



HAL
open science

De la dispersion aux vortex browniens dans des systèmes hors-équilibre confinés

Matthieu Mangeat

► **To cite this version:**

Matthieu Mangeat. De la dispersion aux vortex browniens dans des systèmes hors-équilibre confinés. Autre [cond-mat.other]. Université de Bordeaux, 2018. Français. NNT: 2018BORD0155 . tel-01947335

HAL Id: tel-01947335

<https://theses.hal.science/tel-01947335v1>

Submitted on 6 Dec 2018

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

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

THÈSE PRÉSENTÉE
POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR DE
L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES PHYSIQUES ET DE L'INGÉNIEUR
SPÉCIALITÉ LASERS, MATIÈRE ET NANOSCIENCES

PAR MATTHIEU MANGEAT

DE LA DISPERSION AUX VORTEX BROWNIENS DANS DES
SYSTÈMES HORS-ÉQUILIBRES CONFINÉS

SOUS LA DIRECTION DE DAVID S. DEAN ET THOMAS GUÉRIN

SOUTENUE LE MARDI 25 SEPTEMBRE 2018

MEMBRES DU JURY :

M. Jérôme CAYSSOL	Professeur, Université de Bordeaux	Président du Jury
M. Olivier BÉNICHOU	Directeur de Recherche au CNRS, LPTMC	Rapporteur
M. J. Miguel RUBÍ	Professeur, Université de Barcelone	Rapporteur
M. Peter C. W. HOLDSWORTH	Professeur, ENS Lyon	Examineur
M. David S. DEAN	Professeur, Université de Bordeaux	Directeur de thèse
M. Thomas GUÉRIN	Chargé de Recherche au CNRS, LOMA	Directeur de thèse

DE LA DISPERSION AUX VORTEX BROWNIENS DANS DES SYSTÈMES HORS-ÉQUILIBRES CONFINÉS

Cette thèse vise à caractériser la dynamique stochastique hors-équilibre de particules browniennes sous l'effet de confinement. Ce confinement est appliqué ici par des potentiels attractifs ou des frontières imperméables créant des barrières entropiques. Dans un premier temps, nous regardons la dispersion de particules sans interactions dans les milieux hétérogènes. Un nuage de particules browniennes s'étale au cours du temps sans atteindre la distribution d'équilibre de Boltzmann, et son étalement est alors caractérisé par une diffusivité effective inférieure à la diffusivité microscopique. Dans un premier chapitre, nous nous intéressons au lien entre la géométrie de confinement et la dispersion dans le cas particulier des microcanaux périodiques. Pour cela, nous calculons la diffusivité effective sans hypothèse de réduction de dimensionnalité, contrairement à l'approche standard dite de Fick-Jacobs. Une classification des différents régimes de dispersion est alors réalisée, pour toute géométrie autant pour les canaux continus que discontinus. Dans un second chapitre, nous étendons cette analyse à la dispersion dans les réseaux périodiques d'obstacles sphériques attractifs à courte portée. La présence d'un potentiel attractif peut, de manière surprenante, augmenter la dispersion. Nous quantifions cet effet dans le régime dilué, et montrons alors son optimisation pour plusieurs potentiels ainsi que pour une diffusion médiée par la surface des sphères. Ensuite, nous étudions la dynamique stochastique de particules browniennes dans un piège optique en présence d'une force non conservative créée par la pression de radiation du laser. L'expression perturbative des courants stationnaires, décrivant les vortex browniens, est dérivée pour les basses pressions en conservant le terme inertiel dans l'équation de Langevin sous-amortie. L'expression de la densité spectrale est également calculée permettant d'observer les anisotropies du piège et les effets de la force non conservative. La plupart des expressions analytiques obtenues durant cette thèse sont asymptotiquement exactes et vérifiées par des analyses numériques basées sur l'intégration de l'équation de Langevin ou la résolution d'équation aux dérivées partielles.

MOTS-CLÉS : dynamique stochastique, diffusion, hors-équilibre, dispersion, milieux hétérogènes, microcanaux, confinement, vortex brownien.

FROM DISPERSION TO BROWNIAN VORTICES IN OUT-OF-EQUILIBRIUM CONFINED SYSTEMS

This thesis aims to characterize the out-of-equilibrium stochastic dynamics of Brownian particles under the effect of confinement. This confinement is applied here by attractive potentials or impermeable boundaries creating entropic barriers. First, we look at the dispersion of particles without interaction in heterogeneous media. A cloud of Brownian particles spreads over time without reaching the Boltzmann equilibrium distribution, and its spreading is then characterized by an effective diffusivity lower than the microscopic diffusivity. In a first chapter, we are interested in the link between the confinement geometry and the dispersion in the particular case of periodic microchannels. For this, we calculate the effective diffusivity without dimensionality reduction assumption, instead of the standard Fick-Jacobs' approach. A classification of the different dispersion regimes is then performed for any geometry for both continuous and discontinuous channels. In a second chapter, we extend this analysis to dispersion in periodic networks of short-range attractive spherical obstacles. The presence of an attractive potential can surprisingly increase the dispersion. We quantify this effect in the dilute regime and then show its optimization for several potentials as well as for diffusion mediated by the surface of the spheres. Later, we study the stochastic dynamics of Brownian particles in an optical trap in the presence of a non-conservative force created by the radiation pressure of the laser. The perturbative expression of the stationary currents describing Brownian vortices is derived for the low pressures keeping the inertial term in the underdamped Langevin equation. The expression of the power spectrum density is also calculated to observe the trap anisotropies and the effects of the non-conservative force. Most of analytical expressions obtained during this thesis are asymptotically exact and verified by numerical analysis based on the integration of the Langevin equation or the resolution of partial differential equation.

KEYWORDS : stochastic dynamics, diffusion, out-of-equilibrium, dispersion, heterogeneous media, microchannels, confinement, Brownian vortices.

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, je tiens à remercier mes directeurs de thèse David Dean et Thomas Guérin de m'avoir accueilli au Laboratoire Ondes et Matière d'Aquitaine pour pouvoir réaliser cette thèse de doctorat. Sans leur aide et leurs conseils, ce travail n'aurait pu être aussi aboutit. Je les remercie également pour avoir été présents et disponibles dès que j'en avais besoin et cela malgré leurs autres obligations. Merci beaucoup à Thomas pour ses nombreuses relectures et ses remarques pertinentes pour améliorer ce manuscrit, jusqu'au dernier moment.

Je remercie également les membres du jury pour avoir accepté d'en faire partie : Olivier Bénichou, Miguel Rubí, Peter Holdsworth et Jérôme Cayssol. Merci aux rapporteurs Olivier Bénichou et Miguel Rubí pour la lecture de cette thèse en plein été, ainsi que pour leurs remarques et propositions de corrections.

Avant de continuer les remerciements, j'ai une forte pensée pour celui sans qui je ne serai pas en train d'écrire ces lignes aujourd'hui... il s'agit de mon père. Il ne pourra malheureusement pas les lire, lui qui voulait toujours savoir ce que j'allais faire dans ma vie professionnelle. Il nous a quitté ce Mercredi 8 Novembre 2017 pour un monde peut-être meilleur, à l'âge honorable de 86 ans... mais beaucoup trop tôt. J'ai également une pensée pour ma mère qui m'a toujours soutenue dans mes choix et dans ma vie. Je la remercie très chaleureusement pour sa présence.

Je tiens maintenant à remercier Yacine Amarouchene et Yann Louyer, pour la collaboration réalisée pendant la seconde partie de ma thèse. Merci à eux pour leurs explications des problèmes expérimentaux qui ne sont pas évidents pour un théoricien. Merci à Yacine pour ses nombreuses aides pour réaliser les simulations numériques. Je remercie également la direction du LOMA, à travers ses directeurs successifs : Jean-Pierre Delville et Fabio Pistolesi, ainsi que le service gestion pour m'avoir accueilli et aidé lors des démarches administratives pendant ces trois ans.

Je veux également remercier l'unité de formation de physique, et plus particulièrement sa directrice Touria Cohen-Bouhacina, de m'avoir permis d'enseigner pendant ma troisième année de thèse (pas forcément la plus appropriée). Merci aux différents responsables d'enseignements, qui m'ont fait confiance : Denise Mondieig, Christine Grauby-Heywang et Philippe Guionneau. Merci également à David Dean de m'avoir persuadé à faire cette mission d'enseignement, et de m'avoir encadré lors de la première année pour la formation de l'enseignement par l'enseignement, lors de travaux dirigés et de travaux pratiques.

Enfin, je remercie les différents doctorant qui ont été présents à divers moments de ma thèse, me permettant de décompresser dans les moments difficiles : Aboubakry Ly, avec qui j'ai partagé le bureau 128 pendant près de deux ans, Antoine Girot, David Rivière, Marion Mathelié-Guinlet, Mathilde Brossard, Raphaël Saiseau, Mikaël Ghadimi-Nassiri, Goce Koleski, Paul Gerberg, Quentin Schaefferbeke, Julie Baumard, et bien d'autres...

Merci à tous ceux qui sont venus assister à ma soutenance de thèse ! Merci également à tous ceux qui liront cette thèse dans le futur !

TABLE DES MATIÈRES

Remerciements	3
1 Introduction	9
I Historique des phénomènes diffusifs et mouvement brownien	9
II Contexte de la thèse : diffusion dans les milieux complexes	11
III Résumé des résultats	13
III-1 Dispersion dans les microcanaux périodiques	13
III-2 Dispersion dans un réseau périodique d'obstacles sphériques attractifs	15
III-3 Particules browniennes dans un piège optique en présence de forces non conservatives	17
2 Dispersion dans les microcanaux périodiques	21
I Problème étudié et approximation de Fick-Jacobs	23
I-1 Dynamique des particules browniennes	23
I-2 Approximation de Fick-Jacobs basique	24
I-3 Améliorations du résultat de Jacobs	24
II Développement de formules exactes pour la diffusivité effective	27
II-1 Équation de Fick-Jacobs généralisée entre deux hypersurfaces	27
II-2 Dérivation des formules de Kubo exactes pour la diffusivité effective	29
II-3 Étude d'une solution exacte	32
III Dispersion dans les canaux étroits	34
III-1 Diffusivité de Fick-Jacobs et classification entre canaux lisses et rugueux	34
III-2 Développement asymptotique en $\varepsilon \ll 1$	36
III-3 Que trouve-t-on pour un canal linéaire par morceaux ?	38
III-4 Comparaison avec les résultats numériques	38
IV Dispersion dans les canaux larges	39
IV-1 Ordre dominant et volume accessible	40
IV-2 Ordre sous-dominant universel	41
V Dispersion dans les canaux de taille intermédiaire	43
V-1 Un raccord entre canaux étroits et canaux larges : l'approximant de Padé	43
V-2 Dérivation de la diffusivité en présence de petites ouvertures	44
V-3 Classification des différents régimes de dispersion	51
VI Dispersion dans les canaux discontinus	52
VI-1 Présence d'une discontinuité simple	53
VI-2 Présence d'une cloison	59
VI-3 Cas général d'une discontinuité	60
VI-4 Relation avec la notion de pièges entropiques localisés	62
VI-5 Comparaison avec une réduction unidimensionnelle	63
VII Conclusion sur la dispersion dans les canaux	64
3 Dispersion dans un réseau périodique d'obstacles sphériques attractifs	65
I Problème étudié et équations pour la diffusivité effective	67
II Effet entropique des obstacles sur la dispersion	68
II-1 Dispersion dans un réseau dilué de sphères non-attractives	69
II-2 Dispersion dans un réseau encombré de sphères non-attractives	70
III Dispersion en présence d'un potentiel attractif sur la surface des sphères	72
III-1 Étude numérique d'un potentiel exponentiel	72
III-2 Potentiels localisés sur la surface de la sphère	75

IV	Optimisation pour une dispersion médiée par la surface des sphères	79
IV-1	Dérivation des formules de Kubo	79
IV-2	Limite diluée et relation avec le résultat en présence d'un potentiel	84
V	Conclusion sur la dispersion dans un réseau périodique d'obstacles	86
4	Particules browniennes dans un piège optique en présence de forces non conservatives	89
I	Modélisation des particules browniennes dans un piège optique	91
I-1	Expressions du potentiel anharmonique et des forces de scattering	91
I-2	Simulations numériques	93
I-3	Grandeurs physiques expérimentales	93
II	Développement perturbatif pour une force de scattering faible	94
II-1	Expression générale pour une perturbation de l'équation de Fokker-Planck	95
II-2	Cas de la dynamique brownienne suramortie	96
II-3	Cas de la dynamique brownienne sous-amortie	98
III	Expressions stationnaires exactes	104
III-1	Expressions explicites dans le régime suramorti	104
III-2	Généralisation au régime sous-amorti	112
IV	Densités spectrales de puissance pour des particules sous-amorties	115
IV-1	Densité spectrale de puissance S_{zz}	115
IV-2	Signature de la brisure de symétrie par renversement du temps	118
V	Conclusion sur les vortex browniens	119
5	Conclusion et Perspectives	121
I	Dispersion dans les microcanaux	121
II	Dispersion dans un réseau d'obstacles attractifs	122
III	Vortex browniens créés par un piège optique	123
	Bibliographie	125
	ANNEXES	137
A	Dispersion dans les canaux asymétriques	137
I	Formules exactes pour la diffusivité effective	137
II	Dispersion dans les canaux étroits asymétriques	138
II-1	Diffusivité effective de Fick-Jacobs	138
II-2	Développement asymptotique en $\varepsilon \ll 1$	139
III	Dispersion dans les canaux larges asymétriques	141
B	Calcul alternatif de la diffusivité effective dans les canaux larges	143
I	Expression asymptotique de la diffusivité effective	143
I-1	Solution à l'intérieure de la couche limite	143
I-2	Expression de la diffusivité effective	144
II	Résolution du système des γ_n par la méthode de Carleman	145
II-1	Équation de Wiener-Hopf du premier ordre	145
II-2	Étude du noyau $K(z)$	146
II-3	Résolution du problème de Riemann homogène	147
II-4	Résolution du problème de Riemann inhomogène	148
II-5	Détermination de la constante α	149
C	Dérivation du résultat de Maxwell avec les formules de Kubo	151
I	Résultat de Maxwell en absence d'attraction	151
II	Résultat de Maxwell étendu pour le puits de potentiel carré	152

D Dispersion dans les réseaux d'obstacles attractifs	155
I Potentiel en carré inverse	155
II Puits de potentiel triangulaire localisé sur la surface	156
E Opérateur associé au processus d'Ornstein-Uhlenbeck	159
I Processus d'Ornstein-Uhlenbeck	159
II Généralisation avec un terme inertiel	160
F Densité de probabilité stationnaire dans le régime suramorti	163
I Par la méthode du déterminant	163
I-1 Détermination du déterminant de l'opérateur \mathcal{L}_s	164
I-2 Détermination de la fonction de Green de l'opérateur \mathcal{L}_s	165
II Par la méthode de Feynman-Kac	166
G Anharmonicités du piège optique	169
H Publications	173

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

I Historique des phénomènes diffusifs et mouvement brownien

Dans cette thèse, nous caractériserons certains aspects de la dynamique stochastique hors-équilibre de particules browniennes sous l'effet de (certains) confinements. Le mouvement brownien caractérise le mouvement aléatoire de microparticules dans un fluide, qui sont soumises uniquement aux chocs avec les particules de fluides. En 1827, le botaniste écossais Robert Brown [1] a été le premier à observer au microscope le mouvement erratique, auquel son nom sera donné par la suite, de particules micrométriques dans le fluide interne des grains de pollen de la plante *Clarkia pulchella*.

Les phénomènes diffusifs étaient, à cette date, au tout début de leur étude. En 1822, le mathématicien et physicien français Joseph Fourier [2] a déterminé, pour analyser les transferts de chaleur, une équation qui deviendra par la suite l'équation de diffusion de la chaleur. Celle-ci a été obtenue en décrivant le lien entre le flux de chaleur et le gradient de température, connue aujourd'hui sous le nom de *loi de Fourier*. En 1855, le physiologiste allemand Adolf Fick [3] s'est inspiré de la théorie de Fourier pour caractériser la diffusion de particules, en reliant le flux de particules avec le gradient de concentration des particules, nommée aujourd'hui *loi de Fick*. Il s'agit de la première théorie physique caractérisant la diffusion de particules, qui n'était pas encore reliée au mouvement dit brownien. Pendant la seconde moitié du XIX^e siècle, la théorie cinétique des gaz a été développée par le mathématicien et physicien écossais James Clerk Maxwell (en 1860) [4, 5] et le physicien autrichien Ludwig Boltzmann (en 1872 et 1877) [6, 7], donnant les distributions de Boltzmann et Maxwell-Boltzmann pour respectivement la position et la vitesse des particules gazeuses. Avec le physico-chimiste américain Josiah Willard Gibbs, Maxwell et Boltzmann sont alors à l'origine de la mécanique statistique [8] permettant la description statistique des systèmes physiques pour lesquels les ensembles statistiques (microcanoniques, canoniques et grand-canoniques) sont définis, revisitant la thermodynamique classique. Ces études permettent, en autres, de caractériser l'entropie d'un système en fonction du nombre d'états microscopiques accessibles (à l'origine de la constante de Boltzmann k_B), de décrire la dynamique d'un gaz hors de l'équilibre par l'équation dite de Boltzmann, ou de caractériser l'évolution d'un système hors de l'équilibre vers l'état d'équilibre thermodynamique (théorème H).

Au début du XX^e siècle, un premier modèle mathématique du mouvement brownien a été proposé par le mathématicien français Louis Bachelier [9] (en 1900), en l'appliquant au domaine des mathématiques financières. Il montre alors que c'est la moyenne quadratique du déplacement qui caractérise le mouvement et non sa moyenne arithmétique. Par ce résultat, le déplacement typique des microparticules est proportionnel à la racine carré du temps. En 1905, le physicien Albert Einstein [10] montre que la densité de probabilité $p(x, t)$ d'une particule brownienne (qui satisfait le mouvement brownien) située en x à l'instant t vérifie l'équation de diffusion

$$\frac{\partial p}{\partial t}(x, t) = D_0 \frac{\partial^2 p}{\partial x^2}(x, t) \quad (1.1)$$

introduite par Fourier. Il définit alors le coefficient de diffusion D_0 (microscopique) en établissant sa relation avec la friction γ s'écrivant $D_0 = k_B T / \gamma$ avec la constante de Boltzmann k_B et la température T . Elle est connue aujourd'hui sous le nom de *relation d'Einstein*. Il s'agit de la preuve que le mouvement brownien et le processus de diffusion ne font qu'un. Cela conforte alors la théorie atomique, considérant que la matière est constituée de molécules et d'atomes. En parallèle, le physicien australien William Sutherland (en 1905) [11] et le physicien polonais Marian Smoluchowski (en 1906) [12] obtiennent des résultats identiques à Einstein. L'équation développée par Smoluchowski (généralisant l'équation de diffusion en présence d'un potentiel) caractérise le mouvement brownien et servira de base à l'étude des

processus stochastiques. En 1908, le physicien français Paul Langevin propose une première approche dynamique du mouvement brownien à partir de la seconde loi du mouvement de Newton (applicable pour la valeur moyenne de la vitesse) en introduisant une force aléatoire $\mathbf{F}(t)$ traduisant les fluctuations de la trajectoire de la particule brownienne causées par les collisions avec les particules du fluide. Cette force est de moyenne nulle et ses valeurs prises à deux temps différents sont indépendantes. Elle est appelée aujourd'hui *bruit blanc gaussien*. Il considère également que les particules browniennes sont soumises à une force de frottement proportionnelle à la vitesse \mathbf{v} et égale à $-\gamma\mathbf{v}$. Il montre alors l'équation (où m représente la masse de la particule brownienne)

$$m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -\gamma\mathbf{v} + \mathbf{F}(t) \quad (1.2)$$

connue aujourd'hui sous le nom d'*équation de Langevin*. En considérant les résultats de la théorie cinétique des gaz, donnant la variance de la vitesse $\langle \mathbf{v}^2 \rangle = dk_B T/m$ (en dimension d), il reconnaît la relation d'Einstein pour le régime diffusif des temps longs. En 1909, le physicien français Jean Perrin [13] mesure expérimentalement les trajectoires irrégulières des particules browniennes, qui décrivent des « courbes sans tangente des mathématiciens ». Ces mesures lui ont permis de déterminer la valeur du nombre d'Avogadro à partir de la constante de diffusion. Il a également confirmé que les particules browniennes satisfaisaient la statistique de Maxwell-Boltzmann, permettant de valider rigoureusement la théorie atomique [14]. En 1914, les physiciens néerlandais Adriaan Daniël Fokker et allemand Max Planck [15, 16] démontrent à partir de l'équation de Langevin, une équation pour la densité de probabilité généralisant l'équation de diffusion et l'équation de Smoluchowski pour toutes forces (conservatives ou non), appelée aujourd'hui *équation de Fokker-Planck*. Elle permet de caractériser notamment les processus markoviens sans mémoire, étudiés par le mathématicien russe Andreï Markov [17] en 1906.

Ces différentes études réalisées sur un peu plus d'une décennie ont posé les bases de la dynamique stochastique et des processus diffusifs, qui seront intensivement étudiés depuis. Plusieurs descriptions mathématiques ont également été développées, permettant la caractérisation des processus stochastiques. En 1923, le mathématicien américain Norbert Wiener [18] a proposé une modélisation mathématique du mouvement brownien (pour une particule non massive) reprenant les résultats de Perrin, par l'introduction d'un processus stochastique possédant une trajectoire continue avec une vitesse infinie en tout point. Il définit alors la « fonction aléatoire fondamentale » appelée aujourd'hui *processus de Wiener*. Ce processus, souvent notée dW_t (ou dB_t), vérifie la propriété $dW_t^2 = dt$ et est relié à la force aléatoire de Langevin par $F(t)dt = \gamma\sqrt{2D_0}dW_t$, pour un processus unidimensionnel. En 1930, le physicien américain George Uhlenbeck et le mathématicien néerlandais Leonard Ornstein [19] ont développé un processus stochastique gaussien admettant une distribution stationnaire (au contraire du processus de Wiener) et correspondant au mouvement brownien dans un potentiel harmonique. Ce processus s'écrit alors pour la position x_t d'une particule brownienne non massive sous la forme générale (avec μ et λ dépendant du potentiel)

$$dx_t = -\lambda(x_t - \mu)dt + \sqrt{2D_0}dW_t. \quad (1.3)$$

En 1933, le mathématicien français Paul Lévy introduit un modèle probabiliste dont le mouvement brownien est un cas particulier. C'est surtout lui qui a dénommé le processus de Wiener sous le terme de « mouvement brownien » dans le premier grand ouvrage consacré à celui-ci [20]. Entre 1942 et 1951, le mathématicien japonais Kiyoshi Itô a développé le calcul stochastique correspondant au calcul différentiel spécifique du mouvement brownien (processus de Wiener). Une alternative au calcul d'Itô a été proposée par le physicien russe Ruslan Stratonovich [21] en 1960.

Quelques avancées physiques peuvent être maintenant mentionnées. Notamment, la relation d'Einstein a été généralisée en reliant la fonction de réponse linéaire (la friction) à une petite perturbation poussant le système hors de l'équilibre avec la fonction de corrélation (la constante de diffusion) correspondant aux fluctuations du système à l'équilibre. Il s'agit du théorème de fluctuation-dissipation (ou théorème Callen-Welton) formulé par l'ingénieur américain Harry Nyquist [22] en 1928 et démontré par les physiciens américains Herbert Callen et Theodore A. Welton [23] en 1951. Ce théorème est valide pour les systèmes satisfaisant le bilan détaillé, et a été récemment généralisé pour les systèmes hors-équilibres [24, 25]. La dynamique stochastique a été également étudiée pour des systèmes hors-équilibres. En 1931, le physicien américain Lars Onsager [26, 27] a généralisé les lois de Fourier et de

Fick par ses relations de réciprocity, donnant les relations dites d'Onsager-Casimir [28]. En 1957, les physiciens japonais Ryogo Kubo et américain Melville Green [29,30] ont démontré, dans le cadre de la réponse linéaire, une expression exacte reliant le coefficient de transport avec une intégrale temporelle de la fonction d'autocorrélation.

II Contexte de la thèse : diffusion dans les milieux complexes

La diffusion dans les milieux simples est donc parfaitement caractérisée par tous ces résultats. Cependant, les phénomènes diffusifs dans les milieux complexes sont moins bien compris, bien qu'apparaissant dans de nombreux contextes. De nombreuses études récentes sont réalisées pour caractériser les systèmes biologiques (cellules vivantes, canaux ioniques, nanopores, zéolites, ADN) [31], la diffusion anormale [32], la microfluidique [33,34], les milieux hétérogènes [35] ou les moteurs browniens [36]. Les concepts de la mécanique statistique d'équilibre tels que l'énergie libre ou la distribution de Maxwell-Boltzmann, ne permettent pas de décrire la dynamique des particules browniennes pour ces problèmes. Nous nous intéressons ici à l'aspect hors-équilibre de certains processus stochastiques. L'équation de Fokker-Planck générale pour la densité de probabilité $p(\mathbf{x}, t)$ d'une particule brownienne située en \mathbf{x} à l'instant t s'écrit

$$\frac{\partial p}{\partial t}(\mathbf{x}, t) = \nabla \cdot [D(\mathbf{x})\nabla p(\mathbf{x}, t) - \mathbf{u}(\mathbf{x})p(\mathbf{x}, t)] = -\nabla \cdot \mathbf{J}(\mathbf{x}, t), \quad (1.4)$$

pour une diffusivité inhomogène $D(\mathbf{x})$ et une vitesse de dérive $\mathbf{u}(\mathbf{x})$ s'écrivant généralement

$$\mathbf{u}(\mathbf{x}) = \beta D(\mathbf{x}) [\mathbf{F}(\mathbf{x}) - \nabla V(\mathbf{x})], \quad (1.5)$$

en présence d'une force non conservative $\mathbf{F}(\mathbf{x})$ et d'un potentiel $V(\mathbf{x})$, sans oublier l'équation de flux nul $\mathbf{n} \cdot \mathbf{J}(\mathbf{x}, t) = 0$ sur les bords du domaine. L'expression de cette densité de probabilité $p(\mathbf{x}, t)$ n'est pas connue dans le cas général.

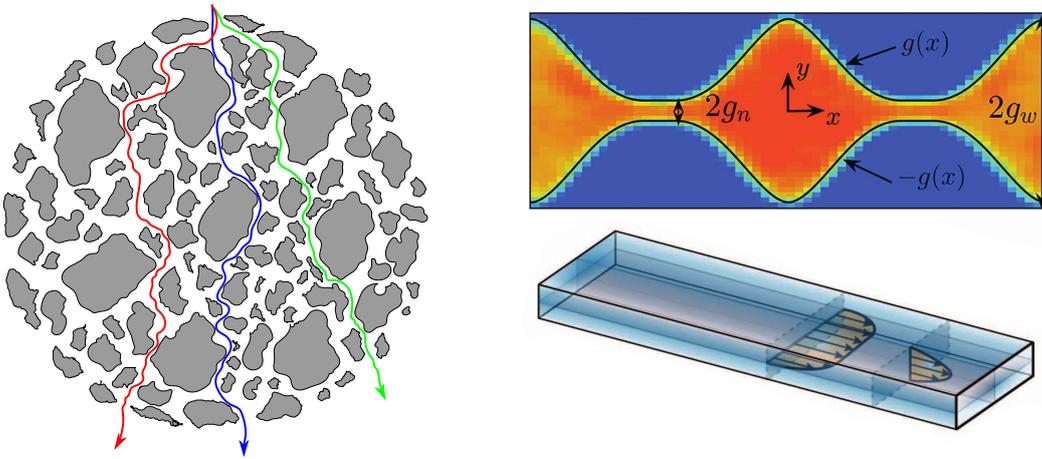


FIGURE 1.1 – Dispersion dans un milieu poreux (à gauche) et dans des microcanaux (à droite), étudiés par Yang *et al.* [33] (en haut à droite) et par Aminian *et al.* [34] (en bas à droite).

Dans un premier temps, nous étudierons la dispersion de particules browniennes dans les microcanaux et les milieux hétérogènes (en présence d'obstacles), permettant de comprendre l'étalement d'un nuage de particules initialement proches. La taille typique de cet étalement augmente au cours du temps et est alors caractérisée par la diffusivité effective D_e pour les temps longs, inférieure à la diffusivité effective D_0 . La distribution de Boltzmann n'est donc pas atteinte dans le régime des temps longs. En 1953, Geoffrey Ingram Taylor [37–39] a étudié la diffusion (dispersion) de particules dans un flot de Poiseuille uniforme, dans un tube circulaire avec des parois imperméables. Il a montré que le cisaillement augmentait la diffusivité effective en étalant le nuage de particules. C'est ce phénomène qui est appelé aujourd'hui *dispersion de Taylor*. Cette dispersion dépend fortement de la géométrie du canal étudié. En 1956, Rutherford Aris [40] a étendu les résultats de Taylor en présentant une analyse par la méthode des moments. La théorie proposée par Taylor et Aris a été généralisée pour de nombreux systèmes [41]. Elle permet également de décrire les flots hydrodynamiques dans les milieux poreux [42, 43] modélisés par la loi de Darcy (loi similaire à celles de Fourier et Fick, reliant le débit

volumique au gradient de pression et caractérisant la perte de charge dans un fluide) ou dans les microcanaux [33, 34, 44]. Dans un second temps, nous étudierons la dynamique de particules browniennes en présence d'une force non conservative. La distribution stationnaire est inconnue, contrairement aux systèmes à l'équilibre. Des courants stationnaires sont alors présents. Nous aborderons cette étude dans un piège optique pour lequel la force non conservative crée des vortex browniens dont nous étudierons la géométrie par le calcul des courants stationnaires. Ces deux études, basées sur la caractérisation de la dispersion et des vortex browniens, sont des exemples de dynamique stochastique hors-équilibre en présence de confinement.

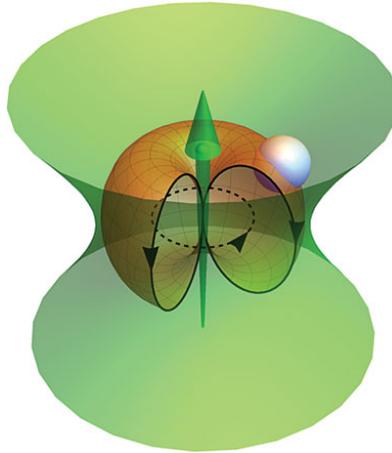


FIGURE 1.2 – Modélisation du piège optique réalisée par Yevick *et al.* [45], montrant l'existence des vortex browniens en présence d'une force non conservative.

Dans cette thèse, nous développerons des expressions analytiques qui seront pour la plupart asymptotiquement exactes. Elles seront basées sur la dérivation de la diffusivité effective, dont des formules exactes ont été récemment développées par Guérin et Dean [46, 47] similaires aux relations de Green-Kubo. Nous développerons également des expressions exactes de la densité de probabilité et du courant stationnaires par des méthodes analytiques basées sur le calcul d'intégrales de chemins et de déterminants d'opérateur. De nombreux résultats perturbatifs seront développés, nécessitant quelques fois des développements de type couche-limite. Nous vérifierons la majorité de ces résultats analytiques par des analyses numériques basées sur l'intégration de l'équation de Langevin (appelée *simulations numériques*) ou la résolution d'équation aux dérivées partielles à l'aide de solveurs numériques tels que FlexPDE [48] ou FreeFem++ [49].

Tout d'abord, nous étudierons dans le chapitre 2 la dispersion de particules browniennes dans les microcanaux périodiques. Nous y montrerons le lien entre la géométrie de confinement et la dispersion, à travers une classification des différents régimes de dispersion pour les canaux étroits, les canaux présentant des petites ouvertures et les canaux larges. Nous calculerons la diffusivité effective sans hypothèse de réduction de dimensionnalité, contrairement à l'approche standard de Fick-Jacobs. Cette étude sera réalisée en développant des formules exactes et un formalisme basé sur l'analyse complexe permettant l'accès à des résultats asymptotiquement exacts. Nous y dériverons également une expression de la diffusivité effective pour les canaux présentant des discontinuités de profil. Puis dans le chapitre 3, nous étendrons ces résultats à la dispersion dans les réseaux périodiques d'obstacles sphériques attractifs. Nous quantifierons la dispersion dans le régime dilué, pour plusieurs potentiels attractifs à courte portée. Nous dériverons alors une optimisation de la dispersion en fonction de temps de premier passage, analogue à une diffusion médiée par la surface des sphères. Enfin dans le chapitre 4, nous étudierons la dynamique stochastique de particules browniennes dans un piège optique en présence d'une force non conservative créée par la pression de radiation du laser. Nous développerons l'expression des courants stationnaires, décrivant les vortex browniens, dérivée pour un modèle minimal du piège optique dans la limite des basses pressions. Nous dériverons également l'expression de la densité spectrale permettant d'observer les anisotropies du piège et les effets de la force non conservative.

III Résumé des résultats

Avant de commencer, nous allons résumer dans cette section les principaux résultats obtenus pendant cette thèse, sans indiquer ni leur démonstration ni leur validation par une analyse numérique.

III-1 Dispersion dans les microcanaux périodiques

Dans le chapitre 2, nous étudions la dispersion de particules browniennes ponctuelles dans les microcanaux périodiques. Caractériser la dispersion consiste à comprendre comment un nuage de particules initialement proches va s'étendre au cours du temps dans un milieu complexe. C'est un phénomène qui apparaît dans de nombreux contextes, comme le mélange [35, 50, 51] ou le tri [52] de particules browniennes, l'étalement de tâches de polluants [53, 54] ou la cinétique des réactions chimiques [55]. Ici, nous nous intéressons à un exemple de dispersion dans les milieux confinés [36, 56, 57], dont l'étude est importante pour les systèmes biologiques [31, 58] (canaux ioniques, cellules vivantes, réseaux neuronaux, ADN, ...), les zéolites [59] ou les milieux poreux [42]. Plusieurs études récentes ont examiné la dispersion dans les microcanaux en présence de flots hydrodynamiques [33, 34, 44, 56, 60, 61], de particules actives [62–64], de polymères [65], d'effets électrostatiques dans les solutions électrolytes [66, 67] ou d'effets d'encombrement stérique entre les particules browniennes [68–72]. Cependant, nous nous concentrons ici uniquement sur le lien entre la géométrie du confinement et la dispersion. En effet, même pour des particules browniennes ponctuelles et sans interactions, dans un fluide au repos, il est bien connu que le confinement peut induire une réduction significative de la diffusivité effective D_e par rapport à la diffusivité microscopique D_0 . La première théorie quantitative pour ce phénomène, considérée comme standard et basée sur une réduction de dimensionnalité de l'espace, a été introduite par Jacobs [73] en 1935, connue aujourd'hui sous le nom de *Fick-Jacobs*. De nombreuses études ont amélioré cette approche [74–88], ou l'ont généralisée en présence de forces longitudinales [56, 89, 90]. D'autres approches basées sur des théories de premier passage [58, 91] ou sur le piégeage des particules près des discontinuités du canal, quand celui-ci est discontinu [86, 92, 93], ont été développées pour la dispersion mais leur domaine de validité est incertain.

Nous présentons, ici, les résultats obtenus pour des canaux périodiques, symétriques et bidimensionnels avec des parois situées en $y = \pm h(x)$, avec $h(x+L) = h(x)$ et L la périodicité, dans le système de coordonnées cartésiennes (x, y) . Ces résultats sont étendus, lorsque cela est possible, pour les canaux bidimensionnels asymétriques et tridimensionnels axisymétriques dans le texte principal. Dans un premier temps, nous dérivons des formules exactes pour obtenir l'expression de la diffusivité effective. En considérant la dispersion de particules entre deux hypersurfaces, nous pouvons généraliser les formules de Kubo de Guérin et Dean [46, 47] pour ce système. Ces formules de Kubo nous donnent alors un moyen d'obtenir des résultats numériques exacts et des résultats analytiques asymptotiquement exacts. En appliquant ce résultat en dimension $d = 2$, l'expression de la diffusivité effective peut être obtenue en considérant une fonction auxiliaire analytique $w(z)$ de la variable complexe $z = x + iy$. Elle satisfait les équations

$$\operatorname{Im} w(x + ih(x)) = h(x) - C, \quad \frac{D_e}{D_0} = \frac{C}{\langle h \rangle}, \quad (1.6)$$

où la constante C peut être déterminée avec la condition de périodicité $w(z+L) = w(z)$ sur la fonction auxiliaire. La notation $\langle h \rangle$ représente la moyenne spatiale de la hauteur $h(x)$ sur une période L . Il s'agit d'un formalisme très compact qui tient en une seule ligne. Ce formalisme nous permet notamment de retrouver le résultat exact développé par Zwanzig [94] pour une géométrie particulière de canal.

Ensuite, nous réalisons la classification des différents régimes de dispersion en fonction de la géométrie du canal. En définissant les longueurs a et H représentant respectivement la hauteur minimale et la variation de hauteur du canal, nous pouvons considérer deux nombres sans dimensions : $\varepsilon = a/L$ et $\xi = H/a$ caractérisant la géométrie du canal. Dans la limite des canaux étroits où $\varepsilon \ll 1$, nous retrouvons l'expression de la diffusivité de Fick-Jacobs donnée par l'équation

$$\frac{D_e}{D_0} \simeq \frac{D_{\text{FJ}}}{D_0} = \frac{1}{\langle h \rangle \langle h^{-1} \rangle}. \quad (1.7)$$

Cette expression nous permet de distinguer deux types de canaux en fonction du comportement près de

la hauteur minimale du canal, dans la limite de fortes corrugations $\xi \gg 1$. En supposant que la hauteur s'écrit $h(x) = a + \Lambda|x|^\nu$ près de son minimum, la diffusivité de Fick-Jacobs se réécrit en fonction du temps de premier passage à travers un entonnoir [58] pour un exposant $\nu > 1$, et ne dépend pas de la géométrie du reste du canal. Pour un exposant $\nu < 1$, la diffusivité de Fick-Jacobs tend vers une constante dans la limite $\xi \rightarrow \infty$. Ces deux régimes de dispersion, contrôlés par la géométrie près de la hauteur minimale du canal, définissent respectivement les canaux *lisses* et *rugueux*. Dans la limite $\varepsilon \ll 1$, nous dérivons également le développement asymptotique de la diffusivité effective s'écrivant pour $h(x) = \varepsilon\zeta(x)$

$$\begin{aligned} \frac{D_e}{D_0} = & \langle \zeta \rangle^{-1} \left[\langle \zeta^{-1} \rangle + \frac{\varepsilon^2}{3} \langle \zeta'^2 / \zeta \rangle - \frac{\varepsilon^4}{45} (4 \langle \zeta'^4 / \zeta \rangle + \langle \zeta''^2 \zeta \rangle) \right. \\ & \left. + \frac{\varepsilon^6}{945} (44 \langle \zeta'^6 / \zeta \rangle + 5 \langle \zeta^2 \zeta''^3 \rangle + 45 \langle \zeta'^3 \zeta''^2 \rangle + 2 \langle \zeta^3 \zeta''^2 \rangle) + \mathcal{O}(\varepsilon^8) \right]^{-1}, \end{aligned} \quad (1.8)$$

permettant de vérifier le résultat de Kalinay et Percus [76], obtenu en considérant une réduction de dimensionnalité, à l'ordre $\mathcal{O}(\varepsilon^6)$ et celui de Dorfman et Yariv [85] à l'ordre $\mathcal{O}(\varepsilon^4)$. Nous retrouvons également la resommation de Kalinay et Percus, pour les canaux linéaires où $h''(x)$ est supposé nul pour tout x . Malheureusement, ce type de canaux périodiques n'existe que pour le cas trivial d'un canal plat. Ces résultats pour les canaux étroits montrent que la réduction de dimensionnalité proposée par Jacobs dans les années 30 est valide, bien que le processus unidimensionnel ne soit généralement pas markovien.

