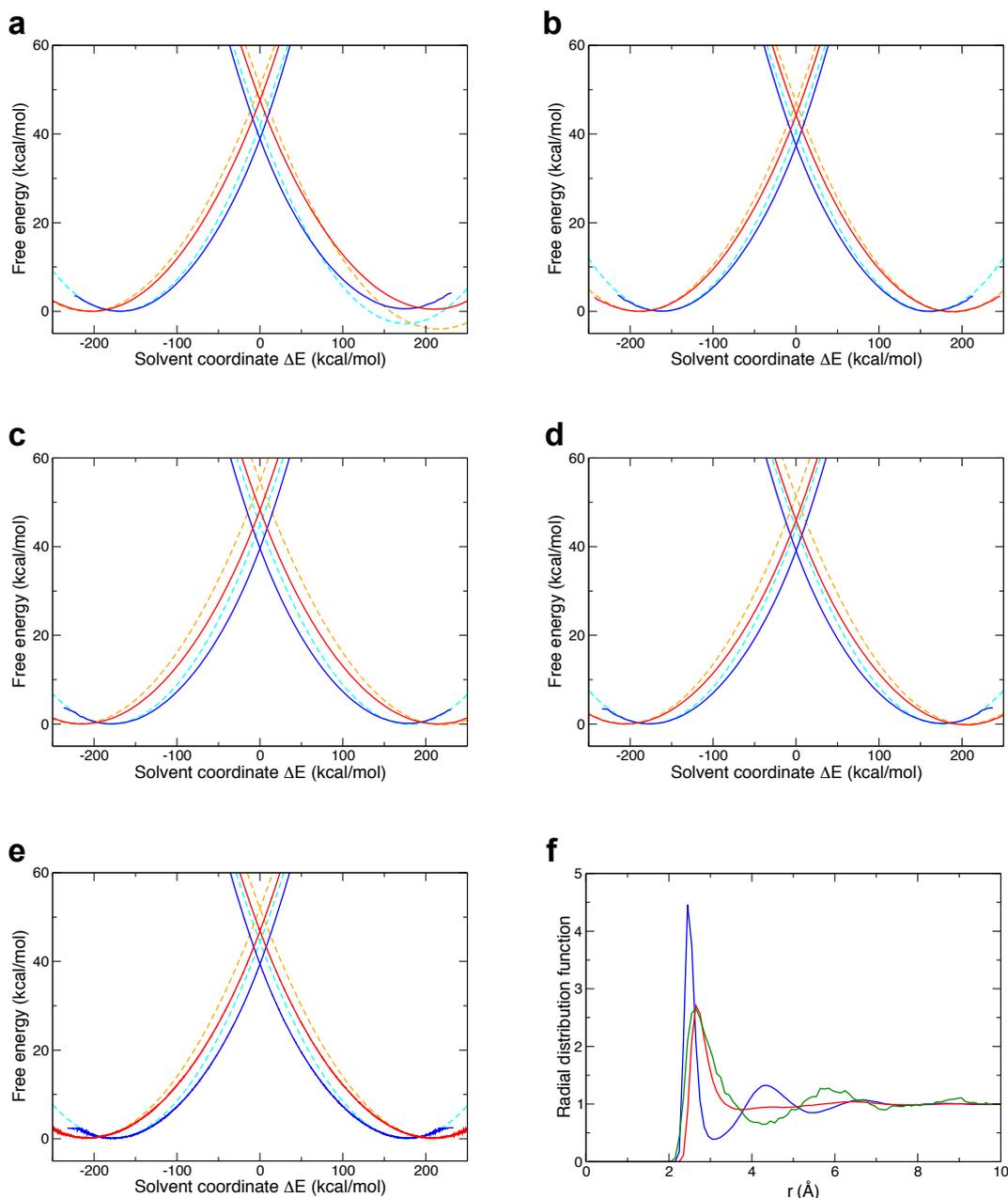


FIGURE 4.2 – Courbes d'énergie libre diabatique de la paire AB lorsque la paire est à l'interface, perpendiculaire [a] / parallèle au mur [b], au milieu du *slab*, perpendiculaire [c] / parallèle [d] au mur ou dans le *bulk* [e] & Fonction de distribution radiale entre le soluté rédox anionique et l'eau (■), le soluté rédox cationique et l'eau (■) et la paire A-B(■) dans le système *bulk*

[pour les figures a-e, ■ : la distance A-B est de  $R_{AB} = 5 \text{ \AA}$ , ■ : la distance A-B est de  $R_{AB} = 10 \text{ \AA}$ , - : profil d'énergie libre calculé par un hamiltonien biaisé, -- : profil d'énergie libre calculé dans l'approximation harmonique]

Les Fig. 4.2.a-e montrent des courbes d'énergie libre diabatique calculées sur une série de géométries A-B (voir Fig. 4.1), ainsi que dans le *bulk*, et pour une distance  $R_{AB}$  de  $5 \text{ \AA}$  (qui correspond à des configurations où la paire A-B commence à être séparée par du solvant, voir Fig. 4.2.f) et  $10 \text{ \AA}$  (au-delà la décroissance exponentielle du couplage électronique rendrait le transfert d'électron peu probable, donc lent).

### 4.2.3 Énergie libre de réaction

En premier lieu, nous allons discuter de l'énergie libre de réaction  $\Delta F$ . Elle est définie comme la différence d'énergie libre entre l'état produit et l'état réactif, c.-à-d. :

$$\Delta F = F_P \langle \Delta E \rangle_P - F_R \langle \Delta E \rangle_R \quad (4.7)$$

Dans l'approximation harmonique, l'énergie de réaction peut-être estimée via une relation de Warshel[46], comme suit :

$$\Delta F_{harm} = \frac{\langle \Delta E \rangle_P^{eq} + \langle \Delta E \rangle_R^{eq}}{2} \quad (4.8)$$

Nous allons discuter des similitudes et différences entre ces deux grandeurs.

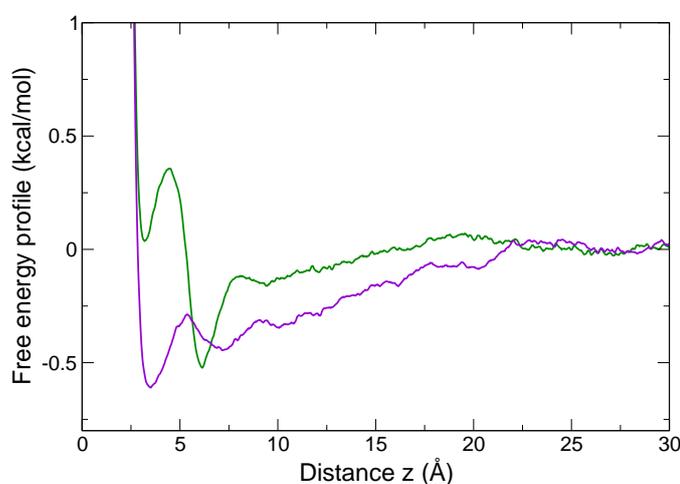


FIGURE 4.3 – Profil d'énergie libre de solvatation en fonction de la distance à l'interface pour un anion (■) et un cation (■) avancés du milieu de la boîte vers l'interface

Dans le *bulk*, pour les configurations milieu de *slab* (iii et iv) et pour la configuration parallèle à l'interface (ii), l'énergie libre de réaction est nulle par symétrie. Au contraire, la configuration perpendiculaire au mur (i) montre que la réaction chimique est légèrement endergonique<sup>116</sup>. Nous soulignons qu'au contraire, l'approximation harmonique prédit que la réaction de transfert d'électron est exergonique pour toute distance A - B.

Tout d'abord, le caractère endergonique de la réaction est simple à comprendre si l'on revient à l'équation de réaction 4.1. Lorsque l'on passe de l'état réactif à l'état produit, on remplace à l'interface une charge négative par une charge positive. Or, les anions ont une bien meilleure affinité pour l'interface que les cations. Le tracé des profils d'énergie libre de solvatation (voir Fig. 4.3) d'un cation et d'un anion déplacés de manière continue du milieu de la cellule vers l'interface confirme cette conclusion. De manière tout à fait équivalente, considérer la situation où la position de la paire A-B vis-à-vis de la surface serait inversée reviendrait à rendre la réaction exergonique.

La capacité d'un ion à rester en solution ou à une interface aqueuse hydrophobe (eau-air) est déterminée par la force de l'interaction ion-eau (et aussi par la polarisabilité de l'ion, laquelle n'est pas incluse dans ce modèle). Le calcul de la coordination de A et de B avec l'eau fournit une compréhension moléculaire de la plus grande affinité des anions, par comparaison aux cations, pour l'interface. La Fig. 4.4.a-b indique que, du fait de l'orientation des protons de l'eau vers la charge négative des anions, le rayon d'hydratation des anions est plus petit (voir Fig. 4.2.f) et la coordination plus faible (voir Fig. 4.4.a), pour ces derniers. Lorsqu'un soluté chargé est déplacé

<sup>116</sup>

$R_{AB}$	$\Delta F$ [kcal/mol]
5	0.55
10	0.45

TABLE 4.1 – Énergie libre de réaction dans la configuration i, estimée par le biais des profils réels d'énergie libre, pour quelques distances  $R_{AB}$

du milieu de la cellule vers l'interface, la coordination est davantage diminuée pour un cation que pour un anion de même rayon de Lennard-Jones. Le mur de graphène induit une désolvatation partielle des solutés, ce qui se traduit par un coût en énergie libre bien plus grand pour le cation que pour l'anion. La différence en énergie libre entre le cation et l'anion ( $\sim 0.6$  kcal/mol) (voir Fig. 4.3) est en accord quantitatif avec l'asymétrie obtenue dans l'énergie libre de réaction de la paire A-B (voir Tab. 4.1), lorsque A et B sont suffisamment éloignés.

