# THEO HENNEQUIN–NESPOULOUS

Docteur

29ème section du CNU

# NOTICE DE TITRES ET TRAVAUX

Laboratoire de Physique Théorique

UMR 5152 Université Toulouse III-Paul Sabatier/CNRS Fédération de Recherche Matière et Interaction Université Toulouse III-Paul Sabatier 31062 Toulouse, Cedex

24 octobre 2024

# THEO HENNEQUIN-NESPOULOUS Curriculum Vitæ

Date de naissance :	19 juin 1996	Nationalité : Française
Adresse professionnelle :	Laboratoire de Physique Théorique (LF	PT), Université Paul Sabatier,
	118, route de Narbonne, 31062 Toulous	se Cedex
<i>Téléphone   Courriel :</i>	0615761865 / hennequin@irsamc.ups	-tlse.fr

#### Expérience professionnelle

- 2019-2021 Doctorant chargé d'Enseignement à l'Université Paul Sabatier
- 2017-2018 Enseignant en cours particuliers auprès de l'agence Complétude Toulouse

#### Titres et diplômes

- 2019- Doctorat de l'Université Paul Sabatier, mention Physique
- 2019 Master de Physique du Vivant, Université Paul Sabatier.
- 2017 Licence Parcours Spéciaux mention Physique, Université Paul Sabatier

#### Domaines de recherches

- Physique statistique
- Physique du vivant & matière molle
- Phénomènes hors-équilibre
- Transport d'électrolytes dans des espaces confinés

#### Publications

- T. Hennequin, M. Manghi, and J. Palmeri. Competition between Born solvation, dielectric exclusion, and Coulomb attraction in spherical nanopores. Physical Review E 104, (2021) 04460
- A. Mejri, K. Mazouzi, G.Herlem, F. Picaud, T. Hennequin, J. Palmeri, M. Manghi, Molecular dynamics investigations of ionic conductance at the nanoscale : Role of the water model and geometric parameters. Journal of Molecular Liquids, Volume 351 : 118575, 2022.
- T. Hennequin, M. Manghi, A. Noury, F. Henn, V. Jourdain, J.Palmeri, Influence of the Quantum Capacitance on Electrolyte Conductivity through Carbon Nanotubes, The Journal of Physical Chemistry Letters, Vol.15 doi: 10.1021/acs.jpclett.3c03248

#### Enseignement

Dans le cadre du contrat de Doctorant Chargé d'Enseignement à l'Université Paul Sabatier

- TD de méthodes numériques pour le calcul statistique, en L3 Physique Fondamentale
- TD de Thermodynamique, en L2 Physique Fondamentale
- TP de mécanique et électrocinétique, L1 Physique
- TP de physique, L1 SVT

#### Mémoires

- Développement d'un algorithme Particles in Cells en une dimension pour la modélisation d'un plasma. Dans le cadre d'un stage de recherche au Laboratoire LAPLACE, encadré par Gwenael FUBIANI. Théo HENNEQUIN–NESPOULOUS, 2017
- Diffusion facilitée d'une protéine sur un polymère biologique. Dans le cadre du projet Tutoré du module de Biophysique en M1 Physique du Vivant. Théo HENNEQUIN–NESPOULOUS, Adrien DUTOYA, 2018
- Morphogenèse de Turing. Dans le cadre du module de modélisation numérique en M1 Physique du vivant. Théo HENNEQUIN-NESPOULOUS, Adrien DUTOYA, 2018
- Potentialité de la fonction de corrélation de paire g2 dans l'étude de données de microscopie à superrésolution. Dans le cadre d'un stage au Laboratoire LPT, encadré par Nicolas DESTAINVILLE. Théo HENNEQUIN–NESPOULOUS, 2018
- Transport ionique dans un nanopore : Impact de la taille finie ionique et de la constante diélectrique de l'eau confinée. Dans le cadre d'un stage au Laboratoire LPT, encadré par Manoel MANGHI et John PALMERI. Théo HENNEQUIN–NESPOULOUS, 2019

#### **Fonctions administratives**

• 2019-2021 Élu à la Commission Recherche en tant que représentant usager.