Puis, nous étudions la limite opposée des canaux larges où $\varepsilon \gg 1$. Les résultats numériques montrent que les résultats obtenus avec l'approximation de Fick-Jacobs ne donnent pas une valeur de la diffusivité effective correcte. La dispersion est contrôlée par les particules se trouvant à l'interface de la région rapide située en $|y| < a$ où les particules contribuent au déplacement longitudinal, et des régions lentes situées en $|y| > a$ où les particules sont piégées par les parois du canal. L'ordre dominant de la diffusivité effective est obtenu avec un argument physique en considérant que la contribution des régions lentes est nulle. Il s'agit d'un résultat obtenu pour la dispersion dans des peignes [95]. L'ordre sous-dominant de la diffusivité effective est dérivé à partir de notre formalisme complexe et s'écrit

$$\frac{D_e}{D_0} = \frac{a}{\langle h \rangle} \left[1 + \frac{\ln 2}{\pi \varepsilon} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{\varepsilon^2}\right) \right], \quad (1.9)$$

faisant intervenir seulement la géométrie près de la hauteur minimale du canal et une constante universelle $\ln 2/\pi$. Ce résultat peut être obtenu avec une méthode alternative plus mathématique basée sur la résolution des formules de Kubo et d'une équation de type Wiener-Hopf.

Ensuite, pour étudier la dispersion dans les canaux de taille intermédiaire (pour des valeurs de ε intermédiaires), nous définissons un approximant de Padé permettant de relier les résultats asymptotiques pour $\varepsilon \ll 1$ et $\varepsilon \gg 1$. Celui-ci approxime assez bien les valeurs numériques dans le régime intermédiaire pour les canaux *lisses*, mais présente quelques défauts pour des fortes corrugations $\xi \gg 1$. Il s'agit alors d'un nouveau régime où la dispersion est contrôlée par la présence de petites ouvertures. En suivant les formalismes de Ward et Keller [96] et de Pillay *et al.* [97] développés en considérant perturbativement les petites ouvertures, nous montrons que la diffusivité effective s'écrit

$$\frac{D_e}{D_0} \simeq \frac{\pi L}{2 \langle h \rangle} \frac{1}{\ln(2\kappa/\varepsilon)}, \quad (1.10)$$

où κ est défini par $\ln \kappa = (\pi/2)[R(\mathbf{x}_-, \mathbf{x}_-) + R(\mathbf{x}_+, \mathbf{x}_+) - G(\mathbf{x}_-, \mathbf{x}_+) - G(\mathbf{x}_+, \mathbf{x}_-)]$ avec les fonction R et G dépendant de la pseudo-fonction de Green [98] du domaine sans ouverture. En comparant ce résultat avec celui de Pillay *et al.* [97], nous remarquons que la diffusivité effective peut s'écrire en fonction du temps de premier passage pour aller d'une petite ouverture, considérée réfléchissante, à la petite ouverture suivante. Ce temps diffère ici du temps moyen global de premier passage pour atteindre une petite ouverture, par la correction du terme logarithmique donnée par κ . Nous avons alors obtenus trois régimes de dispersion contrôlés par la géométrie des canaux : canaux étroits, canaux larges et canaux présentant des petites ouvertures. Les limites de validité des trois expressions de la diffusivité effective associées, sont définies par des lignes de transitions se trouvant en $\varepsilon = 1$ et $\varepsilon \xi^{1/\nu} = 1$ pour les canaux *lisses* et en $\varepsilon = 1$ et $\varepsilon \xi = 1$ pour les canaux *rugueux*.

Enfin, nous étudions la dispersion dans les canaux étroits présentant des discontinuités de profil. Le résultat asymptotique développé pour les canaux étroits n'est valable qu'à ordre $\mathcal{O}(\varepsilon^0)$, pour une fonction $h'(x)$ qui diverge au niveau des discontinuités. Ici, l'approximation de Fick-Jacobs ne peut pas être utilisée pour calculer les corrections. En utilisant notre formalisme complexe, nous dérivons alors une expression asymptotique de la diffusivité effective pour plusieurs discontinuités situées en $x = x_i$

$$\frac{D_e}{D_0} = \frac{1}{\langle h \rangle \langle h^{-1} \rangle} \left[1 - \frac{1}{L \langle h^{-1} \rangle} \sum_{i=1}^n \gamma(\nu_i) + \mathcal{O}(\varepsilon^2) \right], \quad (1.11)$$

où ν_i est un paramètre relié à la i^{e} discontinuité de la hauteur $h(x)$. Nous remarquons alors que le piégeage des particules est plus important proche des discontinuités (correction d'ordre $\mathcal{O}(\varepsilon)$) que dans les sections continues (correction d'ordre $\mathcal{O}(\varepsilon^2)$), faisant diminuer tous deux la valeur de la diffusivité effective. La fonction $\gamma(\nu)$ dépend de la géométrie de la discontinuité. Nous obtenons des expressions exactes pour celle-ci, pour des discontinuités simples où la valeur de $h(x)$ passe de h_- à h_+ de gauche à droite de la discontinuité

$$\gamma_d(\nu) = \frac{1 + \nu^2}{\pi \nu} \ln \left| \frac{1 + \nu}{1 - \nu} \right| - \frac{2}{\pi} \ln \left| \frac{4\nu}{1 - \nu^2} \right|, \quad \nu = \frac{h_+}{h_-}, \quad (1.12)$$

ou pour des cloisons où les valeurs à gauche et à droite de la hauteur du canal sont identiques $h_- = h_+$ mais avec une valeur différente h_0 au point de discontinuité

$$\gamma_c(\nu) = -\frac{4}{\pi} \ln \left(\sin \frac{\pi \nu}{2} \right), \quad \nu = \frac{h_0}{h_-}. \quad (1.13)$$

Une expression implicite est également obtenue pour les canaux présentant une discontinuité générale composée des deux précédents profils. Ces fonctions $\gamma(\nu)$ sont reliées aux taux de piégeages introduits par Berezhkovskii [93, 99], dont les expressions ont été obtenues par des approximations, et utilisés pour décrire la dispersion dans les canaux discontinus. Nous relierons également notre résultat asymptotiquement exact au résultat de Kalinay et Percus [100] obtenu avec une réduction de dimensionnalité, valable pour un seul ratio de discontinuité $\nu = 1/2$.

III-2 Dispersion dans un réseau périodique d'obstacles sphériques attractifs

Dans le chapitre 3, nous étudions la dispersion de particules browniennes ponctuelles dans un réseau périodique d'obstacles sphériques attractifs. La caractérisation de la dispersion dans les milieux hétérogènes apparaît dans de nombreux contextes physiques [35, 50–55]. Ici, nous nous intéressons à la dispersion dans les réseaux d'obstacles sphériques fixes. Il s'agit d'un modèle standard de l'étude de la diffusion dans les systèmes complexes, tels que les milieux poreux [101], les suspensions colloïdales [102] ou les cellules vivantes [103–105], permettant notamment de décrire les phénomènes de diffusion anormale. Plusieurs études ont également abordé ce modèle pour caractériser la dispersion en l'absence de forces extérieures ou de potentiels attractifs [83, 106–108]. En effet, la seule présence de ces obstacles sphériques implique un ralentissement de la dispersion des particules due à un piégeage entropique de celles-ci. Nous nous concentrons, ici, sur l'étude de l'optimisation de la dispersion en présence d'un potentiel attractif sur la surface des sphères. En effet, la plupart des systèmes biologiques ou colloïdaux mélangent la présence d'obstacles et d'interactions à longue portée telles que les forces électrostatiques [109] (de type Coulomb) avec éventuellement un écrantage (de type Yukawa), ou les forces intermoléculaires de type Van Der Waals ou Debye [110]. Plusieurs études ont été réalisées pour caractériser la dispersion dans des réseaux périodiques d'obstacles en présence de force extérieure [111, 112] ou de potentiel attractif [113–116]. Le comportement dû au potentiel attractif semble facile à comprendre. En effet, la dispersion des particules est ralentie par le piégeage des particules dans les minima locaux du potentiel. Ce ralentissement est relié au temps moyen d'échappement t_{esc} du minimum de potentiel, où la particule brownienne est piégée. Ce temps dépend de la barrière d'énergie ΔE à franchir et suit approximativement la loi d'Arrhénius $t_{\text{esc}} \sim \exp(\beta \Delta E)$ avec β l'inverse de la température. Cependant, l'effet du couplage des deux barrières entropique et énergétique sur la dispersion n'est pas si simple. En effet, Putzel *et al.* [116] ont récemment mis en évidence par des simulations numériques que la dispersion des particules était augmentée pour un potentiel attractif sur la surface de sphères par rapport au cas sans potentiel. Ce résultat est contre-intuitif par le fait que la présence d'un minimum

de potentiel puisse dépiéger une particule brownienne du confinement entropique des sphères. Cet effet pourrait cependant être compris si les surfaces des obstacles étaient suffisamment proches pour que les particules puissent passer de l'une à l'autre sans explorer le volume. Mais ce phénomène apparaît également dans la limite diluée d'obstacles !

Nous présentons, ici, les résultats obtenus pour la dispersion dans un réseau cubique, de périodicité L , d'obstacles sphériques de rayon R en présence d'un potentiel attractif $V(r)$ sur la surface de ceux-ci. Tout d'abord, nous regardons l'effet entropique des sphères dures sur la dispersion. Les résultats du chapitre 2 peuvent être appliqués en dimension $d = 2$ en considérant l'analogie de la dispersion dans un réseau d'obstacles et dans un canal [83]. Cela nous permet de déterminer deux régimes spécifiques de dispersion dépendant uniquement de la fraction volumique des obstacles $\varphi = V_d(R)/L^d$, où $V_d(R)$ le volume de l'hypersphère. Dans la limite diluée ($\varphi \ll 1$), nous dérivons l'expression asymptotique de la diffusivité effective à partir des formules de Kubo développées par Guérin et Dean [46, 47]. En utilisant une fois encore un formalisme complexe, la diffusivité effective s'écrit

$$\frac{D_e}{D_0} = 1 - \varphi + \mathcal{O}(\varphi^2), \quad \frac{D_e}{D_0} \simeq \frac{1}{1 + \varphi}. \quad (1.14)$$

Cette dernière expression est obtenue à partir des travaux de Maxwell [117] et dans notre formalisme en remplaçant les conditions aux limites périodiques par des conditions sur une sphère entourant l'obstacle. Elle est valide, étonnamment, jusqu'à une fraction volumique de l'ordre de $\varphi \sim 0.4$. Dans la limite encombrée ($\varphi \sim \varphi_c$), l'approximation de Fick-Jacobs peut être appliquée en utilisant la classification présentée dans le chapitre 3, justifiant l'utilisation de la réduction de dimensionnalité. Nous pouvons alors montrer à partir de la forme des formules de Kubo, ne faisant intervenir que la normale à la sphère, que la diffusivité effective unidimensionnelle peut s'écrire

$$\frac{D(x)}{D_0} = 1 - \frac{x^2}{3R^2} \Theta(R - |x|) \quad (1.15)$$

impliquant l'expression de la diffusivité effective dépendant du paramètre $\lambda = 2R/L$

$$\frac{D_e}{D_0} \simeq \left[(1 - \varphi) \left(1 - \lambda - \frac{\sqrt{3}\lambda \sqrt{2\pi\lambda - \ln(2 + \sqrt{3})}}{2(2\lambda^2 + 1)} + \frac{6\lambda^2}{(2\lambda^2 + 1)\sqrt{1 - \lambda^2}} \arctan \sqrt{\frac{1 + \lambda}{1 - \lambda}} \right) \right]^{-1}. \quad (1.16)$$

Cette expression donne une meilleure approximation de la diffusivité effective que celles développées par Keller et Sachs [118, 119] ainsi que par Dagdug *et al.* [83] et est valable pour des fractions volumiques supérieures à $\varphi \sim 0.67$.

Ensuite, nous étudions l'effet cumulé du piège entropique et du piège énergétique en présence d'un potentiel attractif $V(r)$ localisé sur la surface des sphères. Tout d'abord, nous regardons la dispersion dans le potentiel choisi par Putzel *et al.* [116], possédant une décroissance exponentielle loin de la surface des obstacles. Nous retrouvons numériquement le comportement de la diffusivité effective, admettant un maximum pour un potentiel attractif sur la surface de la sphère. Nous dérivons alors des expressions exactes de la diffusivité effective pour plusieurs exemples de potentiels dans la limite diluée (en dimension d quelconque) : le puits de potentiel carré et le puits de potentiel triangulaire. Ces potentiels ont une portée a et une amplitude V_0 . L'expression de la diffusivité effective développée par Cichocki et Felderhof [113–115] est alors retrouvée dans la limite diluée pour le puits de potentiel carré. Nous remarquons alors que la dispersion peut être maximisée même dans cette limite diluée. L'optimisation de la dispersion est réalisée dans la limite de faible portée du potentiel $\alpha = a/R \ll 1$ pour la variable $\xi = \alpha \exp(\beta V_0)$ fixée. La diffusivité effective s'écrit pour cette optimisation

$$\frac{D_e}{D_0} = 1 - \varphi \frac{d(d-1)\xi^2 - (d-1)\xi + 1}{(d-1)(\xi + 1)}. \quad (1.17)$$

En étudiant le puits de potentiel carré avec une barrière, nous remarquons que la dispersion est toujours maximisée quand le potentiel est concentré sur la surface des obstacles et la diffusivité effective vérifie l'équation

$$\frac{D_e}{D_0} = 1 - \varphi \frac{d(d-1)[(d-1)\tau + 1]\xi^2 - (d-1)(1-\tau)\xi + 1}{(d-1)[(d-1)\tau + 1]\xi + d-1} \quad (1.18)$$

en fonction des paramètres ξ et τ . Ces paramètres peuvent être exprimés en fonction des temps de premier passage pour atteindre la surface t_Σ^* en partant de l'extérieur de la portée du potentiel attractif

(renormalisé par le volume) et pour s'échapper de celle-ci t_{esc} via les relations

$$\xi = \frac{t_{\text{esc}}}{t_{\Sigma}^*}, \text{ et } \tau = \frac{D_0}{R^2} t_{\Sigma}^*. \quad (1.19)$$

Enfin, nous étudions la dispersion des particules browniennes en considérant que la diffusion est médiée par la surface des sphères. En notant, D_{Σ} la diffusivité sur la surface et D_B la diffusivité dans le volume, nous développons tout d'abord des formules de Kubo pour ce problème en fonction du taux d'absorption sur la surface k et du taux de désorption λ . À partir de celles-ci, nous montrons dans la limite diluée que la diffusivité effective satisfait l'expression

$$\frac{D_e}{D_B} = 1 - \varphi \frac{d(d-1)[(d-1)\tau + 1]\Delta\xi^2 - (d-1)[\Delta(d+1) - d - \Delta\tau]\xi + 1}{(d-1)[(d-1)\tau + 1]\Delta\xi + d - 1}, \quad (1.20)$$

avec $\Delta = D_B/D_{\Sigma}$ et les paramètres $\xi = kD_B/\lambda R$ et $\tau = 1/kR$. Cette expression est identique à celle obtenue pour le puits de potentiel carré avec une barrière, dans la limite $\Delta = 1$. Cette expression nous permet alors d'identifier les paramètres λ et k en fonction des temps de premier passage pour atteindre la surface t_{Σ}^* (renormalisé par le volume) et pour s'échapper de celle-ci t_{esc} via les expressions

$$\lambda = \frac{1}{t_{\text{esc}}} \text{ et } kD_B = \frac{R}{t_{\Sigma}^*}. \quad (1.21)$$

La dispersion dans un potentiel attractif localisé sur la surface des sphère est donc analogue à un processus de diffusion médiée par la surface des sphères et nous pouvons caractériser la diffusivité effective en fonction de deux paramètres adimensionnés : ξ et τ .

III-3 Particules browniennes dans un piège optique en présence de forces non conservatives

Dans le chapitre 4, nous étudions la dynamique stochastique de particules browniennes dans un piège optique en présence d'une force non conservative créée par la pression de radiation du laser. Les pièges et les pinces optiques développés par Ashkin dans les années 1970 et 1980 [120, 121] permettent de piéger ou de manipuler des objets de petites dimensions à l'aide d'un faisceau laser : des cellules vivantes [122] (virus, bactéries), des colloïdes [123–125], des nanoparticules [126–130] ou des atomes ultra-froids [131]. Ils ont permis la caractérisation de l'élasticité des brins d'ADN [132–137], la mesure de l'intensité de petites forces [138–140] et le développement de méthodes pour la détection des ondes gravitationnelles [141] ou de l'énergie noire [142]. Ils ont également été utiles pour vérifier des résultats de la physique statistique hors-équilibre comme le théorème de fluctuation-dissipation [143–146] ou de la mécanique quantique [147]. Dans ce cas, l'aspect hors-équilibre est souvent obtenu en faisant bouger le centre du piège par l'opérateur. Dans la plupart de ces études, le piège optique est essentiellement considéré comme harmonique. Cependant, la portée du piège est évidemment finie et le potentiel décroît loin du centre du faisceau laser. Ces pièges sont donc généralement anharmoniques et la pression de radiation du laser crée une force non conservative dans la direction longitudinale [139, 148, 149]. Il est donc intéressant de voir que le piège optique agit alors sur les particules browniennes comme un système hors-équilibre, ne vérifiant pas la distribution de Boltzmann, même lorsqu'il est statique (sans en bouger le centre). Cela conduit à la présence de courants stationnaires non nuls, décrivant les vortex browniens dont l'existence a été montrée pour des particules browniennes suramorties [150–154] à des températures et pressions ambiantes. Nous allons nous intéresser ici au régime sous-amorti en conservant le terme inertiel de l'équation de Langevin. Ce régime non caractérisé jusqu'à présent, est atteint quand le coefficient de friction devient faible, ce qui est réalisé dans la limite des faibles pressions.

Notre étude est réalisée en considérant l'équation de Langevin sous-amortie, en conservant le terme inertiel, pour la trajectoire $\mathbf{x}(t)$ de la particule brownienne en dimension $d = 3$

$$m \frac{d^2 \mathbf{x}}{dt^2}(t) = -\gamma \frac{d\mathbf{x}}{dt}(t) + \mathbf{F}(\mathbf{x}) + \sqrt{2k_B T \gamma} \boldsymbol{\xi}(t), \quad (1.22)$$

avec m la masse de la particule brownienne, γ le coefficient de friction, T la température et k_B la constante de Boltzmann. Nous dérivons alors l'expression de la force $\mathbf{F}(\mathbf{x})$ créée par le piège optique.

Elle s'écrit sous la forme $\mathbf{F}(\mathbf{x}) = -\nabla V_{\text{harm}}(\mathbf{x}) + \mathbf{F}_{\text{scat}}(\mathbf{x})$ avec le potentiel harmonique

$$V_{\text{harm}}(\mathbf{x}) = \frac{\kappa}{2} (x^2 + y^2 + \eta z^2), \quad (1.23)$$

en supposant une isotropie dans les directions x et y , et la force de scattering (non conservative)

$$\mathbf{F}_{\text{scat}}(\mathbf{x}) = \varepsilon \kappa a \left(1 - \frac{x^2 + y^2}{a^2} \right) \mathbf{e}_z. \quad (1.24)$$

Il s'agit du modèle le plus simple de piège optique faisant intervenir une force non conservative. À partir de la relation semi-phénoménologique entre le coefficient de friction dans un fluide et la pression donnée par [128, 155, 156], nous remarquons que la friction est proportionnelle à la pression dans le régime sous-amorti, pour des valeurs de la pression accessibles expérimentalement ($P < 10\text{mbar}$).

Ensuite, nous dérivons un formalisme pour obtenir l'expression de la déviation à la densité de probabilité stationnaire par rapport à la distribution de Maxwell-Boltzmann, notée $P_0(\mathbf{x}, \mathbf{v})$. Elle s'écrit sous la forme d'une formule de Green-Kubo. En considérant alors la force de scattering comme une perturbation, nous dérivons l'expression de la déviation $\Delta P_0(\mathbf{x}, \mathbf{v})$ dans l'espace des phases à l'ordre $\mathcal{O}(\varepsilon)$. Nous obtenons alors, en intégrant sur les vitesses, que la déviation à la densité de probabilité marginale en positions s'écrit

$$\frac{\Delta P_0(\mathbf{x})}{P_0(\mathbf{x})} = \frac{\varepsilon \beta \kappa z}{a} \left[a^2 - \frac{2}{\beta \kappa} + \eta \frac{(\eta - 4)(\eta - 2)Q^4 + 4(2\eta + 1)Q^2 + 12}{[\eta Q^2 + 2][(\eta - 4)^2 Q^2 + 6(2 + \eta)]} \left(\frac{2}{\beta \kappa} - x^2 - y^2 \right) \right]. \quad (1.25)$$

avec le facteur de qualité $Q = \sqrt{\kappa m}/\gamma$. Dans la limite suramorti $Q \ll 1$, nous vérifions l'expression perturbative dérivée par Moyses *et al.* [154]. Nous obtenons également l'expression de la densité de probabilité marginale en vitesses. Nous dérivons ensuite l'expression des courants stationnaires en positions et en vitesses, caractérisant les vortex browniens. L'expression du courant effectif dans l'espace des positions s'écrit

$$\overline{\mathbf{J}}_{\mathbf{x}}(\mathbf{x}) = P_0(\mathbf{x}) \frac{4\varepsilon \omega_0}{a} A_x(\eta, Q) \left[\eta z (x \mathbf{e}_x + y \mathbf{e}_y) + \left(\frac{2}{\beta \kappa} - x^2 - y^2 \right) \mathbf{e}_z \right], \quad (1.26)$$

pour lequel nous remarquons que la géométrie du rouleau est indépendante du taux d'amortissement (lié au facteur de qualité Q uniquement). L'amplitude du rouleau est donnée par l'expression

$$A_x(\eta, Q) = \frac{Q[(\eta + 2)Q^2 + 6]}{[\eta Q^2 + 2][(\eta - 4)^2 Q^2 + 6(2 + \eta)]}. \quad (1.27)$$

Cette amplitude est proportionnelle à la circulation du courant. Nous dérivons également une expression du courant effectif dans l'espace des vitesses. La géométrie de ces rouleaux est également indépendante de l'amortissement. Nous comparons alors nos résultats avec les simulations numériques, obtenues en intégrant l'équation de Langevin avec l'algorithme de Sivak *et al.* [157]. Elles permettent d'obtenir une représentation des rouleaux et vérifient ces résultats analytiques.

Puis, nous développons une expression exacte de la densité de probabilité stationnaire $P_s(\mathbf{x})$ dans le régime suramorti. Dans un premier temps, nous nous intéressons uniquement à la densité de probabilité stationnaire $P_s(z)$ en laissant les positions initiale et finale des processus d'Ornstein-Uhlenbeck $x(t)$ et $y(t)$ libres. Nous décomposons alors le processus $z(t)$ en deux processus indépendants : $z_B(t)$ soumis uniquement au mouvement brownien, qui est alors un processus d'Ornstein-Uhlenbeck, et $z_{\text{nc}}(t)$ soumis uniquement à la force non conservative faisant intervenir les carrés des processus $x(t)$ et $y(t)$. La densité de probabilité stationnaire du processus $z_B(t)$ est décrite par la distribution de Gibbs-Boltzmann. Nous dérivons donc uniquement la densité de probabilité stationnaire du processus $z_{\text{nc}}(t)$. Nous écrivons celle-ci sous la forme d'une intégrale de chemin sur les trajectoires $x(t)$ et $y(t)$. En utilisant les propriétés du processus d'Ornstein-Uhlenbeck, nous montrons que cette densité de probabilité s'écrit dans l'espace de Laplace comme le déterminant d'un opérateur. En calculant la valeur de ce déterminant, nous obtenons

$$\widehat{P}_{\text{nc}}(s) = \frac{(X_s/2)^{\alpha-1}}{\Gamma(\alpha) I_{\alpha-1}(X_s)}, \quad X_s = \frac{4\sigma}{\eta} \sqrt{s} \sqrt{\frac{\varepsilon}{a}} \quad (1.28)$$

avec $\alpha = 2/\eta$ et $\sigma = k_B T/\kappa$. Nous obtenons alors l'expression de la densité de probabilité stationnaire

$P_s(\mathbf{x})$ dans l'espace de Laplace. Elle est gaussienne en x et y avec une variance $\sigma^2 v(s)$

$$\widehat{P}_{\text{nc}}(x, y, s) = \frac{\widehat{P}_{\text{nc}}(s)}{2\pi\sigma^2 v(s)} \exp\left(-\frac{x^2 + y^2}{2\sigma^2 v(s)}\right), \quad v(s) = \frac{2\alpha I_\alpha(X_s)}{X_s I_{\alpha-1}(X_s)}. \quad (1.29)$$

Dans l'espace réel, la densité de probabilité stationnaire s'écrit

$$P_s(\mathbf{x}) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dk}{2\pi} \exp[-ik(z - z_0)] \widehat{P}_{\text{nc}}(x, y, ik) \widehat{P}_{\text{B}}(k) \quad (1.30)$$

avec $\widehat{P}_{\text{B}}(k)$ la transformée de Fourier de la distribution de Boltzmann. Cette expression nous permet de retrouver la théorie de perturbation d'ordre $\mathcal{O}(\varepsilon)$, et d'obtenir l'ordre suivant. Nous dérivons également l'expression perturbative du courant stationnaire à l'ordre $\mathcal{O}(\varepsilon^2)$. Nous généralisons ensuite ce résultat au régime sous-amorti.

Enfin, nous dérivons l'expression de la densité spectrale en z . Nous effectuons une nouvelle fois la décomposition du processus $z(t)$ en considérant les processus $z_{\text{B}}(t)$ et $z_{\text{nc}}(t)$ indépendants. La densité spectrale du processus d'Ornstein-Uhlenbeck $x(t)$ a une forme lorentienne

$$S_{xx}(\omega) = \frac{2k_{\text{B}}T\gamma}{(\kappa - m\omega^2)^2 + \omega^2\gamma^2}, \quad (1.31)$$

identique pour les processus $y(t)$ et $z_{\text{B}}(t)$. Nous obtenons, après avoir calculé la fonction d'autocorrélation de $x(t)^2$, l'expression de la densité spectrale en z

$$S_{zz}(\omega) = \frac{2k_{\text{B}}T\gamma}{(\eta\kappa - m\omega^2)^2 + \omega^2\gamma^2} \left[1 + \frac{8\varepsilon^2 k_{\text{B}}T\kappa}{a^2} \frac{4\gamma^2 + 4\kappa m + m^2\omega^2}{(\gamma^2 + m^2\omega^2)((4\kappa - m\omega^2)^2 + 4\omega^2\gamma^2)} \right]. \quad (1.32)$$

Nous remarquons alors la présence de deux pics : en $\omega = \sqrt{\eta}\omega_0$ (avec $\omega_0^2 = \kappa/m$) et $\omega = 2\omega_0$ correspondant aux signatures du processus d'Ornstein-Uhlenbeck et de la force non-conservative. La force non-conservative influe également sur l'état stationnaire via le plateau situé en $\omega = 0$

$$S_{zz}(0) = \frac{2k_{\text{B}}T}{\eta^2\kappa^2} \left[\gamma \left(1 + \frac{2\varepsilon^2 k_{\text{B}}T}{a^2\kappa} \right) + \frac{1}{\gamma} \frac{2\varepsilon^2 k_{\text{B}}Tm}{a^2} \right], \quad (1.33)$$

se comportant comme $1/\gamma$ dans la limite sous-amortie. Dans la limite suramortie, nous vérifions le résultat de De Messieres *et al.* [153]. Nous généralisons cette expression en considérant l'anisotropie du piège dans les directions x et y . Puis, nous validons que le processus est bien hors de l'équilibre à partir de la brisure de la symétrie sous renversement du temps.

CHAPITRE 2

DISPERSION DANS LES MICROCANNAUX PÉRIODIQUES

I	Problème étudié et approximation de Fick-Jacobs	23
I-1	Dynamique des particules browniennes	23
I-2	Approximation de Fick-Jacobs basique	24
I-3	Améliorations du résultat de Jacobs	24
II	Développement de formules exactes pour la diffusivité effective	27
II-1	Équation de Fick-Jacobs généralisée entre deux hypersurfaces	27
II-2	Dérivation des formules de Kubo exactes pour la diffusivité effective	29
II-3	Étude d'une solution exacte	32
III	Dispersion dans les canaux étroits	34
III-1	Diffusivité de Fick-Jacobs et classification entre canaux lisses et rugueux	34
III-2	Développement asymptotique en $\varepsilon \ll 1$	36
III-3	Que trouve-t-on pour un canal linéaire par morceaux?	38
III-4	Comparaison avec les résultats numériques	38
IV	Dispersion dans les canaux larges	39
IV-1	Ordre dominant et volume accessible	40
IV-2	Ordre sous-dominant universel	41
V	Dispersion dans les canaux de taille intermédiaire	43
V-1	Un raccord entre canaux étroits et canaux larges : l'approximant de Padé	43
V-2	Dérivation de la diffusivité en présence de petites ouvertures	44
V-3	Classification des différents régimes de dispersion	51
VI	Dispersion dans les canaux discontinus	52
VI-1	Présence d'une discontinuité simple	53
VI-2	Présence d'une cloison	59
VI-3	Cas général d'une discontinuité	60
VI-4	Relation avec la notion de pièges entropiques localisés	62
VI-5	Comparaison avec une réduction unidimensionnelle	63
VII	Conclusion sur la dispersion dans les canaux	64

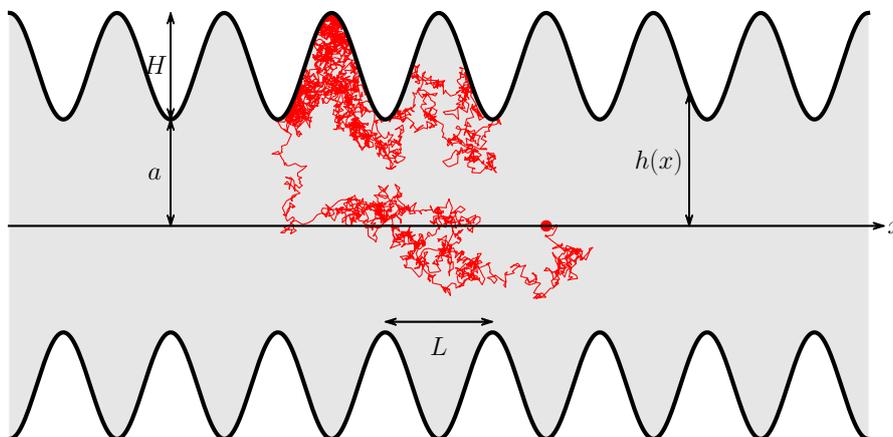


FIGURE 2.1 – Dispersion d'une particule brownienne ponctuelle dans un canal périodique de hauteur $h(x) = a + Hg(x/L)$ et de période L . Les longueurs a et H correspondent dans ce chapitre respectivement à la hauteur minimale et à la variation de hauteur du canal. Une simulation de l'équation de Langevin suramortie (2.3) est tracée pour une diffusivité microscopique D_0 isotrope et uniforme.

Dans ce chapitre, nous étudierons la dispersion de particules browniennes ponctuelles dans les microcanaux périodiques. Caractériser la dispersion consiste à comprendre comment un nuage de particules initialement proches va s'étendre au cours du temps dans un milieu complexe. C'est un phénomène qui apparaît dans de nombreux contextes, comme le mélange [35, 50, 51] ou le tri [52] de particules browniennes, l'étalement de tâches de polluants [53, 54] ou la cinétique des réactions chimiques [55]. Ici, nous nous intéressons à un exemple de dispersion dans les milieux confinés [36, 56, 57], dont l'étude est importante pour les systèmes biologiques [31, 58] (canaux ioniques, cellules vivantes, réseaux neuronaux, ADN, ...), les zéolites [59] ou les milieux poreux [42]. Plus particulièrement, la dispersion dans les microcanaux est l'objet de ce chapitre. Plusieurs études récentes ont abordé ce problème en examinant la dispersion en présence de flots hydrodynamiques [33, 34, 44, 56, 60, 61], de particules actives [62–64], de polymères [65], d'effets électrostatiques dans les solutions électrolytes [66, 67] ou d'effets d'encombrement stérique entre les particules browniennes [68–72].

Cependant, nous nous concentrerons ici uniquement sur le lien entre la **géométrie** du confinement et la **dispersion**. En effet, même pour des particules browniennes ponctuelles et sans interactions, dans un fluide au repos, il est bien connu que le confinement peut induire une réduction significative de la diffusivité effective par rapport à la diffusivité microscopique. La première théorie quantitative pour ce phénomène a été introduite par Jacobs [73] en 1935, connue aujourd'hui sous le nom de **Fick-Jacobs** et permet de comprendre l'origine de cette diminution de la diffusivité. Considérons (temporairement) le cas d'un canal bidimensionnel, de hauteur périodique $h(x)$ variant avec la position longitudinale x . À chaque position, la probabilité marginale de trouver une particule à une position x est plus importante dans les régions larges que dans les régions étroites. En termes physiques, nous pouvons définir une entropie effective $s(x) = k_B \ln h(x)$ obtenue en comptant le nombre de configuration à la position x , et donc un potentiel effectif $\varphi(x) = -Ts(x)$. Autrement dit, les régions étroites agissent comme des barrières entropiques, et les régions larges comme des pièges entropiques. La présence de ces barrières et pièges ralentit la dispersion dans la direction x par rapport à un canal plat. Quantitativement, ce raisonnement mène à une diffusivité effective D_e [158]

$$D_e = \frac{D_0}{\langle h \rangle \langle h^{-1} \rangle} \quad (2.1)$$

où D_0 est la diffusivité microscopique et $\langle f \rangle = \int_0^L dx f(x)/L$ représente la moyenne spatiale de la fonction $f(x)$ sur une période L .

Ce résultat n'est cependant pas général : il est basé sur une **réduction de dimensionnalité** de l'espace et suppose donc implicitement que le temps caractéristique de la dynamique dans la direction transverse est beaucoup plus faible que dans la direction longitudinale. Cette condition est réalisée dans la limite de canaux étroits où $h(x) \ll L$. De nombreuses études ont amélioré cette approche [74–88], ou l'ont généralisée en présence de forces longitudinales [56, 89, 90]. La plupart d'entre elles utilisent également cette réduction de dimensionnalité, ce qui revient à supposer une dynamique effective pour $x(t)$ qui est markovienne, c'est-à-dire sans mémoire. Cependant, il est connu qu'en général les processus de réduction de la dimension mènent à des processus à mémoire. Dans d'autres exemples physiques, comme l'étude du mouvement brownien en présence d'inertie, ou celui de l'évolution d'un dipôle dans un champ électrique variant avec l'espace, les procédures d'élimination adiabatique de variables rapides, similaires à Fick-Jacobs, aboutissent à des processus sans mémoire uniquement dans certains cas limites [159–161]. D'autres approches basées sur des théories de premier passage [58, 91] ou sur le piégeage des particules près des discontinuités du canal, quand celui-ci est discontinu [86, 92, 93], ont été développées pour la dispersion mais leur domaine de validité est incertain. Nous développerons donc dans ce chapitre des outils mathématiques permettant d'obtenir l'expression de la diffusivité effective sans utiliser de réduction de dimensionnalité pour toutes les géométries possibles de canaux : canaux étroits, canaux larges, canaux présentant de petites ouvertures et canaux discontinus.

Dans un premier temps, le problème physique étudié sera posé mathématiquement dans la section I. Les divers résultats obtenus grâce à l'approximation de Fick-Jacobs au cours des dernières décennies, et nécessitant une réduction de dimensionnalité, y seront ensuite récapitulés. Puis dans la section II, nous proposerons une généralisation de l'équation de Fick-Jacobs pour une dispersion de particules entre deux hypersurfaces conduisant à une formulation de la diffusivité effective aux temps longs D_e sous la forme d'équations aux dérivées partielles exactes. Un formalisme compact basé sur l'analyse complexe y

sera alors déduit pour les canaux bidimensionnels. Puis dans la section III, nous étudierons la dispersion dans les canaux étroits avec ce formalisme. Les expressions de la littérature basées sur l'approximation de Fick-Jacobs seront alors retrouvées et une classification des canaux continus discernant les canaux *lisses* des canaux *rugueux* sera alors développée. Dans la section IV, nous traiterons la dispersion de particules dans les canaux larges, peu étudiée jusqu'à présent dans la littérature. Ici, les méthodes basées sur une réduction de dimensionnalité sont vouées à l'échec. Nous montrerons que la dispersion est alors contrôlée par la géométrie du canal près de sa hauteur minimale et la diffusivité effective fera intervenir une constante universelle pour le premier ordre sous-dominant. Puis dans la section V, le régime de dispersion pour les canaux de taille intermédiaire sera alors considéré. Un approximant de Padé sera introduit pour raccorder les solutions des canaux étroits et larges. Les théories de premier passage en présence de petites ouvertures seront ensuite utilisées dans la limite des grandes variations de hauteur. Une classification des différents régimes de dispersion y sera alors proposée. Enfin dans la section VI, nous étudierons la dispersion de particules dans les canaux discontinus où l'approche de Fick-Jacobs est très limitée. Nous observerons que le piégeage entropique est plus prononcé au niveau des discontinuités. Nous définirons alors des taux de piégeages pour lesquels des formules analytiques exactes seront démontrées.

Finalement, notons que notre étude peut être appliquée pour d'autres milieux que des canaux. Par exemple, la dispersion dans les réseaux périodiques d'obstacles en présence ou non de forces, peut être ramenée à l'étude de la dispersion de particules dans les canaux périodiques [83]. En effet, une condition aux limites de Neumann est présente sur les lignes de symétries représentées sur la figure 3.2, identique à la présence de la paroi d'un canal. Cette remarque nous mènera au chapitre 3 où l'effet d'un potentiel attractif sera également étudié.

I Problème étudié et approximation de Fick-Jacobs

Dans ce chapitre, nous étudierons principalement la dispersion de particules browniennes dans les canaux bidimensionnels symétriques. Les parois de ces canaux sont définies pour le système de coordonnées cartésiennes (x, y) par les équations $y = -h(x)$ et $y = h(x)$, avec $h(x)$ représentant la hauteur (ou demi-largeur) par rapport à l'axe des abscisses (voir figure 2.1). Cependant, les résultats seront étendus aux canaux asymétriques dans l'annexe A. Pour ces derniers, les parois seront définies par les équations $y = h_1(x)$ et $y = h_2(x)$. Ces résultats pourront également être généralisés pour les canaux tridimensionnels axisymétriques. Ces *tubes* présentent une symétrie de révolution autour de l'axe x . La paroi de ceux-ci est alors définie pour le système de coordonnées cylindriques (r, ϑ, x) , où x représente ici la coordonnée habituellement notée z , par l'équation $r = h(x)$, avec $h(x)$ représentant le rayon du tube. Par soucis d'homogénéité de notations sur ce chapitre, l'allure générale de la hauteur $h(x)$ s'écrit sous la forme

$$h(x) = a + Hg\left(\frac{x}{L}\right) = \varepsilon\zeta(x) \quad (2.2)$$

où les longueurs a , H et L correspondent respectivement à la hauteur minimale, à la variation de hauteur et à la périodicité du canal et sont représentées sur la figure 2.1. La fonction $g(u)$ sans-dimension est une fonction 1-périodique dont l'image est strictement égale à l'intervalle $[0, 1]$ et peut éventuellement être discontinue. Cette relation permet de définir deux nombres (uniques) sans dimensions $\varepsilon = a/L$ et $\xi = H/a$ permettant de caractériser à eux seuls la géométrie des canaux et donc la dispersion des particules dans ceux-ci, tout au long de ce chapitre.