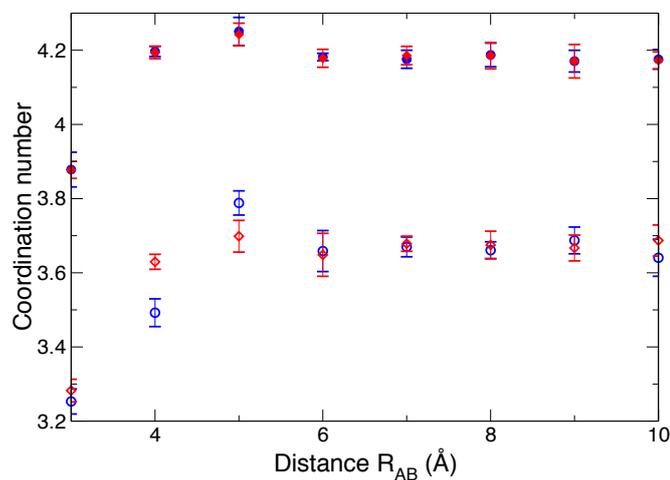
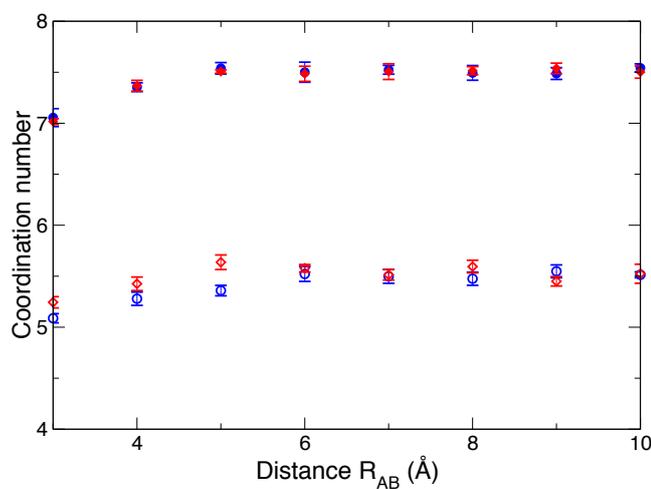
**a****b**

FIGURE 4.4 – Évolution du nombre de coordinations, défini comme le nombre d'atomes d'oxygène dans la première sphère de solvata-tion autour du soluté A, en présence de la paire, dans l'état réactif (anionique, **a**) et dans l'état produit (cationique, **b**) en fonction de la distance  $R_{AB}$

[Les configurations (voir Fig. 4.1) sont données par ■ : **i**, □ : **iii**, ■ : **ii**, □ : **iv**]

### 4.3 Énergie de réorganisation du solvant et barrière de réaction

Afin de comprendre l'impact de l'interface et de l'orientation de la paire A-B sur la vitesse du transfert d'électron, nous allons nous focaliser sur l'énergie libre de réorganisation du solvant, contribution à l'énergie libre d'activation  $\Delta^\ddagger F$  par l'Eq. 4.2<sup>117</sup>.

Nous pouvons déterminer, pour chaque état diabatique, l'énergie libre de réorganisation du solvant comme :

$$\lambda_i = F_i (\langle \Delta E \rangle_j^{eq}) - F_i (\langle \Delta E \rangle_i^{eq}) \quad (4.9)$$

où  $\{i, j\}$  sont dans  $\{R, P\}$ <sup>118</sup> et l'énergie de la barrière d'activation donnée par :

$$\Delta^\ddagger F = F_R(0) - F_R(\langle \Delta E \rangle_R^{eq}) \quad (4.10)$$

Ces valeurs peuvent être comparées à l'approximation harmonique, où l'énergie libre de réorganisation du solvant est calculée en utilisant l'une des relations de Warshel[46] :

$$\lambda_{harm} = \frac{\langle \Delta E \rangle_P^{eq} - \langle \Delta E \rangle_R^{eq}}{2} \quad (4.11)$$

et la relation d'énergie libre de Marcus (voir Eq. 4.2).

Les résultats de la Fig. 4.7 montrent que  $\lambda$  et  $\Delta^\ddagger F$  sont très sensibles à l'environnement local (interface, milieu de la cellule, *bulk*) et à l'orientation de la paire A-B. Ces grandeurs sont diminuées à l'interface, et d'autant plus pour une orientation parallèle **ii** que pour l'orientation perpendiculaire **i**.

Les valeurs d'énergie de réorganisation du solvant sont à mettre en lien avec le faible rayon des solutés et l'interaction résultante, très forte, entre le solvant et les solutés. Ces valeurs, bien qu'au-dessus des valeurs typiques des systèmes réels ( $\sim$  eV), facilitent le travail d'interprétation et la validité relative de l'approximation harmonique. L'utilisation d'un rayon de Lennard-Jones plus grand permet de diminuer l'interaction entre le solvant et la paire rédox. Il a été montré que nos conclusions sont indépendantes du rayon[47]. De plus, la forte interaction solvant-soluté permet l'obtention d'une énergie libre de réaction éloignée de 0 dès lors que la réaction perd sa symétrie à l'interface **i**. Cependant, au vu des valeurs de l'énergie de réorganisation du solvant<sup>119</sup>, l'asymétrie a un impact relativement faible sur la barrière d'activation (c.-à-d.  $\lambda \gg \Delta F$ ). Une autre conséquence est que notre système se trouve dans la zone normale de Marcus ( $\Delta F \geq -\lambda$ ).

◀ 117

En effet, nous savons que dans le cas d'une réaction symétrique, l'énergie libre de réaction est nulle et, par conséquent l'énergie libre d'activation est liée directement à l'énergie libre de réorganisation du solvant :

$$\Delta^\ddagger F \sim \frac{\lambda}{4}$$

Toute augmentation de l'énergie libre d'activation conduit à une augmentation de la barrière d'activation et un ralentissement de la vitesse du transfert d'électron.

◀ 118

R pour réactif et P pour produit

◀ 119

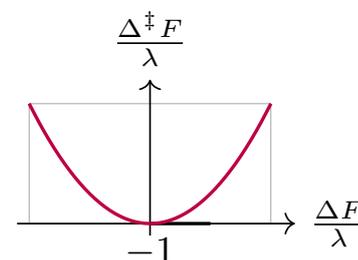


FIGURE 4.5 – Tracé qualitatif de la relation 4.2

On y voit la zone inverse de Marcus  $\Delta F/\lambda > -1$  (plus une réaction est exergonique, plus la vitesse de transfert d'électron est lente) et la zone normale de Marcus  $\Delta F/\lambda < -1$  (plus une réaction est endergonique, plus la vitesse de transfert d'électron est lente).

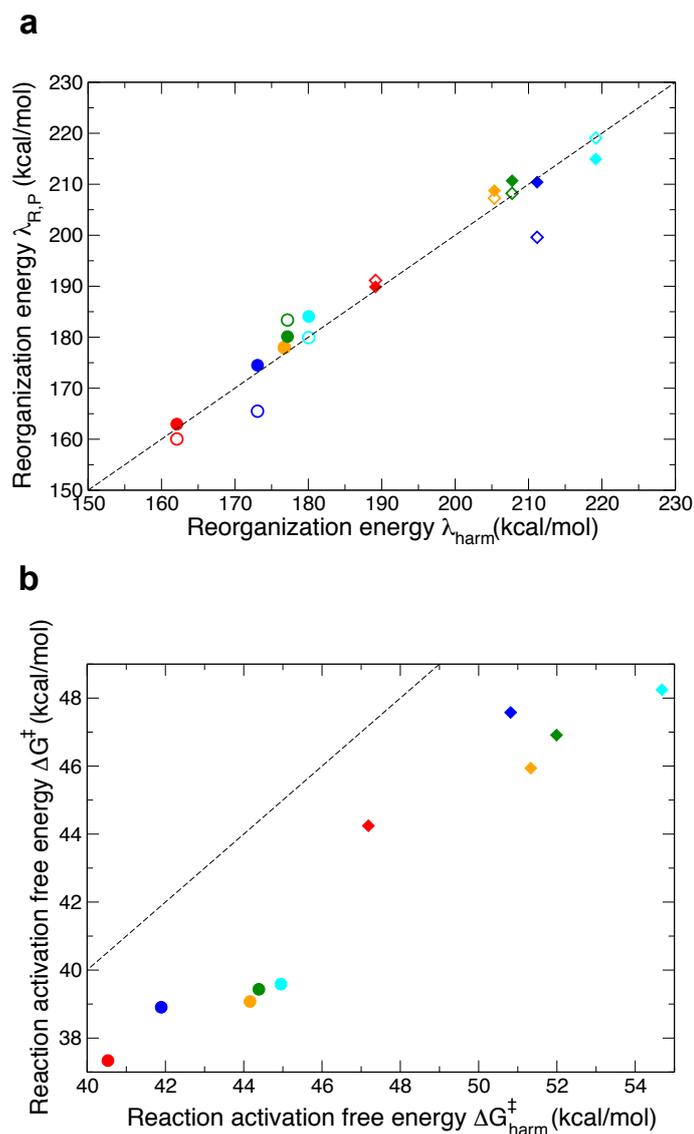


FIGURE 4.6 – Comparaison entre grandeurs de réaction déterminées par des simulations à potentiel biaisé et par l’approximation harmonique. **a** Énergie libre de réorganisation du solvant à partir des profils d’énergie libre (Eq. 4.9) en fonction de l’énergie de réorganisation harmonique du solvant (Eq. 4.11) **b** Énergie libre d’activation calculée à partir de l’éq. 4.10 en fonction de l’énergie libre d’activation harmonique (Eq. 4.2)

[■ : i, ■ : ii, ■ : iii, ■ : iv]

La Fig.4.6.a montre que l’approximation harmonique fournit une bonne description des changements de l’énergie de réorganisation entre l’interface (i-ii), le milieu (iii-iv) de la cellule et le *bulk*. Le cas où le système dévie le plus de l’approximation harmonique est la géométrie perpendiculaire à l’interface, du fait de la différence entre l’énergie libre de réorganisation des états réactif (R) et produit (P). Comme montré à la Fig.4.4, ceci est causé par la différence entre les sphères de solvatation à l’interface et au-delà. Du fait de la forte énergie libre de réorganisation, l’approximation harmonique fournit une bonne description des énergies libres d’activation et ses changements avec l’environnement et les géométries (voir Fig. 4.6. b). La principale limite de l’approximation harmonique est le biais systématique dans l’énergie libre de réaction ; qui est systématiquement, mais faiblement, sous-estimée. L’approximation harmonique sous-estime (resp. surestime) l’énergie de réorganisation du solvant à l’état réactif (resp. produit).

Par simplicité d’implémentation des analyses et afin de sauver du temps machine par comparaison au calcul complet du profil d’énergie libre, nous adoptons l’approximation harmonique pour examiner les changements d’énergie libre de réorganisation du solvant à différentes distances  $R_{AB}$  et différentes configurations. La Fig. 4.7 représente la variation de l’énergie libre de réorganisation du solvant en fonction de la distance  $R_{AB}$  entre les solutés pour les différentes géométries.

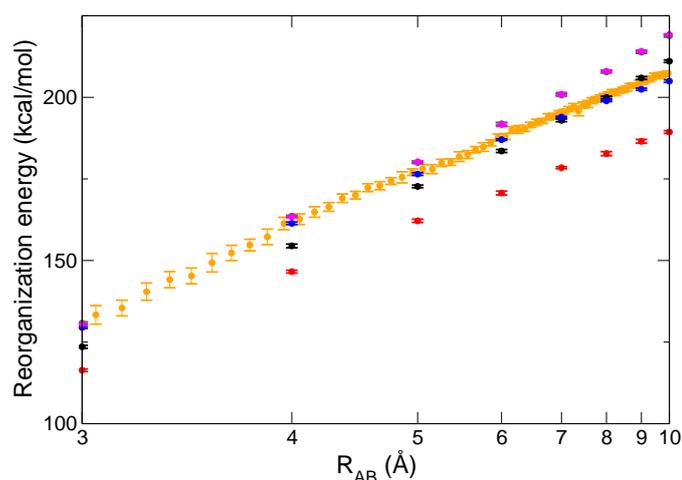


FIGURE 4.7 – Énergie libre de réorganisation du solvant en fonction de la distance  $R_{AB}$  (prise entre la distance de contact des sphères d'hydratation de A et B jusqu'à une distance permettant des transferts d'électron longue portée, limitée par la taille de la boîte de simulation) en échelle inverse pour les différentes géométries.

