

Thèse 2022-2025

Modélisation des fluctuations électriques au voisinage d'une électrode : une sonde des propriétés des électrolytes aux interfaces

Les fluctuations des quantités physiques sont souvent considérées comme du "bruit", que l'on cherche à minimiser par rapport au "signal". Pourtant, ces fluctuations reflètent les propriétés microscopiques du système étudié, et pourraient donc en principe constituer une source d'information -- à condition de pouvoir les interpréter. Le sujet de cette thèse s'inscrit dans un projet visant à exploiter l'idée bien connue en physique de la matière condensée que "le bruit est le signal" [1], pour "*écouter le bruit électrique dans les électrolytes bulk, aux interfaces ou confinés*", grâce à différentes approches de modélisation, pour interpréter diverses expériences dont les mesures reflètent différentes facettes de la dynamique des ions.

Dans ce contexte, le/la doctorant·e étudiera le lien entre les fluctuations de la polarisation du solvant autour d'un soluté au voisinage d'une électrode et la cinétique du transfert d'électron (cf théorie de Marcus [2]), et comment ces fluctuations sont reflétées dans les fluctuations de la charge de l'électrode. Le projet impliquera d'une part des simulations de dynamique moléculaire classique permettant la description des interfaces métalliques, en prenant en compte la polarisation du métal, maintenu à potentiel constant, induite par la présence de l'électrolyte [3,4]. Cette approche a par exemple permis d'étudier des systèmes complexes liés au stockage électrochimique de l'énergie dans les supercondensateurs, ou plus récemment la production d'énergie "bleue" ou la désalinisation [5] ; elle permet d'étudier au niveau atomique les fluctuations de charge de l'électrode et de faire le lien avec les propriétés interfaciales comme la capacité électrique et la structure de l'eau et des ions au voisinage de l'électrode [6]. D'autre part, on fera appel à la théorie de la fonctionnelle de la densité classique, qui permet une description simplifiée du système et donc une évaluation beaucoup plus rapide de propriétés structurales et thermodynamiques, dont certaines en lien avec la cinétique du transfert de charge de/vers un soluté [7]. Nous considérerons notamment l'effet de la longueur d'écrantage de Thomas-Fermi dans l'électrode, qui quantifie le caractère plus ou moins métallique de cette dernière [8]. La possibilité d'extraire des informations microscopiques que la cinétique de transfert à partir des fluctuations de charge de l'électrode sera testée en collaboration avec une groupe d'électrochimie expérimentale.

- [1] Landauer, *Nature* **392**, 658 (1998)
- [2] Marcus, *J. Chem. Phys.* **24**, 979 (1956) ; *Ann. Rev. Phys. Chem.* **15**, 155 (1964)
- [3] Siepmann *et al.* *J. Chem. Phys.* **102**, 511 (1995) ; Reed *et al.* *J. Chem. Phys.* **126**, 084704 (2007)
- [4] Scalfi *et al.* *Ann. Rev. Phys. Chem.* **72**, 189 (2021)
- [5] Merlet *et al.* *Nature Materials* **11**, 306 (2012) ; Simoncelli *et al.* *Phys. Rev. X* **8**, 021024 (2018)
- [6] Limmer *et al.* *Phys. Rev. Lett.* **111**, 106102 (2013) ; Scalfi *et al.* *PCCP* **22**, 10480 (2020)
- [7] Jeanmairet *et al.* *J. Chem. Phys.* **151**, 124111 (2019) ; *Chem. Sci.* **10**, 2130 (2019)
- [8] Scalfi *et al.* *J. Chem. Phys.* **153**, 174704 (2020) ; *PNAS* **118**, e2108769118 (2021)

Les références 4 à 8 sont issues du laboratoire PHENIX.

Contact :

Benjamin Rotenberg (benjamin.rotenberg@sorbonne-universite.fr, 01 44 27 22 03)
Laboratoire PHENIX (Physicochimie des Electrolytes et Nanosystèmes Interfaciaux)
Sorbonne Université, Campus Pierre et Marie Curie, 4 place Jussieu, 75005 Paris

Financement :

ERC SENSES (Making Sense of Electrical Noise by Simulating Electrolyte Solutions)
<https://benrotenberg.github.io/erc-senses/index.html>