I-1 Dynamique des particules browniennes

La dynamique de particules browniennes dans les canaux à hauteurs variables, en absence de flot hydrodynamique, vérifie la dynamique brownienne caractérisée par l'équation de Langevin suramortie sur la position de la particule $\mathbf{x}(t)$ en dimension d

$$\frac{d\mathbf{x}}{dt}(t) = \sqrt{2D_0}\boldsymbol{\xi}(t), \quad (2.3)$$

en présence d'une diffusivité microscopique homogène et isotrope D_0 . $\boldsymbol{\xi}(t)$ est un bruit blanc gaussien tel que $\overline{\xi_i(t)\xi_j(t')} = \delta_{ij}\delta(t - t')$, où $\overline{\cdot}$ représente ici la moyenne d'ensemble et i, j les directions de

l'espace dans un système de coordonnées cartésiennes. Ces particules ne peuvent pas sortir du milieu confiné créé par les parois du canal, imposant à tout temps la condition $|y| \leq h(x)$. Une trajectoire stochastique simulant cette équation est tracée sur la figure 2.1. Cette dynamique peut être caractérisée par la densité de probabilité $p(\mathbf{x}, t)$ satisfaisant l'équation de diffusion (ou équation de Fokker-Planck)

$$\frac{\partial p}{\partial t}(\mathbf{x}, t) = D_0 \nabla^2 p(\mathbf{x}, t) = -\nabla \cdot \mathbf{J}(\mathbf{x}, t), \quad (2.4)$$

où \mathbf{J} représente le courant. Sur les parois du canal, la condition de Neumann $\mathbf{n} \cdot \nabla p = 0$, équivalente à la condition de flux sortant nul $\mathbf{n} \cdot \mathbf{J} = 0$, est vérifiée avec \mathbf{n} le vecteur normal aux parois.

La dispersion aux grandes échelles de temps de ce problème est caractérisée par la diffusivité effective aux temps longs D_e dans la direction longitudinale au canal, vérifiant l'expression

$$D_e = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\overline{[x(t) - x(0)]^2}}{2t}, \quad (2.5)$$

où $\overline{[x(t) - x(0)]^2}$ représente le déplacement quadratique moyen le long de l'axe du canal.

I-2 Approximation de Fick-Jacobs basique

Dans ce paragraphe, nous présentons l'approximation de Fick-Jacobs, développée par Jacobs [73] dans les années 1930 et basée sur la méthode traditionnelle et célèbre de la réduction de dimensionnalité. La densité de probabilité stationnaire du problème initial est constante en prenant compte la périodicité du canal. Cela implique que la densité de probabilité marginale stationnaire $p_s^*(x)$ est proportionnelle à la section du canal $A(x)$ représentant la demi-largeur d'un canal bidimensionnel $A(x) = h(x)$ ou l'aire de la section d'un canal tridimensionnel $A(x) = \pi h(x)^2$. En supposant un équilibre rapide dans la direction orthogonale, un potentiel effectif unidimensionnel $\varphi(x)$ peut être défini, relié à l'entropie effective unidimensionnelle $s(x)$ naturellement définie en absence de température, et caractérisant le nombre de configurations possibles dans la direction orthogonale. En appliquant la définition du poids de Boltzmann, elle est donnée par l'expression

$$-\beta\varphi(x) = \frac{s(x)}{k_B} = \ln A(x) \quad (2.6)$$

satisfaisant les arguments qualitatifs énoncés en introduction. L'équation de Fick-Jacobs est alors déduite de l'équation de Fokker-Planck unidimensionnelle satisfaite par la densité de probabilité marginale $p^*(x, t)$ à la position x et à l'instant t avec le potentiel effectif $\varphi(x)$

$$\frac{\partial p^*}{\partial t}(x, t) = D_0 \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{\partial p^*}{\partial x}(x, t) + \beta\varphi'(x)p^*(x, t) \right] = D_0 \frac{\partial}{\partial x} A(x) \frac{\partial p^*(x, t)}{\partial x A(x)}, \quad (2.7)$$

où $\varphi'(x) = d\varphi/dx$. Une démonstration peut-être réalisée en intégrant l'équation de Fokker-Planck (2.4) sur les coordonnées transverses et en supposant que la densité de probabilité $p(\mathbf{x}, t)$ est équilibrée dans les directions transverses [74]. Cette approximation n'est valable que dans le cas où l'équilibre est rapide dans la direction orthogonale au canal, c'est-à-dire quand la taille caractéristique de la section est petite devant sa périodicité. La définition de ce potentiel unidimensionnel effectif permet à partir de la relation de Lifson et Jackson [158] d'obtenir l'expression de la diffusivité effective, se réécrivant sous la forme

$$\frac{D_e}{D_0} = \frac{1}{\langle \exp(-\beta\varphi) \rangle \langle \exp(\beta\varphi) \rangle} = \frac{1}{\langle A \rangle \langle A^{-1} \rangle} = \frac{1}{\langle h^{d-1} \rangle \langle h^{1-d} \rangle} \quad (2.8)$$

où $\langle f \rangle = \int_0^L dx f(x)/L$ représente la moyenne spatiale de la fonction $f(x)$ sur une période L . À partir de l'inégalité de Jensen, l'inégalité $D_e \leq D_0$ est vérifiée trivialement. Nous appellerons cette diffusivité effective : **diffusivité de Fick-Jacobs** dans la suite. Cette expression est valable pour toutes dimensions $d \geq 1$ sous l'hypothèse de relaxation adiabatique $\varepsilon \rightarrow 0$ avec le profil (2.2), et caractérise l'approche de Jacobs [73].

I-3 Améliorations du résultat de Jacobs

Dans ce paragraphe, nous présentons les améliorations successives au résultat de Jacobs proposées dans la littérature. Le résultat de Jacobs caractérise exactement la densité de probabilité marginale

d'équilibre en introduisant le potentiel $\varphi(x)$. La seule manière d'améliorer la description unidimensionnelle est alors d'introduire une diffusivité unidimensionnelle effective $D(x)$. À partir des années 1990, de multiples améliorations de l'équation de Fick-Jacobs (2.7) ont alors été proposées en introduisant cette diffusivité effective unidimensionnelle. La première est donnée en 1991 par Zwanzig [74] montrant une équation de Fick-Jacobs modifiée se réécrivant

$$\frac{\partial p^*}{\partial t}(x, t) = \frac{\partial}{\partial x} D(x) \left[\frac{\partial p^*}{\partial x}(x, t) + \beta \varphi'(x) p^*(x, t) \right] = \frac{\partial}{\partial x} D(x) A(x) \frac{\partial p^*(x, t)}{A(x)}, \quad (2.9)$$

avec la diffusivité unidimensionnelle $D(x)$ introduite s'écrivant au premier ordre de perturbation en $A(x)$ pour un canal symétrique telle que

$$\frac{D(x)}{D_0} = 1 - \gamma h'(x)^2 + \dots, \quad (2.10)$$

avec $\gamma = 1/3$ pour un canal bidimensionnel et $\gamma = 1/2$ pour un canal tridimensionnel. Cette formule n'est applicable seulement pour des variations de hauteurs pas trop importantes, laissant la diffusivité effective positive. Pour pallier ce problème, des resommations de cette expression ont été proposées par Zwanzig [74]

$$\frac{D(x)}{D_0} = \frac{1}{1 + \gamma h'(x)^2} \quad (2.11)$$

et par Reguera et Rubí [75] en 2001

$$\frac{D(x)}{D_0} = \frac{1}{[1 + h'(x)^2]^\gamma} \quad (2.12)$$

à partir d'un argument d'échelle. En 2006, Kalinay et Percus [76] ont démontré un développement asymptotique de diffusivité effective $D(x)$ en $\varepsilon^2 = D_{\parallel}/D_{\perp}$ correspondant au rapport entre les diffusivités microscopiques dans les directions longitudinale et orthogonale lorsque celles-ci sont supposées différentes. Cette limite est équivalente à notre limite des canaux étroits et leur résultat s'écrit à l'ordre six en ε pour des canaux bidimensionnels

$$\begin{aligned} \frac{D(x)}{D_0} = 1 - \frac{\varepsilon^2}{3} \zeta'^2 + \frac{\varepsilon^4}{45} \zeta' \left(9\zeta'^3 + \zeta \zeta' \zeta'' - \zeta^2 \zeta^{(3)} \right) - \frac{\varepsilon^6}{945} \zeta' \left(135\zeta'^5 + 45\zeta \zeta'^3 \zeta'' \right. \\ \left. - 58\zeta^2 \zeta' \zeta''^2 - 41\zeta^2 \zeta'^2 \zeta^{(3)} - 12\zeta^3 \zeta'' \zeta^{(3)} + 8\zeta^3 \zeta' \zeta^{(4)} + 2\zeta^4 \zeta^{(5)} \right) + \dots, \end{aligned} \quad (2.13)$$

et des canaux tridimensionnels

$$\begin{aligned} \frac{D(x)}{D_0} = 1 - \frac{\varepsilon^2}{2} \zeta'^2 + \frac{\varepsilon^4}{48} \zeta' \left(18\zeta'^3 + 3\zeta \zeta' \zeta'' - \zeta^2 \zeta^{(3)} \right) - \frac{\varepsilon^6}{768} \zeta' \left(240\zeta'^5 + 120\zeta \zeta'^3 \zeta'' \right. \\ \left. - 36\zeta^2 \zeta' \zeta''^2 - 40\zeta^2 \zeta'^2 \zeta^{(3)} - 14\zeta^3 \zeta'' \zeta^{(3)} + \zeta^3 \zeta' \zeta^{(4)} + \zeta^4 \zeta^{(5)} \right) + \dots. \end{aligned} \quad (2.14)$$

En négligeant les dérivées de h d'ordre supérieur à deux, Kalinay et Percus [76] montrent également, pour des canaux dont la frontière est linéaire, que

$$\frac{D(x)}{D_0} = \frac{\arctan h'(x)}{h'(x)} \quad (d = 2); \quad \frac{D(x)}{D_0} = \frac{1}{\sqrt{1 + h'(x)^2}} \quad (d = 3) \quad (2.15)$$

en dimension $d = 2$, confirmée par Martens *et al.* [80] en 2011, et en dimension $d = 3$, confirmant l'expression de Reguera et Rubí [75]. Ce même travail a été réalisé en 2009 par Bradley [77] pour les canaux bidimensionnels asymétriques, en définissant la demi-largeur $W(x) = [h_2(x) - h_1(x)]/2$ et la ligne médiane $S(x) = [h_1(x) + h_2(x)]/2$ du canal. Il obtient la diffusivité effective unidimensionnelle au premier ordre en $h_i(x)$

$$\frac{D(x)}{D_0} = 1 - S'(x)^2 - \frac{1}{3} W'(x)^2 + \dots. \quad (2.16)$$

Une resommation a été proposée par Berezhkowskii et Szabo [79] en 2011

$$\frac{D(x)}{D_0} = \frac{1}{1 + S'(x)^2 + \frac{1}{3} W'(x)^2}. \quad (2.17)$$

Dagdug et Pineda [81] ont quant à eux démontré en 2012 l'expression de la diffusivité effective pour des canaux asymétriques dont les hauteurs sont linéaires

$$\frac{D(x)}{D_0} = \frac{\arctan h'_2(x) - \arctan h'_1(x)}{h'_2(x) - h'_1(x)}, \quad (2.18)$$

vérifiée numériquement par Pineda *et al.* [82] pour des canaux linéaires aperiodiques ayant des parois de hauteurs $h_i(x) = a_i x + b_i$. Cette expression est cependant d'une utilité réduite pour les canaux périodiques car aucun d'entre eux n'est réellement linéaire.

Ces diverses expressions de la diffusivité effective unidimensionnelle permettent à l'aide des travaux sur la dispersion unidimensionnelle, de calculer la diffusivité effective aux temps longs à l'aide de l'expression exacte démontrée par Lifson et Jackson [158] en présence d'un potentiel et d'une diffusivité unidimensionnels et périodiques

$$D_e = \frac{1}{\langle \exp(-\beta\varphi) \rangle \langle D^{-1} \exp(\beta\varphi) \rangle} = \frac{1}{\langle A \rangle \langle D^{-1} A^{-1} \rangle} = \frac{1}{\langle h^{d-1} \rangle \langle D^{-1} h^{1-d} \rangle}. \quad (2.19)$$

Cette relation nous permettra notamment de comparer nos résultats à ceux détaillés précédemment. En 2014, Dorfman et Yariv [85] ont montré, à partir de la théorie du transport macroscopique de Brenner [162], que l'expression dérivée par Kalinay et Percus et donnée par l'équation (2.13) était correcte jusqu'à l'ordre $\mathcal{O}(\varepsilon^4)$. Mais les diverses resommations données par les équations (2.11, 2.12, 2.15) ne sont valables qu'à l'ordre $\mathcal{O}(\varepsilon^2)$.

La définition de la diffusivité effective $D(x)$ unidimensionnelle peut être également utilisée pour le cas hors-équilibre en présence d'une force longitudinale constante $\mathbf{F} = F \mathbf{e}_x$. La diffusivité effective de ce problème unidimensionnel est donnée par la formule développée par Reimann *et al.* [163, 164] en 2001 en présence du potentiel effectif $-\beta\varphi(x) = \ln h(x)$ et de la diffusivité effective $D(x)$ unidimensionnels via

$$D_e = \frac{\langle DI_{\pm}^2 I_{\mp} \rangle}{\langle I_{\pm} \rangle^3} \quad (2.20)$$

avec les fonctions $I_+(x)$ et $I_-(x)$ définies par les expressions

$$I_+(x) = \frac{\exp(-\beta F x)}{D(x)h(x)} \int_{x-L}^x dx' h(x') \exp(\beta F x'), \quad (2.21)$$

$$I_-(x) = h(x) \exp(\beta F x) \int_{x-L}^x dx' \frac{\exp(-\beta F x')}{D(x')h(x')}. \quad (2.22)$$

Burada *et al.* [56, 89, 90] ont validé en 2008 la réduction dimensionnelle suivant l'équation (2.9) en présence de cette force longitudinale $\mathbf{F} = F \mathbf{e}_x$ se réécrivant

$$\frac{\partial p^*}{\partial t}(x, t) = \frac{\partial}{\partial x} D(x) \left[\frac{\partial p^*}{\partial x}(x, t) + \beta\varphi'(x)p^*(x, t) - \beta F p^*(x, t) \right]. \quad (2.23)$$

Cette dernière est valide si la force longitudinale n'est pas trop importante pour ne pas rompre l'équilibre rapide considéré dans la direction transverse.

Cependant, le domaine de validité de ces expressions pour la diffusivité effective reste flou pour de nombreux travaux. En effet, d'autres expressions ont été développées pour des canaux composés de pores reliés par de petites ouvertures pour lesquels la dispersion est contrôlée par les événements de premier passage [55, 58, 91, 96, 97]. Celles-ci sont différentes pour les canaux sinusoidaux [165], pour les canaux cloisonnées [166], pour les canaux formés de portions de cercle [167] et sont généralement différentes de celles obtenues par l'approche de Fick-Jacobs. La transition entre ces deux approches, valables finalement pour des canaux étroits, n'est pas décrite. D'autres travaux se posent la question de la possibilité d'améliorer les travaux de Kalinay et Percus pour les rendre applicables pour des canaux quelconques [84, 88], voire réfute toute possibilité d'amélioration [86, 92]. De plus, l'expression (2.15) développée par Kalinay et Percus pour des canaux dont la hauteur est linéaire par morceaux [87] est discutable quand $h'(x)$ devient infini. C'est le cas des canaux discontinus, étudiés depuis 2009 par Berezhkovskii *et al.* [93, 168–171] en supposant un piégeage entropique local des particules browniennes au niveau des discontinuités, conduisant à une diminution de la diffusivité effective. Des résultats ont été également obtenus à partir de l'approximation de Fick-Jacobs par Kalinay et Percus [100] en 2010 mais aucune relation avec le piégeage entropique local n'a été mise en évidence. Nous nous sommes donc

efforcés dans ce chapitre à caractériser la dispersion pour toute géométrie du canal, en développant notamment des formules exactes pour la diffusivité effective aux temps longs, et en les appliquant aux différents régimes asymptotiques.

II Développement de formules exactes pour la diffusivité effective

Dans cette section, nous allons présenter un formalisme donnant l'accès à la diffusivité effective à partir d'équations **exactes** et sans supposer une réduction de dimensionnalité. Pour cela, nous étudierons la dispersion de particules browniennes pour un cas plus général que celui évoqué dans la section précédente. Les particules sont confinées entre deux hypersurfaces, plutôt que dans un canal, d'équations $y = h_1(\mathbf{x})$ et $y = h_2(\mathbf{x})$ pour des hauteurs $h_1(\mathbf{x})$ et $h_2(\mathbf{x})$ spatialement périodiques. Les coordonnées de ces hypersurfaces sont notées \mathbf{x} et la coordonnée transverse est notée y . La dispersion des particules est supposée isotrope dans l'espace, caractérisée avec une diffusivité microscopique D_0 , et soumise à une vitesse de dérive \mathbf{u}_{\parallel} uniforme dans la direction longitudinale \mathbf{x} . La densité de probabilité $p(\mathbf{x}, y; t)$ satisfait alors l'équation de Fokker-Planck

$$\frac{\partial p}{\partial t}(\mathbf{x}, y; t) = \nabla \cdot [D_0 \nabla p(\mathbf{x}, y; t) - \mathbf{u}_{\parallel} p(\mathbf{x}, y; t)] = -\nabla \cdot \mathbf{J}(\mathbf{x}, y; t) \quad (2.24)$$

où \mathbf{J} correspond au flux de particules et est défini par l'équation de conservation. Les conditions aux bords au niveau des deux hypersurfaces sont celles de Neumann, données par $\mathbf{n} \cdot \mathbf{J} = 0$. La densité de probabilité marginale pour les coordonnées \mathbf{x} est définie par

$$p^*(\mathbf{x}; t) = \int_{h_1(\mathbf{x})}^{h_2(\mathbf{x})} dy p(\mathbf{x}, y; t). \quad (2.25)$$

Le but de l'approximation de Fick-Jacobs est de trouver une équation de Fokker-Planck effective pour cette probabilité marginale. Dans la section II-1, nous dériverons une équation exacte pour $p^*(\mathbf{x}; t)$ et nous la comparerons aux résultats obtenus par l'approximation de Fick-Jacobs. Nous développerons dans la section II-2 une équation exacte pour la diffusivité effective aux temps longs à partir de la relation d'Einstein. Cette formule apparaît dans des travaux antérieurs à cette thèse [46, 47] mais une nouvelle démonstration sera présentée ici. Cette équation nous permettra d'obtenir des résultats numériques et un formalisme compact basé sur l'analyse complexe pour les canaux bidimensionnels. Enfin dans la section II-3, la dispersion dans un canal possédant une géométrie particulière et possédant une solution exacte pour la diffusivité effective sera étudiée, validant le code numérique développé.

II-1 Équation de Fick-Jacobs généralisée entre deux hypersurfaces

Dans ce paragraphe, nous allons tout d'abord dériver une équation exacte pour la densité de probabilité marginale $p^*(\mathbf{x}; t)$. Pour cela, nous utilisons sa définition (2.25) et l'équation de Fokker-Planck (2.24) pour obtenir

$$\frac{\partial p^*}{\partial t}(\mathbf{x}; t) = \int_{h_2(\mathbf{x})}^{h_1(\mathbf{x})} dy \nabla_{\parallel} \cdot [D_0 \nabla_{\parallel} p(\mathbf{x}, y; t) - \mathbf{u}_{\parallel} p(\mathbf{x}, y; t)] + D_0 \frac{\partial p}{\partial y}(\mathbf{x}, h_2(\mathbf{x}); t) - D_0 \frac{\partial p}{\partial y}(\mathbf{x}, h_1(\mathbf{x}); t). \quad (2.26)$$

La condition aux bords de Neumann sur l'hypersurface d'équation $y = h_{\alpha}(\mathbf{x})$, pour $\alpha \in \{1, 2\}$, s'écrit alors

$$D_0 \frac{\partial p}{\partial y}(\mathbf{x}, h_{\alpha}(\mathbf{x}); t) = [D_0 \nabla_{\parallel} p(\mathbf{x}, y; t) - \mathbf{u}_{\parallel} p(\mathbf{x}, y; t)]|_{y=h_{\alpha}(\mathbf{x})} \cdot \nabla_{\parallel} h_{\alpha}(\mathbf{x}), \quad (2.27)$$

où nous avons utilisé la décomposition du gradient sous la forme $\nabla = \nabla_{\parallel} + \mathbf{e}_y \frac{\partial}{\partial y}$. Cela implique alors

$$\begin{aligned} \frac{\partial p^*}{\partial t}(\mathbf{x}; t) &= \int_{h_2(\mathbf{x})}^{h_1(\mathbf{x})} dy \nabla_{\parallel} \cdot [D_0 \nabla_{\parallel} p(\mathbf{x}, y; t) - \mathbf{u}_{\parallel} p(\mathbf{x}, y; t)] \\ &\quad + [D_0 \nabla_{\parallel} p(\mathbf{x}, y; t) - \mathbf{u}_{\parallel} p(\mathbf{x}, y; t)]|_{y=h_2(\mathbf{x})} \cdot \nabla_{\parallel} h_2(\mathbf{x}) \\ &\quad - [D_0 \nabla_{\parallel} p(\mathbf{x}, y; t) - \mathbf{u}_{\parallel} p(\mathbf{x}, y; t)]|_{y=h_1(\mathbf{x})} \cdot \nabla_{\parallel} h_1(\mathbf{x}). \end{aligned} \quad (2.28)$$

En utilisant le fait que \mathbf{u}_{\parallel} est uniforme, les deux relations

$$\begin{aligned} \nabla_{\parallel} \cdot [\mathbf{u}_{\parallel} p^*(\mathbf{x}; t)] &= \nabla_{\parallel} h_2(\mathbf{x}) \cdot \mathbf{u}_{\parallel} p(\mathbf{x}, h_2(\mathbf{x}); t) - \nabla_{\parallel} h_1(\mathbf{x}) \cdot \mathbf{u}_{\parallel} p(\mathbf{x}, h_1(\mathbf{x}); t) \\ &\quad + \int_{h_1(\mathbf{x})}^{h_2(\mathbf{x})} dy \nabla_{\parallel} \cdot [\mathbf{u}_{\parallel} p(\mathbf{x}, y; t)] \end{aligned} \quad (2.29)$$

et

$$\begin{aligned} \nabla_{\parallel}^2 p^*(\mathbf{x}; t) &= \int_{h_2(\mathbf{x})}^{h(\mathbf{x})} dy \nabla_{\parallel}^2 p(\mathbf{x}, y; t) + \nabla_{\parallel} h_2(\mathbf{x}) \cdot \nabla_{\parallel} p(\mathbf{x}, y; t)|_{y=h_2(\mathbf{x})} - \nabla_{\parallel} h_1(\mathbf{x}) \cdot \nabla_{\parallel} p(\mathbf{x}, y; t)|_{y=h_1(\mathbf{x})} \\ &\quad + \nabla_{\parallel} \cdot [p(\mathbf{x}, h_2(\mathbf{x}); t) \nabla_{\parallel} h_2(\mathbf{x})] - \nabla_{\parallel} \cdot [p(\mathbf{x}, h_1(\mathbf{x}); t) \nabla_{\parallel} h_1(\mathbf{x})] \end{aligned} \quad (2.30)$$

sont obtenues, impliquant une simplification de l'équation (2.28) sous la forme

$$\frac{\partial p^*}{\partial t}(\mathbf{x}; t) = \nabla_{\parallel} \cdot [D_0 \nabla_{\parallel} p^*(\mathbf{x}; t) - \mathbf{u}_{\parallel} p^*(\mathbf{x}; t)] - D_0 \nabla_{\parallel} \cdot [p(\mathbf{x}, h_2(\mathbf{x}); t) \nabla_{\parallel} h_2(\mathbf{x}) - p(\mathbf{x}, h_1(\mathbf{x}); t) \nabla_{\parallel} h_1(\mathbf{x})]. \quad (2.31)$$

Cette équation est **exacte** et correspond à l'évolution de la densité de probabilité marginale $p^*(\mathbf{x}; t)$ ne dépendant que de la densité de probabilité $p(\mathbf{x}, y; t)$ au niveau des deux hypersurfaces, et non pas dans tout le canal. Bien que cette relation ne soit malheureusement pas fermée pour $p^*(\mathbf{x}; t)$, elle permet cependant de retrouver l'équation de Fick-Jacobs classique et une expression exacte de la diffusivité effective comme nous le montrerons dans la suite.

II-1.a Retour sur l'approximation de Fick-Jacobs basique

En supposant un équilibre rapide dans la direction transverse y , la densité de probabilité $p(\mathbf{x}, y; t) \simeq p_0(\mathbf{x}; t)$ est indépendante de la coordonnée y . Cela aboutit à la relation

$$p^*(\mathbf{x}; t) \simeq \int_{h_1(\mathbf{x})}^{h_2(\mathbf{x})} dy p_0(\mathbf{x}; t) = 2W(\mathbf{x})p_0(\mathbf{x}; t), \quad (2.32)$$

où $2W(\mathbf{x}) = h_2(\mathbf{x}) - h_1(\mathbf{x})$ est la largeur du canal à la coordonnée \mathbf{x} . En insérant cette relation dans l'équation (2.31), une équation de type Fick-Jacobs similaire à l'équation (2.7) est obtenue

$$\frac{\partial p^*}{\partial t}(\mathbf{x}; t) = \nabla_{\parallel} \cdot \left\{ D_0 \nabla_{\parallel} p^*(\mathbf{x}; t) - \left[\mathbf{u}_{\parallel} + D_0 \frac{\nabla_{\parallel} W(\mathbf{x})}{W(\mathbf{x})} \right] p^*(\mathbf{x}; t) \right\}, \quad (2.33)$$

pour un potentiel effectif $-\beta\varphi(\mathbf{x}) = \ln W(\mathbf{x})$. Cette approximation n'est valide que si la particule est équilibrée rapidement dans la direction transverse, ce qui revient à considérer $W(\mathbf{x}) \ll L$ où L est la longueur caractéristique de ses variations spatiales.

II-1.b Améliorations possibles de cette approximation

Cette approximation peut être améliorée en supposant par exemple un profil parabolique pour la densité de probabilité tel que $p(\mathbf{x}, y; t) \simeq p_0(\mathbf{x}; t) + yp_1(\mathbf{x}; t) + y^2 p_2(\mathbf{x}; t)$. Des relations entre p^* , p_0 , p_1 et p_2 peuvent être trouvées pour simplifier l'équation (2.31) et aboutir à une équation de Fick-Jacobs modifiée similaire à l'équation (2.9) telle que

$$\frac{\partial p^*}{\partial t}(\mathbf{x}; t) = \nabla_{\parallel} \cdot \mathbf{D} \left\{ \nabla_{\parallel} p^*(\mathbf{x}; t) - \left[\frac{\mathbf{u}_{\parallel}}{D_0} + \frac{\nabla_{\parallel} W(\mathbf{x})}{W(\mathbf{x})} \right] p^*(\mathbf{x}; t) \right\}, \quad (2.34)$$

où \mathbf{D} est un tenseur de diffusivité effective vérifiant l'expression

$$\frac{D_{ij}(\mathbf{x})}{D_0} = \delta_{ij} - \frac{\partial S}{\partial x_i}(\mathbf{x}) \frac{\partial S}{\partial x_j}(\mathbf{x}) - \frac{1}{3} \frac{\partial W}{\partial x_i}(\mathbf{x}) \frac{\partial W}{\partial x_j}(\mathbf{x}), \quad (2.35)$$

avec $2S(\mathbf{x}) = h_1(\mathbf{x}) + h_2(\mathbf{x})$ et les variables x_i correspondant aux composantes cartésiennes des coordonnées \mathbf{x} . Cette expression est cohérente avec le résultat obtenu par Bradley [77] pour un canal bidimensionnel et présenté par l'équation (2.16). En développant la densité de probabilité $p(\mathbf{x}, y; t)$ comme une série entière de la variable y , le développement asymptotique de Kalinay et Percus [76] pourrait donc être retrouvé. Cette approximation ne reste cependant valable que dans la limite des canaux étroits, suite à la réduction de dimensionnalité. Le mouvement de $\mathbf{x}(t)$ devient clairement non-

markovien après l'intégration sur la coordonnée y et ne peut donc être décrit par un problème diffusif de dimension inférieure que dans certains cas limites.

II-2 Dérivation des formules de Kubo exactes pour la diffusivité effective

Dans ce paragraphe, nous allons dériver, à partir de la relation d'Einstein, les formules de Kubo donnant une expression exacte de la diffusivité effective à partir d'une intégrale temporelle de la distribution $p(\mathbf{x}, y; t)$. Dans un premier temps, ces formules de Kubo seront dérivées pour le cas général d'une dispersion entre deux hypersurfaces dans le paragraphe II-2.a. Puis dans le paragraphe II-2.b, nous reviendrons au cas bidimensionnel où un formalisme basé sur l'analyse complexe peut être dérivé à partir des formules de Kubo générales. Ensuite dans le paragraphe II-2.c, nous mentionnerons les formules de Kubo équivalentes pour l'étude de la dispersion dans les canaux tridimensionnels axisymétriques à partir du travail de Guérin et Dean [47]. Enfin dans le paragraphe II-2.d, l'obtention de la diffusivité effective par des méthodes numériques sera abordée.

II-2.a Dispersion entre deux hypersurfaces : cas général

Dans ce paragraphe, nous dérivons l'expression de la diffusivité effective permettant de caractériser la dispersion entre deux hypersurfaces. La vitesse moyenne dans la direction \mathbf{e}_i (vecteur de base de l'espace réduit) est définie comme

$$\frac{d\bar{X}_i}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} \int_{\mathbb{R}^{d-1}} d\mathbf{x} \int_{h_1(\mathbf{x})}^{h_2(\mathbf{x})} dy x_i p(\mathbf{x}, y; t) = \int_{\mathbb{R}^{d-1}} d\mathbf{x} x_i \frac{\partial p^*}{\partial t}(\mathbf{x}; t), \quad (2.36)$$

où $p(\mathbf{x}, y; t)$ est la solution de l'équation de Fokker-Planck (2.24) avec la condition initiale $p(\mathbf{x}, y; 0)$ en espace infini. L'équation exacte (2.31) est alors utilisée pour obtenir après une intégration par partie la vitesse moyenne sous la forme

$$\frac{d\bar{\mathbf{X}}}{dt} = \mathbf{u}_{||} + D_0 \int_{\mathbb{R}^{d-1}} d\mathbf{x} [p(\mathbf{x}, h_2(\mathbf{x}); t) \nabla_{||} h_2(\mathbf{x}) - p(\mathbf{x}, h_1(\mathbf{x}); t) \nabla_{||} h_1(\mathbf{x})]. \quad (2.37)$$

Les hauteurs $h_1(\mathbf{x})$ et $h_2(\mathbf{x})$ étant périodiques, la densité de probabilité $p(\mathbf{x}, y; t)$ dans l'espace \mathbb{R}^{d-1} peut être remplacée par celle définie par les conditions périodiques. Cette dernière est alors stationnaire, si l'état initial est stationnaire, et est notée $P_s(\mathbf{x}, y)$ dans l'espace Ω réduit par la périodicité du système. L'expression de la vitesse se réécrit alors

$$\frac{d\bar{\mathbf{X}}}{dt} = \mathbf{u}_{||} + D_0 \int_{\Omega} d\mathbf{x} [P_s(\mathbf{x}, h_2(\mathbf{x})) \nabla_{||} h_2(\mathbf{x}) - P_s(\mathbf{x}, h_1(\mathbf{x})) \nabla_{||} h_1(\mathbf{x})]. \quad (2.38)$$

La vitesse de dérive $\mathbf{u}_{||}$ est maintenant considérée comme induite par une force infinitésimale $\mathbf{F}_{||}$ et donc définie par $\mathbf{u}_{||} = D_0 \beta \mathbf{F}_{||}$. Cette force constante induit alors la vitesse moyenne notée $\mathbf{V}_{||} = d\bar{\mathbf{X}}/dt$, qui est reliée à $\mathbf{F}_{||}$ par la relation d'Einstein

$$V_{||i} = \beta D_e^{ij} F_{||j} = \frac{D_e^{ij}}{D_0} u_{||j}, \quad (2.39)$$

où D_e^{ij} est le tenseur de diffusion à temps longs dans le canal en absence de force ($\mathbf{u}_{||} = 0$) défini par

$$D_e^{ij} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{[x_i(t) - x_i(0)][x_j(t) - x_j(0)]}{2t}. \quad (2.40)$$

La densité de probabilité stationnaire satisfait l'équation

$$\nabla \cdot [D_0 \nabla P_s(\mathbf{x}, y) - \mathbf{u}_{||} P_s(\mathbf{x}, y)] = 0, \quad (2.41)$$

et en supposant que $\mathbf{u}_{||}$ est petite, la densité de probabilité stationnaire s'écrit avec la convention de sommation d'Einstein

$$P_s(\mathbf{x}, y) = \frac{1}{|\Omega|} + u_{||j} \frac{\partial P_s}{\partial u_{||j}}(\mathbf{x}, y) + \dots, \quad (2.42)$$

où $|\Omega|$ représente le volume de la cellule unitaire Ω . En définissant les fonctions auxiliaires f_i telles que

$$f_i = \frac{D_0}{|\Omega|} \frac{\partial P_s}{\partial u_{\parallel i}} \Big|_{u_{\parallel i}=0}, \quad (2.43)$$

la relation d'Einstein donne alors

$$\frac{D_e^{ij}}{D_0} = \delta_{ij} + \frac{1}{|\Omega|} \int_{\Omega} d\mathbf{x} [f_j(\mathbf{x}, h_2(\mathbf{x})) \nabla_{\parallel i} h_2(\mathbf{x}) - f_j(\mathbf{x}, h_1(\mathbf{x})) \nabla_{\parallel i} h_1(\mathbf{x})]. \quad (2.44)$$

En différenciant l'équation stationnaire (2.41) par rapport à $u_{\parallel i}$ et en prenant ensuite $u_{\parallel i} = 0$, la fonction auxiliaire f_i satisfait l'équation de Laplace

$$\nabla^2 f_i = 0. \quad (2.45)$$

De plus, $f_i(\mathbf{x}, y)$ doit être périodique dans l'espace Ω et la condition aux bords du canal donné par l'équation (2.27) se réécrit

$$\frac{\partial f_i}{\partial y}(\mathbf{x}, h_{\alpha}(\mathbf{x})) = \nabla_{\parallel} h_{\alpha}(\mathbf{x}) \cdot [\nabla_{\parallel} f_i(\mathbf{x}, y)|_{y=h_{\alpha}(\mathbf{x})} - \mathbf{e}_i], \quad (2.46)$$

où \mathbf{e}_i sont les vecteurs de la base cartésienne de l'espace réduit. La normalisation de la densité de probabilité stationnaire sur Ω implique

$$\int_{\Omega} d\mathbf{x} \int_{h_1(\mathbf{x})}^{h_2(\mathbf{x})} dy f_i(\mathbf{x}, y) = 0. \quad (2.47)$$

Pour résumer, nous avons montré une formule **exacte** pour la diffusivité effective aux temps longs, donnée par l'équation (2.44), en terme de la fonction auxiliaire f_i périodique définie comme la solution de l'équation de Laplace (2.45) avec les conditions aux limites (2.46). Cette formule sera appelée dans la suite **formule de Kubo** [30] dû au fait que la diffusivité effective est exprimée comme une intégrale temporelle de la distribution $p(\mathbf{x}, y; t)$ par l'intermédiaire des fonctions auxiliaires $f_i(\mathbf{x})$. Ce résultat est cohérent avec les formules développées par Guérin et Dean [46, 47] par une approche différente et avec la théorie du macrotransport de Brenner [162]. Ces équations exactes seront utilisées dans la suite pour obtenir les résultats numériques ainsi que les résultats analytiques dans les différents régimes asymptotiques.

II-2.b Formulation du problème bidimensionnel à l'aide de fonctions analytiques

Dans ce paragraphe, nous revenons à l'étude de la dispersion dans les canaux bidimensionnels. Nous introduisons un formalisme exact dans le plan complexe qui simplifie considérablement les formules de Kubo exactes développées précédemment. La coordonnée longitudinale est notée x , et y représente encore la coordonnée transverse. Le canal est également supposé symétrique tel que $h_2(x) = h(x)$ et $h_1(x) = -h(x)$ et la période du canal est notée L telle que $h(x+L) = h(x)$. La diffusivité effective aux temps longs vérifie alors l'expression provenant de l'équation (2.44)

$$\frac{D_e}{D_0} = 1 + \frac{2}{|\Omega|} \int_0^L dx h'(x) f(x, h(x)), \quad (2.48)$$

où le volume d'une cellule périodique est égal à $|\Omega| = 2L\langle h \rangle$. La fonction auxiliaire $f \equiv f_1$ vérifie l'équation de Laplace (2.45) se réécrivant

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}(x, y) + \frac{\partial^2 f}{\partial y^2}(x, y) = 0, \quad (2.49)$$

avec les conditions aux bords (2.46)

$$\frac{\partial f}{\partial y}(x, h(x)) = h'(x) \frac{\partial f}{\partial x}(x, h(x)) - h'(x) \quad (2.50)$$

et la condition de périodicité

$$f(x+L, y) = f(x, y). \quad (2.51)$$

Notons que l'expression (2.48) implique l'indépendance de la valeur de D_e sur la condition (2.47).