[■ : i, ■ : ii, ■ : iii, ■ : iv, ■ : bulk]

Dans toutes les situations  $\lambda_{harm}$  augmente avec la distance  $R_{AB}$ . À faible distance A-B, les sphères d'hydratation A-B interfèrent les unes avec les autres. À grande distance A-B, l'énergie libre de réorganisation du solvant augmente, approchant asymptotiquement la valeur limite attendue de deux sphères d'hydratation, l'une correspondant à l'anion et l'autre au cation, complètement découplées[22].

Au milieu de la cellule, l'orientation de la paire A-B ne joue pas sur la barrière d'activation de la réaction. Il existe une légère anisotropie par rapport au *bulk*, en accord avec les effets longue portée (3 nm) attendus de l'interface sur la constante diélectrique[12].

À l'interface, l'énergie de réorganisation du solvant est significativement diminuée par rapport au *bulk*, et est davantage diminuée pour l'orientation parallèle **ii** que pour l'orientation perpendiculaire **i**. Si on bouge le soluté A de la première couche d'hydratation du graphène vers la seconde couche d'hydratation du graphène, on retrouve quasiment le comportement *bulk*. Nous reviendrons sur ces observations par la suite.

#### BILAN :

☑ - Sur la base des profils d'énergie libre réels et harmoniques, nous pourrions calculer les grandeurs de réaction et vérifier l'applicabilité, ou non, du modèle de Marcus dans les différentes configurations A-B (voir Fig. 4.1. **i-iv**) ;

☑ - Interpréter à l'échelle moléculaire les paramètres de réaction : énergie libre de réaction, énergie libre de réorganisation du solvant et énergie libre d'activation, au regard des configurations des paires A-B.

*Les grandeurs de réaction montrent que l'approximation harmonique est, au premier ordre, capable de reproduire les tendances relatives prédites par le calcul complet des profils d'énergie libre, pour les configurations **i-iv** et les différentes distances  $R_{AB}$  des paires A-B.*

*L'évolution des paramètres de réaction a permis de montrer que l'interface diminue les barrières d'activation et accélère le transfert d'électron. L'interface peut jouer sur une composante longue portée, où nous allons montrer que l'impact est modéré par rapport au bulk, et une composante courte portée, où celle-ci joue un rôle beaucoup plus important.*

## 4.4 Constante diélectrique et énergie de réorganisation du solvant

Dans cette section, nous allons chercher à mettre en perspective les questions de réactivité avec le modèle physique[12] élaboré au chapitre précédent.

### OBJECTIFS :

 - Comment l'énergie libre de réorganisation du solvant est-elle impactée par l'interface ?

 - Sur quels paramètres physiques a-t-elle un impact ?

### 4.4.1 La constante diélectrique joue un rôle mineur sur la réactivité à l'interface

Nous allons examiner l'origine moléculaire de la réduction de l'énergie libre de réorganisation du solvant. Il a été suggéré dans la littérature que l'abaissement de la constante diélectrique, selon la composante perpendiculaire au mur, pourrait être à l'origine de l'abaissement de l'énergie libre de réorganisation du solvant[13, 48]. Comme discuté au chapitre précédent, il a été largement démontré que la constante diélectrique locale est fortement anisotrope[7, 8, 12]. Pour rappel, celle-ci est diminuée perpendiculairement au mur et augmentée parallèlement au mur. Cette anisotropie se retrouve dans les simulations par les différences existant entre l'orientation parallèle et perpendiculaire des courbes d'énergie libre (voir Fig. 4.2).

Afin d'interpréter l'énergie libre de réorganisation du solvant à l'interface, nous utilisons l'équation 4.3. Nous négligeons la nature tensorielle de la constante diélectrique et utilisons les différentes configurations (voir Fig. 4.1, **i-iv**) pour échantillonner l'anisotropie du système dans la direction parallèle et perpendiculaire au mur et déterminer l'impact de l'anisotropie de la constante diélectrique sur  $\lambda$ .

À la Fig. 4.7, nous remarquons que dans toutes les configurations, la dépendance de  $\lambda$  en  $1/R_{AB}$  est retrouvée comme dans le modèle de continuum diélectrique de

l'équation 4.3<sup>120</sup>. Selon ce modèle, la pente contient une information sur la polarisation du solvant, tandis que l'ordonnée à l'origine contient à la fois une information sur la polarisation et sur la solvation des paires A-B. Donc, nous pourrions déterminer la constante diélectrique effective à partir de la pente des courbes de la

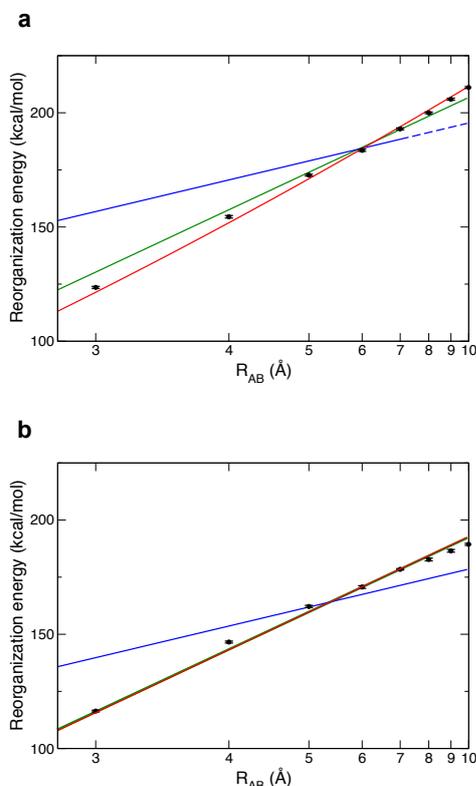


FIGURE 4.8 – Énergie libre de réorganisation estimée via le modèle de continuum de Marcus (Eq. 4.3) dans la géométrie perpendiculaire **a** [■ :  $\epsilon = 71$ , ■ :  $\epsilon = 2$ , ■ :  $\epsilon = 175$  estimé à partir de la Réf. [12]] et la géométrie parallèle **b** [■ :  $\epsilon = 71$ , ■ :  $\epsilon = 2$ , ■ :  $\epsilon = 175$  estimé à partir de la Réf. [12]]

$$\lambda(R_{AB}) = \underbrace{\left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right) \left(\frac{1}{2r_A} + \frac{1}{2r_B}\right)}_b - \underbrace{\left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right)}_a \frac{1}{R_{AB}}$$

On retrouve un modèle affine de la forme  $\lambda = b - a/R_{AB}$  où  $a, b$  sont deux réels positifs ou nuls.

Fig. 4.7. Cependant, comme la pente est proportionnelle à l'inverse de la constante diélectrique, l'incertitude sur la valeur de la constante diélectrique est trop grande pour obtenir des valeurs précises.

Afin d'interpréter nos résultats, nous employons une méthode différente. En effet, nous nous focalisons sur la situation où la paire A-B est à l'interface et orientée perpendiculairement au mur (voir Fig.4.1, **i**). Nous pouvons ainsi comparer les résultats des simulations avec l'Eq. 4.3 où on utilise successivement trois descriptions de la constante diélectrique :

1. constante diélectrique fixée à 71 comme pour l'eau SPC/E[49] dans le *bulk*,
2. constante diélectrique réduite à 2.1[7], comme proposé dans la référence [7], discutée au chapitre précédent (voir Section 3.2.1.1),
3. constante diélectrique locale est calculée par les facteurs de Kirkwood[12] dans un système confiné équivalent (voir Section 3.5).

Nous appliquons ces trois situations via la formule 4.3 et déterminons l'ordonnée à l'origine par régression linéaire (voir Fig. 4.8). La situation  $\epsilon \sim 2.1$  conduit à une forte sous-estimation de la pente et n'est pas compatible avec nos résultats de simulation. La valeur *bulk* fournit un bien meilleur résultat, mais n'équivaut pas à ce que nous obtenons via nos profils de constante diélectrique.

Dans le cas parallèle, nous considérons de nouveau ces trois situations, mais prenons pour la troisième situation  $\epsilon = 175$ , valeur de la composante parallèle de la constante diélectrique au milieu de la première couche d'hydratation (voir S.I. de [12]). Avec l'Eq. 4.3), nous remarquons que les valeurs  $\epsilon = 71$  et  $\epsilon = 175$  donnent des tendances similaires et proches de la simulation. Entre ces deux valeurs, il ne nous est pas possible de prédire quel sera la valeur décrivant le mieux l'énergie libre de réorganisation.

#### 4.4.2 Mise en perspective des résultats avec la désolvatation des ions

Nous avons conclu que la réduction de  $\lambda$  à l'interface n'est pas due à une constante diélectrique réduite à l'interface. Les courbes d'énergie libre présentent des pentes similaires, mais des ordonnées à l'origine différentes et dépendantes de l'orientation et l'emplacement des paires A-B (trois situations apparentes que sont **i**, **ii** et le couple **iii-iv**).

La modification de l'ordonnée à l'origine est principalement causée par un changement dans la solvatation des ions A/B. Comme observé à la Fig.4.4, la diminution de la coordination de A et B dans la première sphère d'hydratation, au sein de la première couche d'hydratation eau-graphène est à mettre en relation avec une diminution du coût énergétique pour changer la solvatation.

L'importance de la solvatation des espèces rédox avait été soulignée par le passé dans nombre de contextes. Comme résumé dans la revue [50], l'étude souligne les limitations du modèle de continuum diélectrique, qui ne décrit pas quantitativement les modifications de la structure d'hydratation pouvant avoir lieu à l'interface.

#### 4.4.3 Le potentiel de Madelung : une façon élémentaire de décomposer les effets courte et longue portée

Le potentiel de Madelung est une grandeur employée pour évaluer la cohésion électrostatique des solides[51, 52]. Celui-ci a été appliqué à plusieurs reprises dans l'interprétation des processus rédox[32, 53]. Dans notre modélisation, l'origine purement électrostatique du transfert d'électron justifie l'emploi du potentiel de Madelung

dans l'interprétation des contributions à l'énergie de réorganisation de la première sphère de solvation et du reste de la solution.

Selon le principe de superposition de l'électrostatique, le potentiel électrostatique moyen, généré par le solvant et ressenti par les particules  $X = A/B$  en-dessous d'un rayon de coupure  $r_c$ , peut s'écrire :

$$V_X^e(r_c) = \left\langle \sum_i \frac{z_i}{r_{iX}} (1 - H(r_i - r_c)) \right\rangle \quad [a.u.] \quad (4.12)$$

où la somme est indicée sur les atomes  $i$  du solvant,  $X$  est associé au soluté  $A$  ou  $B$ ,  $r_{iX}$  est la distance entre le soluté  $X$  et l'atome  $i$  du solvant (où  $r_{iX} = |\vec{r}_i - \vec{r}_X(t)|$ ) et où un rayon de coupure  $r_c$  est introduit. Le potentiel d'interaction de paire peut s'écrire :

$$V_{AB}^e(R_{AB}) = \frac{z_A z_B}{R_{AB}} \quad [a.u.] \quad (4.13)$$

où  $z_A, z_B$  sont les charges partielles des sphères  $A$  et  $B$  en unité atomique.

