

Mécanismes de diffusion en milieux complexes: hydrocarbures nanoconfinés et diffusion ionique dans des pérovskites

Amaël Obliger

Laboratoire des Fluides Complexes et leurs Réservoirs, UMR 5150 CNRS/TOTAL/UPPA, Université de Pau et des Pays de l'Adour, label I-SITE Energy and Environment Solutions, Pau

Les propriétés de transport des fluides étudiés dans le cadre d'applications font intervenir de manière croissante une diversité de mécanismes microscopiques affectés par le détail des propriétés physico-chimiques ainsi qu'une pluralité d'échelles marquées, notamment en milieux poreux, par le désordre et l'hétérogénéité. La complexité résultant de cette diversité fait apparaître la nécessité de développer des méthodes numériques multi-échelles dont il sera question dans la présentation en lien constant avec les mécanismes et les propriétés microscopiques.

Dans le cas du transport d'hydrocarbures adsorbés dans des matrices organiques microporeuses ($d < 2$ nm) les descriptions continues de type Darcy ne sont plus valides. J'ai montré par simulations moléculaires que le transport y est purement diffusif et dominé par les interactions solide/fluide (friction, gonflement, phonons). Les coefficients de transport dépendent de la concentration en fluide via des lois de volume libre, avec une diminution du transport avec la concentration en fluide dans le cas rigide [1] et une augmentation dans le cas flexible à cause du gonflement induit par l'adsorption [2]. L'effet de la flexibilité sur la dynamique du fluide sera abordé via l'étude des noyaux mémoires et des distributions de déplacements (diffusion fickienne bien que non-brownienne). Aussi, pour prendre en compte les mésopores dispersés dans la matrice microporeuse, j'ai développé une méthode par marcheurs aléatoires pour le calcul des propriétés de transport en utilisant des images 3d HRTEM [3].

Les pérovskites semiconductrices offrent des perspectives formidables pour le développement de cellules photovoltaïques. En utilisant la dynamique moléculaire j'ai calculé, en confrontation avec des expériences, les propriétés cinétiques et thermodynamiques (fréquences de saut, concentration en lacunes) nécessaires au calcul et à l'explication des propriétés de diffusion ionique par lacunes dans des cristaux de pérovskites [4]. Ceci m'a récemment permis de simuler par éléments finis et d'expliquer le phénomène de rectification ionique observé expérimentalement dans des nanofils de pérovskites sous l'effet d'une différence de potentiel [5]. J'aborderai aussi le calcul du profil d'énergie libre de dissociation des paires électron-trou dans un cristal de pérovskite en utilisant la dynamique moléculaire par intégrales de chemin.

[1] A. Obliger *et al.*, Journal of Physical Chemistry Letters, pp. 3712–3717, 2016.

[2] A. Obliger *et al.*, Journal of Physical Chemistry B, 123(26):5635–5640, 2019.

[3] J. Berthonneau *et al.*, PNAS, **115** (49) 12365–12370, 2018.

[4] M. Lai *et al.*, PNAS, **115** (47) 11929-11934, 2018.

[5] Q. Kong *et al.*, Nano Letters doi:10.1021/acs.nanolett.0c03204, 2020.