La fonction auxiliaire satisfait l'équation de Laplace, ce qui permet d'introduire un formalisme

complexe. Elle s'écrit alors comme la partie réelle ou imaginaire (ou une combinaison linéaire des deux) de la fonction analytique $F(z) = W_1(z) + W_2(\bar{z})$, où $z = x + iy$ est la coordonnée complexe de l'espace et $\bar{z} = x - iy$ son complexe conjugué. La symétrie par rapport à l'axe des abscisses implique que $F(z) = F(\bar{z})$. Nous pouvons alors en déduire que la fonction auxiliaire réelle s'écrit sous la forme

$$f(x, y) = \frac{1}{2}[w(x + iy) + w(x - iy)] = \operatorname{Re} w(x + iy), \quad (2.52)$$

avec $w(z)$ une fonction analytique L -périodique telle que $\overline{w(z)} = w(\bar{z})$, sans perte de généralité, en supposant que les coefficients de la série de Taylor autour de 0 sont réels. En décomposant la fonction analytique $w(z)$ en partie réelle et imaginaire telle que $w(x + iy) = u(x, y) + iv(x, y)$, la symétrie du problème implique que $u(x, -y) = u(x, y)$ et $v(x, -y) = -v(x, y)$ avec les relations de Cauchy-Riemann. L'utilisation de l'expression (2.52) dans l'équation aux bords (2.50) implique la condition sur la fonction $w(z)$

$$ih'(x)[w'(x + ih(x)) + w'(x - ih(x))] + [w'(x + ih(x)) - w'(x - ih(x))] = 2ih'(x), \quad (2.53)$$

où $w'(z) = dw/dz$ représente la dérivée complexe d'une fonction holomorphe. L'intégration de celle-ci par rapport à x conduit à la condition sur la partie imaginaire de w sur la surface du canal

$$\operatorname{Im} w(x + ih(x)) = h(x) - C, \quad (2.54)$$

où C est une constante à déterminer. La fonction analytique $w(z)$ peut être réécrite sous la forme

$$w(z) = z - \frac{1}{\langle \phi \rangle} \int_0^z dz' \phi(z'), \quad (2.55)$$

où $\phi(z)$ est une fonction analytique et $\langle \phi \rangle$ est la moyenne spatiale prise sur l'axe des réels $v = 0$. L'analyticité de $\phi(z)$ implique que l'intégrale du second membre ne dépend pas du chemin d'intégration choisi entre 0 et z . La périodicité de $w(z)$ implique la même périodicité pour $\phi(z)$. Cette définition de $w(z)$ est utilisée dans l'équation aux bords (2.54) qui devient alors

$$\frac{1}{\langle \phi \rangle} \int_{x-ih(x)}^{x+ih(x)} dz \phi(z) = 2iC. \quad (2.56)$$

La diffusivité effective aux temps longs qui est donné par l'équation (2.48) s'écrit ici

$$\frac{D_e}{D_0} = 1 + \frac{2}{|\Omega|} \int_0^L dx h'(x) \operatorname{Re} w(x + ih(x)). \quad (2.57)$$

Comme la fonction $w(z)$ est analytique, la relation $\int_C dz w(z) = 0$ est vérifiée pour tout chemin fermé C dans l'espace Ω . En choisissant C comme la frontière d'une cellule unitaire, avec $x \in [0, L]$, cette relation se réécrit après avoir utilisé les relations de symétries des fonctions réelles u et v ,

$$\int_C dz w(z) = 2i \int_0^L dx [h'(x)u(x, h(x)) + v(x, h(x))] = 0. \quad (2.58)$$

L'expression de la diffusivité effective aux temps longs en est alors déduite,

$$\frac{D_e}{D_0} = 1 - \frac{2}{|\Omega|} \int_0^L dx \operatorname{Im} w(x + ih(x)) = \frac{C}{\langle h \rangle}, \quad (2.59)$$

en utilisant la définition du volume $|\Omega| = 2L\langle h \rangle$ ainsi que l'équation aux bords (2.54).

Nous avons donc reformulé les formules de Kubo développées dans le paragraphe II-2.a en utilisant l'analyse complexe pour étudier la dispersion dans les canaux périodiques bidimensionnels. Ce formalisme est très compact et consiste à la résolution de deux équations. En effet, la fonction auxiliaire s'écrit à partir d'une fonction analytique périodique $w(x + iy)$ vérifiant la condition aux bords (2.54) au niveau de la frontière du canal. La diffusivité effective satisfait l'équation (2.59) et s'exprime directement à l'aide de la constante C déterminée par la condition (2.54).

Notons que l'utilisation de fonctions analytiques pour analyser les problèmes de type Fick-Jacobs a déjà été exploitée par Kalinay et Percus [100, 172, 173] pour aider à la réduction unidimensionnelle du problème bidimensionnel. Cependant, l'étude présentée ici donne l'accès à des résultats exacts quelle que soit la géométrie du canal. Une généralisation de cette approche est présentée pour les canaux asymétriques dans la section I de l'annexe A, impliquant la résolution d'équations très similaires à

celles démontrées dans ce paragraphe.

II-2.c Formulation du problème tridimensionnel axisymétrique

En considérant les formules de Kubo développées par Guérin et Dean [46,47], des équations exactes similaires aux équations (2.48-2.51) peuvent être écrites pour la diffusivité effective dans les canaux tridimensionnels axisymétriques. Les coordonnées cylindriques (r, ϑ, x) , où nous continuerons à noter x la coordonnée longitudinale habituellement notée z , sont alors utilisées avec la paroi du canal définie par la surface $r = h(x)$. La périodicité selon l'axe x implique que $h(x + L) = h(x)$. La diffusivité effective aux temps longs satisfait alors l'équation

$$\frac{D_e}{D_0} = 1 + \frac{2}{\langle h^2 \rangle} \int_0^L dx f(h(x), x) h'(x) h(x), \quad (2.60)$$

où la fonction auxiliaire $f(r, x)$, indépendante de la variable ϑ par symétrie, vérifie l'équation de Laplace

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial f}{\partial r} \right) (r, x) + \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} (r, x) = 0, \quad (2.61)$$

avec la condition aux bords

$$\frac{\partial f}{\partial r} (h(x), x) = h'(x) \frac{\partial f}{\partial x} (h(x), x) - h'(x) \quad (2.62)$$

et la condition de périodicité

$$f(r, x + L) = f(r, x). \quad (2.63)$$

La diffusivité effective est donc obtenue pour un canal tridimensionnel axisymétrique à partir de l'équation (2.60), exprimée à partir de la fonction auxiliaire périodique f vérifiant l'équation de Laplace (2.61) et les conditions aux bords (2.62-2.63).

II-2.d Accès à la diffusivité effective par les méthodes numériques

Une première application de ces formules exactes est de fournir une évaluation numérique rapide de la diffusivité effective. En effet, la méthode numérique majoritairement utilisée dans la littérature [86,87] pour obtenir la diffusivité effective est d'intégrer l'équation de Langevin suramortie (2.3), en imposant le fait que la particule reste dans la région définie par $h_1(\mathbf{x}) \leq y \leq h_2(\mathbf{x})$ à tout temps t . Ce type de simulation numérique requiert un nombre important de réalisations, et donc un temps de calcul conséquent, pour obtenir les moyennes d'ensemble voulues avec des erreurs relatives acceptables. Cette erreur évolue comme l'inverse de la racine carrée du nombre de réalisations à partir du théorème central limite.

À partir du formalisme développé dans la section II-2, une évaluation numérique de la diffusivité effective D_e peut être obtenue à partir de l'équation (2.44), après la résolution de la fonction auxiliaire vérifiant les équations (2.45-2.47) à l'aide d'un solveur d'équations aux dérivées partielles tels que FlexPDE [48] ou FreeFem++ [49,174] par exemple. Dans la suite, ces solutions numériques seront considérées comme **exactes** vu qu'elles proviennent d'équations exactes démontrées précédemment et de méthodes numériques permettant l'accès à des solutions avec des erreurs relatives proches de 10^{-6} , avec des temps de calcul raisonnables (quelques secondes). Une comparaison entre un résultat analytique exact et ces solutions numériques est montrée sur la figure 2.2b. Nous remarquons alors l'exactitude des formules de Kubo (2.44-2.47) ainsi que celle des résultats numériques.

II-3 Étude d'une solution exacte

Dans ce paragraphe, nous allons calculer l'expression de la diffusivité effective dans un canal possédant une géométrie particulière pour laquelle une solution exacte a été démontrée par Zwanzig [94]. Il a étudié un canal symétrique et périodique défini sous la transformation conforme $z = G(\omega)$ où $z = x + iy$, $\omega = u + iv$ et G une fonction analytique tel que les frontières du canal soient plates dans l'espace ω et données par $v = \pm V$. Pour obtenir l'expression de la diffusivité effective, il faut que la fonction G choisie soit périodique en u et monovaluée. L'équation (2.56) issue de l'équation aux bords

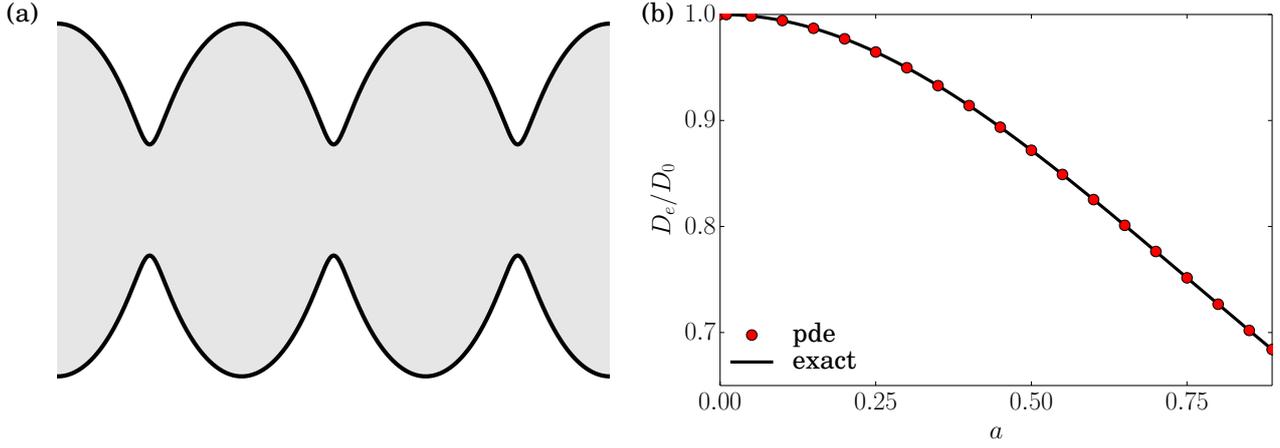


FIGURE 2.2 – (a) Canal paramétré par les équations (2.69) où $a = 0.5$ et $V = 0.5$. (b) Comparaison entre la solution exacte de la diffusivité effective (trait plein) donnée par l'équation (2.70) et la solution numérique de celle-ci obtenue par la solution des équations exactes (2.48-2.51) (points). La méthode numérique déduite de ces équations exactes semble être correcte pour déterminer précisément la valeur de la diffusivité effective.

(2.54) est alors utilisée en appliquant le changement de variable précédent $z = G(\omega)$ donnant

$$\frac{1}{\langle \phi \rangle} \int_{u-iV}^{u+iV} d\omega G'(\omega) \phi(\omega) = 2iC, \quad (2.64)$$

où $G'(\omega) = dG/d\omega$ est la dérivée dans le plan complexe d'une fonction holomorphe. La solution de cette équation est maintenant évidente et est donnée par $\phi(\omega) = \phi_0 G'(\omega)^{-1}$ à la détermination d'une constante multiplicative ϕ_0 près. Cette solution implique que $C = V/\langle G'(\omega)^{-1} \rangle$ et la diffusivité effective s'écrit avec l'équation (2.59)

$$\frac{D_e}{D_0} = \frac{V}{\langle h \rangle \langle G'(\omega)^{-1} \rangle}. \quad (2.65)$$

Cette relation peut être réécrite en remarquant que $|\Omega| = 2\langle h \rangle L$, donnant dans le système de coordonnées ω

$$\langle h \rangle = \frac{1}{2L} \int_0^L du \int_{-V}^V dv |G'(\omega)|^2, \quad (2.66)$$

et en utilisant la symétrie du canal impliquant que G est réel en $v = 0$,

$$\langle G'(\omega)^{-1} \rangle = \frac{1}{L} \int_0^L dx G'(\omega)|_{v=0}^{-1} = \frac{1}{L} \int_0^L du G'(u) [G'(u)]^{-1} = 1, \quad (2.67)$$

où la notation $G'(\omega)|_{v=0} = G'(u)$ a été utilisée. Cela donne alors le résultat exact dérivé par Zwanzig [94]

$$\frac{D_e}{D_0} = 2VL \left[\int_0^L du \int_{-V}^V dv |G'(\omega)|^2 \right]^{-1}. \quad (2.68)$$

Dans ce même article [94], Zwanzig applique ce résultat au canal 2π -périodique symétrique paramétré par les coordonnées curvilignes définies par la transformation conforme $z = G(\omega) = \omega + a \sin(\omega)$, équivalente au système réel bidimensionnel

$$\begin{cases} x = u + a \operatorname{ch}(v) \sin(u) \\ y = v + a \operatorname{sh}(v) \cos(u), \end{cases} \quad (2.69)$$

où les frontières du canal sont données par $v = \pm V$. Ce canal est tracé sur la figure 2.2a. La largeur du canal est monovaluée seulement pour $\alpha = a \operatorname{ch}(V) < 1$. En utilisant l'expression (2.68), l'expression exacte de la diffusivité effective est obtenue

$$\frac{D_e}{D_0} = \left[1 + \frac{\alpha^2 \operatorname{th}(V)}{V} \right]^{-1}. \quad (2.70)$$

Cette expression nous permet notamment de vérifier que les résultats numériques de la diffusivité effective obtenus à partir des équations (2.48-2.51) sont corrects. Cette comparaison est tracée sur

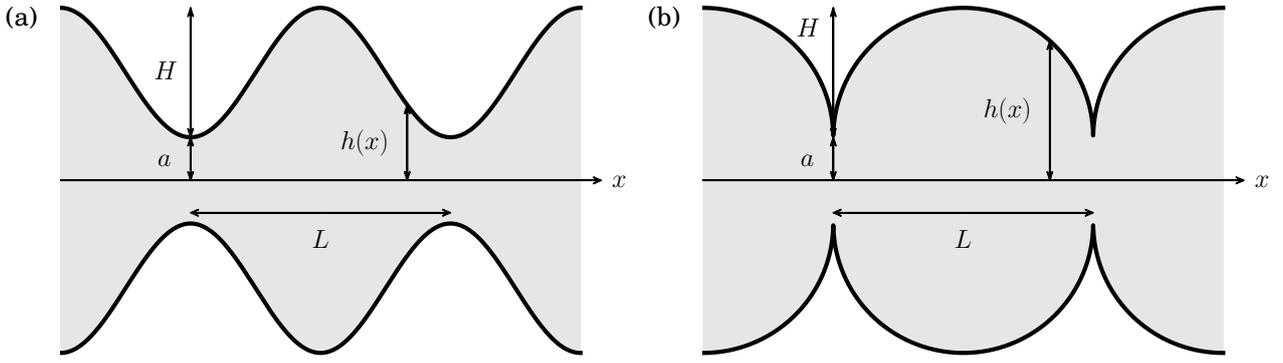


FIGURE 2.3 – Exemples des deux types de canaux bidimensionnels symétriques et périodiques continus dont la hauteur s'écrit sous la forme $h(x) = a + Hg(x/L)$. **(a)** Canal lisse où $g(u) = (1 + \cos 2\pi u)/2$. **(b)** Canal rugueux où $g(u) = \sqrt{1 - 4u^2}$ pour $u \in [-0.5, 0.5]$.

la figure 2.2b. Les formules de Kubo (2.44-2.47) développées dans cette section permettent donc de retrouver un résultat exact de la littérature. Nous allons maintenant les utiliser pour retrouver les résultats obtenus avec l'approximation de Fick-Jacobs.

III Dispersion dans les canaux étroits

Dans cette section, nous étudions la dispersion de particules dans la limite des canaux étroits. Les résultats de la littérature obtenus avec l'approximation de Fick-Jacobs, présentés dans la section I, vont être reconsidérés en utilisant notre formalisme exact et compact développé dans le paragraphe II-2. Les parois du canal périodique sont caractérisées par une hauteur $h(x) = \varepsilon\zeta(x)$ avec $\varepsilon \ll 1$ correspondant au rapport entre la longueur caractéristique transverse a et la périodicité du canal L .

Dans un premier temps, le résultat de Fick-Jacobs sera redémontré dans la section III-1 et permettra de discerner deux types de canaux continus : *lisses* et *rugueux* qui présentent un comportement de dispersion très différent en fonction de la géométrie du microcanal près de son minimum. En utilisant la même méthode, les ordres successifs du développement asymptotique en $\varepsilon \ll 1$ seront obtenus dans la section III-2 permettant de retrouver le résultat de Kalinay et Percus [76]. Dans la section III-3, le résultat (2.15) sera vérifié dans la limite des canaux linéaires où $h''(x) = 0$. Enfin, dans la section III-4 nous reviendrons sur les limites de l'approximation de Fick-Jacobs qui n'est valable que pour des canaux étroits $h(x) \ll L$ à partir des résultats numériques.

III-1 Diffusivité de Fick-Jacobs et classification entre canaux lisses et rugueux

Dans ce paragraphe, nous allons retrouver rapidement le résultat de Fick-Jacobs (2.8) à partir du formalisme compact développé dans le paragraphe II-2.b. En effet, l'équation aux bords (2.54) se réécrit après une expansion de Taylor de $w(x + ih(x))$ pour une petite hauteur $h(x)$

$$h(x) - C = \text{Im } w(x + ih(x)) \simeq h(x)w'(x). \quad (2.71)$$

L'expression de $w'(x)$ est alors donnée par

$$w'(x) \simeq 1 - \frac{C}{h(x)}. \quad (2.72)$$

La périodicité implique que la moyenne spatiale de la fonction $w'(x)$ est nulle, ce qui permet de déterminer la constante $C \simeq \langle h^{-1} \rangle^{-1}$. L'équation (2.59) implique alors immédiatement que la diffusivité effective satisfait l'équation

$$\frac{D_e}{D_0} \simeq \frac{1}{\langle h \rangle \langle h^{-1} \rangle}. \quad (2.73)$$

Cette dernière équation correspond exactement à l'expression (2.8) de la diffusivité effective en dimension $d = 2$ obtenue par l'approximation de Fick-Jacobs.

Considérons maintenant cette expression en dimension $d = 2$ ou 3, dans la limite des grandes variations de hauteur $\xi = H/a \gg 1$. La hauteur s'écrit sous la forme $h(x) = a[1 + \xi g(x/L)]$ et

l'expression de la diffusivité de Fick-Jacobs devient

$$\frac{D_{\text{FJ}}}{D_0} = \frac{1}{\langle (1 + \xi g)^{d-1} \rangle \langle (1 + \xi g)^{1-d} \rangle}. \quad (2.74)$$

Dans la limite $\xi \rightarrow \infty$, cette expression dépend donc de l'existence de l'intégrale $\int_0^1 dx g(x)^{1-d}$, qui peut être divergente vu que la fonction g s'annule au niveau de la hauteur minimale du canal. Le comportement de la hauteur $h(x)$ proche de l'ouverture minimale, située sans perte de généralité en $x = 0$, peut s'écrire sous la forme

$$h(x \rightarrow 0) \simeq a + \Lambda |x|^\nu = a [1 + \xi \lambda |x|^\nu] \quad (2.75)$$

où Λ et ν sont deux paramètres qui caractérisent la géométrie locale du canal près de son minimum. Le cas où la hauteur du canal est continûment différentiable à son minimum correspond à $\nu = 2$, pour lequel Λ correspond à la demi-courbure maximale au niveau du minimum. Le cas où le minimum est composé de portions coniques connectées correspond à un exposant $\nu = 1$.

En définissant $\nu_c = 1/(d-1)$, l'intégrale de g^{1-d} est infinie quand $\nu > \nu_c$ dans la limite de forte corrugation $\xi \rightarrow \infty$. Dans ce cas, la contribution dominante de l'intégrale est donnée par les valeurs de x proche du minimum du canal, pouvant se calculer à l'aide de $\int_{-\infty}^{\infty} dx (1 + \xi \lambda |x|^\nu)^{1-d}$ où les limites de l'intégrale ont été remplacées par $\pm\infty$ sans changer l'ordre dominant de celle-ci. Le calcul de cette intégrale donne alors pour $d = 2$ ou $d = 3$

$$\frac{D_{\text{FJ}}}{D_0} \simeq \frac{\nu \sin(\pi/\nu) (\lambda \xi)^{1/\nu}}{2\pi \xi^{d-1} \langle g^{d-1} \rangle} \left(\frac{\nu}{\nu-1} \right)^{d-2}. \quad (2.76)$$

Cette équation peut alors se réécrire sous la forme $D_{\text{FJ}} \simeq L^2/(2T)$, en définissant le temps

$$T = \frac{|\Omega|}{D_0 a^{d-1-1/\nu} \Lambda^{1/\nu}} \frac{\pi}{2\nu \sin(\pi/\nu)} \left(\frac{2(\nu-1)}{\pi\nu} \right)^{d-2}. \quad (2.77)$$

pouvant être interprété comme le temps de premier passage à travers un entonnoir, pour atteindre une des régions étroites, en considérant l'autre comme réfléchissante [58]. Ce temps T ne dépend pas de la géométrie générale du canal : il ne dépend que du volume $|\Omega|$ d'un pore, de la hauteur minimale du canal a et du paramètre Λ qui caractérisent la géométrie du canal proche du col.

Dans ce régime, la dispersion des particules peut être modélisée par une marche aléatoire à temps continu, où les particules passent un temps moyen T pour franchir la barrière entropique formée par les régions étroites (voir figure 2.4). Ce temps d'échappement à travers l'ouverture d'un entonnoir a été récemment calculé à l'aide de transformations conformes par Holcman *et al.* [58, 175–177] ainsi que par Bosi *et al.* [165] pour $\nu = 2$ et $d = 2, 3$. L'équation (2.76) est également connue dans le cas $\nu = d = 2$, permettant la caractérisation de la dispersion dans les réseaux périodiques d'obstacles analogue à celle dans les microcanaux [83]. Ces formules ont été généralisées ici pour un exposant $\nu > \nu_c$ quelconque. Remarquons que la dispersion dans un canal tridimensionnel composé de parties coniques ($\nu = 1$ et $d = 3$) est également incluse dans le régime $\nu > \nu_c$ et est donc contrôlée par la géométrie du col uniquement.

Dans le cas où $\nu < \nu_c$, la limite pour $\xi \gg 1$ de la diffusivité de Fick-Jacobs D_{FJ} s'écrit

$$\frac{D_{\text{FJ}}}{D_0} = \frac{1}{\langle g^{d-1} \rangle \langle g^{1-d} \rangle}, \quad (2.78)$$

et montre donc que la diffusivité effective dépend de la forme globale du canal mais ne dépend plus des paramètres ε et ξ .

Cette caractérisation de la diffusivité de Fick-Jacobs dans la limite $\xi \gg 1$ nous permet donc de distinguer les canaux lisses dont un exemple est tracé sur la figure 2.3a pour un exposant $\nu > \nu_c$ et les canaux rugueux dont un exemple est tracé sur la figure 2.3b pour un exposant $\nu < \nu_c$ où $\nu_c = 1/(d-1)$ dépend de la dimension de l'espace. Nous avons donc obtenu, en dimension $d = 2$ et 3 , le comportement de la dispersion dans la limite de forte corrugation $\xi \gg 1$ pour des canaux étroits $\varepsilon \ll 1$. La diffusivité effective est alors décrite respectivement pour ces deux types de canaux par les équation (2.76) et (2.78).

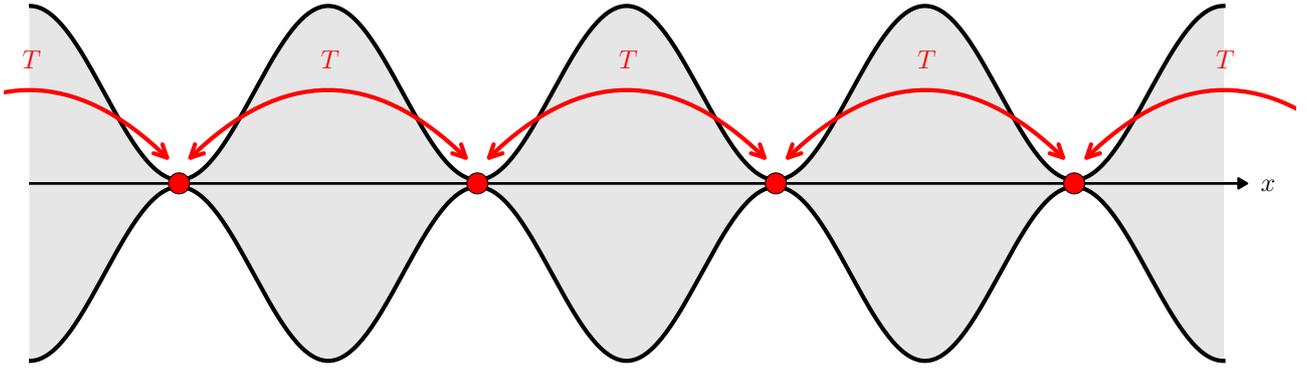


FIGURE 2.4 – La dispersion dans les canaux présentant des petites ouvertures (représentées ici par les points rouges) peut être décrite par une marche aléatoire entre ces régions étroites en temps continu, où T caractérise le temps de premier passage pour passer d’une petite ouverture à une autre.

III-2 Développement asymptotique en $\varepsilon \ll 1$

Dans ce paragraphe, nous appliquons notre formalisme pour obtenir un développement asymptotique de la diffusivité effective à des ordres successifs en ε . En effectuant cela, les résultats de Kalinay et Percus [76] et de Bradley [77] pourront être revisités. En suivant le même raisonnement que pour la dérivation de la diffusivité de Fick-Jacobs, le développement de Taylor pour $\varepsilon \ll 1$ de la fonction $w(x + ih(x))$ permet de réécrire l’équation (2.54) sous la forme

$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n \varepsilon^{2n+1}}{(2n+1)!} \zeta(x)^{2n+1} w^{(2n+1)}(x) = \varepsilon \zeta(x) - C. \quad (2.79)$$

Cette expression est compatible avec une expansion de $w(x)$ et de la constante C avec des puissances paires de ε définies comme

$$w(x) = \sum_{m=0}^{\infty} \varepsilon^{2m} w_{2m}(x), \quad C = \sum_{m=0}^{\infty} \varepsilon^{2m+1} C_{2m}. \quad (2.80)$$

La condition aux bords (2.54) s’exprime alors via une série en ε ,

$$\sum_{n,m=0}^{\infty} \frac{(-1)^n \varepsilon^{2(n+m)}}{(2n+1)!} \zeta(x)^{2n+1} w_{2m}^{(2n+1)}(x) = \zeta(x) - \sum_{m=0}^{\infty} \varepsilon^{2m} C_{2m}. \quad (2.81)$$

En identifiant termes à termes les éléments de ce développement asymptotique, l’expression des constantes C_{2k} est obtenue telle que

$$\sum_{n=0}^k \frac{(-1)^n}{(2n+1)!} \zeta(x)^{2n+1} w_{2(k-n)}^{(2n+1)}(x) = \delta_{k0} \zeta(x) - C_{2k}. \quad (2.82)$$

À partir de cette dernière équation, les équations satisfaites par les fonctions $w_0(x)$, $w_2(x)$, $w_4(x)$ et $w_6(x)$ pour respectivement $k = 0$, $k = 1$, $k = 2$ et $k = 3$ s’écrivent

$$\zeta(x) w_0^{(1)}(x) = \zeta(x) - C_0, \quad (2.83)$$

$$-\frac{1}{3!} \zeta(x)^3 w_0^{(3)}(x) + \zeta(x) w_2^{(1)}(x) = -C_2, \quad (2.84)$$

$$\frac{1}{5!} \zeta(x)^5 w_0^{(5)}(x) - \frac{1}{3!} \zeta(x)^3 w_2^{(3)}(x) + \zeta(x) w_4^{(1)}(x) = -C_4, \quad (2.85)$$

$$-\frac{1}{7!} \zeta(x)^7 w_0^{(7)}(x) + \frac{1}{5!} \zeta(x)^5 w_2^{(5)}(x) - \frac{1}{3!} \zeta(x)^3 w_4^{(3)}(x) + \zeta(x) w_6^{(1)}(x) = -C_6. \quad (2.86)$$

Pour calculer la valeur de la constante C_{2k} , la périodicité du canal est utilisée via la relation $\langle w'_{2k} \rangle = 0$. Pour $k = 0$, la valeur de C_0 est trouvée à partir de l’équation (2.83) donnant

$$C_0 = \langle \zeta^{-1} \rangle^{-1}. \quad (2.87)$$

La fonction $w'_0(x)$ s'écrit alors

$$w'_0(x) = 1 - \frac{1}{\langle \zeta^{-1} \rangle \zeta(x)}. \quad (2.88)$$

En remplaçant cette dernière dans l'équation (2.84), la fonction $w'_2(x)$ vérifie

$$w'_2(x) = -\frac{C_2}{\zeta(x)} + \frac{1}{6\langle \zeta^{-1} \rangle} \left[\zeta''(x) - 2\frac{\zeta'(x)^2}{\zeta(x)} \right], \quad (2.89)$$

et les périodicités de $w_2(x)$ et $\zeta(x)$ donnent immédiatement la valeur de C_2

$$C_2 = -\frac{\langle \zeta'^2 / \zeta \rangle}{3\langle \zeta^{-1} \rangle^2}. \quad (2.90)$$

En remplaçant de même cette solution de $w'_2(x)$ dans l'équation (2.85), la fonction $w'_4(x)$ satisfait

$$w'_4(x) = -\frac{C_4}{\zeta(x)} + \frac{1}{6}\zeta(x)^2 \left[-\frac{C_2}{\zeta(x)} + \frac{C_0}{6} \left(\zeta''(x) - 2\frac{\zeta'(x)^2}{\zeta(x)} \right) \right]'' + \frac{C_0}{120}\zeta(x)^4 \left[\frac{1}{\zeta(x)} \right]^{(4)}. \quad (2.91)$$

En utilisant la périodicité de $w_4(x)$ et en effectuant une double intégration par parties, l'expression de la constante C_4 est obtenue

$$C_4 = \frac{\langle \zeta'^2 / \zeta \rangle^2}{9\langle \zeta^{-1} \rangle^3} + \frac{4\langle \zeta'^4 / \zeta \rangle + \langle \zeta''^2 \zeta \rangle}{45\langle \zeta^{-1} \rangle^2}. \quad (2.92)$$

En utilisant les expressions précédentes pour C_0 , C_2 et C_4 , la diffusivité effective s'écrit à partir de l'équation (2.59) jusqu'à l'ordre $\mathcal{O}(\varepsilon^4)$ inclus

$$\frac{D_e}{D_0} = \frac{1}{\langle \zeta \rangle \langle \zeta^{-1} \rangle} \left[1 - \frac{\varepsilon^2}{3} \frac{\langle \zeta'^2 / \zeta \rangle}{\langle \zeta^{-1} \rangle} + \frac{\varepsilon^4}{45} \left(5 \frac{\langle \zeta'^2 / \zeta \rangle^2}{\langle \zeta^{-1} \rangle^2} + 4 \frac{\langle \zeta'^4 / \zeta \rangle}{\langle \zeta^{-1} \rangle} + \frac{\langle \zeta''^2 \zeta \rangle}{\langle \zeta^{-1} \rangle} \right) + \mathcal{O}(\varepsilon^6) \right]. \quad (2.93)$$

Ce résultat est en accord avec celui de Kalinay et Percus [76] développé à l'aide de la réduction de dimensionalité correspondant à l'équation (2.13), ainsi qu'avec celui de Dorfman et Yariv [85]. La compacité de notre analyse nous permet de dériver l'ordre $\mathcal{O}(\varepsilon^6)$ sans difficultés. Pour cela, les solutions de $w'_0(x)$, $w'_2(x)$ et $w'_4(x)$ sont substituées dans l'équation (2.86). En imposant la périodicité de $w_6(x)$, la valeur de la constante C_6 est obtenue

$$C_6 = -\frac{\langle \zeta'^2 / \zeta \rangle^3}{9\langle \zeta^{-1} \rangle^4} - \frac{2\langle \zeta'^2 / \zeta \rangle^2}{3} \frac{4\langle \zeta'^4 / \zeta \rangle + \langle \zeta''^2 \zeta \rangle}{45\langle \zeta^{-1} \rangle^3} - \frac{44\langle \zeta'^6 / \zeta \rangle + 5\langle \zeta'^2 \zeta''^3 \rangle + 45\langle \zeta'^3 \zeta''^2 \rangle + 2\langle \zeta'^3 \zeta''^2 \rangle}{945\langle \zeta^{-1} \rangle^2}, \quad (2.94)$$

après avoir réalisé plusieurs intégrations par parties pour minimiser la plus haute dérivée de $\zeta(x)$. L'expression finale de la diffusivité effective aux temps longs à l'ordre $\mathcal{O}(\varepsilon^6)$ peut se réécrire de façon compacte sous la forme

$$\begin{aligned} \frac{D_e}{D_0} &= \langle \zeta \rangle^{-1} \left[\langle \zeta^{-1} \rangle + \frac{\varepsilon^2}{3} \langle \zeta'^2 / \zeta \rangle - \frac{\varepsilon^4}{45} (4\langle \zeta'^4 / \zeta \rangle + \langle \zeta''^2 \zeta \rangle) \right. \\ &\quad \left. + \frac{\varepsilon^6}{945} (44\langle \zeta'^6 / \zeta \rangle + 5\langle \zeta'^2 \zeta''^3 \rangle + 45\langle \zeta'^3 \zeta''^2 \rangle + 2\langle \zeta'^3 \zeta''^2 \rangle) + \mathcal{O}(\varepsilon^8) \right]^{-1}. \end{aligned} \quad (2.95)$$

Après un peu de travail, ce résultat est similaire à celui de Kalinay et Percus [76] à l'ordre $\mathcal{O}(\varepsilon^6)$. Cela confirme alors que leur résultat présenté via l'équation (2.13) est correct jusqu'à cet ordre bien qu'il repose sur la définition d'une diffusivité unidimensionnelle effective $D(x)$.

Un résultat similaire est obtenu pour la diffusivité effective pour des canaux asymétriques dans la section II de l'annexe A, jusqu'à l'ordre $\mathcal{O}(\varepsilon^4)$ inclus

$$\begin{aligned} \frac{D_e}{D_0} &= \langle W \rangle^{-1} \left[\langle W^{-1} \rangle + \varepsilon^2 \left(\langle S'^2 / W \rangle + \frac{1}{3} \langle W'^2 / W \rangle \right) \right. \\ &\quad \left. - \frac{\varepsilon^4}{45} (4\langle W'^2 (W'^2 + 15S'^2) / W \rangle + \langle W (W''^2 + 15S''^2) \rangle + 30\langle W'' S'^2 \rangle) + \mathcal{O}(\varepsilon^6) \right]^{-1}. \end{aligned} \quad (2.96)$$

où $W(x) = [\zeta_2(x) - \zeta_1(x)]/2$ est la demi-largeur du canal et $S(x) = [\zeta_1(x) + \zeta_2(x)]/2$ est la ligne médiane du canal. Ce résultat est concordant jusqu'à l'ordre $\mathcal{O}(\varepsilon^2)$ avec celui de Bradley [77] et donne un ordre correctif supplémentaire.

Dans ce paragraphe, nous avons montré, autant pour les canaux symétriques que pour les canaux asymétriques, que les expressions de la littératures [76, 77, 85] donnant les corrections successives de la

diffusivité de Fick-Jacobs sous la forme d'un développement asymptotique en ε sont valides. La réduction de dimensionnalité semble donc être correcte dans la limite $\varepsilon \ll 1$.

III-3 Que trouve-t-on pour un canal linéaire par morceaux ?

Kalinay et Percus ont partiellement resommé cette théorie de perturbation en supposant que les dérivées supérieures ou égales à deux de la hauteur $h(x)$ étaient nulles [76]. Nous voulons retrouver ici cette expression avec notre formalisme exact développé dans le paragraphe II-2. Pour cela, l'expression (2.56) issue de l'équation aux bords (2.54) est utilisée ici. À partir de l'analyticité de la fonction ϕ , le contour peut être pris sur l'axe imaginaire entre $x - ih(x)$ et $x + ih(x)$ pour réaliser l'intégration. Cela permet de réécrire cette relation sous la forme

$$\frac{h(x)}{\langle \phi \rangle} \int_{-1}^1 ds \phi(x + ish(x)) = 2C. \quad (2.97)$$

Il est facile de vérifier que l'ordre dominant de la perturbation en ε , obtenu en notant $h(x) = \varepsilon\zeta(x)$, est le même que celui montré précédemment en utilisant l'équation (2.59). Cependant, le développement asymptotique de ce paragraphe va être réalisé après avoir posé $\phi = \psi/h$ impliquant

$$\frac{\zeta(x)}{\langle \psi/h \rangle} \int_{-1}^1 ds \frac{\psi(x + is\varepsilon\zeta(x))}{\zeta(x + is\varepsilon\zeta(x))} = 2C. \quad (2.98)$$

L'ordre dominant en ε permet, en retrouvant le résultat de Fick-Jacobs basique, de montrer que $\psi(x) = \psi_0$ est constant. Pour retrouver l'approximation pseudo-linéaire de Kalinay et Percus, tous les termes $\zeta''(x)$ sont négligés en considérant les développements de Taylor sous la forme $\zeta(x + is\varepsilon\zeta(x)) \simeq \zeta(x)[1 + is\varepsilon\zeta'(x)]$ et $\psi(x + is\varepsilon\zeta(x)) \simeq \psi(x)$, une approximation dont la consistance sera vérifiée à la fin du calcul. L'équation (2.98) se réécrit donc

$$\frac{\psi(x)}{\langle \psi/h \rangle} \int_{-1}^1 \frac{ds}{1 + is\varepsilon\zeta'(x)} = 2C. \quad (2.99)$$

En calculant cette intégrale, la fonction ψ s'écrit

$$\psi(x) = C \langle \psi/h \rangle \frac{\varepsilon|\zeta'(x)|}{\arctan(\varepsilon|\zeta'(x)|)} = C \langle \psi/h \rangle \frac{h'(x)}{\arctan(h'(x))}. \quad (2.100)$$

Cette expression implique alors $\psi'(x) \sim h''(x)$ qui peut donc être naturellement négligé avec l'hypothèse initiale $h''(x) = 0$. L'approximation faite sur la fonction ψ via son développement de Taylor est donc confirmée. Finalement, la valeur de la constante C peut être calculée en réalisant une moyenne spatiale et l'expression de la diffusivité effective est obtenue à l'aide de l'équation (2.59), s'écrivant sous la forme

$$\frac{D_e}{D_0} = \frac{1}{\langle h \rangle} \left\langle \frac{h'}{h \arctan(h')} \right\rangle^{-1}. \quad (2.101)$$

Cela permet de montrer à l'aide de la formule de Lifson et Jackson (2.19), l'existence d'une diffusivité effective unidimensionnelle

$$D(x) = D_0 \frac{\arctan h'(x)}{h'(x)}, \quad (2.102)$$

correspondant à celle obtenue par Kalinay et Percus [76] retranscrite dans l'équation (2.15) avec les mêmes hypothèses. Cette expression n'est valable que dans le cas où $h''(x) = 0$ pour tout x . Cependant, cette condition n'est pas valable pour un canal périodique, mis à part le cas trivial d'un canal plat, où $h''(x)$ devient infinie en au moins deux points par périodes (avec des discontinuités de pente).