Nous pouvons donc écrire l'énergie potentielle d'interaction électrostatique  $V_{R/P}^e$  dans l'état réactif et produit comme :

$$V_R^e(r_A, r_B; R_{AB}) = \frac{1}{2} (V_B^e(r_B) - V_A^e(r_A)) + \frac{1}{4} V_{AB}^e(R_{AB}) \quad (4.14)$$

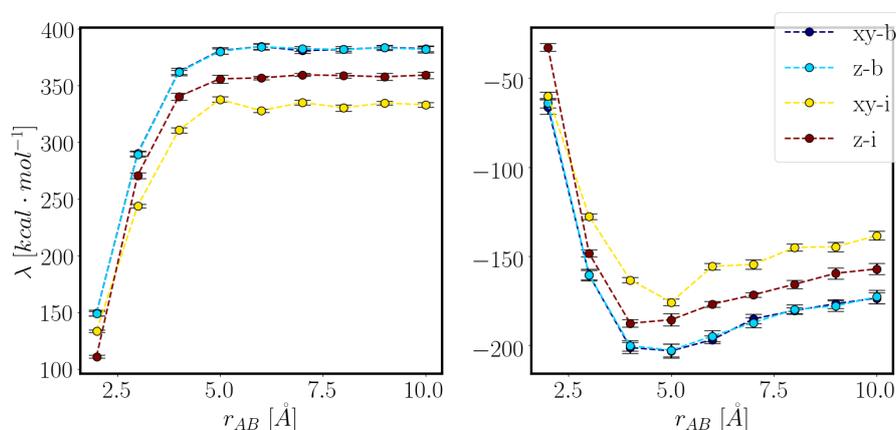
$$V_P^e(r_A, r_B; R_{AB}) = -\frac{1}{2} (V_B^e(r_B) - V_A^e(r_A)) + \frac{1}{4} V_{AB}^e(R_{AB}) \quad (4.15)$$

En nous appuyant sur l'approximation harmonique (Eq. 4.11), nous avons pour chaque configuration  $R_{AB}$  :

$$\lambda(r_A, r_B; R_{AB}) = \frac{1}{2} (V_R^e(r_A, r_B; R_{AB}) - V_P^e(r_A, r_B; R_{AB})) \quad (4.16)$$

$$= \frac{1}{2} (V_B^e(r_A, r_B; R_{AB}) - V_A^e(r_A, r_B; R_{AB})) \quad (4.17)$$

L'utilisation des fonctions de corrélation de paire entre l'eau et l'anion (voir Fig.4.2f), nous permet de définir deux zones radiales différentes. Une première que l'on pourrait qualifier de premières sphères de solvation pour toute distance aux solutés inférieure à  $r_A = 3.1$  et  $r_B = 3.7 \text{ \AA}$ <sup>121</sup> et une zone extérieure.



◀ 121

*L'utilisation du rayon du cation ne change pas nos conclusions*

FIGURE 4.9 – **a.** Contribution de la première couche d'hydratation à l'énergie libre de réorganisation en fonction de la distance  $R_{AB}$  calculée aux rayons de cutoff ( $r_A < 3.1$  et  $r_B < 3.7 \text{ \AA}$ ); **b.** Idem mais pour la contribution au-delà de la première couche.

[Pour rappel, voir la Fig. 4.1 où  $xy\text{-int} = \mathbf{ii}$ ,  $z\text{-int} = \mathbf{i}$ ,  $xy\text{-mid} = \mathbf{iv}$ ,  $z\text{-mid} = \mathbf{iii}$ , les droites sont les corrélations linéaires estimées par le biais d'une régression linéaire]

La figure 4.9 montre deux choses. Premièrement, au-delà de 5.0 Å, l'énergie libre de réorganisation du solvant dans la première sphère de solvatation des solutés A-B atteint un plateau, indiquent que les sphères de solvatations deviennent indépendantes. Les valeurs de plateau sont qualitativement en accord avec la perte de coordination (voir Fig. 4.4), conséquence de la désolvatation des espèces.

L'énergie de réorganisation au-delà de la première sphère diminue jusqu'à  $R_{AB} = 5.0$  Å puis augmente. Cela traduit une augmentation de leur corrélation via le solvant à faible distance, puis de leur perte de corrélation à longue distance  $R_{AB}$ . [22] Deux choses sont montrées par ces graphes. Premièrement, l'interface impacte principalement la contribution de la première sphère d'hydratation ( $\sim 2/3$  de différence relative entre les configurations **ii** (resp. **i**) et **iv** (resp. **iii**)). Deuxièmement, la diminution du terme dû à la première sphère d'hydratation, quand on s'approche de l'interface, donne un poids plus important aux contributions longues portées.

#### BILAN :

- Comment l'énergie libre de réorganisation du solvant est-elle impactée par l'interface ?

- Sur quels paramètres physiques a-t-elle un impact ?

*Nous avons vu que l'énergie libre de réorganisation du solvant est diminuée par l'interface. La prise en compte de considérations de désolvatation est essentielle dans nombre de processus chimiques autres que le transfert d'électron, comme les réactions de transfert de proton[54], mais aussi la dynamique de solvatation[3].*

## 4.5 L'électrolyte support joue un rôle secondaire dans les grandeurs d'activation du transfert d'électron

Au regard des effets de sels étudiés au chapitre 2, nous allons chercher à interpréter l'impact d'un halogénure alcalin à une concentration de  $1.0 \text{ mol L}^{-1}$  sur la réactivité en solution et à l'interface.

### OBJECTIFS :

**ii** - La présence d'un sel modifiant la capacité de polarisation du milieu, le sel de fond aura-t-il un impact perceptible par rapport à l'interface sur les paramètres de réactivité ?

Afin de comprendre l'impact de l'augmentation de la force ionique sur les paramètres de réactivité, nous allons réanalyser les énergies libres de réaction et les énergies libres de réorganisation du solvant en présence de sel. Nous considérons les sels NaCl, KCl et KF afin d'avoir des sels capables de former des structures en couches compactes et diffuses à l'interface (voir 2.3.4).

### 4.5.1 Énergie libre de réaction

Comme attendu, les énergies libres de réaction dans les situations (Fig.4.1, **ii-iv**) sont toujours nulles par symétrie. Nous n'avons donc pas représenté ces situations.

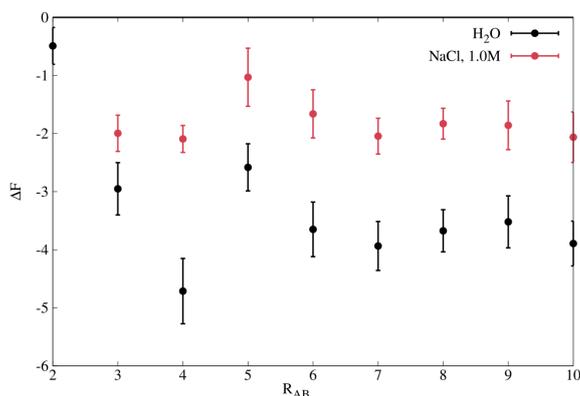


FIGURE 4.10 – Évolution de l'énergie libre de réaction avec la distance entre A et B en présence de NaCl à  $1.0 \text{ mol L}^{-1}$  et en son absence dans le cas de la configuration **i**.

[Pour rappel, voir la Fig. 4.1 où  $xy\text{-int} = \mathbf{ii}$ ,  $z\text{-int} = \mathbf{i}$ ,  $xy\text{-mid} = \mathbf{iv}$ ,  $z\text{-mid} = \mathbf{iii}$ , les droites sont les corrélations linéaires estimées par régression linéaire]

Comme représenté à la Fig. 4.10, dans la situation (**i**), la présence d'un sel augmente l'énergie libre de réaction de 1-2 kcal/mol. Ceci traduit un gain de stabilité des charges négatives à l'interface par rapport aux charges positives. À cette concentration, l'écrantage des charges par le sel de fond supprime d'éventuels effets longue portée de B, le soluté le plus éloigné de l'interface.

### 4.5.2 Énergie libre de réorganisation du solvant

L'énergie libre de réorganisation du solvant est calculée dans l'approximation harmonique pour les divers sels (KF, NaCl et KCl).

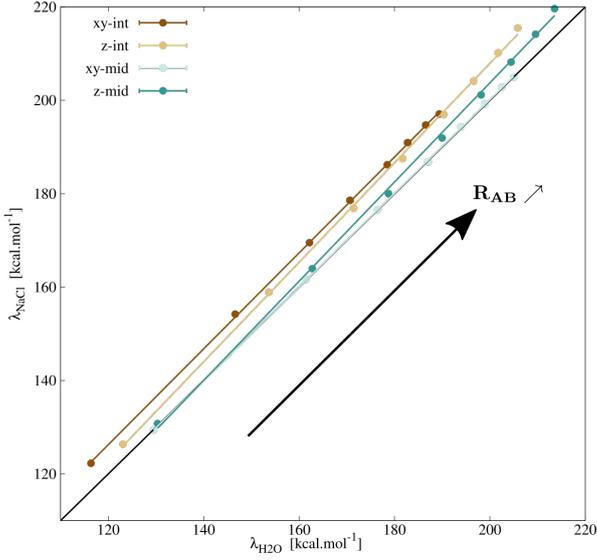


FIGURE 4.11 – Corrélation entre les énergies de réorganisation du solvant, prises dans l'hypothèse harmonique (Eq. 4.11), déterminées un milieu électrolytique aqueux avec NaCl à  $1.0 \text{ mol L}^{-1}$  en fonction des énergies de réorganisation de la paire A-B dans l'eau pure, pour différentes distances  $R_{AB}$

[Pour rappel, voir la Fig. 4.1 où xy-int = **ii**, z-int = **i**, xy-mid = **iv**, z-mid = **iii**, les droites sont les corrélations linéaires estimées par régression linéaire]

En premier lieu, nous pouvons analyser l'impact de l'ajout de NaCl par rapport à l'eau pure. La corrélation des énergies de réorganisation en présence de NaCl avec celles dans l'eau pure montre que l'énergie de réorganisation présente les mêmes variations avec  $R_{AB}$  que dans l'eau pure (voir Tab. 4.2).