#### **Posters présentés**

- Role of low water dielectric constant on ionic transport in nanopore, at French-Italian workshop : Single Nanopore for Sensing and Energy, Montpellier 2019
- Role of low water dielectric constant on ionic transport in nanopore, at CNANO 2019, Dijon
- Competition between Born solvation, dielectric exclusion, and Coulomb attraction in spherical nanopores, Geilo School 2022, Geilo

#### Présentation orale en conférence internationnale

Ionic transport through metallic and semiconducting carbon nanotubes, JMC 2021, Rennes (en distanciel)

## ACTIVITÉS DE RECHERCHE

## A – Modélisation numérique d'un plasma

La troisième année de Licence de Physique en parcours spéciaux inclue un stage dans le cursus. Je l'ai fait auprès de Gwenaël Fubiani, un chercheur travaillant au laboratoire Laplace, spécialiste en plasma.

En 1928, le terme "plasma" est introduit par l. Langmuir pour désigner un gaz ionisé électriquement neutre qui apparaissait dans les tubes à décharge. On a ensuite utilisé ce mot pour désigner un état de la matière semblable à un gaz mais constitué de particules chargées électriquement, en proportion suffisante pour que le tout soit électriquement neutre. Par abus de langage, on désigne tout gaz ionisé, même partiellement, par le terme "plasma", alors que celui-ci désigne à l'origine les gaz totalement ionisés.

Sa première utilisation, qui est toujours un domaine très actif de la recherche aujourd'hui, est la décharge des gaz. C'est ce que l'on obtient en appliquant un fort champ électrique sur un gaz contenu dans un dipôle. C'est le phénomène qui explique les arcs électriques et les lampes à décharge. On trouve également des plasmas dans les tubes à faisceau d'électrons, dans l'étude de nombreux phénomènes spatiaux, et dans la fusion nucléaire, pour les exemples les plus connus.

On suppose que 99% de l'Univers est constitué par de la matière à l'état de plasma, du fait des fortes énergies impliquées dans beaucoup de phénomènes à l'échelle spatiale. Sur terre, les aurores boréales, et plus généralement toute interaction du vent solaire avec la ionosphère sont étudiées car l'ampleur du phénomène permet d'acquérir plus facilement des informations que dans un plasma de laboratoire.

Mon travail ici a consisté à modéliser un plasma 1D à l'aide un algorithme appelé Particle-in-Cell. Il consiste à travailler avec des macro-particules, qui sont des sortes de grappes d'ions et de grappes d'électrons. Chacune d'entre elles possède une vitesse, une position, qui lui est propre, ainsi qu'une charge et une masse qui sont celles de toutes les particules qui les composent.

On va ensuite diviser l'espace en points distants d'une distance  $\delta x$  fixée. Les particules sont ensuite projetées sur des points de la grille, comme sur la figure 1, afin de calculer le potentiel électrique à chaque pas de temps.



FIGURE 1 – Schéma des projections des macro-particules sur les points de la grille.

La modélisation 1D permet de modéliser l'effet au bord du plasma, appelé la gaine. Au coeur du plasma, le champ électrique est globalement nul, et nous avons donc un potentiel électrique constant. Mais aux bords, près d'un mur au potentiel nul, les électrons étant beaucoup plus mobiles que les ions, ceux-ci auront tendance à retourner dans le plasma, tandis que les ions continuerons vers le bord. La

transition où l'on a un changement de potentiel entre le plasma neutre et le bord est appelée la gaine, comme illustré sur la figure 2.



FIGURE 2 – Gaine à la frontière du plasma, où l'on observa la chute du potentiel électrique.