III-4 Comparaison avec les résultats numériques

Dans ce paragraphe, les résultats précédents obtenus dans la limite des canaux étroits vont être comparés aux résultats numériques obtenus par la résolution des formules de Kubo (2.48-2.51) avec un solveur d'équations aux dérivées partielles [48, 49]. Sur la figure 2.5, la solution de la fonction auxiliaire f a été tracée pour le canal de hauteur $h(x) = a + Hg(x/L)$ avec $g(u) = (1 + \cos 2\pi u)/2$ représenté sur

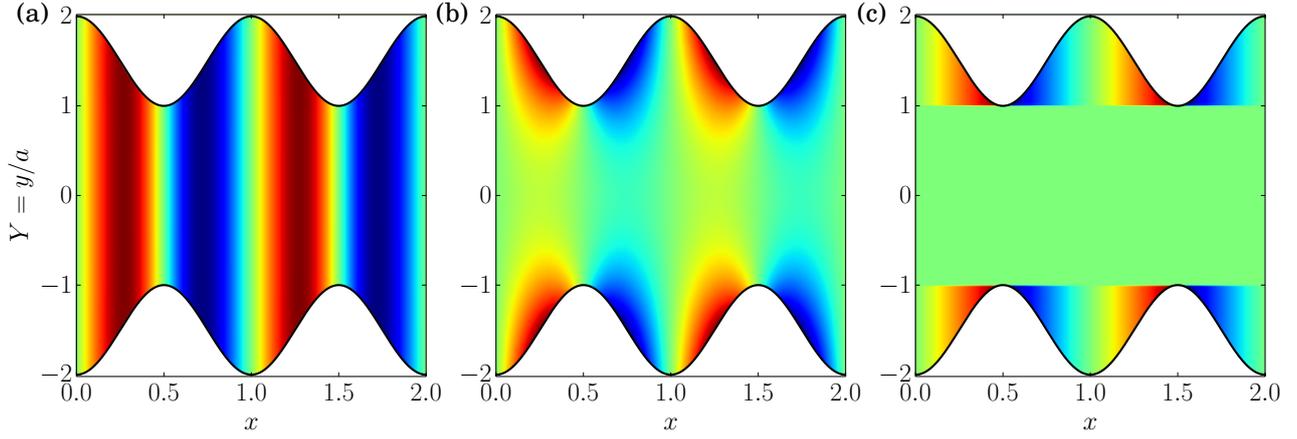


FIGURE 2.5 – Solution numérique de la fonction auxiliaire $f(x, y)$ obtenue à partir des équations (2.49-2.51) à l'aide d'un solveur d'équations aux dérivées partielles [48, 49]. **(a)** Pour $\varepsilon = 0.01$, la fonction f est indépendante de l'ordonnée y en accord avec l'approximation de Fick-Jacobs. **(b)** Pour $\varepsilon = 0.3$, la fonction n'est plus indépendante de y et est non nulle dans la région du canal $|y| < a$. **(c)** Pour $\varepsilon = 100$, la fonction s'annule dans la région du canal $|y| < a$ et est indépendante de y dans l'autre région $|y| > a$, en accord avec l'équation (2.108).

la figure 2.3a, pour le ratio $H/a = 1$. La figure 2.5a montre notamment que la solution est indépendante de y comme le laisse supposer l'approximation de Fick-Jacobs (2.32).

À partir de ces solutions pour la fonction auxiliaire f et de l'équation (2.48), nous avons accès numériquement à la valeur de la diffusivité effective pour plusieurs valeurs de $\varepsilon = a/L$, tracée sur la figure 2.6. Le développement asymptotique en ε donné par l'expression (2.95) vérifie parfaitement les résultats numériques dans la limite $\varepsilon \ll 1$. La figure 2.6a montre également une amélioration du résultat approximé en ajoutant des ordres successifs via une alternance des ordres impairs et pairs, sous-estimant et surestimant respectivement la valeur numérique. La figure 2.6b montre quant à elle que les diverses resommations de la littérature données par Zwanzig [74], Reguera et Rubí [75] et Kalinay et Percus [76], reproduites par les équations (2.11), (2.12) et (2.15) respectivement, ne permettent pas d'accéder à des valeurs de la diffusivité pour $\varepsilon > 1$, vu qu'elles donnent une diffusivité nulle dans la limite $\varepsilon \rightarrow +\infty$. Ces résultats numériques permettent notamment de voir, lorsque ε devient grand, que la fonction f tend vers la solution présentée sur la figure 2.5c et que la diffusivité effective tend vers une constante ici égale à environ $2/3$ sur la figure 2.6b. Nous allons expliquer ces résultats dans la section suivante consacrée à la dispersion dans les canaux larges.

En résumé, les expressions développées asymptotiquement en $\varepsilon \ll 1$ dans cette section, de même que les expressions resommées de la littérature, n'approximent correctement la diffusivité effective que dans la limite des microcanaux étroits dont la hauteur varie peu sur une période, c'est-à-dire $h(x) \ll L$ (provenant des relations $a \ll L$ et $H \ll L$). Dans les sections suivantes, nous allons nous intéresser à la dispersion dans les canaux pour lesquels cette condition n'est pas valide : les canaux larges où $\varepsilon \gg 1$ dans la section IV, les canaux de taille intermédiaire dans la section V et les canaux discontinus dans la section VI.

IV Dispersion dans les canaux larges

Dans cette section, nous étudions la dispersion dans la limite des canaux larges caractérisés par une hauteur $h(x) = \varepsilon\zeta(x)$ avec $\varepsilon \gg 1$. Il s'agit de la limite asymptotique opposée à Fick-Jacobs. Dans cette limite, toutes les approches faites à partir de l'approximation de Fick-Jacobs en considérant une réduction de la dimensionnalité échouent donc à donner une expression pour la diffusivité effective. L'ordre dominant de la diffusivité effective sera tout d'abord caractérisé dans le paragraphe IV-1 à partir d'un argument physique. Il semble être indépendant du paramètre ε et non nul dans le cas général à partir du résultat numérique tracé sur la figure 2.6b. Puis, dans le paragraphe IV-2 la correction à cet ordre dominant sera déterminée via notre formalisme exact basé sur l'analyse complexe développé dans le paragraphe II-2.

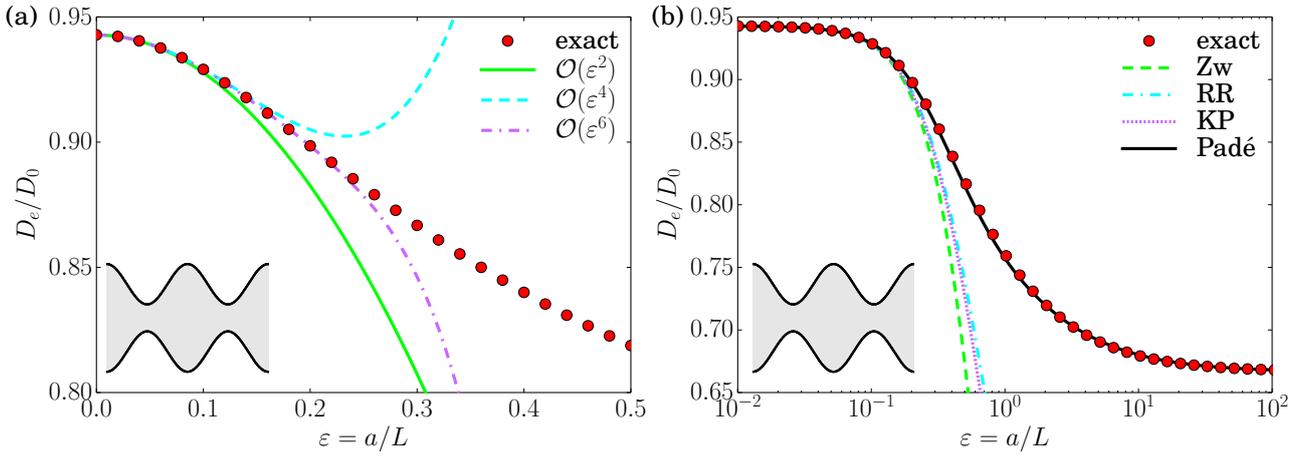


FIGURE 2.6 – Solution numérique exacte de la diffusivité effective D_e obtenue à partir de la solution de la fonction auxiliaire et de l'équation (2.48) à l'aide d'un solveur d'équations aux dérivées partielles [48,49]. Elle est représentée par des points pour le canal tracé sur la figure 2.3a. **(a)** Comparaison avec les ordres successifs du développement en ε^2 donnés par l'expression (2.95). Les ordres impairs sous-estiment la valeur de D_e tandis que les ordres pairs la surestiment. **(b)** Comparaison avec les différentes resommations proposées dans la littérature par Zwanzig (Zw) [74], Reguera et Rubí (RR) [75] et Kalinay et Percus (KP) [76]. La diffusivité effective tend vers une limite finie quand ε devient grand, ce qui n'est valable pour aucune des expressions précédentes, mais qui satisfait l'approximant de Padé tracé en trait plein à partir de l'équation (2.120).

IV-1 Ordre dominant et volume accessible

Le terme dominant de la diffusivité effective peut être déduit d'un argument physique simple. Nous considérons ici un canal symétrique dont la demi-largeur atteint sa valeur minimale $h_{\min} = \varepsilon L = a$ (sans perte de généralité par redéfinition de ε) au point $x_{\min} = \pm L/2$. À l'échelle de temps $\tau \sim L^2/D_0$, les particules se trouvant à la hauteur $|y| < h_{\min}$ peuvent être considérées comme diffusant librement dans la direction longitudinale, avec une diffusivité effective D_0 . Au contraire, les particules se trouvant à la hauteur $|y| > h_{\min}$ ne contribuent pas à la diffusion longitudinale. Elles se trouvent alors piégées et peuvent donc être considérées comme ralenties (voir figure 2.7). En notant $t_{\Omega'}$ le temps moyen passé dans la région $\Omega' = \{x, y/|y| < h_{\min}\}$, le déplacement quadratique moyen pour des temps $t \gg \tau$ vérifie l'inégalité

$$\overline{[x(t) - x(0)]^2} \geq 2D_0 t_{\Omega'}, \quad (2.103)$$

avec la borne inférieure atteinte lorsque les particules en dehors de Ω' sont exactement immobiles, c'est-à-dire pour $\varepsilon = \infty$ équivalent à $L = 0$. Comme la densité de probabilité stationnaire est uniforme dans Ω , l'ergodicité du système implique simplement que

$$\frac{t_{\Omega'}}{t} = \frac{|\Omega'|}{|\Omega|} = \frac{h_{\min}}{\langle h \rangle}, \quad (2.104)$$

où $|\Omega'|$ est le volume des régions où les particules ne sont pas piégées. En utilisant alors la relation $\overline{[x(t) - x(0)]^2} \simeq 2D_e t$ dans la limite $t \gg \tau$, la diffusivité effective est bornée par

$$\frac{D_e}{D_0} \geq \frac{h_{\min}}{\langle h \rangle}. \quad (2.105)$$

Cela montre notamment que la diffusivité effective est toujours finie, comme le montre la figure 2.6b, quelle que soit la valeur de ε et donne sa valeur dans la limite $\varepsilon \rightarrow \infty$. Cet argument physique a déjà été utilisé pour caractériser la dispersion en présence d'impasses [178–180] ou d'une géométrie de peignes [95], correspondant à celle des canaux lorsque la taille de l'ouverture L est faible par rapport à h_{\min} , soit quand $\varepsilon \gg 1$. Les corrections à cette expression sont cependant difficiles à estimer avec un argument physique, de même que l'ordre de ces corrections. En effet, il faut pouvoir décrire ce qu'il se passe au niveau de la région $y = h_{\min}$ à la transition entre les deux régimes de dispersion. Cependant, à l'aide de notre formalisme basé sur l'analyse complexe, nous pourrions accéder à ces corrections dans le paragraphe suivant.

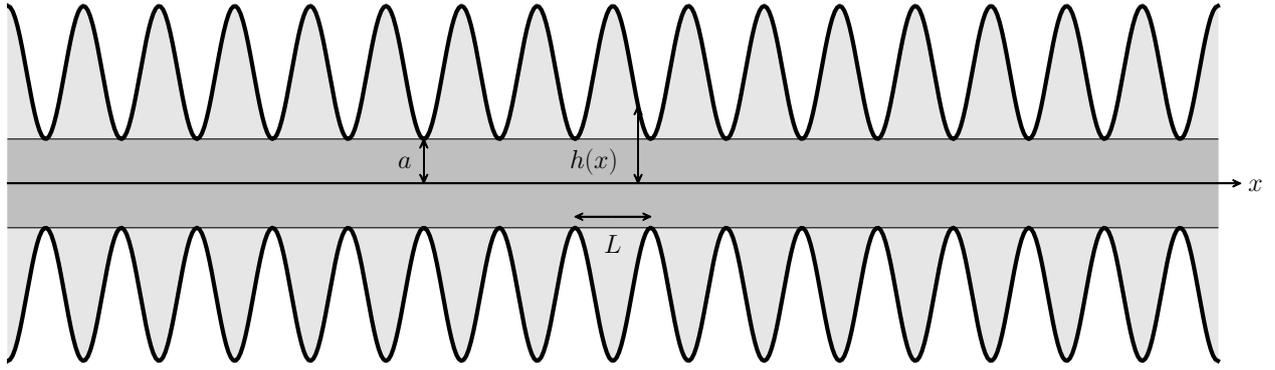


FIGURE 2.7 – Dispersion dans les canaux larges périodiques, semblables à un peigne. Les particules browniennes situées dans les régions $|y| > a$, représentées en gris clair, ne contribuent pas au mouvement d'ensemble dans la direction longitudinale sur plusieurs périodes et peuvent alors être considérées comme piégées au contraire des particules situées dans la région $|y| < a$, représentée en gris foncé, qui contribuent majoritairement à la dispersion vers les régions lointaines.

IV-2 Ordre sous-dominant universel

Pour pouvoir accéder aux corrections du terme dominant obtenu dans le paragraphe précédent, nous allons tout d'abord redériver ce dernier à partir des formules de Kubo démontrée dans la section II-2. Pour obtenir la valeur de la fonction auxiliaire f dans la limite $\varepsilon \rightarrow \infty$, il est intéressant de poser $Y = y/h_{\min}$ et $X = x/L$. L'équation de Laplace (2.49) vérifiée par f s'écrit alors à l'ordre dominant en ε

$$\frac{\partial^2 f}{\partial X^2}(X, Y) = 0. \quad (2.106)$$

La condition aux bords (2.50) est utilisée dans les régions $|Y| > 1$ et s'écrit à l'ordre dominant

$$\frac{\partial f}{\partial X}(X, \zeta(X)) = L, \quad (2.107)$$

tandis que la condition de périodicité (2.51) est utilisée dans les régions $|Y| < 1$. La fonction auxiliaire s'écrit alors

$$f(X, Y) = X\Theta(|Y| - 1)L + b(Y) \quad (2.108)$$

où Θ représente la fonction de Heaviside et $b(Y)$ est une fonction indéterminée de Y . Cette forme de solution est validée par les résultats numériques de la figure 2.5c pour $b = 0$. Cette expression de f permet de montrer que la borne de l'équation (2.105) est atteinte en $\varepsilon = \infty$ à l'aide de l'équation (2.48)

$$\frac{D_e}{D_0} = 1 + \frac{1}{L\langle h \rangle} \int_0^L dx h'(x)x = \frac{h_{\min}}{\langle h \rangle}. \quad (2.109)$$

La discontinuité de f pour $y = h_{\min}$ suggère la présence d'une couche limite de taille d'ordre L , qui correspond à la région contenant les particules pouvant franchir la surface $y = h_{\min}$ pendant le temps $\tau \sim L^2/D_0$. La correction de la diffusivité effective déterminera en effet le nombre de particules la franchissant réellement. Le changement de variable $y = h_{\min} + \mathcal{Y}L$ est alors réalisé impliquant l'écriture $Z = X + i\mathcal{Y} = (z - ih_{\min})/L$ de la variable complexe dans la couche limite. La fonction auxiliaire $f(X, \mathcal{Y})$ vérifie l'équation de Laplace. Cela permet de définir la fonction analytique $w(Z)$ dont la partie réelle correspond à la fonction auxiliaire. Par analyticité de cette fonction, la fonction $b(Y)$ est constante et supposée nulle sans perte de généralité. Une première transformation $w(Z) = Z + \tilde{w}(Z)$ est réalisée, donnant une fonction $\tilde{w}(Z)$ analytique mais aperiodique telle que

$$\tilde{w}(Z + 1) = \tilde{w}(Z) - L. \quad (2.110)$$

Décomposons cette fonction en parties réelle et imaginaire telle que $\tilde{w}(X + i\mathcal{Y}) = \phi(X, \mathcal{Y}) + i\psi(X, \mathcal{Y})$. La condition aux limites (2.54) implique que la fonction ψ est constante sur la paroi du canal pour $\mathcal{Y} > 0$ ($|Y| > 1$), tandis que ϕ admet un saut de $-L$ pour $X = \pm 1/2$ et $\mathcal{Y} < 0$ ($|Y| < 1$), dû à l'équation (2.110). Sans perte de généralité, la solution étant définie à une constante globale près, la fonction ϕ est supposée égale à $\mp L/2$ en $X = \pm 1/2$ et $\mathcal{Y} < 0$ ($|Y| < 1$). Ce domaine est tracé sur

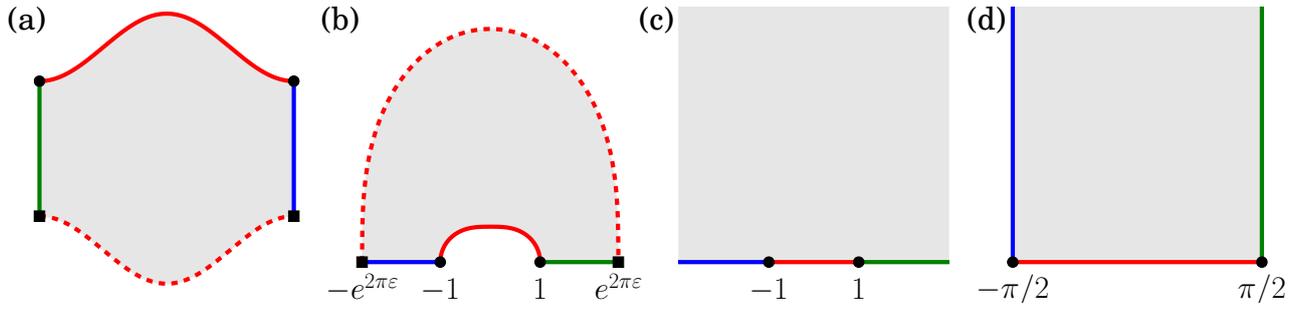


FIGURE 2.8 – Transformations conformes successives permettant la résolution du problème dispersif pour les canaux larges. **(a)** Géométrie initiale du canal périodique. La solution du potentiel électrostatique ϕ cherchée vérifie les conditions aux bords de Neumann sur les parois rouges et est constante sur les segments bleu et vert avec la valeur $\mp L/2$. **(b)** Domaine après la transformation conforme $G(Z)$ donnée par l'équation (2.111) pour $\epsilon = 0.15$. Les segments bleu et vert sont sur l'axe réel tandis que la paroi en trait plein tend vers le segment $[-1, 1]$ et la paroi pointillée du canal tend vers l'infini comme $\exp(2\pi\epsilon)$. **(c)** Domaine après la transformation conforme $Z_1 = G(Z)$ pour $\epsilon = \infty$. Le problème électrostatique vérifié par ϕ a des conditions seulement sur l'axe réel. **(d)** Domaine après la transformation de Schwarz-Christoffel $Z_2 = H(Z_1)$ donnée par l'équation (2.113) où la solution linéaire pour le potentiel ϕ est évidente.

la figure 2.8a où les lignes bleues et vertes représentent les conditions $\phi = \mp L/2$ respectivement. Une transformation conforme $Z_1 = G(Z)$ définie par

$$G(Z) = i \exp(i\pi Z) \quad (2.111)$$

est alors réalisée. Le problème de Laplace résultant dans l'espace Z_1 correspond à un problème électrostatique bidimensionnel classique, avec un potentiel ϕ constant sur les demi-droites $\text{Re } Z_1 < -1$ et $\text{Re } Z_1 > 1$, avec les valeurs respectives $-L/2$ et $L/2$ (voir figure 2.8c). La solution de ce problème peut être construite via une transformation de Schwarz-Christoffel $Z_2 = H(Z_1)$ définie par

$$H'(Z_1) = \frac{A}{(Z_1 - 1)^{1/2}(Z_1 + 1)^{1/2}} = \frac{A}{\sqrt{Z_1^2 - 1}}. \quad (2.112)$$

Cette équation peut être intégrée comme $H(Z_1) = A \arcsin Z_1 + B$, où A et B sont des constantes fixées par les relations $H(\pm 1) = \pm \pi/2$, par choix des positions des deux plaques dans le plan complexe Z_2 (voir figure 2.8d). Cela donne finalement la transformation conforme

$$H(Z_1) = \arcsin Z_1. \quad (2.113)$$

La solution d'équation de Laplace est facilement obtenue dans ce nouveau domaine représenté sur la figure 2.8d. La fonction $\tilde{w}(Z_2)$ est alors une fonction affine de Z_2 vérifiant les conditions aux bords $\tilde{w}(\pm\pi/2) = \pm L/2$. Elle s'écrit donc $\tilde{w}(Z_2) = Z_2 L/\pi$. En terme des coordonnées de la couche limite, la fonction analytique $\tilde{w}(Z)$ vérifie l'expression

$$\tilde{w}(Z) = \frac{L}{\pi} \arcsin [i \exp(i\pi Z)] = \frac{iL}{\pi} \ln \left[\exp(i\pi Z) + \sqrt{1 + \exp(i\pi Z)} \right], \quad (2.114)$$

en prenant l'expression logarithmique de la fonction arcsinus. Dans le système de coordonnées $z = x + iy$ du canal, la fonction analytique $w(z)$ se réécrit alors

$$w(x + iy) = \frac{iL}{\pi} \ln \left[1 + \sqrt{1 + \exp \left(-\frac{2\pi}{L}ix + \frac{2\pi}{L}(y - h_{\min}) \right)} \right] + i\tilde{C}, \quad (2.115)$$

où \tilde{C} est une constante réelle, qui doit être ajoutée vu que les équations de départ laissent le problème irrésolu à une constante imaginaire près. Cette équation n'est valide que pour $y \geq 0$, et la solution pour $y \leq 0$ peut être déterminée par symétrie avec la relation $w(\bar{z}) = \overline{w(z)}$. Cette symétrie implique que la partie imaginaire en $y = 0$ de $w(z)$ est nulle. En rappelant que $h_{\min} \gg L$, la fonction analytique vaut sur l'axe des abscisses $w(x) = iL \ln 2/\pi + i\tilde{C}$, ce qui fixe la valeur $\tilde{C} = -L \ln 2/\pi$. À partir de

l'équation (2.54), la constante C peut être identifiée en considérant la limite $h(x) \gg L$

$$C = h_{\min} + \frac{\ln 2}{\pi} L. \quad (2.116)$$

Finalement, en utilisant l'équation (2.59), la diffusivité effective aux temps longs vérifie

$$\frac{D_e}{D_0} = \frac{h_{\min}}{\langle h \rangle} \left[1 + \frac{\ln 2}{\pi \varepsilon} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{\varepsilon^2}\right) \right]. \quad (2.117)$$

Cette expression de la diffusivité est démontrée par une approche alternative assez mathématique dans l'annexe B, basée sur un calcul de couche limite menant à une équation de Wiener-Hopf. Ce calcul montre notamment la puissance de notre formalisme complexe permettant un accès rapide de l'expression de la diffusivité effective par rapport à une résolution directe de l'équation de Laplace.

Ce résultat est en accord avec l'argument ergodique aboutissant à l'inégalité (2.105) et impliquant une dispersion effectivement plus rapide que dans le cas limite $\varepsilon \rightarrow \infty$ donné par l'équation (2.109). Cette formule quantifie alors la contribution à la dispersion des particules étant suffisamment proches de $y = h_{\min}$ pour sortir du piège entropique pendant un temps $L^2/2D_0$. Ce résultat est intéressant par le fait que la correction se comporte comme $\mathcal{O}(1/\varepsilon)$, contre-intuitif à partir des équations initiales impliquant normalement une correction d'ordre $\mathcal{O}(1/\varepsilon^2)$. Cela montre bien que le résultat ne pourrait être obtenu à partir de l'approximation de Fick-Jacobs. De plus, cette expression ne dépend que du volume du canal proportionnel à $\langle h \rangle$ et fait intervenir une constante universelle $\ln 2/\pi$. Ce résultat peut cependant se comprendre par le fait que la transformation conforme $G(Z)$ réalise un zoom sur la couche limite et donc seul le comportement près du minimum contribue au terme correctif de la diffusivité effective, impliquant que la dispersion est contrôlée uniquement par la géométrie près de la hauteur minimale du canal.

Notons que ce résultat peut être étendu en dimension d en utilisant les mêmes arguments, vu que l'équation de Laplace bidimensionnelle est toujours vérifiée dans la couche limite, et s'écrit alors

$$\frac{D_e}{D_0} = \frac{h_{\min}^{d-1}}{\langle h^{d-1} \rangle} \left[1 + (d-1) \frac{\ln 2}{\pi \varepsilon} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{\varepsilon^2}\right) \right]. \quad (2.118)$$

Après avoir analysé la dispersion pour les canaux étroits et larges, nous allons nous intéresser dans la section suivante aux canaux de taille intermédiaire en nous servant des résultats développés dans ces deux cas limites opposés dans un premier temps.

V Dispersion dans les canaux de taille intermédiaire

Nous allons étudier dans cette section le régime intermédiaire de dispersion, entre celui des canaux étroits et des canaux larges. Suite à l'inégalité (2.105) trouvée précédemment, et aux travaux effectués dans la limite des canaux étroits dans le cadre de l'approximation de Fick-Jacobs, des bornes plus restrictives peuvent être imposées pour la diffusivité effective telles que

$$\frac{h_{\min}}{\langle h \rangle} \leq \frac{D_e}{D_0} \leq \frac{1}{\langle h \rangle \langle h^{-1} \rangle}. \quad (2.119)$$

Ces bornes sont respectivement atteintes pour les limites $\varepsilon \rightarrow \infty$ et $\varepsilon \rightarrow 0$. Dans les sections III et IV, les mécanismes de dispersion ont été caractérisés dans ces deux cas limites $\varepsilon \ll 1$ et $\varepsilon \gg 1$ proches des bornes de cette inégalité. Cependant, il est intéressant de voir si le régime intermédiaire est parfaitement décrit à partir des résultats obtenus pour la diffusivité effective dans ces régimes limites.

Pour cela, l'approximant de Padé va être utilisé pour décrire ce régime intermédiaire dans le paragraphe V-1. Puis, l'existence d'un nouveau régime de dispersion sera mis en évidence dans le paragraphe V-2, faisant intervenir les temps de premier passage pour une petite ouverture, dans la limite des grands ξ . Enfin, une classification des différents régimes sera apportée dans le paragraphe V-3.

V-1 Un raccord entre canaux étroits et canaux larges : l'approximant de Padé

En nous aidant des deux développements asymptotiques $\varepsilon \ll 1$ et $\varepsilon \gg 1$ de la diffusivité effective démontrés dans les sections III et IV, un approximant de Padé est utilisé pour décrire le régime

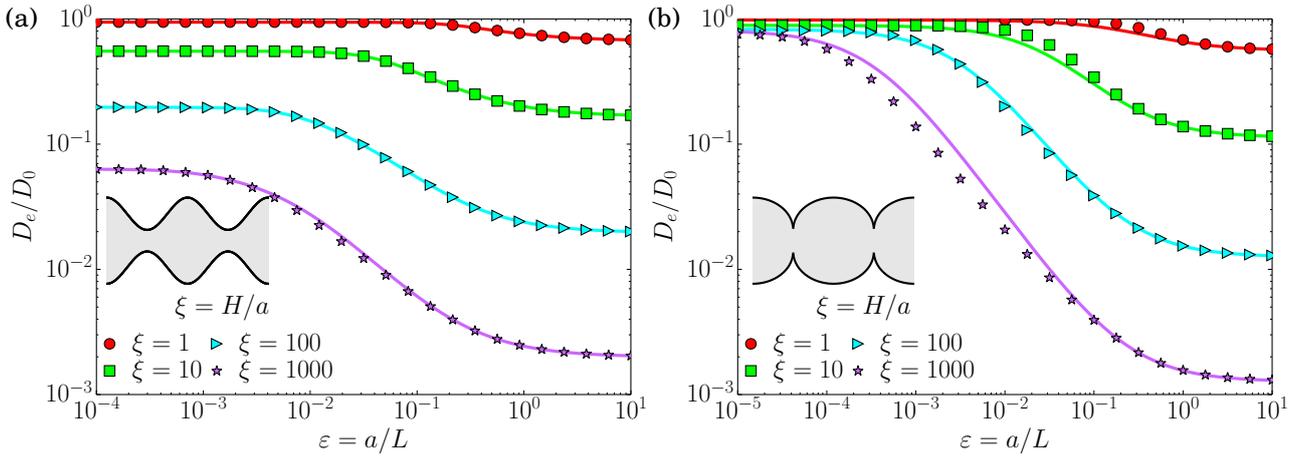


FIGURE 2.9 – Diffusivité effective en fonction des paramètres ε et ξ caractérisant la hauteur minimale et la variation de hauteur du canal respectivement. Les résultats numériques tracés avec des points sont obtenus à partir des équations (2.48-2.51) à l'aide d'un solveur d'équations aux dérivées partielles [48, 49]. L'approximant de Padé est tracé en trait plein. (a) Cas du canal *lisse* tracé dans la figure 2.3a, l'approximant de Padé vérifiant l'équation (2.120) est utilisé. (b) Cas du canal *rugueux* tracé dans la figure 2.3b, l'approximant de Padé vérifiant l'équation (2.122) est utilisé. Ce dernier se comporte mal pour des ξ grands dans une région intermédiaire de $\varepsilon \ll 1$. Cette remarque peut être également faite pour les canaux *lisses* pour des valeurs de ξ plus importantes.

intermédiaire de dispersion via l'expression

$$D_e = D_{\text{FJ}} \frac{1 + a_1\varepsilon + a_2\varepsilon^2 + a_3\varepsilon^3}{1 + b_1\varepsilon + b_2\varepsilon^2 + b_3\varepsilon^3}. \quad (2.120)$$

Les coefficients a_i et b_i sont choisis pour vérifier les développements $D_e = D_{\text{FJ}}[1 + \lambda_2\varepsilon^2 + \lambda_4\varepsilon^4 + \mathcal{O}(\varepsilon^6)]$ donné par l'équation (2.93) pour $\varepsilon \ll 1$ et $D_e = D_\infty[1 + \alpha\varepsilon^{-1} + \mathcal{O}(\varepsilon^{-2})]$ donné par l'équation (2.117) pour $\varepsilon \gg 1$. En notant alors $K = D_\infty/D_{\text{FJ}}$, les coefficients s'écrivent alors

$$a_1 = b_1 = \frac{[\lambda_2^2 + \lambda_4(K-1)](K-1)}{\lambda_2^2 K \alpha}, \quad a_2 = \lambda_2 - \frac{\lambda_4}{\lambda_2}, \quad b_2 = -\frac{\lambda_4}{\lambda_2}, \quad a_3 = K b_3 = \frac{\lambda_2^2 + \lambda_4(K-1)}{\lambda_2 \alpha}. \quad (2.121)$$

Sur les figures 2.6b et 2.9a, nous pouvons voir que l'approximant de Padé est une bonne façon d'accéder à la diffusivité effective des canaux de taille intermédiaire dont la hauteur est infiniment dérivable, du moins avec une erreur assez faible, tant que la hauteur du canal $\zeta(x)$ ne varie pas trop rapidement.

Dans le cas d'un canal où la dérivée de la hauteur $h'(x)$ devient infinie en au moins un point, l'expression (2.93) devient fautive à cause du terme d'ordre ε^2 qui devient infini. Dans ce cas, l'approximant de Padé est défini à un ordre inférieur tel que

$$D_e = D_{\text{FJ}} \frac{1 + a_1\varepsilon}{1 + b_1\varepsilon}, \quad a_1 = K b_1 = \frac{1 - K}{\alpha}. \quad (2.122)$$

Sur la figure 2.9b, nous remarquons pour ce type de canal que l'approximant de Padé ne caractérise pas correctement le régime intermédiaire.

Dans la suite, un autre résultat asymptotique va être développé permettant d'obtenir l'expression de la diffusivité effective dans ce régime intermédiaire où ξ sera supposé grand, pour lequel l'approximant de Padé ne décrit pas le comportement.

V-2 Dérivation de la diffusivité en présence de petites ouvertures

Dans ce paragraphe, nous allons nous intéresser au régime intermédiaire pour lequel la hauteur du canal varie beaucoup en comparaison à la périodicité. Les paramètres ε et ξ vérifient alors les conditions $\varepsilon \ll 1$ et $\xi \gg 1$ dans un domaine où l'approximation de Fick-Jacobs n'est jamais valide, et dont nous déterminerons la condition. Dans cette limite, le canal peut être décrit comme une succession de *pores* ayant un volume fini, reliés par de petites ouvertures de taille a . Pour calculer la diffusivité effective dans la limite de petites ouvertures, les approches développées par Ward et Keller [96] ainsi que Pillay *et al.* [97] vont être considérées. Celles-ci sont développées pour des problèmes de premier passage

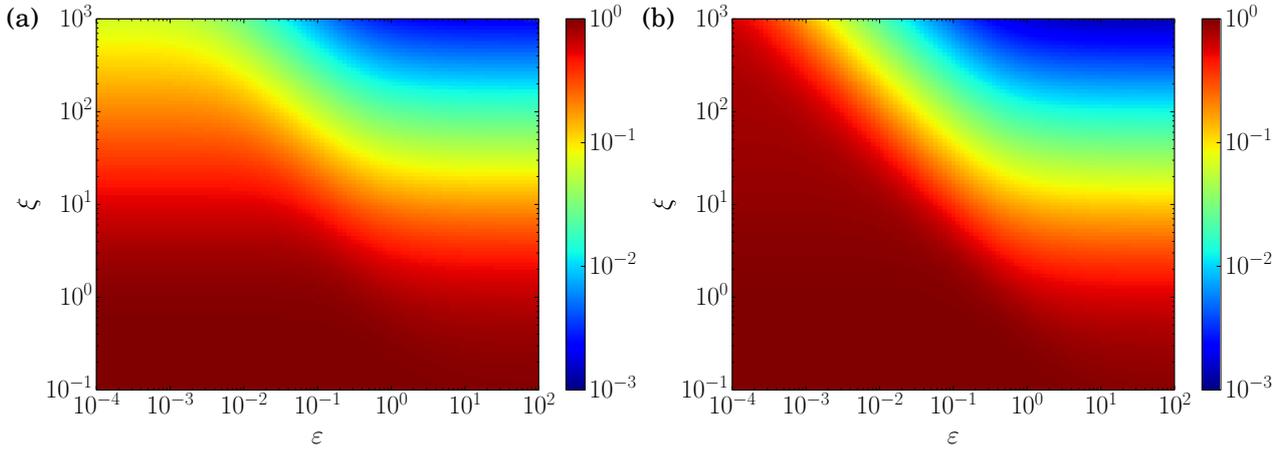


FIGURE 2.10 – Diffusivité effective obtenue numériquement et tracée en fonction des paramètres ε et ξ pour un canal *lisse* (a) et un canal *rugueux* (b), représentés sur la figure 2.3. La solution numérique des équations (2.48-2.51) à l’aide d’un solveur d’équations aux dérivées partielles [48, 49] permettent l’accès rapide à ce graphe bidimensionnel, où 10^4 résultats pour la diffusivité effective sont tracés sur chacun. Les lignes de même couleur représentent ici les lignes d’iso-dispersion (avec une diffusivité effective identique), montrant notamment que la diffusivité effective reste finie dans la limite $\varepsilon \rightarrow 0$ pour les canaux *rugueux* contrairement aux canaux *lisses* où la diffusivité effective s’annule.

étudiés pour des petites ouvertures. Ici, aucun lien entre les problèmes de premiers passages étudiés dans ces travaux et la diffusivité effective aux temps longs ne sera supposé. Cependant, ce lien en sera déduit dans le paragraphe V-2.c.

Ce problème peut être traité de la même façon pour les canaux bidimensionnels dans le paragraphe V-2.a et tridimensionnels dans le paragraphe V-2.b. Aucune symétrie dans l’axe transverse n’est requise ici, mais elle sera utilisée pour simplifier les calculs effectués.

V-2.a Problème bidimensionnel

Commençons l’étude du problème bidimensionnel par le rappel des équations vérifiées par la fonction auxiliaire f , permettant le calcul de la diffusivité effective. À partir des équations (2.49-2.51), elles s’écrivent

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}(\mathbf{x}) + \frac{\partial^2 f}{\partial y^2}(\mathbf{x}) = 0, \quad \mathbf{x} \in \Omega, \quad (2.123)$$

$$\mathbf{n} \cdot \nabla f(\mathbf{x}) = n_x, \quad \mathbf{x} \in \partial\Omega_{\text{out}}, \quad (2.124)$$

$$f(x + L, y) = f(x, y), \quad \mathbf{x} \in \partial\Omega_{\text{in}}, \quad (2.125)$$

où les coordonnées de l’espace total (bidimensionnel) sont notées $\mathbf{x} = (x, y)$ et le vecteur normal à la surface du canal est noté \mathbf{n} . Nous représentons par $\partial\Omega$ la frontière de la cellule unitaire Ω appelée ici *pore* constituant le motif répété, tandis que $\partial\Omega_{\text{out}}$ et $\partial\Omega_{\text{in}}$ représentent respectivement la partie réfléchive (correspond à la paroi du canal), et la partie périodique (correspondant aux petites ouvertures) de cette frontière (voir figure 2.11). L’identité $\partial\Omega = \partial\Omega_{\text{out}} + \partial\Omega_{\text{in}}$ peut être naturellement écrite. Si les ouvertures ne sont pas présentes, c’est-à-dire quand $\varepsilon = 0$, alors la condition aux bords (2.125) ne s’applique plus, vu que $\partial\Omega_{\text{in}} = \emptyset$. La solution de ces équations est alors donnée par $f(\mathbf{x}) = x$ à une constante additive près, n’intervenant pas dans l’expression de la diffusivité effective. En utilisant l’équation (2.48), où les bornes d’intégration ont été choisies entre deux minima du canal (sans perte de généralité), l’expression de la diffusivité effective à l’ordre dominant en ε est alors obtenue

$$\frac{D_e}{D_0} = 1 + \frac{1}{L\langle h \rangle} \int_{-L/2}^{L/2} dx h'(x)x = \frac{h_{\text{min}}}{\langle h \rangle} = 0, \quad (2.126)$$

en utilisant la définition du volume $|\Omega| = L\langle h \rangle$ et la relation $h_{\text{min}} = a = \varepsilon L$. Ce résultat est celui attendu, dû au fait que si l’ouverture est nulle alors le déplacement quadratique moyen est borné tel que $x(t)^2 \leq L^2$, la particule brownienne ne pouvant pas sortir du pore initial.