En second lieu, nous observons que la pente s'écarte davantage de 1 dans les situations **i-iii**. Nous savons que l'ajout d'un sel diminue la capacité de l'eau à se polariser[55, 56]. Selon le modèle de continuum de Marcus, nous attendrions un facteur  $a$  se comportant comme :

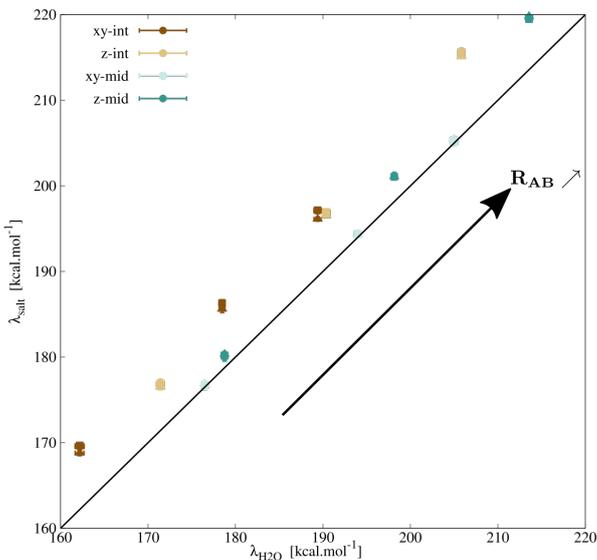
$$a \sim \frac{1 - \frac{1}{\epsilon_{NaCl}}}{1 - \frac{1}{\epsilon_{H2O}}} \quad (4.18)$$

Géométries	$a$	$b$ [kcal/mol]
<b>i</b> /z-int	$(1.07 \pm 0.02)$	$(-5.1 \pm 1.9)$
<b>ii</b> /xy-int	$(1.03 \pm 0.01)$	$(3.0 \pm 0.9)$
<b>iii</b> /z-mid	$(1.06 \pm 0.02)$	$(-8.7 \pm 2.7)$
<b>iv</b> /xy-mid	$(1.003 \pm 0.004)$	$(-0.5 \pm 0.8)$

TABLE 4.2 – Valeur des paramètres de régression linéaire employés dans la Fig 4.11 où le modèle employé s'écrit  $\lambda_{NaCl}(R_{AB}) = a \cdot \lambda_{H2O}(R_{AB}) + b$

FIGURE 4.12 – Corrélation entre énergies de réorganisation du solvant, déterminées dans l'hypothèse harmonique (Eq. 4.11), dans un milieu électrolytique aqueux composé de sels 1 : 1 à  $1.0 \text{ mol L}^{-1}$  avec les énergies de réorganisation de la paire A-B dans l'eau pure pour différentes distances  $R_{AB}$

[Pour rappel, voir la Fig. 4.1 où xy-int = **ii**, z-int = **i**, xy-mid = **iv**, z-mid = **iii**, **●** : NaCl à  $1.0 \text{ mol L}^{-1}$ , **■** : KCl à  $1.0 \text{ mol L}^{-1}$ , **▲** : KF à  $1.0 \text{ mol L}^{-1}$ ]



Au vu des pentes  $a$  obtenues (voir Tab. 4.2), l'abaissement de l'énergie de réorganisation avec l'abaissement de constante

diélectrique effective n'est pas retrouvé. Nous constatons que sur la plage de distance A-B analysée ( $R_{AB} \in [3 - 10] \text{ \AA}$ , physiquement pertinente), les géométries à l'interface (**i-ii**) présentent des énergies de réorganisation d'autant plus importante que la paire A-B est desolvatée.

Au regard du type d'électrolyte employé (voir Fig. 4.12), nous remarquons que les comportements pour  $R_{AB} = 5, 7$  et  $10 \text{ \AA}$  sont parfaitement équivalents dans les quatre géométries (**i-iv**).

Ce résultat montre que le comportement est relativement indépendant de la nature du sel de fond et qu'au premier ordre, l'interface reste le paramètre déterminant.

### 4.5.3 Désolvatation des ions à l'interface

Nous nous intéressons maintenant à l'effet des ions sur la structure d'hydratation à l'interface.

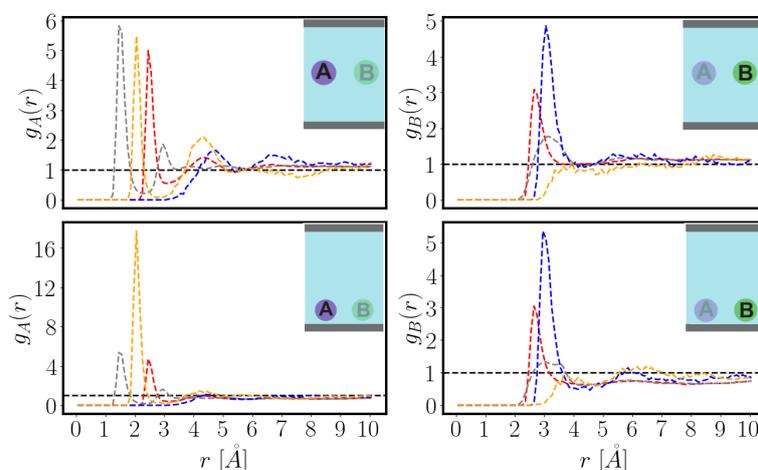


FIGURE 4.13 – Fonction de distribution radiale de O (■), H (■),  $\text{Na}^+$  (■) et  $\text{Cl}^-$  (■) autour de A et B dans le *bulk* et à l'interface pour les géométries **ii** et **iv**.

[tiré du rapport de Nicolas Lamoureux, L3]

L'analyse des fonctions de corrélation de paire (voir Fig. 4.13) montre clairement les tendances suivantes. Dans l'état réactif, le soluté  $\text{A}^{-0.5}$  connaît une forte réorganisation de sa couche de solvation avec une nette croissance de la présence de sodium (la coordination passe de 0.04 à 0.15 entre la configuration **iv** et la **ii**). Le soluté  $\text{B}^{+0.5}$  présente une structure extrêmement similaire au *bulk*. Les interactions entre  $\text{A}^-$ - $\text{Na}^+$  sont plus fortes qu'avec le proton de l'eau, expliquant le déplacement de l'équilibre dans le sens indirect (réaction plus endergonique) se traduisant par un gain de stabilité de l'état réactif.

Des effets similaires peuvent être identifiés dans les autres sels. Le soluté  $\text{A}^{-0.5}$  passe d'une coordinence avec le potassium de 0.28 (**iv**) à 0.10 (**ii**) alors que le fluorure passe d'une coordinence de 0.19 (**iv**) à 0.1 (**ii**). L'emploi des paramètres de coordination dans le cas présent n'est pas forcément déterminant pour comprendre nos observations.

#### BILAN :

☑ - La présence d'un sel modifiant la capacité de polarisation du milieu, le sel de fond aura-t-il un impact perceptible par rapport à l'interface sur les paramètres de réactivité ?

La présence de sel modifie les paramètres d'activation de la réaction. Autour

*d'une concentration de l'ordre du molaire, la réactivité n'est pas fondamentalement modifiée.*

*L'augmentation de l'énergie de réorganisation du solvant est probablement à mettre en relation avec le gain de corrélation des espèces A-B par le biais des sels. L'abaissement de la constante diélectrique du solvant par la présence d'un électrolyte support joue a priori un rôle secondaire sur la réactivité.*

*Relativiser les comportements réactifs observés n'est pas simple. La réaction modèle devient plus endergonique mais l'origine physique n'est pas simple à comprendre, où la coordination est un argument insuffisant pour la conclusion. La décomposition de l'énergies de réorganisation par une approche "énergie de Madelung" [32, 53] pourrait permettre d'affiner ces comportements notamment en se demandant si les effets observés sont dûs à la probabilité de résidence des cations & anions à la première couche d'hydratation ou sur les corrélations longue portée.*

## 4.6 L'interface joue un rôle secondaire dans la dynamique du solvant

Dans cette section, nous allons nous intéresser à l'effet de la dynamique du solvant sur la cinétique de transfert d'électron.

### OBJECTIFS :

-  - Montrer l'impact de l'interface sur la dynamique du solvant ;
-  - Comparer l'impact de l'interface et des sels sur les paramètres dynamiques de réactivité par rapport à leur impact sur les paramètres d'activation.

### 4.6.1 Approche employée

La théorie de l'état de transition permet d'écrire la constante de vitesse de réaction  $k_{TST}$  comme :

$$k_{TST} = \kappa e^{-\frac{\Delta^\ddagger F}{RT}} \quad (4.19)$$

Le facteur pré-exponentiel contient une information sur la dynamique du solvant. De nombreux modèles existent[57], mais nous nous limiterons à l'usage d'un modèle couramment employé pour le décrire : le modèle de Zusman<sup>122</sup> [59]. Dans le cadre de ce modèle, le préfacteur s'exprime sous la forme :

$$\kappa = \frac{1}{\tau} \left( \frac{\lambda}{4(4\pi k_B T)} \right)^{1/2} \quad (4.20)$$

où  $\tau$  est le temps de relaxation associé à la coordonnée de solvant,  $k_B$  est la constante de Boltzmann,

L'étude du pré-facteur nécessite l'évaluation de la fonction de corrélation temporelle de la coordonnée de solvant :

$$C_{\delta\Delta E}(t) = \frac{\langle \delta\Delta E(0) \cdot \delta\Delta E(t) \rangle}{\langle \delta\Delta E(0)^2 \rangle} \quad (4.21)$$

où  $\delta\Delta E(t)$  est l'écart au temps  $t$  de la grandeur  $\Delta E$  par rapport à sa moyenne temporelle sur l'ensemble de la dynamique  $\langle \Delta E \rangle$  :

$$\delta\Delta E(t) = \Delta E(t) - \langle \Delta E \rangle \quad (4.22)$$

Cette fonction de corrélation temporelle (TCF) contient les temps caractéristiques de décorrélation de la coordonnée de solvant  $\Delta E$ , où le temps moyen de décorrélation est donné par :

$$\langle \tau \rangle = \int_0^\infty dt' C(t') \quad (4.23)$$

### 4.6.2 La dynamique du solvant joue un rôle secondaire

Nous commençons par le cas du transfert d'électron en l'absence d'ions

◀ 122

*Le modèle de Zusman repose sur les relations de Kramers-Kronig classique avec un solvant assimilé à un fluide de Debye (c.-à-d. un temps de relaxation). Bien que l'eau ne corresponde pas à cette définition, nous allons utiliser ce modèle en première approche[58]*

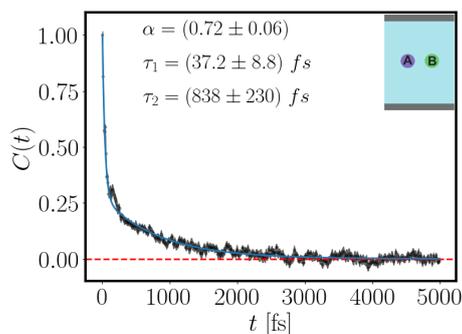


FIGURE 4.14 – Déclin sur 5.0 ps de la fonction d'autocorrélation temporelle de la coordonnée de solvant centrée et normalisée.