# B – Fonction de corrélation de paire $g_2$ dans l'étude de données de microscopie à super-résolution

Au cours des dernières années, la microscopie à super-résolution a connu un grand succès dans l'observation des mécanismes cellulaires, car cette technique permet d'accéder à l'échelle du nanomètre comme on le voit sur la figure 3. Alors que la masse des données expérimentales augmente, les techniques utilisées par les biologistes sont encore rudimentaires. En effet, ils utilisent majoritairement la fonction K de Ripley, dont on a récemment démontré les limite pour les applications en super-résolution. La fonction de corrélation  $g_2$  issue de la physique de la matière condensée semble plus prometteuse.



FIGURE 3 – Synapse immunologique d'un lymphocyte T en microscopie traditionnelle (A, B, C) et à superrésolution dSTORM (D, E, F). Les intégrines LFA-1 sont marqués en fluorescence (les points lumineux sur l'image) et leur position est déterminée avec une résolution spatiale de quelques nanomètres.

Le travail accompli durant le stage de Master 1 avec Nicolas Destainville et Nathan Dupont est donc de mettre en œuvre une méthode d'analyse numérique des données expérimentales acquises lors d'une thèse par Raïssa Houmadi soutenue au Centre de Physiopathologie de Toulouse-Purpan, avec qui nous collaborons, portant sur des cellules saines et des cellules atteintes du syndrome de Wiskott-Aldrich (WA). Cette maladie génétique empêche le bon fonctionnement des lymphocytes T cytotoxiques, les "globules blancs" permettant de détruire les cellules infectées ou indésirables. Afin d'injecter les granules lytiques dans les cellules, elles ont besoin de se fixer correctement à celles-ci.

Or selon de récents travaux, le syndrome WA a un impact sur les protéines chargées de la fixation au niveau de la synapse immunologique : les intégrines LFA-1. On observe des différences d'agencement des protéines, et on va chercher à les caractériser avec une fonction de corrélation de paire  $g_2$  définie comme :

$$g_2(\overrightarrow{r}) = \frac{\langle \rho(\overrightarrow{R})\rho(\overrightarrow{R} - \overrightarrow{r}) \rangle}{\rho^2} - 1$$

où  $\rho(\vec{r})$  est la densité moyenne, et  $\rho$  la densité moyenne. Elle est souvent utilisée dans la physique statistique et de la matère condensée, mais assez peu sur l'imagerie biologique. On va d'abord l'essayer sur un réseau de points que l'on a conçu pour reproduire les effets que l'on va observer sur une synapse : des clusters de photophores posé avec une régularité couplée avec des déviations aléatoire gaussiennes que l'on illustre sur la figure 4.



FIGURE 4 – On voit le réseau généré à gauche, et à droite sa fonction de corrélation correspondante. Le pic principale nous donne la taille du cluster, et le pic secondaire la distance moyenne entre deux clusters.

L'application à la synapse biologique nous trouve heurté à un problème : il n'y a pas de certitude sur l'existence ou non des cluster de protéines. On observe certes des cluster de points, mais ça peut être plusieurs fluorophores sur une seule protéine, ou un seul fluorophores qui émet plusieurs fois en ayant changé d'endroit à cause de mouvements stochastiques. Il faudrait au préalable pouvoir expérimentalement déterminer l'existence ou l'absence de cluster de protéine.

Nous avons cependant développé un outil d'analyse d'image en super résolution informatif et modulable, qui pourra être amélioré pour ce problème spécifique quand de nouvelles expériences seront menées pour valider ou infirmer l'existence de cluster de protéines. La fonction de corrélation de paire permet donc de caractériser les tailles typique des domaines du système étudié. Elle permet dans ce cas de connaître les tailles typiques des clusters et des pseudo-clusters. Dans un système plus ordonné, elle permet également d'étudier les anti-corrélations et les distances typiques entre deux domaines proches.