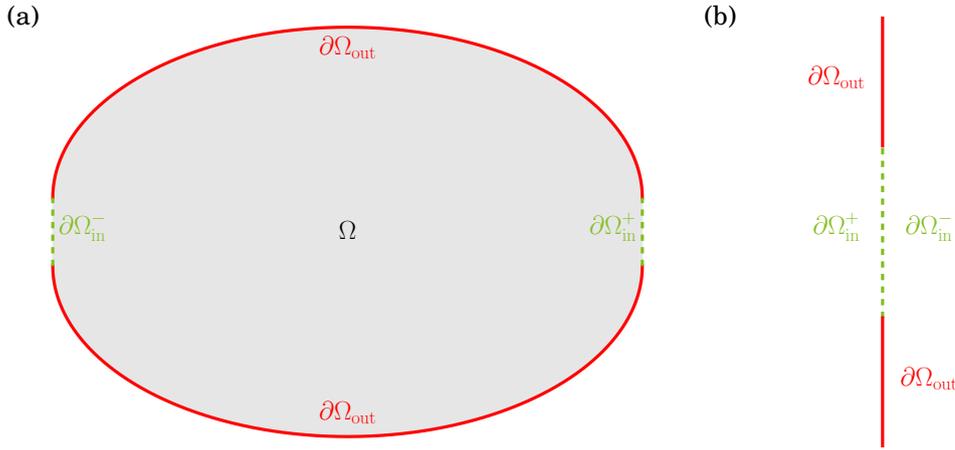


FIGURE 2.11 – **(a)** Représentation d'un pore Ω où la solution de l'équation de Laplace (2.123) est cherchée avec les conditions aux bords (2.124) et (2.125) respectivement sur $\partial\Omega_{\text{out}}$ (en rouge) et $\partial\Omega_{\text{in}} = \partial\Omega_{\text{in}}^+ + \partial\Omega_{\text{in}}^-$ (en vert) où $\partial\Omega_{\text{in}}^\pm$ représentent les frontières proches des ouvertures situées en $\mathbf{x}_\pm = (\pm L/2, 0)$. **(b)** Zoom sur la région intérieure où les parois sont supposées verticales dans la limite $\xi \gg 1$. Les frontières $\partial\Omega_{\text{in}}^\pm$ (en vert) représentent la petite ouverture que les particules browniennes peuvent franchir. Les frontières $\partial\Omega_{\text{out}}$ (en rouge) sont imperméables pour les particules et représentent les parois du canal.

Pour des ouvertures finies, cette solution n'est plus valide proche de ces ouvertures, vu que l'équation aux bords (2.125) n'est plus satisfaite. Une petite ouverture est alors ajoutée perturbativement en suivant l'approche présentée par Ward *et al.* [96,97], et un développement de f loin des ouvertures des pores (appelée région extérieure) est alors écrit comme

$$f(\mathbf{x}, \varepsilon) = f_0(\mathbf{x}) + \nu_1(\varepsilon)f_1(\mathbf{x}) + \nu_2(\varepsilon)f_2(\mathbf{x}) + \dots, \quad (2.127)$$

où une hiérarchie est supposée pour les fonctions ν_i telle que $1 \gg \nu_i(\varepsilon) \gg \nu_{i+1}(\varepsilon) \gg \dots$ dans la limite $\varepsilon \ll 1$. Les fonctions $f_i(\mathbf{x})$ (pour $i \geq 1$) doivent alors satisfaire des équations suivantes

$$\frac{\partial^2 f_i}{\partial x^2}(\mathbf{x}) + \frac{\partial^2 f_i}{\partial y^2}(\mathbf{x}) = 0, \quad \mathbf{x} \in \Omega \quad (2.128)$$

$$\mathbf{n} \cdot \nabla f_i(\mathbf{x}) = 0, \quad \mathbf{x} \in \partial\Omega_{\text{out}} \quad (2.129)$$

correspondant aux équations satisfaites par f loin des ouvertures, sachant que $f_0(\mathbf{x}) = x$. A fortiori, proche de ces ouvertures situées aux positions $\mathbf{x} = \mathbf{x}_\pm \equiv (\pm L/2, 0)$, les changements de variables $\tilde{\mathbf{x}} \equiv (\mathbf{x} - \mathbf{x}_\pm)/a$ peuvent être réalisés. Ils sont tous les deux équivalents à partir de la condition de périodicité (2.125). Un développement de f proche des ouvertures (appelée région intérieure) est alors considéré tel que

$$f(\mathbf{x}, \varepsilon) = v(\tilde{\mathbf{x}}, \varepsilon) = \mu_0(\varepsilon)v_0(\tilde{\mathbf{x}}) + \mu_1(\varepsilon)v_1(\tilde{\mathbf{x}}) + \mu_2(\varepsilon)v_2(\tilde{\mathbf{x}}) + \dots, \quad (2.130)$$

où une hiérarchie identique aux ν_i est satisfaite pour les fonctions μ_i telle que $1 \gg \mu_i(\varepsilon) \gg \mu_{i+1}(\varepsilon) \gg \dots$ dans la limite $\varepsilon \ll 1$. Les fonctions $v_i(\tilde{\mathbf{x}})$ vérifient alors les équations

$$\frac{\partial^2 v_i}{\partial \tilde{x}^2}(\tilde{\mathbf{x}}) + \frac{\partial^2 v_i}{\partial \tilde{y}^2}(\tilde{\mathbf{x}}) = 0, \quad \tilde{\mathbf{x}} \in \tilde{\Omega} \quad (2.131)$$

$$\frac{\partial v_i}{\partial \tilde{x}}(\tilde{\mathbf{x}}) = 0, \quad \tilde{\mathbf{x}} \in \partial\tilde{\Omega}_{\text{out}} \quad (2.132)$$

obtenues en supposant que la frontière du canal est verticale proche de l'ouverture. Aucune correction liée à la courbure finie du pore proche de l'ouverture n'est considérée ici. Pour relier ces deux développements intérieur et extérieur, une condition de raccordement s'écrit sous la forme

$$\mu_0(\varepsilon)v_0(\tilde{\mathbf{x}}) + \mu_1(\varepsilon)v_1(\tilde{\mathbf{x}}) + \dots \simeq f_0(\mathbf{x}) + \nu_1(\varepsilon)f_1(\mathbf{x}) + \dots, \quad (2.133)$$

valable dans une région intermédiaire se trouvant à la fois loin des ouvertures $|\tilde{\mathbf{x}}| \gg 1$ tout en y étant proche $\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x}_\mp$.

Les équations des fonctions intérieures sont alors résolues en utilisant les coordonnées elliptiques

(μ, ν) définies par les relations

$$\begin{cases} \tilde{x} = \text{sh } \mu \sin \nu, \\ \tilde{y} = \text{ch } \mu \cos \nu. \end{cases} \quad (2.134)$$

L'équation de Laplace se réécrit simplement

$$\frac{\partial^2 v_i}{\partial \mu^2}(\mu, \nu) + \frac{\partial^2 v_i}{\partial \nu^2}(\mu, \nu) = 0, \quad (2.135)$$

avec la condition aux bords

$$\frac{\partial v_i}{\partial \nu}(\mu, 0) = 0 \quad (2.136)$$

sur la frontière du canal $\partial\tilde{\Omega}_{\text{out}}$. Les solutions indépendantes de la coordonnée ν , vérifiant cette dernière équation trivialement, s'écrivent sous la forme

$$v_i(\mu) = A_i \mu + B_i \quad (2.137)$$

avec les constantes A_i et B_i identifiées par la condition de raccordement. Dans la limite $\mu \rightarrow \pm\infty$, le comportement des fonctions v_i est obtenu par

$$v_i(\tilde{\mathbf{x}}) \underset{\mu \rightarrow \pm\infty}{\simeq} \pm A_i \ln 2|\tilde{\mathbf{x}}| + B_i \underset{\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x}_{\mp}}{\simeq} \pm A_i \ln \frac{2}{\varepsilon} \pm A_i \ln \frac{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\mp}|}{L} + B_i. \quad (2.138)$$

À partir de la condition (2.133), de l'expression de solution intérieure v_0 et de la solution extérieure $f_0(\mathbf{x}) = x$, nous pouvons choisir l'expression des constantes $A_0 = -L/2$, $B_0 = 0$, et des fonctions $\mu_0(\varepsilon) = \nu_1(\varepsilon) = -[\ln(\varepsilon/2)]^{-1}$. La fonction $f_1(\mathbf{x})$ s'écrit alors proche des petites ouvertures via

$$f_1(\mathbf{x}) \underset{\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x}_{\pm}}{\simeq} \mp A_0 \ln \frac{|\mathbf{x} - \mathbf{x}_{\pm}|}{L} + C_{\pm}, \quad (2.139)$$

où la partie logarithmique est donnée par le raccordement avec l'ordre 0 et la constante C_{\pm} est liée à l'ordre 1. À partir de l'expression de v_1 , nous pouvons choisir $C_{\pm} = \mp A_1$ en prenant la constante $B_1 = 0$; et la fonction $\mu_1(\varepsilon) = [\ln(\varepsilon/2)]^{-2}$, satisfaisant parfaitement la hiérarchie des μ_i . En suivant la méthode de Pillay *et al.* [97], nous introduisons alors la pseudo-fonction de Green $G(\mathbf{x}, \mathbf{x}_{\pm})$ [98] définie par

$$\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}(\mathbf{x}, \mathbf{x}_{\pm}) + \frac{\partial^2 G}{\partial y^2}(\mathbf{x}, \mathbf{x}_{\pm}) = \frac{1}{|\Omega|}, \quad \mathbf{x} \in \Omega \quad (2.140)$$

$$\mathbf{n} \cdot \nabla G(\mathbf{x}, \mathbf{x}_{\pm}) = 0, \quad \mathbf{x} \in \partial\Omega_{\text{out}} \quad (2.141)$$

$$G(\mathbf{x}, \mathbf{x}_{\pm}) \underset{\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x}_{\pm}}{\simeq} -\frac{1}{\pi} \ln \frac{|\mathbf{x} - \mathbf{x}_{\pm}|}{L} + R(\mathbf{x}_{\pm}, \mathbf{x}_{\pm}) \quad (2.142)$$

La solution $f_1(\mathbf{x})$ peut alors être exprimée à partir de la pseudo-fonction de Green $G(\mathbf{x}, \mathbf{x}_{\pm})$ par la relation

$$f_1(\mathbf{x}) = -\pi A_0 [G(\mathbf{x}, \mathbf{x}_-) - G(\mathbf{x}, \mathbf{x}_+)] + \chi. \quad (2.143)$$

En utilisant le comportement de $f_1(\mathbf{x})$ et de $G(\mathbf{x}, \mathbf{x}_{\pm})$ donnés respectivement par les équations (2.139) et (2.142) proche des ouvertures à $\mathbf{x} = \mathbf{x}_{\pm}$, le système linéaire permettant de déterminer A_1 et χ est obtenu

$$\begin{cases} A_1 = -\pi A_0 [R(\mathbf{r}_-, \mathbf{r}_-) - G(\mathbf{r}_-, \mathbf{r}_+)] + \chi \\ -A_1 = \pi A_0 [R(\mathbf{r}_+, \mathbf{r}_+) - G(\mathbf{r}_+, \mathbf{r}_-)] + \chi \end{cases} \quad (2.144)$$

donnant alors la valeur de la constante A_1 dépendante de $R(\mathbf{x}_{\pm}, \mathbf{x}_{\pm})$ et $G(\mathbf{x}_{\pm}, \mathbf{x}_{\mp})$ sous la forme

$$A_1 = \frac{\pi L}{4} [R(\mathbf{x}_-, \mathbf{x}_-) + R(\mathbf{x}_+, \mathbf{x}_+) - G(\mathbf{x}_-, \mathbf{x}_+) - G(\mathbf{x}_+, \mathbf{x}_-)]. \quad (2.145)$$

Nous avons donc caractérisé la solution de la fonction auxiliaire f proche des ouvertures se trouvant entre les pores. C'est à partir de celle-ci, s'écrivant assez simplement sous la forme (2.137), que la diffusivité effective va être calculée à partir de l'équation (2.48) s'écrivant ici sous la forme

$$\frac{D_e}{D_0} = 1 - \frac{1}{|\Omega|} \int_{\partial\Omega_{\text{out}}} dS_x(\mathbf{x}) f(\mathbf{x}). \quad (2.146)$$

Quelques manipulations sur l'intégration permettent d'exprimer D_e/D_0 comme une intégrale surfacique sur l'ouverture entre les pores $\partial\Omega_{\text{in}}$, où l'expression de la fonction f est connue. Tout d'abord, grâce à la périodicité de f , la relation $\int_{\partial\Omega_{\text{in}}} dS_x(\mathbf{x})f(\mathbf{x}) = 0$ peut être écrite. Donc l'intégrale présente dans l'équation (2.146) peut être étendue sur toute la frontière $\partial\Omega$. En appliquant le théorème de la divergence, l'expression de la diffusivité devient

$$\frac{D_e}{D_0} = 1 - \frac{1}{|\Omega|} \int_{\Omega} d\mathbf{x} \nabla f(\mathbf{x}) \cdot \mathbf{e}_x = 1 + \frac{1}{|\Omega|} \int_{\Omega} d\mathbf{x} x \nabla^2 f(\mathbf{x}) - \frac{1}{|\Omega|} \int_{\partial\Omega} dS(\mathbf{x}) x \mathbf{n} \cdot \nabla f, \quad (2.147)$$

où la seconde égalité est obtenue en appliquant le théorème de la divergence une seconde fois. Cette expression peut être simplifiée en remarquant que (i) $\nabla^2 f = 0$ dans Ω , (ii) $\mathbf{n} \cdot \nabla f = n_x$ sur la frontière $\partial\Omega_{\text{out}}$, et (iii) $\int_{\partial\Omega} dS_x x = |\Omega|$. D'où, l'expression de la diffusivité effective se réécrit

$$\frac{D_e}{D_0} = \frac{1}{|\Omega|} \int_{\partial\Omega_{\text{in}}} dS_x(\mathbf{x}) x - \frac{1}{|\Omega|} \int_{\partial\Omega_{\text{in}}} dS(\mathbf{x}) x \mathbf{n} \cdot \nabla f. \quad (2.148)$$

Cette expression est bien cohérente avec la solution à l'ordre dominant trouvée par l'équation (2.126), avec $f(\mathbf{x}) = x$ impliquant la relation $\int_{\partial\Omega_{\text{in}}} dS(\mathbf{x}) x \mathbf{n} \cdot \nabla f = \int_{\partial\Omega_{\text{in}}} dS_x(\mathbf{x}) x$. Remarquons alors la relation

$$\int_{\partial\Omega_{\text{in}}} dS_x(\mathbf{x}) = \int_{-a}^a dy \int dx \delta(x + L/2) - \int_{-a}^a dy \int dx \delta(x - L/2). \quad (2.149)$$

En utilisant la valeur de f proche des ouvertures dans les coordonnées elliptiques où $\mu = 0$ et $\nu \in [0, \pi]$ sur $\partial\Omega_{\text{in}}$, les intégrales ci-dessus peuvent être calculées à partir des équations (2.130) et (2.137), donnant l'expression de la diffusivité effective

$$\frac{D_e}{D_0} = \frac{2aL}{|\Omega|} + \frac{\pi L}{|\Omega|} [A_0 \mu_0(\varepsilon) + A_1 \mu_1(\varepsilon) + \dots]. \quad (2.150)$$

En remplaçant A_0, A_1 ainsi que $\mu_0(\varepsilon)$ et $\mu_1(\varepsilon)$ par leurs valeurs, cette expression devient

$$\frac{D_e}{D_0} = \frac{2aL}{|\Omega|} + \frac{\pi L^2}{2|\Omega|} \left[\frac{1}{\ln(2/\varepsilon)} - \pi \frac{R(\mathbf{x}_-, \mathbf{x}_-) + R(\mathbf{x}_+, \mathbf{x}_+) - G(\mathbf{x}_-, \mathbf{x}_+) - G(\mathbf{x}_+, \mathbf{x}_-)}{2 \ln(2/\varepsilon)^2} + \dots \right]. \quad (2.151)$$

Finalement en prenant en compte la limite $\xi \gg 1$, nous pouvons considérer $|\Omega| \sim HL \gg aL$ et en insérant le second ordre dans le logarithme, la diffusivité effective se réécrit

$$\frac{D_e}{D_0} \simeq \frac{\pi L}{2\langle h \rangle} \frac{1}{\ln(2\kappa/\varepsilon)}, \quad (2.152)$$

où κ est défini par $\ln \kappa = (\pi/2)[R(\mathbf{x}_-, \mathbf{x}_-) + R(\mathbf{x}_+, \mathbf{x}_+) - G(\mathbf{x}_-, \mathbf{x}_+) - G(\mathbf{x}_+, \mathbf{x}_-)]$.

Pour des canaux dont la hauteur maximale est grande devant la périodicité, la valeur de κ peut être calculée pour un domaine qui a la forme d'un ruban infini défini par $x \in [-L/2, L/2]$ et $y \in [0, \infty[$, pour lequel la fonction de Green G est donnée dans [98], par l'équation

$$G(\mathbf{x}, \mathbf{x}_{\pm}) = -\frac{y}{2L} - \frac{1}{2\pi} \ln \left\{ 4 \exp\left(-\frac{\pi y}{L}\right) \left[\text{sh}^2\left(\frac{\pi y}{2L}\right) + \sin^2\left(\frac{\pi(x \mp L/2)}{2L}\right) \right] \right\}. \quad (2.153)$$

Cette expression permet de déterminer les valeurs $R(\mathbf{x}_-, \mathbf{x}_-) = R(\mathbf{x}_+, \mathbf{x}_+) = -\ln \pi/\pi$ et $G(\mathbf{x}_-, \mathbf{x}_+) = G(\mathbf{x}_+, \mathbf{x}_-) = -\ln 2/\pi$, donnant $\kappa = 2/\pi$. La diffusivité effective vérifie alors l'expression

$$\frac{D_e}{D_0} \simeq \frac{L}{\langle h \rangle} \frac{\pi/2}{\ln(4/\pi\varepsilon)}. \quad (2.154)$$

Nous avons donc montré que la diffusivité effective évolue comme l'inverse du logarithme de la demi-largeur de la petite ouverture. L'ordre sous-dominant a été également calculé ici. Il dépend de la fonction de Green du domaine sans ouverture. Cette correction est importante dans le régime asymptotique logarithmique et n'est universelle que dans le cas où $H \gg L$ et vaut $\kappa = 2/\pi$. Cette expression peut être reliée aux temps de premier passage comme nous le verrons dans le paragraphe V-2.c.

V-2.b Cas tridimensionnel

Dans ce paragraphe, nous allons démontrer une expression pour la diffusivité effective D_e en utilisant la même approche pour des canaux tridimensionnels. Notons $\mathbf{x} = (r, \vartheta, x)$ les coordonnées cylindriques

de l'espace tridimensionnel, pour lesquels une symétrie de révolution est considérée via l'équation de la frontière du canal $r = h(x)$.

Les équations (2.61-2.63) obtenues à partir du formalisme de Guérin et Dean [47] se réécrivent alors

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial f}{\partial r} \right) (\mathbf{x}) + \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} (\mathbf{x}) = 0, \quad \mathbf{x} \in \Omega, \quad (2.155)$$

$$\mathbf{n} \cdot \nabla f(\mathbf{x}) = n_x, \quad \mathbf{x} \in \partial\Omega_{\text{out}}, \quad (2.156)$$

$$f(r, x + L) = f(r, x), \quad \mathbf{x} \in \partial\Omega_{\text{in}}, \quad (2.157)$$

Le même raisonnement peut alors être considéré en séparant le domaine en deux régions : une proche des petites ouvertures situées en $\mathbf{x} = \mathbf{x}_{\pm} \equiv (0, 0, \pm L/2)$ et une autre loin de celles-ci. Le développement (2.127) dans la région extérieure se réécrit ici sous la forme

$$f(\mathbf{x}, \varepsilon) = f_0(\mathbf{x}) + \varepsilon f_1(\mathbf{x}) + \varepsilon^2 f_2(\mathbf{x}) + \dots, \quad (2.158)$$

avec $f_0(\mathbf{x}) = x$, à une constante additive près et les fonctions $f_i(\mathbf{x})$ satisfaisant pour $i \geq 1$ les équations

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial f_i}{\partial r} \right) (\mathbf{x}) + \frac{\partial^2 f_i}{\partial x^2} (\mathbf{x}) = 0, \quad \mathbf{x} \in \Omega, \quad (2.159)$$

$$\mathbf{n} \cdot \nabla f_i(\mathbf{x}) = 0, \quad \mathbf{x} \in \partial\Omega_{\text{out}}. \quad (2.160)$$

De même, le développement (2.130) dans la région intérieure se réécrit sous la forme

$$v(\tilde{\mathbf{x}}, \varepsilon) = v_0(\tilde{\mathbf{x}}) + \varepsilon v_1(\tilde{\mathbf{x}}) + \varepsilon^2 v_2(\tilde{\mathbf{x}}) + \dots, \quad (2.161)$$

après avoir effectué le changement de variable $\tilde{\mathbf{x}} \equiv (\mathbf{x} - \mathbf{x}_{\pm})/a$. Les fonctions $v_i(\tilde{\mathbf{x}})$ vérifient alors les équations

$$\frac{1}{\tilde{r}} \frac{\partial}{\partial \tilde{r}} \left(\tilde{r} \frac{\partial v_i}{\partial \tilde{r}} \right) (\tilde{\mathbf{x}}) + \frac{\partial^2 v_i}{\partial \tilde{x}^2} (\tilde{\mathbf{x}}) = 0, \quad \tilde{\mathbf{x}} \in \tilde{\Omega} \quad (2.162)$$

$$\frac{\partial v_i}{\partial \tilde{x}} (\tilde{\mathbf{x}}) = 0, \quad \tilde{\mathbf{x}} \in \partial\tilde{\Omega}_{\text{out}}. \quad (2.163)$$

en supposant que la frontière du canal est verticale proche de l'ouverture. La condition de raccordement (2.133) se réécrit alors comme

$$v_0(\tilde{\mathbf{x}}) + \varepsilon v_1(\tilde{\mathbf{x}}) + \dots \simeq f_0(\mathbf{x}) + \varepsilon f_1(\mathbf{x}) + \dots. \quad (2.164)$$

Pour obtenir la solution proche des ouvertures, nous utilisons les coordonnées sphéroïdales définies par

$$\begin{cases} \tilde{r} = \text{ch } \mu \cos \nu, \\ \tilde{x} = \text{sh } \mu \sin \nu. \end{cases} \quad (2.165)$$

L'équation de Laplace se réécrit ici sous la forme

$$\frac{1}{\text{ch } \mu} \frac{\partial}{\partial \mu} \left(\text{ch } \mu \frac{\partial v_i}{\partial \mu} \right) + \frac{1}{\cos \nu} \frac{\partial}{\partial \nu} \left(\cos \nu \frac{\partial v_i}{\partial \nu} \right) = 0 \quad (2.166)$$

avec la condition sur $\partial\Omega_{\text{out}}$

$$\frac{\partial v_i}{\partial \nu}(\mu, 0) = 0. \quad (2.167)$$

La fonction $v_i(\mu, \nu)$, indépendante de ν , s'écrit alors sous la forme

$$v_i(\mu) = A_i \int_0^\mu \frac{d\mu'}{\text{ch } \mu'} + B_i, \quad (2.168)$$

où les constantes A_i et B_i sont identifiées par la condition de raccordement. Dans la limite $\mu \rightarrow \pm\infty$, la fonction v_i se comporte telle que

$$v_i(\tilde{\mathbf{x}}) \underset{\mu \rightarrow \pm\infty}{\simeq} \pm A_i \left[\frac{\pi}{2} - \frac{1}{|\tilde{\mathbf{x}}|} \right] + B_i \underset{\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x}_{\mp}}{\simeq} \pm A_i \frac{\pi}{2} \mp A_i \frac{a}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}_{\mp}|} + B_i. \quad (2.169)$$

À partir de la condition (2.164), et de la solution extérieure $f_0(\mathbf{x}) = x$, nous choisissons la constante $A_0 = -L/\pi$ en prenant $B_0 = 0$, et la fonction $f_1(\mathbf{x})$ s'écrit proche des petites ouvertures sous la forme

$$f_1(\mathbf{x}) \underset{\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x}_{\pm}}{\simeq} \pm A_0 \frac{L}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}_{\pm}|} \mp A_1 \frac{\pi}{2}, \quad (2.170)$$

en choisissant sans perte de généralité $B_1 = 0$. La diffusivité effective est alors calculée à partir de l'expression (2.148) où l'intégrale sur $\partial\Omega_{\text{in}}$ s'écrit comme

$$\int_{\partial\Omega_{\text{in}}} dS_x(\mathbf{x}) = 2\pi \int_0^a dr r \int dx \delta(x - L/2) - 2\pi \int_0^a dr r \int dx \delta(x + L/2). \quad (2.171)$$

À partir de l'équation (2.168) et après avoir réalisé le changement de variable dans les coordonnées sphéroïdales où $\mu = 0$ et $\nu \in [0, \pi/2]$ sur $\partial\Omega_{\text{in}}$, l'expression de la diffusivité effective devient

$$\frac{D_e}{D_0} = \frac{a^2}{\langle h^2 \rangle} - \frac{2a}{\langle h^2 \rangle} \int_0^{\pi/2} d\nu \cos \nu [A_0 + A_1 \varepsilon + \dots], \quad (2.172)$$

où l'expression du volume $|\Omega| = \pi \langle h^2 \rangle L$ a été utilisée. Avec la valeur obtenue pour A_0 et la condition $\xi \gg 1$ impliquant $|\Omega| \sim \pi H^2 L \ll \pi a^2 L$, l'ordre dominant est obtenu

$$\frac{D_e}{D_0} \simeq \frac{2aL}{\pi \langle h^2 \rangle}. \quad (2.173)$$

La diffusivité effective évolue donc pour un canal tridimensionnel comme le ratio du rayon de la petite ouverture par le volume d'un pore. L'ordre sous-dominant pourrait être calculé ici, mais est peu important dans la limite $\varepsilon \ll 1$, contrairement au cas bidimensionnel qui a une évolution logarithmique.

V-2.c Comparaison avec les temps de premier passage

Les expressions de la diffusivité effective (2.152) et (2.173) sont obtenues pour le régime intermédiaire respectivement pour les canaux bidimensionnels et tridimensionnels. Elles peuvent être reliées, tout comme l'expression (2.76), à un temps moyen de premier passage T via la relation $D_e = L^2/(2T)$ s'écrivant

$$T \simeq \frac{|\Omega|}{\pi D_0} \ln \frac{2\kappa}{\varepsilon} \quad (d = 2); \quad T \simeq \frac{|\Omega|}{4D_0 a} \quad (d = 3) \quad (2.174)$$

pour les canaux bidimensionnels et tridimensionnels respectivement, où $|\Omega|$ est le volume de la cellule unitaire. La dispersion des particules browniennes dans le régime intermédiaire peut alors être vue comme une marche aléatoire à temps continu entre les régions étroites, agissant comme des barrières entropiques (voir figure 2.4).

Pour les canaux tridimensionnels, le temps T correspond sans surprise au temps moyen de premier passage pour atteindre une petite ouverture incluse sur un plan et ne dépend pas de la position initiale de la particule [55,91]. Pour les canaux bidimensionnels, le temps T est logarithmique en ε et la position initiale contribue à travers la constante κ à l'ordre sous-dominant qui est alors très important [55,91]. La comparaison avec les calculs récents effectués par Pillay *et al.* [97] montre que le temps T n'est pas le temps moyen global de premier passage pour aller d'un pore à l'autre mais le temps d'atteindre une des deux petites ouvertures en partant de l'ouverture opposée, considérée comme réfléchissante. Cette formule pour la diffusivité effective a été identifiée pour divers canaux [166,181–183] mais seulement à l'ordre dominant, contrairement à notre résultat.

Nous avons donc montré les expressions pour la diffusivité effective dans le régime intermédiaire de dispersion pour les canaux bidimensionnels (2.152) et tridimensionnels (2.173), rigoureusement à partir des formules exactes développées dans la section II dans le cas $\nu \leq 1$. Cependant, les résultats numériques tracés sur les figures 2.12a et 2.12c montrent que ces formules caractérisent parfaitement le régime intermédiaire autant pour les canaux *rugueux* ($\nu < \nu_c$) que pour les canaux *lisses* ($\nu > \nu_c$). Cela peut se comprendre à partir la limite $\xi \gg 1$, pour laquelle les parois du canal près du minimum deviennent de plus en plus perpendiculaires à l'axe du canal permettant de satisfaire les conditions du problème de petites ouvertures.

L'obtention de ce troisième régime de dispersion clôt l'étude de la dispersion dans les canaux continus, où tous les régimes de dispersion ont été étudiés en obtenant l'ordre dominant de la diffusivité effective ainsi que leurs corrections.

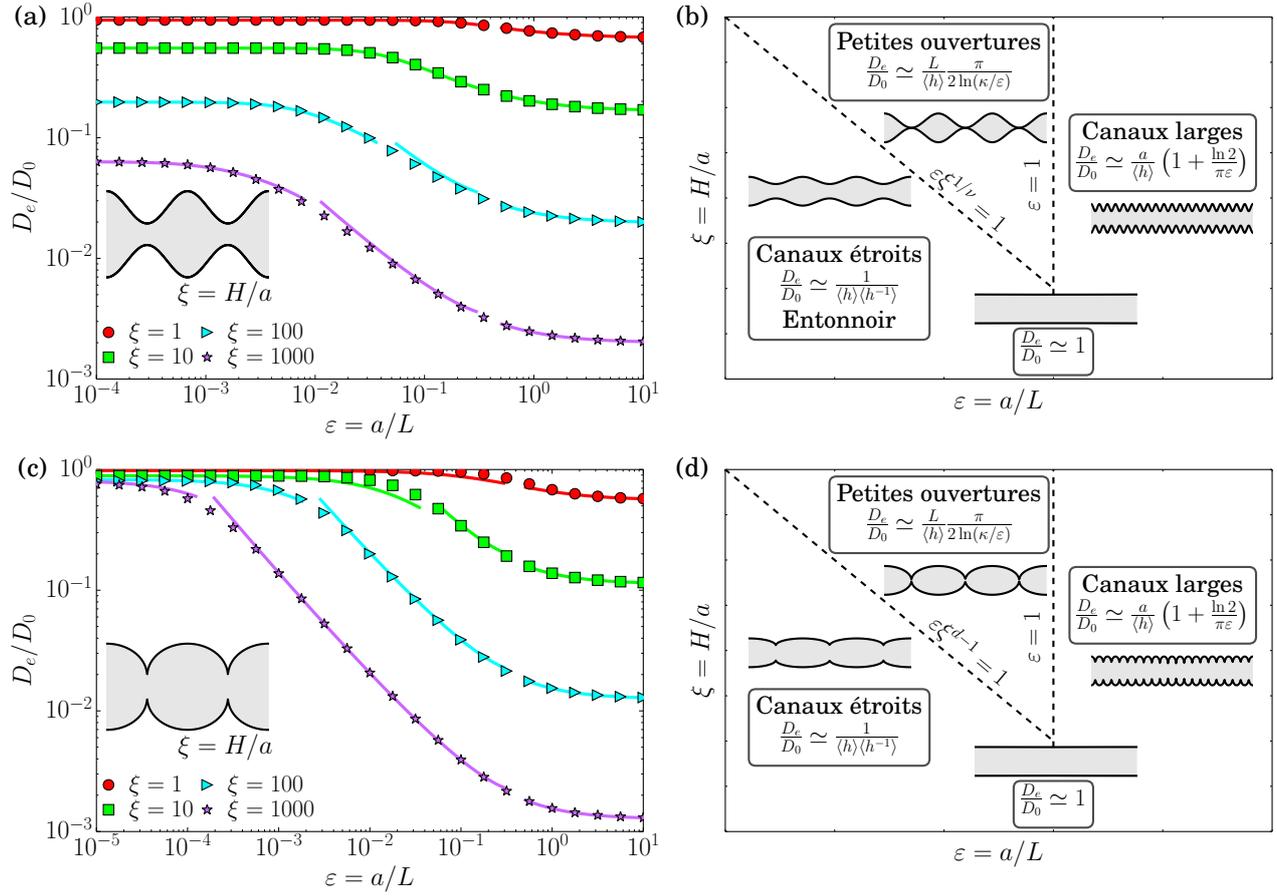


FIGURE 2.12 – Classification des régimes de dispersion pour les canaux bidimensionnels *lisses* où $\nu > \nu_c$ (a)-(b) et *rugueux* où $\nu < \nu_c$ (c)-(d). (a) et (c) Diffusivité effective en fonction des paramètres ε et ξ caractérisant la hauteur minimale et la variation de hauteur du canal respectivement. Les résultats numériques, identiques à ceux présentés sur la figure 2.9, sont représentés par des points et les expressions des trois régimes de dispersion sont tracés en trait pleins, via les équations (2.95), (2.152) et (2.117) par ordre d'apparition selon l'axe ε caractérisant respectivement les canaux étroits, les canaux de taille intermédiaire et les canaux larges. (b) et (d) Diagramme (ε, ξ) de validité des trois régimes de dispersion séparés par les lignes de transitions en $\varepsilon \xi^{1/\nu} = 1$ pour les canaux *lisses* ou $\varepsilon \xi^{d-1} = 1$ pour les canaux *rugueux* et $\varepsilon = 1$. Le régime intermédiaire est caractérisé par les temps de premier passage à travers des petites ouvertures. De même, le régime des canaux *lisses* étroits dépend des temps de premier passage à travers un entonnoir.

V-3 Classification des différents régimes de dispersion

Avec l'analyse réalisée dans les sections et paragraphes précédents, nous avons montré l'existence de **trois différents régimes de dispersion** à partir du calcul de la diffusivité effective avec les formules de Kubo exactes développées dans le paragraphe II-2. Nous avons également caractérisé dans chacun de ces régimes comment la dispersion était contrôlée par la **géométrie** du canal.

Dans la section III, la dispersion dans les canaux étroits a été caractérisée en considérant la limite $\varepsilon \ll 1$. Elle est parfaitement décrite par l'approximation de Fick-Jacobs supposant un équilibre rapide dans la direction transverse au canal, créant un processus effectif unidimensionnel avec un potentiel et qui est effectivement markovien. La diffusivité effective est alors décrite par l'expression (2.95) jusqu'à l'ordre $\mathcal{O}(\varepsilon^6)$. L'ordre dominant de cette diffusivité, décrit par le résultat de Jacobs, se comporte différemment dans la limite $\xi \gg 1$ suivant si le canal est *lisse* ($\nu > \nu_c$) ou *rugueux* ($\nu < \nu_c$) pour $\nu_c = 1/(d-1)$. Ces différences ont été étudiées dans le paragraphe III-1. Pour les canaux *lisses*, la dispersion ne dépend que de la géométrie locale du canal proche du minimum via le temps moyen de premier passage pour atteindre une petite ouverture. La diffusivité effective satisfait alors l'expression (2.76). Au contraire, pour les canaux *rugueux*, la dispersion dépend de la forme globale du canal. La diffusivité effective vérifie alors l'expression (2.78) constante dans la limite $\xi \rightarrow \infty$.

Dans la section IV, nous avons identifié un nouveau régime de dispersion pour les canaux larges dans la limite $\varepsilon \gg 1$. Le canal peut être séparé en deux régions de dispersion : une première où les particules dispersent rapidement selon l'axe x ($|y| < a$) et une seconde où les particules dispersent lentement selon l'axe x ($|y| > a$), représentées en gris foncé et clair respectivement sur la figure 2.7. La diffusivité effective vérifie dans ce domaine l'équation (2.117), caractérisant le plateau de celle-ci dans la limite $\varepsilon \rightarrow \infty$ et faisant intervenir une constante universelle $\ln 2/\pi$ à l'ordre sous-dominant $\mathcal{O}(\varepsilon^{-1})$. Dans ce régime, la forme du canal ne joue aucun rôle sur la dispersion des particules. Elle est contrôlée uniquement par la géométrie près de la hauteur minimale du canal.

Dans la section V, nous avons mis en évidence un régime intermédiaire apparaissant dans la limite $\xi \gg 1$ des grands volumes et des petites ouvertures $\varepsilon \ll 1$. La dispersion est caractérisée également ici par les temps de premier passage pour atteindre une petite ouverture en partant d'une voisine considérée comme réfléchissante. La dynamique peut donc être modélisée par une marche aléatoire entre les petites ouvertures à temps continus, représentée sur la figure 2.4. La diffusivité effective satisfait ici les équations (2.152) et (2.173) respectivement pour les canaux bidimensionnels et tridimensionnels.

Nous pouvons dès lors à partir des expressions de la diffusivité effective dans ces trois domaines obtenir les lignes de transition entre ceux-ci. Tout d'abord, son expression (2.117) pour les canaux larges indique que l'ordre sous-dominant devient important pour ε de l'ordre de 1. Cela nous permet de définir la première ligne de transition pour $\varepsilon = 1$. La ligne de transition entre le régime des canaux étroits et le régime intermédiaire est donnée par la comparaison des expressions (2.152) et (2.173) d'une part et (2.76) et (2.78) d'autre part. Le résultat dépend donc de la forme du canal près de son minimum. Pour les canaux *lisses*, la ligne de transition vérifie l'équation $\varepsilon \xi^{1/\nu} = 1$ et dépend naturellement de l'exposant ν à partir de l'expression de la diffusivité D_{FJ} . A contrario, pour les canaux *rugueux*, la ligne de transition vérifie l'équation $\varepsilon \xi^{d-1} = 1$ et ne dépend pas de l'exposant ν . Ces trois différentes lignes de transition délimitent alors les domaines de validité des différents régimes de dispersion et des expressions de la diffusivité effective.

Toutes les expressions de la diffusivité effective mentionnées dans ce paragraphe ont été démontrées à partir de formules exactes dans les différents régimes asymptotiques. Elles ont été tracées sur les figures 2.12a et 2.12c dans leur domaine de validité et comparées aux résultats numériques obtenus par la résolution des formules exactes (2.48-2.51) à l'aide d'un solveur d'équations aux dérivées partielles [48, 49]. Finalement, les différents domaines de validité pour chacun des trois régimes de dispersion mis en évidence ont été tracés sur les figures 2.12b et 2.12d pour les canaux *lisses* et les canaux *rugueux* respectivement.

VI Dispersion dans les canaux discontinus

Dans cette section, nous revenons à l'étude de la dispersion de particules dans la limite des canaux étroits, présentant cette fois-ci des discontinuités de profil. Toutes les approches décrites dans la section III donnent une diffusivité effective s'écrivant à l'ordre $\mathcal{O}(\varepsilon^2)$

$$\frac{D_e}{D_0} = \frac{1}{\langle \zeta \rangle \langle \zeta^{-1} \rangle} \left[1 - \frac{\varepsilon^2}{3} \frac{\langle \zeta'^2 / \zeta \rangle}{\langle \zeta^{-1} \rangle} + \mathcal{O}(\varepsilon^4) \right] \quad (2.175)$$

à partir du développement asymptotique donné par l'équation (2.93). Il est facile de voir que les corrections à la diffusivité de Fick-Jacobs sont infinies quand le canal est discontinu ($h'(x)$ est infini aux points de discontinuité). Cela implique que la théorie de perturbation en ε^2 n'est pas valable pour les canaux discontinus. Le but de cette section est de dériver une expression au premier ordre sous-dominant pour la diffusivité effective dans les canaux discontinus périodiques et symétriques, qui est asymptotiquement exacte dans la limite $\varepsilon \ll 1$. Nous ne traiterons ici que le cas des canaux bidimensionnels où la hauteur est définie comme dans la section III par $h(x) = \varepsilon \zeta(x)$ avec $\varepsilon \ll 1$.

Dans les paragraphes VI-1, VI-2 et VI-3, nous dériverons une expression de la diffusivité effective pour les canaux présentant respectivement une discontinuité simple via un saut de la hauteur en un point x_0 (figure 2.13a), une discontinuité formée par une cloison (figure 2.13b) et une discontinuité générale créée par la présence d'une cloison sur une discontinuité simple (figure 2.13c).