[- : calcul numérique, — : modèle biexponentiel, : limite de décroissance à 0]

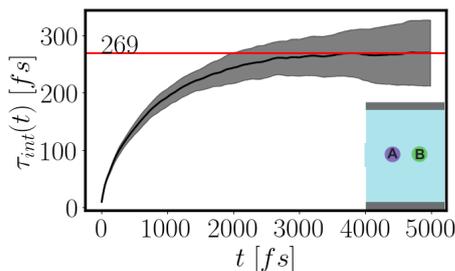


FIGURE 4.15 – Temps moyen de décroissance, représentée à la Fig. 4.14, estimée via l'équation 4.23

Nous évaluons numériquement la fonction de corrélation temporelle<sup>123</sup> définie à la relation 4.21. Pour les géométries de référence **iii**, **iv**, nous remarquons que les fonctions de corrélation temporelles sont bien décrites, en première approximation, par un modèle biexponentiel (voir Fig. 4.14) :

$$C(t) = \alpha e^{-\frac{t}{\tau_1}} + (1 - \alpha) e^{-\frac{t}{\tau_2}} \quad (4.24)$$

où  $(\alpha, \tau_1, \tau_2)$  sont des paramètres de régression pour chaque géométrie A-B (voir Fig. 4.1, **i-iv**) et chaque distance  $R_{AB}$ . Dans ce modèle, le temps moyen de décroissance est donné par :

$$\langle \tau \rangle = \alpha \tau_1 + (1 - \alpha) \tau_2 \quad (4.25)$$

La dynamique, obtenue pour  $R_{AB} = 5 \text{ \AA}$ , est résumée dans la Tab. 4.3

Géométrie	État	$\alpha$	$\tau_1$ [fs]	$\tau_2$ [fs]	$\langle \tau \rangle_m$ [fs]	$\langle \tau \rangle_i$ [fs]
<b>Interface</b>						
<b>iv</b>	(R)	$(0.72 \pm 0.06)$	$(37.2 \pm 8.8)$	$(838 \pm 230)$	$(257 \pm 89)$	269
	(P)	$(0.66 \pm 0.03)$	$(31.1 \pm 4.7)$	$(777 \pm 101)$	$(285 \pm 45)$	275
<b>iii</b>	(R)	$(0.66 \pm 0.05)$	$(27.7 \pm 5.5)$	$(743 \pm 208)$	$(270 \pm 84)$	288
	(P)	$(0.66 \pm 0.03)$	$(27.6 \pm 2.6)$	$(701 \pm 102)$	$(257 \pm 43)$	257
<b>Milieu</b>						
<b>ii</b>	(R)	$(0.66 \pm 0.05)$	$(46.6 \pm 11.2)$	$(1643 \pm 486)$	$(584 \pm 193)$	579
	(P)	$(0.68 \pm 0.04)$	$(66.2 \pm 12.6)$	$(1629 \pm 470)$	$(566 \pm 173)$	548
<b>i</b>	(R)	$(0.71 \pm 0.05)$	$(37.1 \pm 4.7)$	$(1428 \pm 300)$	$(445 \pm 117)$	449
	(P)	$(0.67 \pm 0.06)$	$(39.4 \pm 6.3)$	$(825 \pm 231)$	$(299 \pm 96)$	327

TABLE 4.3 – Paramètres dynamiques estimés via le modèle bi-exponentiel (Eq. 4.24) et estimation du temps moyen de décroissance via le modèle  $\langle \tau \rangle_m$ , Eq. 4.25 et via l'intégration numérique  $\langle \tau \rangle_i$ , Eq. 4.23 pour une distance de la paire A-B de 5.0 Å [les barres d'erreurs sont données par l'incertitude à 95 % via une analyse bootstrap sur 100 configurations indépendantes]

Nos résultats montrent qu'il existe un temps de décroissance court  $\tau_1$  de quelques dizaines de fs, dominant ( $\alpha > 0.5$ ), et un temps, minoritaire, plus long, de l'ordre de la picoseconde. Ce comportement est cohérent avec les temps caractéristiques des différents mouvements de l'eau[61, 62].

<sup>123</sup> La méthode employée pour évaluer la dynamique est décrite dans Statistical Mechanics : Theory and Molecular Simulation, M. E. Tuckerman, Sec. 13.4 Calculating time correlation functions from molecular dynamics[60]. Les intervalles de confiance sont calculés sur 100 configurations initiales indépendantes.

La présence d'une interface a pour effet de ralentir la dynamique, au maximum d'un facteur 2 pour la géométrie **ii** par rapport à la **iv**. La réduction du nombre de partenaires de coordination autour de A et B se traduit par un ralentissement de la dynamique du solvant. L'amplitude des incertitudes ne nous permet pas d'avancer une analyse plus fine.

Nous pouvons estimer l'impact du ralentissement de la dynamique sur la cinétique de transfert d'électron et la comparer à celui des énergies d'activation estimées dans l'approximation diabatique (voir Fig. 4.2). Dans le cadre du modèle de Zusman (voir Eq. 4.20), le rapport de constantes cinétiques est donné par :

$$\frac{k}{k^{ref}} = \frac{\nu}{\nu^{ref}} \exp\left(-\frac{-\lambda - \lambda^{ref}}{4RT}\right) \quad (4.26)$$

$$= \frac{\langle\tau^{ref}\rangle}{\langle\tau\rangle} \sqrt{\frac{\lambda}{\lambda^{ref}}} \exp\left(-\frac{-\lambda - \lambda^{ref}}{4RT}\right) \quad (4.27)$$

où la partie en **rouge** dépend de la dynamique du solvant et la partie en **bleu** dépend des énergies libres de réorganisation.

Géométrie	$\langle\tau\rangle$ [fs]	$\lambda$ [kcal/mol]	$\langle\tau^{ref}\rangle/\langle\tau\rangle$	$\frac{\nu}{\nu^{ref}}$	$\exp -\frac{\lambda-\lambda^{ref}}{4RT}$
<b>Interface</b>					
<b>ii</b>	579	162.17	0.46	0.45	$e^{5.9}$
<b>i</b>	449	172.70	0.60	0.59	$e^{1.6}$
<b>Milieu</b>					
<b>iv</b>	269	176.49	1	1	1
<b>iii</b>	288	180.06	0.93	0.94	$e^{-1.6}$

TABLE 4.4 – Contributions à l'Eq. 4.27 de la constante de vitesse dans le modèle de Zusman [**XX** : paramètre dominant à l'interface]

Nous remarquons qu'au regard des différences d'énergie d'activation mises en jeu, les paramètres dynamiques jouent un rôle moindre dans la réactivité.

### 4.6.3 Effet de la présence d'un sel sur la dynamique

Géométrie	$\langle\tau\rangle$ [fs]	$\lambda$ [kcal/mol]	$\langle\tau^{ref}\rangle/\langle\tau\rangle$	$\frac{\nu}{\nu^{ref}}$	$\exp -\frac{\lambda-\lambda^{ref}}{4RT}$
<b>Interface</b>					
<b>ii</b>	533	169.52	0.59	0.58	20
<b>i</b>	352	176.89	0.89	0.57	1
<b>Milieu</b>					
<b>iv</b>	312	176.56	1.0	1.0	1
<b>iii</b>	267	180.00	1.17	1.18	0

TABLE 4.5 – Contributions à l'Eq. 4.27 de la constante de vitesse dans le modèle de Zusman en présence de NaCl à  $1.0 \text{ mol L}^{-1}$

Les mêmes analyses, conduites en présence d'un sel à  $1.0 \text{ mol L}^{-1}$ , montrent que la dynamique du solvant est ralentie pour NaCl, conclusion prévisible au vu du ralentissement viscosimétrique attendu de ce sel [63]. Les effets dynamiques sont, eux aussi, largement dominés par les effets de désolvatation de l'interface plutôt que par la présence d'un électrolyte support.

## BILAN :

- ☑ - *Montrer l'impact de l'interface sur la dynamique du solvant ;*
- ☑ - *Comparer l'impact de l'interface et des sels sur les paramètres dynamiques de réactivité par rapport à leur impact sur les paramètres d'activation.*

*Nous avons pu observer dans ce modèle élémentaire de réactivité, en présence ou absence d'un électrolyte (NaCl), que la dynamique du solvant est diminuée par l'interface. Ceci se traduit par la diminution de la vitesse de réaction par rapport à la réaction équivalente dans le bulk.*

*Cependant, ces paramètres dynamiques sont de second ordre au regard des grandeurs cinétiques d'activation, justifiant en soi, la brièveté et la simplicité de la modélisation choisie pour les lier à nos problématiques de réactivité.*

## 4.7 Conclusion et perspectives

### RAPPEL DES PROBLÉMATIQUES DU CHAPITRE :

- ☑ - *Quel est le rôle de la constante diélectrique dans l'énergie libre de réorganisation du solvant à une interface ?*
- ☑ - *L'ajout d'un électrolyte support modifie-t-il les conclusions précédentes ?*
- ☑ - *Quel est l'impact de l'interface sur la dynamique du solvant ?*
- ☑ - *L'interface impacte principalement le préfacteur ou les grandeurs d'activation de la théorie de l'état de transition, dans le cas des transferts d'électron ?*

Dans ce chapitre, nous avons décidé d'employer un modèle de transfert d'électron extrêmement simplifié afin de mettre l'accent sur le lien entre constante diélectrique et énergie de réorganisation du solvant.

Notre discours et notre approche, fortement orientés par les approches expérimentales [13, 48], a permis de montrer que l'emploi de la constante diélectrique de manière locale dans l'interprétation des processus réactifs aux interfaces est discutable.

Nos résultats appuient des conclusions préétablies, de la littérature [20, 21, 25] selon lesquelles la réorganisation du solvant est dominée par la désolvation des espèces aux interfaces. Les effets longue portée, bien qu'existant pour les particules chargées, sont de second ordre dans l'eau pure.

La présence d'un électrolyte ne semble pas affecter les comportements obtenus dans l'eau, suggérant une physique relativement similaire pour ce système. L'analyse des processus dynamiques, même simplifiée, montre que les grandeurs d'activation sont les paramètres clés dans la compréhension des processus réactifs aux interfaces.

Dans le futur, ce travail doit être étendu à des systèmes réactifs plus réalistes, notamment les transferts d'électron hétérogènes. Bien que le principe des charges images soit établi aux interfaces rigides et planes entre deux milieux homogènes semi-infinis [64, 65], et confirmé par les approches numériques à potentiel constant avec des métaux idéaux [27, 28, 32], un grand travail est à accomplir dans la compréhension des transferts d'électrons à des interfaces polarisables et plus réalistes [28].

Une modélisation plus soignée de la métallicité est aussi une direction importante pour obtenir une réponse plus fidèle du métal en simulation classique [66, 67]. La mesure de l'impact de la métallicité sur le transfert d'électron est une direction pouvant permettre d'appréhender l'importance de la distribution des charges [67] à la surface d'un métal sur les paramètres d'activation des réactions rédox.

Une prise en compte exacte de la surface métallique nécessiterait l'emploi d'approches quantiques en milieu hétérogène. Bien que les systèmes hétérogènes de référence ( $\text{Ru}^{3+}/\text{Ru}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+/\text{Ag}^0$ ) [45, 68-70] soient relativement bien compris aux électrodes fictives (c.-à-d. que l'électrode existe sous la forme d'un réservoir d'électron à énergie de Fermi fixée dans un ensemble grand-canonique), la prise en compte de l'hétérogénéité de la solution à l'interface et des spécificités introduites par la nature de l'interface ne l'est pas. Du fait du coût computationnel, le développement des approches QM/MM<sup>124</sup> type tight-binding [72] et des simulations QM/MM type DFT [73], ouvrent la voie à la réalisation de futures modélisations plus réalistes, tout comme des approches alternatives comme la MDFT<sup>125</sup> [34].

◀ <sup>124</sup>

*QM/MM : Quantum Mechanics & Molecular Mechanics, voir la publication [71] pour plus de détails*

◀ <sup>125</sup>

*Molecular Density Fonctionnal Theory, voir la publication [74] pour plus de détails*

## 4.8 Méthodologie

### 4.8.1 Simulations

Nous n'indiquerons dans cette section que les différences avec la méthodologie présentée au Chp. 2.