## C – Transport ionique dans un nanotube de carbone

Le transport d'ions dans un nanotube de carbone (NTC) est un sujet d'étude très actuel. En effet, les caractéristiques uniques du NTC sont très intéressantes pour les applications telles que la purification de l'eau, la production d'énergie osmotique ou la détection de molécules individuelles sont très intéressantes. Leur rapport d'aspect (longueur sur largeur) très élevé, leur très faible friction au niveau de leur paroi dûe à l'hydrophobicité du graphène, ainsi que la possibilité de contrôler les groupements chimiques à leurs extrémités, permettent une sélectivité pour un type spécifique d'ion, et font des NTC un matériau prometteur. Certaines expériences ont en effet observé un ordre de grandeur 3 à 4 fois supérieur de la conductivité à travers un NTC par rapport à celle dans un nanopore.

Le but de ce travail réalisé pendant mon stage de Master 2 et ma thèse avec Manoel Manghi et John Palmeri est d'améliorer les modèles existant sur ce système, afin de mieux comprendre les résultats expérimentaux concernant la conductivité des NTC, en faisant varier différents paramètres, comme le pH, la concentration en sel, ou la charge de surface.



FIGURE 5 – Schéma du dispositif expérimental à l'appui de l'étude théorique : un nanotube de carbone relie deux réservoirs remplis d'eau salée, sur lequel est posé une électrode pour en contrôler la charge de surface. Deux autres électrodes permettent de contrôler le potentiel des réservoirs. Réalisé à Montpellier par l'équipe de Vincent Jourdain et Adrien Noury.

### 1 Effet de la structure électronique du nanotube de carbone sur la conductivité ionique

Les modèles de conductivité portant sur les électrolytes transportés à travers un nanotube de carbone ne prennent actuellement en compte seulement des effets classiques, malgré les échelles nanométriques impliquées dans ces problèmes. Nous avons donc cherché à explorer l'impact qu'aurait ces effets quantiques dus à la structure électronique du NTC.

A partir de la densité d'état du NTC, calculée à partir d'une méthode Monte-Carlo, nous pouvons obtenir la capacitance quantique du NTC, qui contrôle la façon dont il se charge quand un potentiel est appliqué sur celui-ci.



FIGURE 6 – Capacitance du NTC dû aux effets quantique, en fonction du potentiel électrique appliqué sur celui-ci.

En ajoutant cette capacitance au modèle de conductivité, on obtient de nouvelles courbes de conductivité en fonction de la concentration en sel, qui sont les courbes classiquement utilisées dans la caractérisation du NTC.



FIGURE 7 – Courbes de conductivités en fonction de la concentration. En noir il s'agit de la conductivité que l'on aurait dans le réservoir. En points-tirés, il s'agit des comportements dits "classiques", que l'on a sans ajouter l'effet quantique. La ligne continue représente la conductivité avec les effets quantiques d'une géométrie métallique du NTC, et en pointillés d'une géométrie semi-conductrice. Les couleurs représentent le potentiel appliqué : Bleu : 1V, Rouge : 2V, Vert : 3V

On observe tout d'abord qu'à haute concentration, la conductivité classique est supérieur aux autres qui incluent les effets quantique, ce qui est moins clair pour les basses concentrations, où on peut observer l'inverse pour les nanotubes métalliques. On observe également des oscillations qui sont une signature des effets de bandes, qui n'ont pour l'instant pas été observée dans un contexte de conductivité ionique. On a donc dégagé des signatures qui pourraient être la conséquences d'effets quantiques sur la conductivité, qu'il s'agit maintenant d'observer expérimentalement.