Il existe plusieurs approches pour traiter ce problème dans la littérature. Une première suppose une dynamique unidimensionnelle effective pour la position $x(t)$ en ajoutant des pièges locaux au niveau des

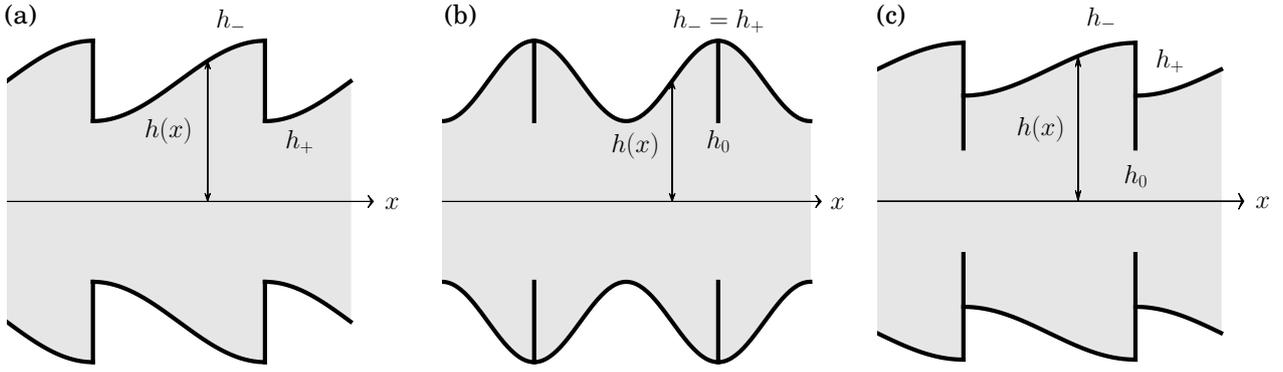


FIGURE 2.13 – Forme des canaux discontinus étudiés dans la section VI dont la hauteur s’écrit $h(x) = a + Hg(x/L)$. **(a)** Exemple de canal avec une discontinuité simple $g(u) = \sin^2(\pi u/2)$ pour $u \in [0, 1]$, étudiée dans la section VI-1. Ici, la hauteur du canal $h(x)$ passe de la valeur $h_- \equiv h(x_0^-)$ à la valeur $h_+ \equiv h(x_0^+)$ au point de discontinuité x_0 . **(b)** Exemple de canal avec une discontinuité formée par une cloison $g(u) = (1 + \cos(2\pi u))/2$ pour $u \in]0, 1[$ et $g(0) = 0$, étudiée dans la section VI-2. La hauteur du canal $h(x)$ est la même à gauche et à droite de la discontinuité en x_0 : $h_- = h_+$, mais est différente de celle en x_0 : $h_0 \equiv h(x_0)$. **(c)** Exemple de canal avec une discontinuité générale $g(u) = \sin^2(\pi u/2)/2$ pour $u \in]0, 1[$ et $g(0) = 0$, cas hybride des deux premiers exemples, étudiée dans la section VI-3 pour des valeurs h_- , h_+ et h_0 différentes.

discontinuités dont le taux de piégeage peut-être calculé à partir de l’approximation d’homogénéisation de frontière [93, 170]. Nous verrons que notre approche est compatible avec cette théorie et fournit des expressions exactes pour les taux de piégeages. Une seconde, présentée par Kalinay et Percus [100], revient à considérer l’approximation de Fick-Jacobs pour obtenir l’expression d’une diffusivité effective unidimensionnelle $D(x)$ dépendant de coefficients qui restent indéterminés explicitement. Une troisième est effectuée en estimant la dispersion à partir de temps de premier passages [166, 182], et est valide dans la limite de petites ouvertures. Ce raisonnement ne peut être valide que pour des exposants $\nu \geq 1$ à la vue de la classification précédente. Cependant, la définition de l’exposant ν du paragraphe III-1 n’est pas valable pour un canal discontinu. Une comparaison de nos résultats avec ces deux premières approches sera alors présentée dans les paragraphes VI-4 et VI-5 respectivement.

VI-1 Présence d’une discontinuité simple

Tout d’abord, nous allons considérer le cas où la hauteur $h(x)$ présente une discontinuité simple dont un exemple est tracé sur la figure 2.13a. Ici, la hauteur possède un saut en $x_0 = 0$ (sans perte de généralité) passant de $h_- \equiv h(0^-)$ à $h_+ \equiv h(0^+)$, les valeurs prises à gauche et à droite de la discontinuité. Dans la limite des canaux étroits $\varepsilon \ll 1$, les relations $h_- = \varepsilon\zeta_-$ et $h_+ = \varepsilon\zeta_+$ sont définies. Nous allons maintenant écrire à partir des équations dérivées par Guérin et Dean [46, 47] les formules de Kubo équivalentes à (2.48-2.51) pour des canaux discontinus. La diffusivité effective satisfait l’équation

$$\frac{D_e}{D_0} = 1 + \frac{1}{L\langle h \rangle} \int_0^L dx h'(x) f(x, h(x)) + \frac{1}{L\langle h \rangle} \int_{h_-}^{h_+} dy f(0, y), \quad (2.176)$$

dépendant de la valeur de la fonction auxiliaire f sur la surface du canal. Cette fonction satisfait l’équation de Laplace

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}(x, y) + \frac{\partial^2 f}{\partial y^2}(x, y) = 0, \quad (2.177)$$

avec les conditions aux bords sur la paroi du canal

$$\begin{cases} \frac{\partial f}{\partial y}(x, h(x)) = h'(x) \frac{\partial f}{\partial x}(x, h(x)) - h'(x), & x \neq 0 \\ \frac{\partial f}{\partial x}(0, y) = 1, & x = 0 \end{cases} \quad (2.178)$$

et la condition de périodicité

$$f(x + L, y) = f(x, y). \quad (2.179)$$

La fonction auxiliaire f possède une solution perturbative singulière au niveau de la discontinuité, cela implique une distinction entre les régions proche de la discontinuité (appelée région intérieure) et loin de celle-ci (appelée région extérieure). Nous allons traiter dans un premier temps la solution de la fonction auxiliaire dans la région extérieure puis dans un second temps dans la région intérieure.

VI-1.a La solution loin de la discontinuité

Dans un premier temps, nous allons étudier l'expansion de la fonction f dans la région extérieure, où les coordonnées sont rééchelonnées par $Y = y/\varepsilon$ et $X = x$, telles que X, Y deviennent indépendantes de la variable ε . La fonction $F(X, Y) = f(x, y)$ est alors définie. Elle est périodique en X et continue dans la région extérieure $X \neq 0$. L'équation satisfaite par la fonction F , déduite à partir de l'expression (2.177), s'écrit

$$\varepsilon^2 \frac{\partial^2 F}{\partial X^2}(X, Y) + \frac{\partial^2 F}{\partial Y^2}(X, Y) = 0, \quad (2.180)$$

et la condition aux bords (2.178) devient dans la région extérieure

$$\frac{\partial F}{\partial Y}(X, \zeta(X)) = \varepsilon^2 \zeta'(X) \partial_X \frac{\partial F}{\partial X}(X, \zeta(X)) - \varepsilon^2 \zeta'(X). \quad (2.181)$$

Dans la limite $\varepsilon \ll 1$, les solutions sont cherchées sous la forme

$$F(X, Y) = \sum_{n=0}^{\infty} \varepsilon^n F_n(X, Y). \quad (2.182)$$

Ce développement perturbatif est alors remplacé dans les équations précédentes et aux ordres $\mathcal{O}(\varepsilon^0)$ et $\mathcal{O}(\varepsilon^1)$, l'équation (2.180) devient

$$\frac{\partial^2 F_0}{\partial Y^2}(X, Y) = \frac{\partial^2 F_1}{\partial Y^2}(X, Y) = 0 \quad (2.183)$$

avec l'équation aux bords (2.181) se réécrivant

$$\frac{\partial F_0}{\partial Y}(X, \zeta(X)) = \frac{\partial F_1}{\partial Y}(X, \zeta(X)) = 0. \quad (2.184)$$

Les fonction F_0 et F_1 sont alors indépendantes de Y et sont alors notées $F_0(X)$ et $F_1(X)$. Leurs expressions sont alors obtenues avec les ordres supérieurs du schéma perturbatif. En regardant l'ordre $\mathcal{O}(\varepsilon^2)$, l'équation (2.180) donne

$$\frac{\partial^2 F_2}{\partial Y^2}(X, Y) + F_0''(X) = 0. \quad (2.185)$$

En intégrant cette équation par rapport à Y , et en utilisant la symétrie présente en $Y = 0$, nous obtenons alors

$$\frac{\partial F_2}{\partial Y}(X, Y) = -F_0''(X)Y. \quad (2.186)$$

En prenant maintenant l'ordre $\mathcal{O}(\varepsilon^2)$ de l'équation (2.181), la relation sur la surface donne

$$\frac{\partial F_2}{\partial Y}(X, \zeta(X)) = \zeta'(X)F_0'(X) - \zeta'(X), \quad (2.187)$$

qui permet d'accéder à l'équation vérifiée par $F_0(X)$ en utilisant l'équation (2.186) pour $Y = \zeta(X)$,

$$-F_0''(X)\zeta(X) = \zeta'(X)F_0'(X) - \zeta'(X). \quad (2.188)$$

La solution de $F_0(x)$ s'écrit alors

$$F_0'(X) = 1 - \frac{C_0}{\zeta(X)}, \quad (2.189)$$

où C_0 est une constante à déterminer. Nous pouvons alors anticiper sur la suite du calcul en supposant que $F_0(X)$ est continue en $X = 0$, ce qui est équivalent de dire que l'ordre dominant de la diffusivité effective est donnée par la diffusivité de Fick-Jacobs. Cette hypothèse sera vérifiée dans la suite, au

moment de l'étude de la solution intérieure. La périodicité implique alors l'expression de la constante C_0

$$C_0 = \langle \zeta^{-1} \rangle^{-1} \quad (2.190)$$

cohérente avec l'expression (2.87) obtenue dans la section III. La fonction $F'_0(X)$ s'écrit alors

$$F'_0(X) = 1 - \frac{1}{\langle \zeta^{-1} \rangle \zeta(X)}. \quad (2.191)$$

L'ordre $\mathcal{O}(\varepsilon^3)$ de l'équation (2.180) est maintenant utilisé. Il donne l'équation

$$\frac{\partial^2 F_3}{\partial Y^2} + F''_1(X) = 0 \quad (2.192)$$

qui peut être également intégrée sur Y . En utilisant la symétrie en $Y = 0$, elle se réécrit

$$\frac{\partial F_3}{\partial Y}(X, Y) = -F''_1(X)Y. \quad (2.193)$$

L'ordre $\mathcal{O}(\varepsilon^3)$ est extrait de la condition aux bords (2.181), donnant l'équation

$$\frac{\partial F_3}{\partial Y}(X, \zeta(X)) = \zeta'(X)F'_1(X). \quad (2.194)$$

En insérant dans cette dernière l'équation (2.193) évaluée en $Y = \zeta(X)$, l'équation vérifiée par $F_1(X)$ est alors déterminée

$$-F''_1(X)\zeta(X) = \zeta'(X)F'_1(X). \quad (2.195)$$

La solution de cette équation se lit alors comme

$$F'_1(X) = -\frac{C_1}{\zeta(X)}, \quad (2.196)$$

où C_1 est une constante à déterminer. En intégrant cette équation sur une période, cette constante vaut

$$C_1 = \frac{F_1(0^+) - F_1(0^-)}{L\langle \zeta^{-1} \rangle}. \quad (2.197)$$

La fonction $F_1(X)$ vérifie alors l'équation

$$F'_1(X) = \frac{F_1(0^-) - F_1(0^+)}{L\langle \zeta^{-1} \rangle \zeta(X)}. \quad (2.198)$$

La valeur du saut de $F_1(0^-) - F_1(0^+)$ de part et d'autre de la discontinuité est alors calculée dans le paragraphe suivant à partir de la solution dans la région intérieure.

VI-1.b La solution proche de la discontinuité

Dans ce paragraphe, nous cherchons la solution de la fonction auxiliaire f près de la discontinuité du canal située en $X = 0$. Dans cette région, la hauteur du canal est d'ordre $\mathcal{O}(\varepsilon)$. À partir de l'équation (2.177), la fonction f varie alors avec la même échelle de longueur dans la direction x . De nouvelles coordonnées $\tilde{x} = x/\varepsilon = X/\varepsilon$ et $\tilde{y} = y/\varepsilon = Y$ peuvent alors être considérées dans cette région. De plus, notons que si $|x| \ll L$ alors la hauteur peut être considérée constante à gauche et à droite de la discontinuité telle que $h(x) \simeq \varepsilon\zeta_+$ pour $x > 0$ et $h(x) \simeq \varepsilon\zeta_-$ pour $x < 0$.

La fonction ϕ est alors introduite telle que $\phi(\tilde{x}, \tilde{y}) = f(x, y) - x$. À partir de l'équation (2.177), elle satisfait l'équation de Laplace

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial \tilde{x}^2}(\tilde{x}, \tilde{y}) + \frac{\partial^2 \phi}{\partial \tilde{y}^2}(\tilde{x}, \tilde{y}) = 0. \quad (2.199)$$

et la condition de Neumann $\mathbf{n} \cdot \tilde{\nabla} \phi = 0$ sur les parois du canal à partir de l'équation (2.178). Le développement perturbatif est alors considéré sous la forme

$$\phi(\tilde{x}, \tilde{y}) = \sum_{n=0}^{\infty} \varepsilon^n \phi_n(\tilde{x}, \tilde{y}), \quad (2.200)$$

où les fonctions ϕ_i satisfont l'équation de Laplace avec la condition aux bords de Neumann sur les parois du canal. Une dernière condition reste à écrire. Il s'agit de la condition de raccordement entre

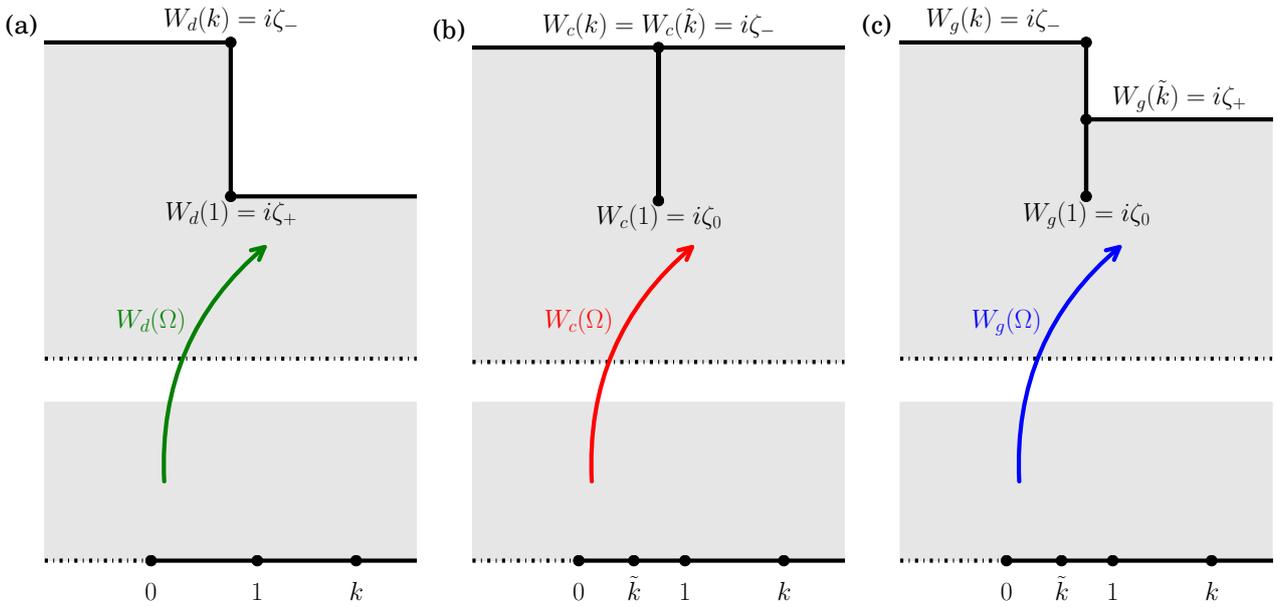


FIGURE 2.14 – Transformations de Schwarz-Christoffel utilisées pour trouver le saut de la fonction F_1 . **(a)** Région intérieure pour une discontinuité simple présentée sur la figure 2.13a. La transformation conforme W_d est donnée par l'équation (2.204) permet de la relier au plan complexe supérieur. **(b)** Cas d'une discontinuité formé par une cloison. La transformation conforme W_c est donnée par l'équation (2.220). **(c)** Cas d'une discontinuité générale, hybride des deux premières discontinuités. La transformation conforme W_g est donnée par l'équation (2.228).

les régions extérieure et intérieure des deux développements perturbatifs (2.182) pour $x \rightarrow 0^\pm$ et (2.200) pour $\tilde{x} \rightarrow \pm\infty$ s'écrivant

$$\varepsilon \tilde{x} + \phi_0(\tilde{x}, \tilde{y}) + \varepsilon \phi_1(\tilde{x}, \tilde{y}) + \dots \underset{\tilde{x} \rightarrow \pm\infty}{\simeq} F_0(0) + \varepsilon [F_1(0^\pm) + \tilde{x} F_0'(0^\pm)] + \dots \quad (2.201)$$

À l'ordre dominant en ε , l'équation précédente implique que $\phi_0(\tilde{x}, \tilde{y}) \rightarrow F_0(0)$ pour $\tilde{x} \rightarrow \pm\infty$, et donc la solution pour ϕ_0 est simplement la solution uniforme $\phi_0(\tilde{x}, \tilde{y}) = F_0(0)$. À l'ordre $\mathcal{O}(\varepsilon)$, les équations (2.201) et (2.191), donnent le comportement asymptotique de ϕ_1 via

$$\phi_1(\tilde{x} \rightarrow \pm\infty, \tilde{y}) = F_1(0^\pm) - \frac{\tilde{x}}{\zeta_\pm \langle \zeta^{-1} \rangle}. \quad (2.202)$$

De plus, la paroi en $y = -h(x)$ peut être remplacée par une paroi en $y = 0$, en utilisant la symétrie du problème en y , avec la même condition aux bords sur cette dernière. Nous cherchons alors une solution harmonique ϕ_1 dans le domaine polygonal tracé sur la figure 2.14a, avec des conditions de Neumann sur les parois du canal et la condition de raccordement (2.202). La solution de ce problème peut être obtenue à partir d'une analyse complexe. La variable complexe $\tilde{z} = \tilde{x} + i\tilde{y}$ est alors introduite et la transformation conforme $\tilde{z} = W_d(\Omega)$ est considérée telle que les parois inférieure et supérieure du canal soient les images respectives de l'axe réel négatif et positif du plan complexe Ω , comme montré sur la figure 2.14a. Celle-ci est décrite par une transformation de Schwarz-Christoffel définie par

$$W_d'(\Omega) = K_0 \frac{\sqrt{\Omega - 1}}{\Omega \sqrt{\Omega - k}}, \quad (2.203)$$

où la valeur de K_0 et de la constante d'intégration K_1 sont obtenues à partir des images de $\Omega = 1$ et $\Omega = k$ telles que $W_d(1) = i\zeta_+$ et $W_d(k) = i\zeta_-$. En remplaçant ces constantes ainsi définies, la transformation s'écrit

$$W_d(\Omega) = \frac{\zeta_-}{\pi} \left\{ \frac{1}{\sqrt{k}} \operatorname{argch} \left[\frac{(k+1)\Omega - 2k}{(k-1)\Omega} \right] - \operatorname{argch} \left[\frac{2\Omega - (k+1)}{k-1} \right] \right\} + i\zeta_-, \quad (2.204)$$

où le paramètre $k = (\zeta_-/\zeta_+)^2$ est supposé supérieur à 1 sans perte de généralité. Une transformation similaire a été récemment utilisée par Kalinay et Percus [100], donnant une expression implicite pour la diffusivité effective $D(x)$ unidimensionnelle. Notre résultat est comparé dans la section VI-5 à cette approche.

Comme $W_d(\Omega)$ est une transformation conforme, ϕ_1 est la partie réelle d'une fonction analytique $\Phi_1(\Omega)$ vérifiant les conditions de Neumann sur l'axe réel négatif et positif, c'est-à-dire que la partie imaginaire de Φ_1 est constante sur l'axe réel négatif et positif, à partir des relations de Cauchy-Riemann. Cette solution est triviale dans l'espace Ω et est donnée par l'équation

$$\phi_1(\Omega) = \Lambda_1 + \Lambda_2 \ln |\Omega| \quad (2.205)$$

où Λ_1 et Λ_2 sont des constantes à déterminer à partir de la condition de raccord (2.202). Pour cela, la relation $\tilde{x} = \text{Re } W_d(\Omega)$ est utilisée pour $\tilde{x} \rightarrow \pm\infty$ (ou respectivement pour $|\Omega| \rightarrow 0$ et $|\Omega| \rightarrow \infty$), et donne

$$\tilde{x} \underset{|\Omega| \rightarrow +\infty}{\simeq} \frac{\zeta^-}{\pi} \left(\frac{1}{\sqrt{k}} \ln \frac{\sqrt{k}+1}{\sqrt{k}-1} - \ln \frac{4|\Omega|}{k-1} \right), \quad (2.206)$$

$$\tilde{x} \underset{|\Omega| \rightarrow 0}{\simeq} \frac{\zeta^-}{\pi\sqrt{k}} \left(\ln \frac{4k}{(k-1)|\Omega|} - \sqrt{k} \ln \frac{\sqrt{k}+1}{\sqrt{k}-1} \right). \quad (2.207)$$

En introduisant la valeur de $\ln |\Omega|$ à partir de l'expression (2.205) et en comparant avec l'équation (2.202), l'expression de la constante Λ_2 est obtenue

$$\Lambda_2 = \frac{1}{\pi \langle \zeta^{-1} \rangle}, \quad (2.208)$$

et le saut de la fonction F_1 en 0 est donné par

$$F_1(0^-) - F_1(0^+) = \frac{1}{\pi \langle \zeta^{-1} \rangle} \left(\frac{1+k}{\sqrt{k}} \ln \frac{\sqrt{k}+1}{\sqrt{k}-1} - 2 \ln \frac{4\sqrt{k}}{k-1} \right). \quad (2.209)$$

Nous avons donc réussi à décrire la solution de $F_0(X)$ et $F_1(X)$ autant dans la région extérieure que dans la région intérieure. Rappelons de plus le fait que la fonction auxiliaire f est définie à une constante globale près qui laisse indéterminées les constantes $F_0(0)$ et Λ_1 , sans jouer de rôle pour la diffusivité effective. Cette dernière va maintenant être déterminée dans le paragraphe suivant.

VI-1.c Expression de la diffusivité pour une discontinuité simple

Dans ce paragraphe, nous allons montrer que la diffusivité effective est directement reliée au saut de la fonction F_1 . L'expression (2.176) de celle-ci peut s'écrire sous la forme

$$D_e = D_{\text{int}} + D_{\text{ext}} \quad (2.210)$$

où les contributions venant des régions intérieure et extérieure ont été séparées. La contribution intérieure s'écrit

$$\frac{D_{\text{int}}}{D_0} = \frac{1}{L \langle \zeta \rangle} \int_{\zeta_-}^{\zeta_+} d\tilde{y} \phi(0, \tilde{y}). \quad (2.211)$$

En remarquant que pour toute fonction harmonique ϕ , nous obtenons la relation pour tout contour fermé \mathcal{C} délimitant un volume V en utilisant deux fois le théorème de la divergence,

$$\oint_{\mathcal{C}} dS n_x \phi = \int_V dV \nabla \phi \mathbf{e}_x = - \int_V dV x \nabla^2 \phi + \oint_{\mathcal{C}} dS x \mathbf{n} \cdot \nabla \phi = \oint_{\mathcal{C}} dS x \mathbf{n} \cdot \nabla \phi \quad (2.212)$$

permettant de relier la solution intérieure avec la solution extérieure à partir de la solution de raccordement (2.202) et le fait que ϕ vérifie la condition aux bords de Neumann sur la frontière. Cela implique alors

$$\frac{D_{\text{int}}}{D_0} = \frac{\zeta_+}{L \langle \zeta \rangle} [F_0(0) + \varepsilon F_1(0^+)] - \frac{\zeta_-}{L \langle \zeta \rangle} [F_0(0) + \varepsilon F_1(0^-)]. \quad (2.213)$$

La contribution extérieure s'écrit sous la forme

$$\frac{D_{\text{ext}}}{D_0} = 1 + \frac{1}{L \langle \zeta \rangle} \int_0^L dX \zeta'(X) [F_0(X) + \varepsilon F_1(X)] \quad (2.214)$$

En intégrant par partie cette expression et en ajoutant la contribution intérieure (2.213), l'expression

de la diffusivité effective est obtenue après remplacement des expressions (2.191) et (2.198) et s'écrit

$$\frac{D_e}{D_0} = \frac{1}{\langle \zeta \rangle \langle \zeta^{-1} \rangle} \left[1 - \varepsilon \frac{F_1(0^-) - F_1(0^+)}{L} + \mathcal{O}(\varepsilon^2) \right]. \quad (2.215)$$

Cette expression de D_e montre que l'ordre dominant est bien celui de l'approximation de Fick-Jacobs (2.8) et l'ordre sous-dominant est relié directement au saut de la fonction F_1 . Ce résultat est de plus consistant avec l'expression (2.59) où $C = C_0 + \varepsilon C_1$ avec C_0 et C_1 déterminées dans la section VI-1.a ayant pour expressions (2.190) et (2.197) respectivement. L'expression de la diffusivité effective (2.59) peut donc être prolongée aux canaux discontinus. En utilisant la relation (2.209) avec $\nu = \zeta_+/\zeta_- = 1/\sqrt{k}$, nous obtenons finalement l'expression de la diffusivité effective admettant ici une correction d'ordre $\mathcal{O}(\varepsilon)$

$$\frac{D_e}{D_0} = \frac{1}{\langle \zeta \rangle \langle \zeta^{-1} \rangle} \left[1 - \varepsilon \frac{\gamma_d(\nu)}{L \langle \zeta^{-1} \rangle} + \mathcal{O}(\varepsilon^2) \right] \quad (2.216)$$

où $\gamma_d(\nu)$ est une fonction positive ne dépendant que de la géométrie de la discontinuité donnée par

$$\gamma_d(\nu) = \frac{1 + \nu^2}{\pi \nu} \ln \left| \frac{1 + \nu}{1 - \nu} \right| - \frac{2}{\pi} \ln \left| \frac{4\nu}{1 - \nu^2} \right|. \quad (2.217)$$

Nous remarquons alors que $\gamma_d(\nu) = \gamma_d(\nu^{-1})$, ce qui est imposé physiquement par le fait que la diffusivité effective reste inchangée par un renversement de l'axe x et donc un échange entre h_+ et h_- . La fonction $\gamma_d(\nu)$ est tracée sur la figure 2.16, et comparée avec les résultats numériques obtenus par la résolution des équations (2.176-2.179) à l'aide un solveur d'équations aux dérivées partielles [48, 49].

VI-1.d Présence de plusieurs discontinuités

Considérons dans ce paragraphe un canal composé de plusieurs discontinuités et généralisons pour ces canaux l'expression de la diffusivité effective obtenue. L'espace est alors décomposé en plusieurs régions extérieures, séparées par les nombreuses discontinuités, où les expressions (2.191) et (2.198) sont toujours vérifiées par F'_0 et F'_1 respectivement. Cela implique que les fonctions F_0 et F_1 sont identiques dans toutes ces régions à une constante additive près. De plus, proche des discontinuités situées à $x = x_i$, le raisonnement effectué dans la section VI-1.b peut être répété. Il donne l'égalité $F_0(x_i^+) = F_0(x_i^-)$ impliquant que la fonction F_0 est continue partout. De plus, il donne la valeur du saut $F_1(x_i^-) - F_1(x_i^+)$ de la fonction F_1 par l'équation (2.209), dépendant uniquement de la géométrie de la i^e discontinuité et contraignant toutes les constantes additives (sauf une, globale) entre les solutions des régions extérieures.

L'expression de la diffusivité effective est alors déduite de (2.216) sous la forme

$$\frac{D_e}{D_0} = \frac{1}{\langle h \rangle \langle h^{-1} \rangle} \left[1 - \frac{1}{L \langle h^{-1} \rangle} \sum_{i=1}^n \gamma_d(\nu_i) + \mathcal{O}(\varepsilon^2) \right]. \quad (2.218)$$

où les effets de chaque discontinuité en $x = x_i$ s'ajoutent et ne dépendent que de sa géométrie locale à travers le ratio $\nu_i = h(x_i^+)/h(x_i^-)$ via la fonction γ_d définie par l'équation (2.217). Cette relation généralise l'équation (2.93) pour les canaux discontinus et montre que la correction à la diffusivité de Fick-Jacobs est d'ordre $\mathcal{O}(\varepsilon)$ impliquant que celle-ci est plus importante que pour les canaux continus pour lesquels elle est d'ordre $\mathcal{O}(\varepsilon^2)$. De plus, celle-ci est négative, ce qui confirme que les discontinuités contribuent sous la forme d'un piège local des particules browniennes. Rappelons également que ce résultat est obtenu à l'aide d'un calcul asymptotiquement exact et ne repose pas sur une réduction de dimensionnalité, qui serait discutable près des régions où la hauteur $h(x)$ varie infiniment vite.

VI-1.e Vérification avec les résultats numériques

L'expression exacte de la diffusivité effective (2.218) est vérifiée à partir des résultats numériques obtenus par la résolution numérique des équations exactes (2.176-2.179) à l'aide un solveur d'équations aux dérivées partielles [48, 49]. Ces résultats sont présentés sur la figure 2.15a où la correction par rapport à la diffusivité de Fick-Jacobs est tracée pour le canal présenté sur la figure 2.13a, dont la hauteur vérifie l'expression $h(x) = a + Hg(x/L)$ avec $g(u) = \sin^2(\pi u/2)$. Cette correction est bien

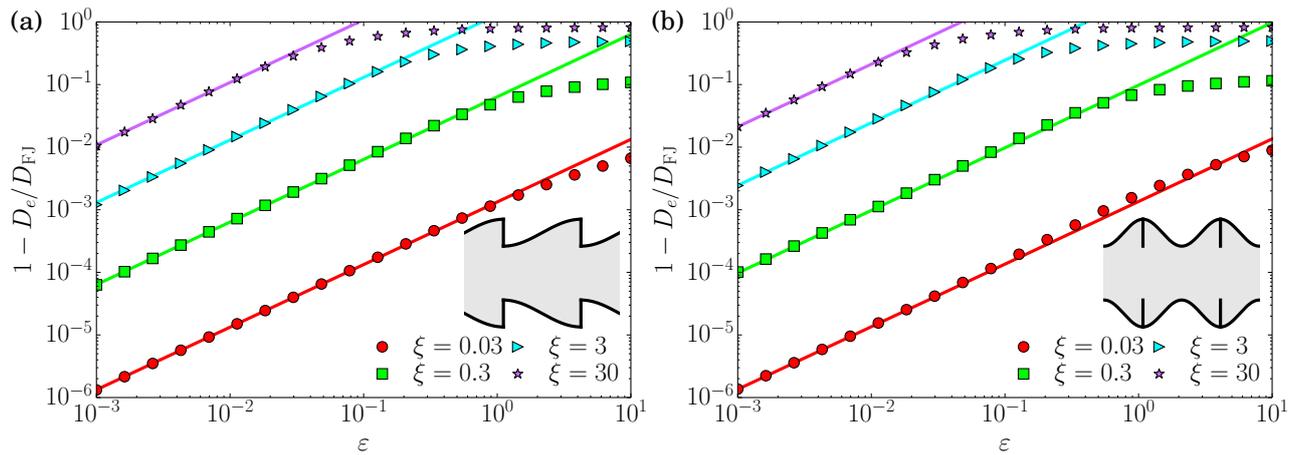


FIGURE 2.15 – Correction de la diffusivité effective par rapport à la diffusivité de Fick-Jacobs. L’expression analytique donnée par l’équation (2.218), via les fonctions $\gamma(\nu)$ avec $\nu = 1/(1 + \xi)$, est tracée en trait plein. Les résultats numériques, obtenus à partir des équations (2.176-2.179) à l’aide d’un solveur d’équations aux dérivées partielles [48, 49], sont présentés avec des points. (a) Cas de la discontinuité simple pour le canal présenté sur la figure 2.13a, faisant intervenir la fonction $\gamma_d(\nu)$ donnée par l’expression (2.217). (b) Cas de la discontinuité formée par une cloison pour le canal présenté sur la figure 2.13b, faisant intervenir la fonction $\gamma_c(\nu)$ donnée par l’expression (2.226).

d’ordre $\mathcal{O}(\varepsilon)$ et la fonction γ_d donnée par (2.217) et tracée sur la figure 2.16, est correcte pour ce canal avec $\nu = 1/(1 + \xi)$.

Nous comparons également sur la figure 2.17a, les résultats de la diffusivité effective du canal discontinu de hauteur $h(x) = 0.5 + x$ pour lequel $\nu = 1/3$, avec les améliorations de l’approximation de Fick-Jacobs obtenues dans la littérature [76].

VI-2 Présence d’une cloison

Dans ce paragraphe, nous allons adapter les résultats précédents pour les canaux présentant une discontinuité en $x_0 = 0$ sous la forme d’une cloison, dont un exemple est tracé sur la figure 2.13b. Les hauteurs du canal à gauche et à droite de la discontinuité sont égales $h(0^-) = h(0^+)$ impliquant que $h_- = h_+$, tandis que la hauteur au niveau de la discontinuité $h(0) = h_0$ est différente. Dans la limite $\varepsilon \ll 1$, les relations $h_- = \varepsilon\zeta_-$, $h_+ = \varepsilon\zeta_+$ et $h_0 = \zeta_0$ sont définies. Le raisonnement précédent séparant l’espace en régions extérieure et intérieure peut être reproduit. L’analyse faite dans la région extérieure ne change pas et la solution de la fonction auxiliaire est donnée par les expressions (2.191) et (2.198). La solution intérieure est donnée par la fonction $\phi(\tilde{x}, \tilde{y})$, avec la même définition des coordonnées \tilde{x} et \tilde{y} , vérifiant l’équation de Laplace dans le domaine tracé sur la figure 2.14b en présence de conditions aux bords de Neumann sur les parois du canal et satisfaisant la condition de raccordement (2.202) étant ici la même en $\tilde{x} \rightarrow \pm\infty$ à partir de l’égalité $\zeta_- = \zeta_+$.

Une nouvelle transformation de Schwarz-Christoffel $\tilde{z} = W_c(\Omega)$ est définie telle que les parois inférieure et supérieure du canal soient les images respectives de l’axe réel négatif et positif du plan complexe Ω comme montré sur la figure 2.14b. Celle-ci vérifie l’expression

$$W'_c(\Omega) = K_0 \frac{\Omega - 1}{\Omega \sqrt{(\Omega - k)(\Omega - \tilde{k})}}, \quad (2.219)$$

où la valeur de K_0 et de la constante d’intégration K_1 peuvent être calculées à partir des relations $W_c(\tilde{k}) = W_c(k) = i\zeta_-$ (car $\zeta_- = \zeta_+$) et $W_c(1) = i\zeta_0$. La relation $\tilde{k} = k^{-1}$ est obtenue et la transformation de Schwartz-Christoffel s’écrit

$$W_c(\Omega) = \frac{2\zeta_-}{\pi} \left[\ln \left(\frac{\sqrt{k\Omega - 1} + \sqrt{\Omega/k - 1}}{\sqrt{(k - 1/k)\Omega}} \right) - \ln \left(\frac{\sqrt{\Omega - k} + \sqrt{\Omega - 1/k}}{\sqrt{k - 1/k}} \right) \right] + i\zeta_-, \quad (2.220)$$

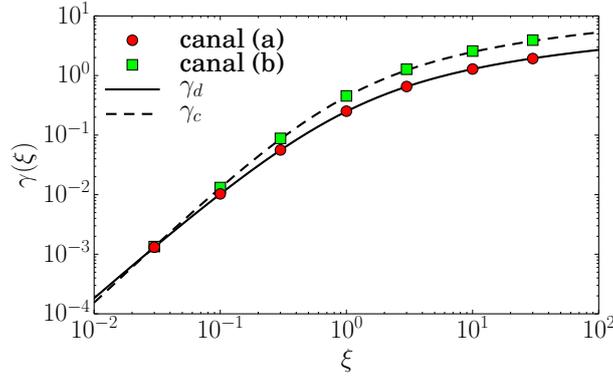


FIGURE 2.16 – Allure des fonctions exactes $\gamma_d(\nu)$ et $\gamma_c(\nu)$ vérifiant les expressions respectives (2.217) et (2.226) pour $\nu = 1/(1 + \xi)$, tracées en traits plein et pointillés. Les points correspondent à la régression linéaire des résultats numériques présentés sur la figure 2.15 pour obtenir l'ordre $\mathcal{O}(\varepsilon)$ de la diffusivité effective.

avec le paramètre $k > 1$ relié au ratio $\zeta_0/\zeta_- < 1$ par

$$k = \cotan^2 \frac{\pi \zeta_0}{4 \zeta_-}. \quad (2.221)$$

Dans l'espace Ω , identique à celui du paragraphe précédent, la fonction ϕ_1 est la partie réelle de la fonction analytique dépendant de la variable complexe Ω et vérifiant l'équation (2.205). La condition de raccordement est alors appliquée en remarquant que $\tilde{x} = \text{Re } W_c(\Omega)$ pour $\tilde{x} \rightarrow \pm\infty$ (ou respectivement pour $|\Omega| \rightarrow 0$ et $|\Omega| \rightarrow \infty$) et vérifie

$$\tilde{x} \underset{|\Omega| \rightarrow \infty}{\simeq} -\frac{\zeta_-}{\pi} \ln \frac{4k|\Omega|}{(k+1)^2}, \quad (2.222)$$

$$\tilde{x} \underset{|\Omega| \rightarrow 0}{\simeq} -\frac{\zeta_-}{\pi} \ln \frac{(k+1)^2|\Omega|}{4k}. \quad (2.223)$$

En utilisant les expressions (2.205) et (2.202) le saut de la fonction F_1 en 0 vérifie l'expression

$$F_1(0^-) - F_1(0^+) = \frac{2}{\pi \langle \zeta^{-1} \rangle} \ln \frac{(k+1)^2}{4k} \quad (2.224)$$

et la valeur de la constante Λ_2 satisfait toujours l'équation (2.208). Nous pouvons vérifier facilement que la relation (2.215) entre la diffusivité effective et le saut de F_1 est toujours valable. En notant ici $\nu = \zeta_0/\zeta_-$ et en utilisant la définition (2.221) de k , l'expression de la diffusivité effective est obtenue

$$\frac{D_e}{D_0} = \frac{1}{\langle \zeta \rangle \langle \zeta^{-1} \rangle} \left[1 - \varepsilon \frac{\gamma_c(\nu)}{L \langle \zeta^{-1} \rangle} \right] \quad (2.225)$$

où la fonction $\gamma_c(\nu)$ est positive et donnée par l'expression

$$\gamma_c(\nu) = -\frac{4}{\pi} \ln \left(\sin \frac{\pi \nu}{2} \right). \quad (2.226)$$

La comparaison de cette formule avec les résultats numériques est présentée sur la figure 2.15b. La fonction $\gamma_c(\nu)$ est quant à elle tracée sur la figure 2.16.