Le système confiné, en plus du graphène et de l'eau SPC/E, comprend deux particules de Lennard-Jones[38] dont les paramètres sont :  $\sigma_A = \sigma_B = 2.5 \text{ \AA}$  et  $\epsilon_A = \epsilon_B = 100k_B T$ . En présence de sels, les paramètres du Chp.2 sont réutilisés. Les particules sont gelées à des positions fixes dans la boîte pour chacune des configurations représentées à la Fig.4.1

Le système type *bulk* servant de référence correspond à une boîte de  $30 \times 30 \times 30 \text{ \AA}^3$  contenant 898 molécules d'eau et une paire A et B. Sur un set de simulations, les positions ont été contraintes et sur un autre, elles ne l'ont pas été. Les simulations contraintes et non contraintes donnent exactement les mêmes grandeurs de réactivité.

Les trajectoires sont générées par LAMMPS[75]. Après 1.0 ns d'équilibration à 298.15 K, des trajectoires de 1.0 ns sont générées avec un pas de 2.0 fs. Une remise à l'échelle des vitesses est utilisée pour générer un ensemble canonique[76] avec un temps de relaxation de 2.0 ps. Les configurations sont sorties toutes les 50 fs pour la structure et toutes les 10 fs pour les études sur la dynamique du solvant.

### 4.8.2 Analyses

Nous décrivons ici les procédures suivies pour quelques analyses clefs du chapitre.

Les profils d'énergie libre ont été calculés en utilisant une série de trajectoires indépendantes afin de cartographier le potentiel (aucune traduction n'existe "officiellement" à ma connaissance, nous parlerions de "mapping potential" en anglais). Ce potentiel, noté  $V_\eta$ , est défini comme :

$$V_\eta = (1 - \eta)V_R + \eta V_P \quad (4.28)$$

avec  $\eta \in [0, 1]$  (dans cette convention, l'état 0 est l'état réactif R et l'état 1 est l'état produit P). Ce potentiel permet de générer les configurations du solvant équilibrées pour différents états électroniques de la paire A-B. Ensuite, à partir de ces configurations, le profil d'énergie libre de chaque état diabatique est reconstruit à l'aide d'un code maison WHAM[77]. L'approche WHAM est étendue en définissant un potentiel biaisé  $w_\eta^{R/P}$  de la forme[78] :

$$w_\eta^R(\Delta E) = V_\eta(\Delta E) - V_R(\Delta E) \quad (4.29)$$

$$= -\eta \Delta E \quad (4.30)$$

$$w_\eta^P - w_\eta^R = \Delta E \quad (4.31)$$

Les profils diabatiques d'énergie libre sont calculés en utilisant 11 fenêtres d'une nanoseconde (reproduites 5 fois indépendamment), indépendantes et régulièrement espacées le long de  $\eta$ . La statistique est faite sur la base du calcul de 5 profils indépendants.

Les profils d'énergie libre de solvation des solutés A et B sont calculés à différentes distances du mur en utilisant une série de trajectoires indépendantes. Un seul soluté chargé est présent dans la boîte et sa distance au mur est contrainte par un potentiel harmonique de la forme  $K(\Delta z - \Delta z_i)^2$  avec  $K = 50 k_B T \text{ \AA}^{-2}$  et  $\Delta z_i$  allant de 1.5 à 30  $\text{\AA}$  par incrément de 0.125  $\text{\AA}$ . Cinq trajectoires indépendantes de 200 ps sont utilisées pour chaque distance au graphène. Les profils d'énergie libre sont reconstruits en utilisant l'algorithme WHAM[77].

## Références

- (1) RASAIHAH, J. C. ; GARDE, S. ; HUMMER, G. *Annual Review of Physical Chemistry* **2008**, *59*, 713-740.
- (2) FAYER, M. D. ; LEVINGER, N. E. *Annual Review of Analytical Chemistry* **2010**, *3*, 89-107.
- (3) THOMPSON, W. H. *Annual Review of Physical Chemistry* **2011**, *62*, 599-619.
- (4) LI, H. ; XIAO, J. ; FU, Q. ; BAO, X. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2017**, *114*, 5930-5934.
- (5) SEO, M. ; CHUNG, T. D. *Current Opinion in Electrochemistry* **2019**, *13*, 47-54.
- (6) TESCHKE, O. ; CEOTTO, G. ; de SOUZA, E. F. *Physical Review E* **2001**, *64*, 011605.
- (7) FUMAGALLI, L. ; ESFANDIAR, A. ; FABREGAS, R. ; HU, S. ; ARES, P. ; JANARDANAN, A. ; YANG, Q. ; RADHA, B. ; TANIGUCHI, T. ; WATANABE, K. ; GOMILA, G. ; NOVOSELOV, K. S. ; GEIM, A. K. *Science* **2018**, *360*, 1339-1342.
- (8) MOTEVASELIAN, M. H. ; ALURU, N. R. *ACS Nano* **2020**, *14*, 12761-12770.
- (9) RUIZ-BARRAGAN, S. ; MUÑOZ-SANTIBURCIO, D. ; KÖRNING, S. ; MARX, D. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2020**, *22*, 10833-10837.
- (10) LOCHE, P. ; AYAZ, C. ; WOLDE-KIDAN, A. ; SCHLAICH, A. ; NETZ, R. R. *J. Phys. Chem. B* **2020**, *124*, 4365-4371.
- (11) MONDAL, S. ; BAGCHI, B. *Nano Letters* **2020**, *20*, 8959-8964.
- (12) OLIVIERI, J.-F. ; HYNES, J. T. ; LAAGE, D. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2021**, *12*, 4319-4326.
- (13) BANGLE, R. E. ; SCHNEIDER, J. ; CONROY, D. T. ; ARAMBURU-TROŠELJ, B. M. ; MEYER, G. J. *Journal of the American Chemical Society* **2020**, *142*, 14940-14946.
- (14) AMBROSI, A. ; CHUA, C. K. ; LATIFF, N. M. ; LOO, A. H. ; WONG, C. H. A. ; ENG, A. Y. S. ; BONANNI, A. ; PUMERA, M. *Chemical Society Reviews* **2016**, *45*, 2458-2493.
- (15) KAPLAN, A. ; YUAN, Z. ; D. BENCK, J. ; RAJAN, A. G. ; S. CHU, X. ; HUA WANG, Q. ; S. STRANO, M. *Chemical Society Reviews* **2017**, *46*, 4530-4571.
- (16) KUMAR, G. G. ; AMALA, G. ; M. GOWTHAM, S. *RSC Advances* **2017**, *7*, 36949-36976.
- (17) ZHANG, Y. ; de AGUIAR, H. B. ; HYNES, J. T. ; LAAGE, D. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2020**, *11*, 624-631.
- (18) ZHANG, Y. ; STIRNEMANN, G. ; HYNES, J. T. ; LAAGE, D. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2020**, *22*, 10581-10591.
- (19) STRAUS, J. B. ; VOTH, G. A. *The Journal of Physical Chemistry* **1993**, *97*, 7388-7391.
- (20) XIA, X. ; BERKOWITZ, M. L. *Chemical Physics Letters* **1994**, *227*, 561-566.
- (21) ROSE, D. A. ; BENJAMIN, I. *The Journal of Chemical Physics* **1994**, *100*, 3545-3555.
- (22) ROSE, D. A. ; BENJAMIN, I. *Chemical Physics Letters* **1995**, *234*, 209-215.
- (23) LIU, Y.-P. ; NEWTON, M. D. *The Journal of Physical Chemistry* **1994**, *98*, 7162-7169.
- (24) STRAUS, J. B. ; CALHOUN, A. ; VOTH, G. A. *The Journal of Chemical Physics* **1995**, *102*, 529-539.
- (25) HARTNIG, C. ; KOPER, M. T. M. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 9840-9845.
- (26) REED, S. K. ; LANNING, O. J. ; MADDEN, P. A. *The Journal of Chemical Physics* **2007**, *126*, 084704.
- (27) REED, S. K. ; MADDEN, P. A. ; PAPADOPOULOS, A. *The Journal of Chemical Physics* **2008**, *128*, 124701.
- (28) P. WILLARD, A. ; K. REED, S. ; A. MADDEN, P. ; CHANDLER, D. *Faraday Discussions* **2009**, *141*, 423-441.
- (29) REMSING, R. C. ; MCKENDRY, I. G. ; STRONGIN, D. R. ; KLEIN, M. L. ; ZDILLA, M. J. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2015**, *6*, 4804-4808.

- (30) LI, Z. ; JEANMAIRET, G. ; MÉNDEZ-MORALES, T. ; BURBANO, M. ; HAEFELE, M. ; SALANNE, M. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2017**, *8*, 1925-1931.
- (31) NAZMUTDINOV, R. R. ; BRONSHTEIN, M. D. ; SANTOS, E. *The Journal of Physical Chemistry C* **2019**, *123*, 12346-12354.
- (32) LIMAYE, A. M. ; DING, W. ; WILLARD, A. P. *The Journal of Chemical Physics* **2020**, *152*, 114706.
- (33) SHERMUKHAMEDOV, S. A. ; NAZMUTDINOV, R. R. ; BRONSHTEIN, M. D. ; PROBST, M. *ChemElectroChem* **2021**, *8*, 563-569.
- (34) JEANMAIRET, G. ; ROTENBERG, B. ; LEVESQUE, M. ; BORGIS, D. ; SALANNE, M. *Chemical Science* **2019**, *10*, 2130-2143.
- (35) MARCUS, R. A. *The Journal of Chemical Physics* **1956**, *24*, 966-978.
- (36) NEWTON, M. D. *Annual Review of Physical Chemistry* **1984**, *35*, 437-80.
- (37) NEWTON, M. D. in *Electron Transfer in Chemistry*; John Wiley & Sons, Ltd : 2001, p. 2-63.
- (38) ZICHI, D. A. ; CICCOTTI, G. ; HYNES, J. T. ; FERRARIO, M. *The Journal of Physical Chemistry* **1989**, *93*, 6261-6265.
- (39) SAVÉANT, J. M. ; COSTENTIN, C., *Elements of molecular and biomolecular electrochemistry : an electrochemical approach to electron transfer chemistry*, Second edition ; Wiley : Hoboken, NJ, 2019.
- (40) ROBIN, M. B. ; DAY, P. in *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, EMELÉUS, H. J., SHARPE, A. G., éd. ; Academic Press : 1968 ; t. 10, p. 247-422.
- (41) BORN, M. *Zeitschrift für Physik* **1920**, *1*, 45-48.
- (42) ROUX, B. ; YU, H. A. ; KARPLUS, M. *The Journal of Physical Chemistry* **1990**, *94*, 4683-4688.
- (43) RASHIN, A. A. ; HONIG, B. *The Journal of Physical Chemistry* **1985**, *89*, 5588-5593.
- (44) HUMMER, G. ; PRATT, L. R. ; GARCÍA, A. E. *The Journal of Physical Chemistry* **1996**, *100*, 1206-1215.
- (45) BLUMBERGER, J. ; SPRIK, M. in *Computer Simulations in Condensed Matter Systems : From Materials to Chemical Biology Volume 2*, FERRARIO, M., CICCOTTI, G., BINDER, K., éd. ; Lecture Notes in Physics ; Springer Berlin Heidelberg : Berlin, Heidelberg, 2006, p. 481-506.
- (46) WARSHEL, A. *The Journal of Physical Chemistry* **1982**, *86*, 2218-2224.
- (47) OLIVIERI, J.-F. ; LAAGE, D. ; HYNES, J. T. *ChemPhysChem* **2021**, *22*, 2247-2255.
- (48) BANGLE, R. E. ; SCHNEIDER, J. ; PIECHOTA, E. J. ; TROIAN-GAUTIER, L. ; MEYER, G. J. *Journal of the American Chemical Society* **2020**, *142*, 674-679.
- (49) BERENDSEN, H. J. C. ; GRIGERA, J. R. ; STRAATSMA, T. P. *The Journal of Physical Chemistry* **1987**, *91*, 6269-6271.
- (50) BENJAMIN, I. *Annual Review of Physical Chemistry* **2015**, *66*, 165-188.
- (51) HOPPE, R. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1966**, *5*, 95-106.
- (52) GLASSER, L. *Inorganic Chemistry* **2012**, *51*, 2420-2424.
- (53) GHOSH, S. ; HAMMES-SCHIFFER, S. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2015**, *6*, 1-5.
- (54) MITCHELL-KOCH, K. R. ; THOMPSON, W. H. *The Journal of Physical Chemistry B* **2008**, *112*, 7448-7459.
- (55) RENOU, R. ; DING, M. ; ZHU, H. ; SZYM CZYK, A. ; MALFREY T, P. ; GHO UFI, A. *The Journal of Physical Chemistry B* **2014**, *118*, 3931-3940.
- (56) SEAL, S. ; DOBLHOFF-DIER, K. ; MEYER, J. *The Journal of Physical Chemistry B* **2019**, *123*, 9912-9921.
- (57) SHI, Q. ; CHEN, L. ; NAN, G. ; XU, R. ; YAN, Y. *The Journal of Chemical Physics* **2009**, *130*, 164518.
- (58) HE, Z.-D. ; CHEN, Y.-X. ; SANTOS, E. ; SCHMICKLER, W. *Angewandte Chemie International Edition* **2018**, *57*, 7948-7956.