Ce travail est publié dans : T. Hennequin, M. Manghi, A. Noury, F. Henn, V. Jourdain, J.Palmeri, Influence of the Quantum Capacitance on Electrolyte Conductivity through Carbon Nanotubes, The Journal of Physical Chemistry Letters, Vol.15 doi : 10.1021/acs.jpclett.3c03248

#### 2 Adaptation de données de conductivité obtenues par simulation numérique

Un autre travail en collaboration avec une équipe de simulation numérique de Besançon (Alia Mejri, Kamel Mazouzi, Guillaume Herlem, Fabien Picaud) a consisté à adapter les données obtenues avec les modèles théoriques. Ils sont obligé d'utiliser des tubes très courts par rapport à ceux que l'on utilise expérimentalement, pour des raisons de temps de calcul. On a donc un rapport d'aspect beaucoup plus faible ce qui oblige à tenir compte d'effets géométriques supplémentaires, qui sont par exemple la résistance d'entrée. On en a testé deux : avec et sans la résistance d'entrée, et également un effet supplémentaire de correction du rayon de l'ion dû à des effets de Wan der Walls, que l'on résume par :

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

où G est la conductance, R le rayon du pore, L sa longueur,  $R_{vdw}$  la correction du rayon dû aux effets de Wan der Walls,  $c_{pore}$  la concentration en sel, et e la charge élémentaire et  $\mu_{\pm}$  la mobilité ionique des co-ions et contre-ions. On compare cette expression à l'ancienne pour voir laquelle correspond le mieux aux données numériques.



FIGURE 8 – En rouge on a les données venant de la simulation MD, en bleu la conductance G obtenue du modèle théorique sans résistance à l'entrée, en pointillé celle obtenue avec, pour un nanotube de carbone de nombres chiraux (13,13) et de longueur variable.

L'adaptation aux données numériques ne permet pas de trancher sur ces données si l'ajout de la résistance d'entrée est plus précise, même si elle donne une concentration  $c_p ore$  plus proche de celle qui est utilisée dans la simulation. On a cependant un comportement légèrement différent à haute concentration dû à des effets d'hydratation. L'intérêt de ce modèle est d'avoir analytiquement l'impact du rapport d'aspect entre longueur et rayon.

Ce travail a été publié dans : A. Mejri, K. Mazouzi, G.Herlem, F. Picaud, T. Hennequin, J. Palmeri, M. Manghi, Molecular dynamics investigations of ionic conductance at the nanoscale : Role of the water model and geometric parameters. Journal of Molecular Liquids, Volume 351 : 118575, 2022.

#### 3 Etude des effets de Born et diélectriques

La première problématique étudiée est celle de la filtration des ions. En supposant qu'il y ait toujours de l'eau à l'intérieur du nanopore, nous pouvons étudier si les ions passent ou non. Celà se traduit par deux phases, que nous appelons "vapeur ionique", pour signifier l'absence d'ion dans le pore, et "liquide ionique" pour signifier la présence d'ion. J'ai développé un modèle continu, à partir des précédents, qui visait à simplifier le problème par diverses hypothèses afin d'avoir une résolution la plus analytique possible. Celà permet d'accéder à la concentration en ion à l'intérieur du pore, et donc de savoir si on est dans l'une ou l'autre des phases, en fonction de divers paramètres : concentration en ion dans le pore, charge de surface, rayon du pore, et également la constante diélectrique de l'eau confinée dans le pore, que l'on attend différente de celle de l'eau en réservoir.

On obtient alors un diagramme de phase qui résume les transitions entre ces deux états :



FIGURE 9 – Diagramme de phase entre phase Vapeur et Liquide (ionique) pour des coordonnées de concentration en sel du réservoir  $\rho_b$  par rapport au rayon du pore  $R_2$ , pour trois constantes diélectriques de l'eau confinée dans le pore  $\varepsilon_2$ .

Le résultat de cette étude a été que les effets diélectriques d'interaction entre les ions et la paroi du NTC provoquent la transition, mais l'effet de solvation de Born implique que plus la constante diélectrique de l'eau confinée est basse, plus la concentration en sel dans le réservoir doit être élevée pour faire entrer des ions dans le nanopore.

Ce travail a été publié dans : T. Hennequin, M. Manghi, and J. Palmeri. Competition between Born solvation, dielectric exclusion, and Coulomb attraction in spherical nanopores. Physical Review E 104, (2021) 04460