- (59) ZUSMAN, L. D. *Chemical Physics* **1980**, *49*, 295-304.
- (60) TUCKERMAN, M. *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50*, 12138-12139.
- (61) LAAGE, D.; HYNES, J. T. *Chemical Physics Letters* **2006**, *433*, 80-85.
- (62) LAAGE, D.; HYNES, J. T. *Science* **2006**, *311*, 832-835.
- (63) LAAGE, D.; STIRNEMANN, G. *The Journal of Physical Chemistry B* **2019**, *123*, 3312-3324.
- (64) MARCUS, R. A. *The Journal of Chemical Physics* **1965**, *43*, 679-701.
- (65) MARCUS, R. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2000**, *483*, 2-6.
- (66) SCALFI, L.; DUFILS, T.; REEVES, K. G.; ROTENBERG, B.; SALANNE, M. *The Journal of Chemical Physics* **2020**, *153*, 174704.
- (67) SCALFI, L.; ROTENBERG, B. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2021**, *118*, e2108769118.
- (68) BLUMBERGER, J.; SPRIK, M. *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 6793-6804.
- (69) BLUMBERGER, J.; SPRIK, M. *Theoretical Chemistry Accounts* **2006**, *115*, 113-126.
- (70) VUILLEUMIER, R.; TAY, K. A.; JEANMAIRET, G.; BORGIS, D.; BOUTIN, A. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 2067-2074.
- (71) TULLY, J. C. *Faraday Discussions* **1998**, *110*, 407-419.
- (72) OSHIKI, J.; NAKANO, H.; SATO, H. *The Journal of Chemical Physics* **2021**, *154*, 144107.
- (73) GIM, S.; LIM, H.-K.; KIM, H. *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9*, 1750-1758.
- (74) ZHAO, R.; PORADA, S.; BIESHEUVEL, P. M.; van der WAL, A. *Desalination* **2013**, *330*, 35-41.
- (75) PLIMPTON, S. *Journal of Computational Physics* **1995**, *117*, 1-19.
- (76) BUSSI, G.; DONADIO, D.; PARRINELLO, M. *The Journal of Chemical Physics* **2007**, *126*, 014101.
- (77) KUMAR, S.; ROSENBERG, J. M.; BOUZIDA, D.; SWENDSEN, R. H.; KOLLMAN, P. A. *Journal of Computational Chemistry* **1992**, *13*, 1011-1021.
- (78) SOUAILLE, M.; ROUX, B. *Computer Physics Communications* **2001**, *135*, 40-57.

## Chapitre 5

# Conclusion générale

Dans cette thèse, nous nous sommes intéressés à différentes propriétés structurales et dynamiques d'interfaces eau-graphène, notamment dans le cas d'interfaces électrochimiques. Nos approches ont combiné des simulations de dynamique moléculaires classiques et des modèles analytiques afin d'apporter une description moléculaire du comportement de l'eau à ces interfaces. Nous avons également comparé nos résultats à différents modèles continus employés, par exemple en électrochimie, et nous avons proposé des liens avec des expériences de spectroscopie vibrationnelle notamment par somme de fréquences.

Dans le chapitre 2, nous avons caractérisé comment la structure du réseau de liaisons hydrogènes et la dynamique de l'eau sont affectées lorsque le potentiel d'électrode change et lorsque le type de sel et sa concentration varient. Nous avons notamment montré que le modèle Gouy-Chapman-Stern apporte un cadre conceptuel très utile pour décrire ces interfaces et le rôle des différentes couches, mais qu'il est loin d'apporter une description quantitative, notamment parce que sont négligées la description moléculaire de l'eau et l'adsorption spécifique des ions à l'interface.

Dans le chapitre 3, nous nous sommes intéressés à l'abaissement de la composante orthogonale de la constante diélectrique de l'eau en milieu confiné. Nous avons proposé une image à l'échelle moléculaire permettant de rendre compte de cette baisse : la diminution de permittivité n'est pas tant due à la structuration de l'eau aux interfaces qu'aux propriétés du milieu confinant. L'extension de ce travail pour formaliser le lien entre corrélations dipôle-dipôle et constante diélectrique pour des systèmes finis, anisotropes et inhomogène est en cours.

Enfin, dans le chapitre 4, nous avons examiné une réaction de transfert d'électron à une interface eau-graphène. Contrairement à ce qui avait pu être proposé, nous avons montré que la diminution de constante diélectrique à l'interface en milieu confiné n'est pas la cause principale de l'accélération de la cinétique de transfert d'électron. Nous avons montré que l'impact de l'interface sur le transfert d'électron est surtout dû à la désolvatation et non aux propriétés diélectriques locales.

Ces travaux ont été menés sur une interface modèle eau-graphène. Des futures extensions pourront considérer d'autres interfaces (par exemple interface eau-platine électrochimique, interface eau-silice chargée, interface eau-air), afin d'examiner la généralité des conclusions obtenues dans ce travail. Ceci impliquera différents développements, notamment afin d'améliorer la description des propriétés du matériau à l'interface, de la distribution de charges à l'interface quand le potentiel d'électrode est fixé, et de décrire explicitement la polarisation de l'eau et des ions dans l'électrolyte. Les développements actuels en spectroscopie vibrationnelle de somme de fréquences statique et résolue en temps permettront de relier ces résultats à des mesures expérimentales.

## RÉSUMÉ

---

Les interfaces entre une solution aqueuse et un solide ou un gaz sont omniprésentes autour de nous, aussi bien dans le milieu naturel comme par exemple la surface des océans impliquée dans le climat, l'interface entre eau et roches impliquée dans l'érosion, mais aussi en biochimie comme par exemple l'interface entre eau et membrane biologique, et en ingénierie comme l'interface entre eau et métal impliquée dans la corrosion. La présence d'une interface engendre de profondes modifications des propriétés structurales et dynamiques de l'eau par rapport à celles de l'eau pure ; le réseau de liaisons hydrogène est affecté, ainsi que les propriétés de diffusion et la constante diélectrique.

Dans cette thèse, nous combinons des modèles théoriques et des simulations numériques pour apporter une description à l'échelle moléculaire des interactions entre l'eau et une interface. Le manuscrit est structuré en trois parties, abordant diverses propriétés successives.

Le premier chapitre porte sur une description exhaustive des modifications structurales et dynamiques d'un électrolyte aqueux au voisinage d'une interface électriifiée de graphène. Notre analyse s'intéresse successivement au système de référence de l'eau pure, puis considère l'effet de l'interface d'abord en l'absence d'ions puis en ajoutant différents ions à des concentrations croissantes.

Le second chapitre est consacré à l'étude des systèmes de taille nanométrique. L'objectif principal de ce chapitre est d'apporter une explication moléculaire à l'évolution anisotropique de la constante diélectrique avec le confinement. Un modèle qualitatif simple permet d'appréhender ce phénomène. Enfin, une discussion est ouverte sur la connexion entre notre modèle et le calcul de la constante diélectrique.

Le dernier chapitre fait écho au second, en abordant l'impact des propriétés de l'eau à l'interface sur une réaction de transfert d'électron modèle. Après une étude des propriétés dans le bulk, le transfert d'électron est étudié dans un milieu confiné. Cette étude montre que l'impact de l'interface sur le transfert d'électron est principalement dû à la désolvation et non aux propriétés diélectriques locales.

## MOTS CLÉS

---

Interfaces aqueuses électriifiées, effet de sel, confinement, constante diélectrique, transfert d'électron, désolvation

## ABSTRACT

---

Water electrolyte interfaces are ubiquitous, not only in nature (e.g. the air/ocean interface involved in climate regulation, or the rock/water interface involved in erosion) but also in biology and engineering (e.g. the metal/aqueous electrolyte interface involved in corrosion). The presence of an interface modifies the structural and dynamical properties of water, leads to a hydrogen-bond network rearrangement and affects the diffusion and dielectric properties.

In this thesis, we combined theoretical models and numerical simulations to obtain a molecular description of the water-graphene interface. The manuscript is structured in three chapters, which successively examine different properties of this interface.

In the first part, we provide an extensive description of the structural and dynamical changes experienced by aqueous electrolytes near an electrified graphene interface. We successively explore the properties of pure water, the effects of the interface in the absence of salts and finally with different salts at increasing concentrations.

In the second part, we present the effect of nanometer-scale confinement. We aim at getting a molecular model to describe the evolution of the dielectric constant with confinement. A simple molecular picture describes the phenomenon. At the end, the connection between this molecular picture and the dielectric constant is discussed.

In the third part, we echo the second one to understand how the structural modifications of water at the interface can impact the kinetics of a model electron transfer reaction. After a study of the bulk properties, an electron transfer reaction is studied in confined medium. This study reveals that electron transfer is mainly affected by desolvation processes and that local dielectric properties are less relevant.

## KEYWORDS

---

Electrified interfaces in aqueous media, salt effect, confinement, dielectric constant, electron transfer, desolvation