VI-3 Cas général d'une discontinuité

Dans ce paragraphe, nous allons généraliser les résultats obtenus pour les deux types de discontinuité précédents en étudiant un canal possédant une discontinuité hybride mixant à la fois la présence d'une discontinuité simple et d'une cloison, dont un exemple est tracé sur la figure 2.13c. Les hauteurs à gauche et à droite de la discontinuité sont notées respectivement $h_- = h(0^-)$ et $h_+ = h(0^+)$ tandis que la valeur de la hauteur au niveau de la discontinuité est notée $h_0 = h(0)$. Les relations $h_- = \varepsilon \zeta_-$, $h_+ = \varepsilon \zeta_+$ et $h_0 = \zeta_0$ sont encore définies dans la limite $\varepsilon \ll 1$. Le raisonnement précédent est une nouvelle fois utilisé, avec une solution extérieure F donnée par les équations (2.191) et (2.198) et une solution intérieure ϕ vérifiant l'équation de Laplace avec des conditions aux bords de Neumann dans le domaine tracé sur la figure 2.14c et satisfaisant la condition de raccordement (2.202).

La transformation de Schwarz-Christoffel $\tilde{z} = W_g(\Omega)$ est alors définie telle que les parois inférieure et supérieure du canal soient les images respectives de l'axe réel négatif et positif du plan complexe Ω comme montré sur la figure 2.14c, où la solution intérieure $\phi_1(\Omega)$ est donnée par la partie réelle de l'expression (2.205). Cette transformation de Schwarz-Christoffel est donnée par

$$W'_g(\Omega) = K_0 \frac{\Omega - 1}{\Omega \sqrt{(\Omega - k)(\Omega - \tilde{k})}}, \quad (2.227)$$

où les valeurs de K_0 et de la constante d'intégration K_1 peuvent être calculées à partir des relations $W_g(\tilde{k}) = i\zeta_+$, $W_g(1) = i\zeta_0$ et $W_g(k) = i\zeta_-$, permettant d'écrire

$$W_g(\Omega) = \frac{2\zeta_-}{\pi} \left[\frac{1}{\sqrt{k\tilde{k}}} \ln \left(\frac{\sqrt{k(\Omega - \tilde{k})} + \sqrt{\tilde{k}(\Omega - k)}}{\sqrt{(k - \tilde{k})\Omega}} \right) - \ln \left(\frac{\sqrt{\Omega - k} + \sqrt{\Omega - \tilde{k}}}{\sqrt{k - \tilde{k}}} \right) \right] + i\zeta_-, \quad (2.228)$$

où les paramètres k et \tilde{k} sont définis par le système

$$\begin{cases} k\tilde{k} = \left(\frac{\zeta_-}{\zeta_+} \right)^2 \\ \frac{\pi}{2} \left(\frac{\zeta_0}{\zeta_-} - 1 \right) = \frac{1}{\sqrt{k\tilde{k}}} \arctan \sqrt{\frac{\tilde{k}(k-1)}{k(1-\tilde{k})}} - \arctan \sqrt{\frac{k-1}{1-\tilde{k}}} \end{cases} \quad (2.229)$$

La condition de raccordement est alors utilisée, en remarquant les relations $\tilde{x} = \text{Re } W_g(\Omega)$ pour $\tilde{x} \rightarrow \pm\infty$ (ou respectivement pour $|\Omega| \rightarrow 0$ et $|\Omega| \rightarrow \infty$) vérifiant

$$\tilde{x} \underset{|\Omega| \rightarrow \infty}{\simeq} \frac{\zeta_-}{\pi} \left[\frac{1}{\sqrt{k\tilde{k}}} \ln \frac{\sqrt{k} + \sqrt{\tilde{k}}}{\sqrt{k} - \sqrt{\tilde{k}}} - \ln \frac{4|\Omega|}{k - \tilde{k}} \right], \quad (2.230)$$

$$\tilde{x} \underset{|\Omega| \rightarrow 0}{\simeq} \frac{\zeta_-}{\pi} \left[\frac{1}{\sqrt{k\tilde{k}}} \ln \frac{4k\tilde{k}}{(k - \tilde{k})\Omega} - \ln \frac{\sqrt{k} + \sqrt{\tilde{k}}}{\sqrt{k} - \sqrt{\tilde{k}}} \right]. \quad (2.231)$$

En utilisant les expressions (2.205) et (2.202), le saut de la fonction F_1 vérifie l'expression

$$F_1(0^-) - F_1(0^+) = \frac{1}{\pi \langle \zeta^{-1} \rangle} \left[\frac{1 + k\tilde{k}}{\sqrt{k\tilde{k}}} \ln \frac{\sqrt{k} + \sqrt{\tilde{k}}}{\sqrt{k} - \sqrt{\tilde{k}}} - 2 \ln \frac{4\sqrt{k\tilde{k}}}{k - \tilde{k}} \right]. \quad (2.232)$$

À partir de l'équation (2.215), l'expression de la diffusivité effective est obtenue

$$\frac{D_e}{D_0} = \frac{1}{\langle \zeta \rangle \langle \zeta^{-1} \rangle} \left[1 - \varepsilon \frac{\gamma_g(k, \tilde{k})}{L \langle \zeta^{-1} \rangle} \right] \quad (2.233)$$

avec la fonction $\gamma_g(k, \tilde{k})$ définie par

$$\gamma_g(k, \tilde{k}) = \frac{1 + k\tilde{k}}{\pi \sqrt{k\tilde{k}}} \ln \frac{\sqrt{k} + \sqrt{\tilde{k}}}{\sqrt{k} - \sqrt{\tilde{k}}} - \frac{2}{\pi} \ln \frac{4\sqrt{k\tilde{k}}}{k - \tilde{k}} \quad (2.234)$$

et dépendant de façon implicite de $\nu_{\pm} = \zeta_0/\zeta_{\pm}$ via le système (2.229), en définissant $\gamma_g(\nu_-, \nu_+) \equiv \gamma_g(k, \tilde{k})$.

Pour une discontinuité simple, où $\nu_- = \nu$ et $\nu_+ = 1$, le système (2.229) se résout en donnant $\tilde{k} = 1$ et $\sqrt{k} = 1/\nu$. Cela permet de retrouver l'expression $\gamma_g(\nu, 1) = \gamma_d(\nu)$ donnée par l'équation (2.217). Pour une discontinuité formée par la présence d'une cloison, où $\nu_- = \nu_+ = \nu$, le système (2.229) se résout en donnant $\tilde{k} = \tan^2(\pi\nu/2)$ et $k = \cotan^2(\pi\nu/2)$. En utilisant ces relations, l'expression $\gamma_g(\nu, \nu) = \gamma_c(\nu)$ est obtenue et est donnée par l'équation (2.226).

Dans la limite où ν_- est grand, le comportement asymptotique suivant est obtenu

$$\gamma_g(\nu_-, \nu_+) \simeq \begin{cases} -\frac{4}{\pi} \ln \left(\frac{\pi}{2} \sqrt{\nu_+ \nu_-} \right), & \nu_+ \neq 1 \\ \frac{2}{\pi} (1 - \ln 4\nu_-), & \nu_+ = 1 \end{cases} \quad (2.235)$$

montrant que, seulement pour ce cas asymptotique, la discontinuité générale peut être décomposée,

à partir des propriétés logarithmiques, comme la somme de deux discontinuités simples de saut ν_- et ν_+ et séparées par une distance finie. Ce résultat est bien entendu faux en dehors de cette limite asymptotique comme le montre l'expression exacte (2.234) impliquant de manière générale

$$\gamma_g(\nu_-, \nu_+) \neq \gamma_d(\nu_-) + \gamma_d(\nu_+). \quad (2.236)$$

VI-4 Relation avec la notion de pièges entropiques localisés

Dans ce paragraphe, nous allons comparer notre résultat avec une des approches les plus utilisées pour décrire la dispersion dans les canaux discontinus, basée sur la méthode d'homogénéisation de la frontière [93, 168–171]. Cette méthode consiste à définir une dynamique stochastique unidimensionnelle $x(t)$, avec une densité de probabilité $p^*(x, t)$ associée qui vérifie l'équation de diffusion dans la partie continue du canal, en présence de piège locaux situés aux positions des discontinuités avec des paramètres κ_{\pm} appelés **taux de piégeage**, satisfaisant la continuité du flux

$$-D_0 \frac{\partial p^*}{\partial x}(x=0^+, t) = -D_0 \frac{\partial p^*}{\partial x}(x=0^-, t) = \kappa_- p^*(x=0^-, t) - \kappa_+ p^*(x=0^+, t). \quad (2.237)$$

Le taux de piégeage κ_- quantifie la probabilité de passer de la région de hauteur h_- à celle de hauteur h_+ tandis que taux de piégeage κ_+ quantifie la probabilité de passer de la région de hauteur h_+ à celle de hauteur h_- . Le bilan détaillé donne la relation $\kappa_- p_s^*(0^-) = \kappa_+ p_s^*(0^+)$ où $p_s^*(x)$ est la densité de probabilité d'équilibre. À partir des propriétés ergodiques du système, le ratio des taux de piégeage vérifie l'équation

$$\frac{\kappa_+}{\kappa_-} = \frac{\zeta_-}{\zeta_+}. \quad (2.238)$$

Sans perte de généralité, le canal est composé uniquement (dans ce paragraphe) de sections de hauteurs constantes large et étroite telles que $h_- > h_+$ et de longueurs respectives l_+ et l_- telles que $l_+ + l_- = L$. Deux discontinuités sont alors présentes sur une période, en $x = 0$ et $x = l_+ = -l_-$. La diffusivité effective dans la limite $\varepsilon \ll 1$ pour ce type de canal s'écrit (voir l'équation (31) de la référence [169] où $\kappa_w = \kappa_-$ et $\kappa_n = \kappa_+$)

$$\frac{D_e}{D_0} = \frac{L^2}{l_+^2 + l_-^2 + l_+ l_- \left(\frac{\kappa_-}{\kappa_+} + \frac{\kappa_+}{\kappa_-} \right) + 2D_0 \left(\frac{l_+}{\kappa_-} + \frac{l_-}{\kappa_+} \right)}. \quad (2.239)$$

En utilisant le bilan détaillé (2.238), l'équation précédente s'écrit dans la limite $\varepsilon \ll 1$ sous la forme

$$\frac{D_e}{D_0} = \frac{1}{\langle h \rangle \langle h^{-1} \rangle} \left[1 - \frac{2D_0}{h_- \kappa_- L \langle h^{-1} \rangle} + \mathcal{O}(\varepsilon^2) \right] \quad (2.240)$$

En utilisant notre approche pour deux discontinuités ayant le même ratio de hauteurs $\nu = h_+/h_- < 1$, l'équation (2.218) donne l'expression de la diffusivité effective

$$\frac{D_e}{D_0} = \frac{1}{\langle h \rangle \langle h^{-1} \rangle} \left[1 - \frac{2\gamma_d(\nu)}{L \langle h^{-1} \rangle} + \mathcal{O}(\varepsilon^2) \right]. \quad (2.241)$$

En comparant les deux équations ci-dessus, la relation entre γ_d et κ_{\pm} est obtenue par

$$K_d \equiv \frac{h_- \kappa_-}{D_0} = \frac{h_+ \kappa_+}{D_0} = \frac{1}{\gamma_d}, \quad (2.242)$$

définissant la quantité K_d . Cette dernière donne donc des expressions asymptotiquement exactes pour κ_- et κ_+ via l'expression (2.217).

La méthode d'homogénéisation de la frontière permet de déterminer approximativement la valeur des taux de piégeages à partir du flux de particules arrivant sur la surface discontinue. Cette méthode est principalement appliquée pour un problème tridimensionnel avec des régions rectangulaires, et il est intéressant ici de la comparer au cas présent bidimensionnel. Deux formules ont été obtenues par Berezhkovskii *et al.* [99] : une première dans l'approximation de flux constant (cfa) s'écrivant

$$K_d^{(\text{cfa})} = \frac{h_- \kappa_-^{(\text{cfa})}}{D_0} \simeq \frac{1}{2\nu} \frac{\pi^3 \nu^3}{\sum_{n=1}^{\infty} (1/n^3) \sin^2(\pi n \nu)}, \quad (2.243)$$

où $\nu = h_+/h_-$ et une seconde proposée avec une interpolation numérique des régimes $\nu \rightarrow 0$ et $\nu \rightarrow 1$

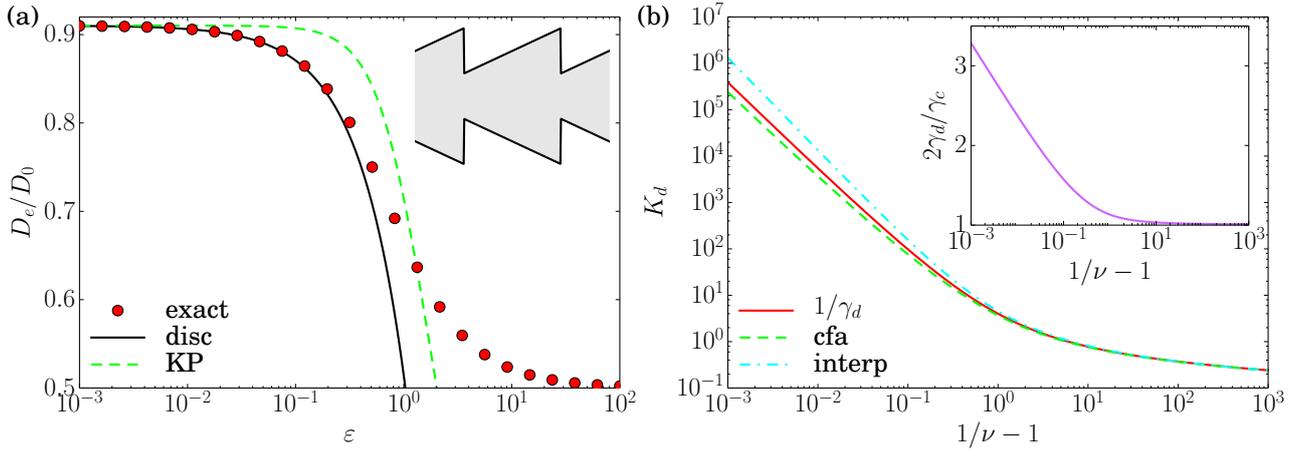


FIGURE 2.17 – (a) Comparaison de l’expression de la diffusivité effective donnée par 2.218 (trait plein) avec l’expression de Kalinay et Percus (2.101) où la correction est d’ordre $\mathcal{O}(\varepsilon^2)$ (traits pointillés) et les résultats numériques (points). Notre correction à l’approximation de Fick-Jacobs suit la courbe numérique pour des valeurs ε plus grandes. (b) Comparaison des taux de piégeages K_d donnés par les approximations cfa (2.243) et interp (2.244) avec la fonction γ_d donnée par l’expression (2.217), reliée aux taux de piégeage par l’équation (2.242). Toutes ces expressions sont équivalentes dans la limite $\nu \rightarrow 0$ avec une expression logarithmique. Cependant dans la limite $\nu \rightarrow 1$, ces expressions diffèrent et montre donc les limites de ces approximations. Notamment, nous remarquons dans l’encart que l’approximation $2\gamma_d(\nu) \simeq \gamma_c(\nu)$ est généralement fausse.

donnant

$$K_d^{(\text{interp})} = \frac{h_- \kappa_-^{(\text{interp})}}{D_0} \simeq \frac{\pi}{2(1-\nu)^2 \ln(2.6 + 0.7/\nu)}. \quad (2.244)$$

Sur la figure 2.17b, les trois formules pour le taux de piégeage K_d données par les équations (2.217), (2.243) et (2.244) sont comparées. Dans la limite $\nu \rightarrow 0$, toutes ces expressions donnent le même terme dominant en $1/\ln \nu$, donné par l’équation (2.235) pour notre valeur exacte. Cependant pour les valeurs finies de ν , des différences visibles apparaissent entre les formules de la littérature et la notre. Cela provient des approximations faites pour obtenir les expressions (2.243) et (2.244).

Dans le cas des canaux cloisonnés, où la section est constante partout de hauteur $h_- = h_+$ et où des cloisons sont espacées périodiquement, réduisant la hauteur à la valeur h_0 . Le taux de piégeage (correspondant à la perméabilité P) est noté κ_c et la diffusivité effective d’écrit sous la forme [168]

$$D_e = \frac{D_0}{1 + D_0/(\kappa_c L)} \simeq D_0 \left[1 - \frac{D_0}{\kappa_c L} \right] \quad (2.245)$$

qui donne à partir de l’équation (2.218) la relation

$$K_c \equiv \frac{\kappa_c h_-}{D_0} = \frac{1}{\gamma_c}. \quad (2.246)$$

Dans la littérature, il est suggéré que $\kappa_c \simeq \kappa_-/2$ soit $K_c \simeq K_d/2$, venant du fait que la particule passe d’un compartiment à l’autre de façon équiprobable. Cependant les expressions (2.217) et (2.226) montrent clairement que cet argument est seulement une approximation, valide dans la limite $\nu \gg 1$ (voir l’encart de la figure 2.17b).

VI-5 Comparaison avec une réduction unidimensionnelle

Dans ce paragraphe, nous allons vérifier que notre approche est consistante avec les résultats de Kalinay et Percus [100] obtenus à partir de l’approximation de Fick-Jacobs, décrite dans la section I. La diffusivité effective $D(x)$ unidimensionnelle s’écrit proche d’une discontinuité sous la forme

$$\frac{D_0}{D(x)} = h(x) \frac{d}{dx} \frac{x + C_t \Theta(x) + C_0}{h(x)} \quad (2.247)$$

avec C_t et C_0 dépendant des valeurs de la hauteur à gauche et à droite de la discontinuité h_{\pm} . En suivant les notations introduites dans la section VI-4, la diffusivité effective est calculée pour un canal composé de portions à hauteurs constantes h_{\pm} et présentant deux discontinuités. La formule de Lifson et Jackson [158] reproduite dans l'équation (2.19) donne en utilisant l'équation (2.247) l'expression

$$\frac{D_e}{D_0} = \frac{1}{\langle h \rangle \langle h^{-1} \rangle} \left[1 - \frac{2}{\langle h^{-1} \rangle} \left(\frac{C_t + C_0}{h_+} - \frac{C_0}{h_-} \right) \right], \quad (2.248)$$

qui est compatible avec l'équation (2.218) donnant la relation avec la fonction γ_d

$$\gamma_d \left(\frac{h_+}{h_-} \right) = \frac{C_t + C_0}{h_+} - \frac{C_0}{h_-}. \quad (2.249)$$

Les valeurs de C_t et C_0 données par Kalinay et Percus [100] pour des hauteurs $h_+ = \pi/2$ et $h_- = \pi$ sont $C_t = 1.21640$ et $C_0 = -1.64792$. Cela implique une valeur du terme de droite égale à 0.249835. Pour $\nu = 0.5$, il est facile de vérifier à partir de l'équation (2.217) que $\pi\gamma_d(0.5) = (5/2) \ln 3 - 2 \ln(8/3)$ ce qui donne la valeur numérique $\gamma_d(0.5) \sim 0.249832$. Notre résultat est donc compatible avec celui de Kalinay et Percus [100] pour la valeur $\nu = 0.5$.

VII Conclusion sur la dispersion dans les canaux

Dans ce chapitre, nous avons donc étudié la dispersion de particules dans les microcanaux périodiques. Nous avons tout d'abord développé des formules (de Kubo) exactes pour la diffusivité effective à temps longs. Celles-ci permettent l'utilisation de l'analyse complexe pour obtenir l'expression de la diffusivité effective à partir des seules conditions aux bords (sur la paroi du canal et la périodicité).

Nous avons ensuite caractérisé les trois régimes de dispersion présents en fonction de la géométrie du canal, caractérisée par les nombres sans dimensions $\varepsilon = a/L$ et $\xi = H/a$ dépendant des longueurs a , H et L qui correspondent à la hauteur minimale, à la variation de hauteur et à la périodicité du canal. En définissant l'exposant ν caractérisant le comportement près du minimum du canal tel que $h(x) \sim a + \Lambda|x|^\nu$, nous avons caractérisé deux types de canaux dans la limite de forte corrugation $\xi \gg 1$: les canaux *lisses* et les canaux *rugueux* pour respectivement $\nu > 1/(d-1)$ et $\nu < 1/(d-1)$. Pour les premiers, la diffusivité de Fick-Jacobs (2.8) peut se réécrire en fonction du temps de premier passage à travers un entonnoir via l'équation (2.76) tandis que pour les seconds, elle tend vers une constante (2.78). Dans la limite $\varepsilon \ll 1$, avec $\varepsilon\xi^{1/\nu} \ll 1$ pour les canaux *lisses* et $\varepsilon\xi^{d-1} \ll 1$ pour les canaux *rugueux*, le régime des canaux étroits est atteint. L'approximation de Fick-Jacobs est valide dans ces limites et la diffusivité effective s'écrit en fonction du développement asymptotique pour $\varepsilon \ll 1$, et vérifie l'équation (2.95) à l'ordre $\mathcal{O}(\varepsilon^6)$. Dans la limite $\varepsilon \ll 1$, avec $\varepsilon\xi^{1/\nu} \gg 1$ pour les canaux *lisses* et $\varepsilon\xi^{d-1} \gg 1$ pour les canaux *rugueux*, le régime intermédiaire est atteint. La dispersion est contrôlée par le temps moyen de premier passage pour aller d'une petite ouverture à la suivante et la diffusivité effective satisfait les équations (2.152) et (2.173) respectivement en dimension $d = 2$ et $d = 3$. Enfin dans la limite $\varepsilon \gg 1$, le régime des canaux larges est toujours atteint, quelle que soit la valeur de ξ . La dispersion est contrôlée par les particules passant des régions (lentes) $|y| > a$ où les particules sont piégées à la région (rapide) $|y| < a$ où les particules peuvent avancer sur plusieurs périodicités avant d'être piégées. La diffusivité effective vérifie l'équation (2.117) faisant seulement intervenir le volume, la hauteur minimale a du canal, et une constante universelle $\ln 2/\pi$. Un diagramme résumant ces régimes est présenté sur la figure 2.12.

Pour finir, nous avons caractérisé la dispersion dans les canaux étroits discontinus, pour lesquels les particules sont fortement piégées près des discontinuités. La diffusivité effective s'écrit sous la forme (2.218), asymptotiquement exacte, en présence de plusieurs discontinuités. Pour des discontinuités simples (avec un saut de la hauteur $h(x)$), la fonction γ_d vérifie l'équation (2.217). Pour des cloisons (avec une paroi verticale ajoutée à un canal continu), la fonction γ_c satisfait l'équation (2.226). Pour le cas général, hybride des deux précédents, la fonction γ_g est donnée par l'équation (2.234). Nous avons également mis en évidence la relation entre les taux de piégeage de Berezhkovskii *et al.* [99] et nos fonctions γ via l'équation (2.242).

CHAPITRE 3

DISPERSION DANS UN RÉSEAU PÉRIODIQUE D'OBSTACLES SPHÉRIQUES ATTRACTIFS

I	Problème étudié et équations pour la diffusivité effective	67
II	Effet entropique des obstacles sur la dispersion	68
II-1	Dispersion dans un réseau dilué de sphères non-attractives	69
II-2	Dispersion dans un réseau encombré de sphères non-attractives	70
III	Dispersion en présence d'un potentiel attractif sur la surface des sphères	72
III-1	Étude numérique d'un potentiel exponentiel	72
III-2	Potentils localisés sur la surface de la sphère	75
IV	Optimisation pour une dispersion médiée par la surface des sphères	79
IV-1	Dérivation des formules de Kubo	79
IV-2	Limite diluée et relation avec le résultat en présence d'un potentiel	84
V	Conclusion sur la dispersion dans un réseau périodique d'obstacles	86

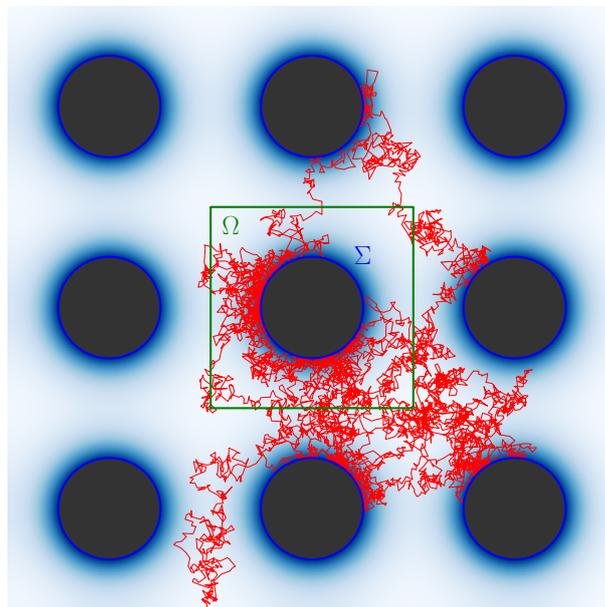


FIGURE 3.1 – Dispersion d’une particule brownienne ponctuelle dans un réseau périodique d’obstacles sphériques attractifs. La cellule unitaire est notée Ω . Les sphères sont imperméables et attirent les particules sur leur surface Σ via un potentiel décroissant exponentiellement loin de cette surface. Il est représenté ici avec une échelle de couleur bleue. Une simulation de l’équation de Langevin (3.38) suramortie est tracée en rouge.

Dans ce chapitre, nous étudierons la dispersion de particules browniennes ponctuelles dans un réseau périodique d'obstacles sphériques imperméables qui, en plus de la répulsion de cœur dur, attirent les particules vers leur surface. Comme nous l'avons vu dans le chapitre 2, la caractérisation de la dispersion dans les milieux hétérogènes apparaît dans de nombreux contextes physiques [35, 50–55]. Ici, nous nous intéressons à la dispersion dans les réseaux d'obstacles sphériques fixes. Il s'agit d'un modèle standard de l'étude de la diffusion dans les systèmes complexes, tels que les milieux poreux [101], les suspensions colloïdales [102] ou les cellules vivantes [103–105], permettant notamment de décrire les phénomènes de diffusion anormale. Plusieurs études ont également abordé ce modèle pour caractériser la dispersion en l'absence de forces extérieures ou de potentiels attractifs [83, 106–108]. En effet, la seule présence de ces obstacles sphériques implique un ralentissement de la dispersion des particules due à un piégeage entropique de celles-ci. Il s'agit d'un mécanisme de piégeage entropique identique à celui étudié dans le chapitre 2, pour la dispersion de particules dans des canaux [83]. Nous avons vu que ces effets entropiques sont déjà assez complexes à étudier et sont compris seulement dans certains cas limites. Dans une première partie de ce chapitre, nous rappellerons les principaux résultats de ce problème et nous introduirons un nouveau résultat dans la limite encombrée d'obstacles.

Dans une seconde partie, nous nous concentrerons sur l'étude de l'optimisation de la dispersion en présence d'un potentiel attractif sur la surface des sphères. En effet, la plupart des systèmes biologiques ou colloïdaux mixent la présence d'obstacles et d'interactions à longue portée telles que les forces électrostatiques [109] (de type Coulomb) avec éventuellement un écrantage (de type Yukawa), ou les forces intermoléculaires de type Van Der Waals ou Debye [110]. Plusieurs études ont été réalisées pour caractériser la dispersion dans des réseaux périodiques d'obstacles en présence de force extérieure [111, 112] ou de potentiel attractif [113–116]. Le comportement dû au potentiel attractif semble facile à comprendre. En effet, la dispersion des particules est ralentie par le piégeage des particules dans les minima locaux du potentiel. Ce ralentissement est relié au temps moyen d'échappement t_{esc} du minimum de potentiel, où la particule brownienne est piégée. Ce temps dépend de la barrière d'énergie ΔE à franchir et suit approximativement la loi d'Arrhénius $t_{\text{esc}} \sim \exp(\beta \Delta E)$ avec β l'inverse de la température. Cependant, l'effet du couplage des deux barrières entropique et énergétique sur la dispersion n'est pas si simple. En effet, Putzel *et al.* [116] ont récemment mis en évidence par des simulations numériques que la dispersion des particules était **augmentée** par rapport au cas sans potentiel pour un potentiel à décroissance exponentielle faiblement attractif sur la surface de sphères. Cela implique que la dispersion peut être optimisée pour une valeur particulière du potentiel attractif. Ce résultat est contre-intuitif par le fait que la présence d'un minimum de potentiel puisse dépiéger une particule brownienne du confinement entropique des sphères. Cet effet pourrait cependant être compris si les surfaces des obstacles étaient suffisamment proches pour que les particules puissent passer de l'une à l'autre sans explorer le volume. Mais ce phénomène apparaît également dans la limite diluée d'obstacles ! Nous généraliserons donc dans ce chapitre ce résultat pour d'autres potentiels possédant une partie attractive proche de la surface des obstacles et nous quantifierons cet effet par nos méthodes analytiques.

Dans un premier temps, le problème physique étudié dans ce chapitre sera détaillé dans la section I. Le formalisme développé par Guérin et Dean [46, 47] y sera appliqué pour obtenir l'expression de la diffusivité effective aux temps longs. Ce formalisme nous permettra alors d'obtenir des résultats numériques valables pour tous potentiels et toute densité d'obstacle. Puis, dans la section II, nous traiterons l'effet entropique dû à la présence des obstacles sphériques en suivant les résultats du chapitre 2. Une nouvelle expression de la diffusivité effective y sera obtenue dans la limite encombrée d'obstacles, constituant une meilleure approximation que celles dérivées précédemment dans la littérature. Ensuite, nous étudierons la présence d'un potentiel attractif sur la surface de ces obstacles, dans la section III. Des résultats analytiques exacts seront obtenus dans la limite diluée, montrant que le phénomène mis en évidence par Putzel *et al.* [116], est présent dans cette limite. Cet effet est donc dû à l'interaction entre une particule brownienne et un seul obstacle sphérique. Le résultat de Cichocki et Felderhof [113–115] sera ensuite retrouvé pour le puits de potentiel carré. À partir de ces résultats, nous montrerons que l'optimisation de la dispersion est maximale quand le potentiel est concentré sur la surface des obstacles sphériques. Cette optimisation sera retrouvée pour d'autres potentiels constitués d'une barrière de potentiel ou non. Enfin, dans la section IV, nous retrouverons l'optimisation précédente pour une

diffusion médiée par la surface des obstacles, ayant lieu à la fois sur la surface des obstacles sphériques et dans le volume entre ces obstacles en passant aléatoirement de l'un à l'autre.

I Problème étudié et équations pour la diffusivité effective

Dans ce chapitre, nous étudions la dispersion de particules browniennes ponctuelles, en dimension d quelconque, dans un réseau périodique cubique de sphères dures imperméables de rayon R et de période L , en présence d'un potentiel $V(\mathbf{x})$ attractif. Notons Ω l'espace accessible par les particules browniennes, répété périodiquement, et Σ la surface des obstacles sphériques. Sur la figure 3.1, une trajectoire stochastique d'une particule brownienne est représentée en présence d'un potentiel à décroissance exponentielle sur la surface des obstacles. Notons également $\varphi = V_d(R)/L^d$ la fraction volumique des obstacles comme le ratio entre le volume occupé dans une période, noté $V_d(R)$, par le volume total L^d d'une période. Le volume de l'espace accessible Ω est alors égal à $|\Omega| = L^d(1 - \varphi)$.

La densité de probabilité $p(\mathbf{x}; t)$ qu'une particule brownienne se trouve à la position \mathbf{x} dans l'espace Ω à l'instant t , vérifie l'équation de Fokker-Planck

$$\frac{\partial p}{\partial t}(\mathbf{x}; t) = D_0 \nabla \cdot [\nabla p(\mathbf{x}; t) + \beta \nabla V(\mathbf{x}) p(\mathbf{x}; t)] = -\nabla \cdot \mathbf{J}(\mathbf{x}; t), \quad (3.1)$$

en présence d'un potentiel $V(\mathbf{x})$ et pour une diffusivité microscopique D_0 homogène et isotrope. La condition de flux nul sur la surface de la sphère Σ s'écrit alors

$$-\mathbf{n} \cdot [\beta D_0 \nabla V(\mathbf{x}) p(\mathbf{x}; t) + D_0 \nabla p(\mathbf{x}; t)] = \mathbf{n} \cdot \mathbf{J}(\mathbf{x}; t) = 0, \quad (3.2)$$

où \mathbf{n} est le vecteur normal à la surface Σ , pointant vers le centre de l'obstacle. Ces équations, avec la condition de périodicité, impliquent que l'état stationnaire vérifie simplement la distribution de Gibbs-Boltzmann dans l'espace Ω

$$P_s(\mathbf{x}) = \frac{\exp(-\beta V(\mathbf{x}))}{\int_{\Omega} d\mathbf{x} \exp(-\beta V(\mathbf{x}))}, \quad (3.3)$$

pour un courant stationnaire nul $\mathbf{J}_s(\mathbf{x}) = 0$.

À partir des résultats de Guérin et Dean [46, 47, 184], le tenseur de diffusivité aux temps longs vérifie l'équation

$$\frac{D_{ij}}{D_0} = \delta_{ij} - \int_{\Omega} d\mathbf{x} f_i(\mathbf{x}) \beta \partial_j V(\mathbf{x}) - \int_{\Sigma} dS_j(\mathbf{x}) f_i(\mathbf{x}), \quad (3.4)$$

exprimé à l'aide des fonctions auxiliaires $f_i(\mathbf{x})$ périodiques satisfaisant l'équation

$$\nabla \cdot [\nabla f_i(\mathbf{x}) + \beta \nabla V(\mathbf{x}) f_i(\mathbf{x})] = -\beta \partial_i V(\mathbf{x}) P_s(\mathbf{x}), \quad (3.5)$$

avec la condition sur la surface de la sphère s'écrivant

$$\mathbf{n} \cdot [\beta \nabla V(\mathbf{x}) f_i(\mathbf{x}) + \nabla f_i(\mathbf{x})] = n_i P_s(\mathbf{x}). \quad (3.6)$$

Enfin, la normalisation de la probabilité implique la condition

$$\int_{\Omega} d\mathbf{x} f_i(\mathbf{x}) = 0. \quad (3.7)$$

Cependant, il est vraiment intéressant de pouvoir omettre cette dernière condition servant à déterminer la constante d'intégration des fonctions f_i , primordiale pour obtenir la valeur de la diffusivité effective. Pour cela, notons $f_i(\mathbf{x}) = P_s(\mathbf{x}) g_i(\mathbf{x})$. L'équation (3.4) satisfaite par le tenseur de diffusion aux temps longs se réécrit

$$\frac{D_{ij}}{D_0} = \delta_{ij} + \int_{\Omega} d\mathbf{x} g_i(\mathbf{x}) \partial_j P_s(\mathbf{x}) - \int_{\Sigma} dS_j(\mathbf{x}) g_i(\mathbf{x}) P_s(\mathbf{x}), \quad (3.8)$$

tandis que les fonctions $g_i(\mathbf{x})$ satisfont les équations

$$\nabla \cdot [P_s(\mathbf{x}) \nabla g_i(\mathbf{x})] = \partial_i P_s(\mathbf{x}) \quad (3.9)$$

et la condition aux bords

$$\mathbf{n} \cdot \nabla g_i(\mathbf{x}) = n_i. \quad (3.10)$$

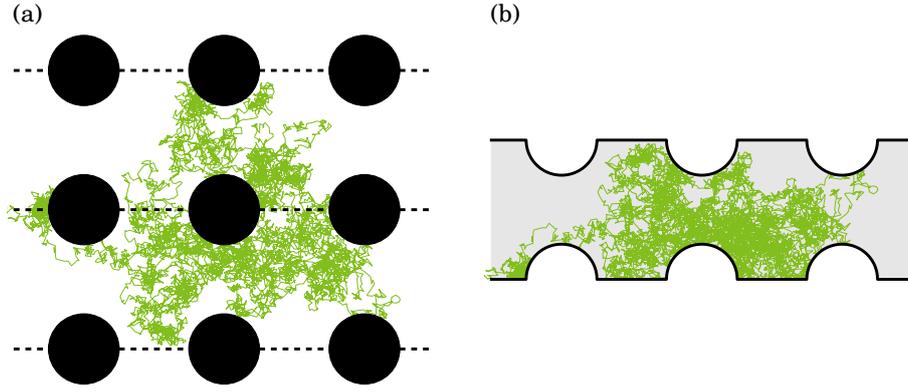


FIGURE 3.2 – Équivalence entre la dispersion dans un réseau d'obstacles **(a)** et la dispersion dans un canal **(b)**. À partir des symétries du réseau périodique de disques, les lignes pointillées représentées ci-dessus peuvent être remplacées par des conditions aux bords réfléchissantes définissant les frontières du canal. Une même trajectoire d'une particule brownienne a été représentée en utilisant cette symétrie dans les deux domaines. La diffusivité effective dans l'axe du canal reste inchangée, et permet donc l'application des résultats développés pour des canaux périodiques au réseau périodique d'obstacles.

Toute fonction $\tilde{g}_i(\mathbf{x}) = g_i(\mathbf{x}) - a$ avec a correspondant à la constante d'intégration, qui doit normalement être déterminée avec la condition (3.7), vérifie les mêmes équations et donne la même valeur de la diffusivité effective en remarquant la relation donnée par le théorème de la divergence

$$\int_{\Omega} d\mathbf{x} \partial_j P_s(\mathbf{x}) = \int_{\Sigma} dS_j(\mathbf{x}) P_s(\mathbf{x}). \quad (3.11)$$

Ces équations n'ont pas de solutions analytiques connues. Les conditions périodiques présentent le principal obstacle à la résolution de celles-ci. Cependant, les formules de Kubo (3.8-3.10) sont facilement solvables numériquement avec un solveur d'équations aux dérivées partielles tel que FlexPDE [48] ou FreeFem++ [49, 174] par exemple. Ces formules sont également facilement solubles dans la limite diluée où les conditions de périodicité disparaissent.

Ces équations seront utilisées dans la section suivante pour obtenir les principaux résultats asymptotiques pour la seule présence des sphères en absence de potentiel : $V(\mathbf{x}) = 0$.

II Effet entropique des obstacles sur la dispersion

Dans cette section, nous étudions la dispersion dans un réseau bidimensionnel périodique d'obstacles sphériques en absence de potentiel attractif. Elle peut être traitée analogiquement à la dispersion dans un canal, étudiée dans le chapitre 2, en considérant les diverses symétries du problème [83] et en réalisant la transformation montrée sur la figure 3.2. Cette étude se révèle cependant plus simple que celle du chapitre 2 car il n'y a qu'un seul paramètre pertinent au lieu de deux : la fraction volumique des obstacles sphériques φ . La hauteur du canal formée par cette analogie s'écrit

$$h(x) = \frac{L}{2} - \sqrt{R^2 - x^2} \Theta(R - |x|), \quad (3.12)$$

avec Θ correspondant à la fonction de Heaviside, L à la périodicité du canal et des obstacles, et R au rayon des sphères. La hauteur minimale, notée a dans le chapitre précédent, est ici égale à $L/2 - R$ tandis que la variation de hauteur, notée H , est égale au rayon R des sphères. Les paramètres adimensionnés du chapitre 2, ε et ξ , s'écrivent alors

$$\varepsilon = \frac{a}{L} = \frac{1 - \lambda}{2}, \quad \text{et} \quad \xi = \frac{H}{a} = \frac{\lambda}{1 - \lambda}, \quad (3.13)$$

avec $\lambda = 2R/L$ le seul paramètre adimensionné du problème sphérique, relié à la fraction volumique des obstacles par $\varphi = \pi\lambda^2/4$.

La limite diluée est donc réalisée pour $\lambda \ll 1$ et la limite encombrée pour $\lambda \sim 1$. La limite diluée est donc obtenue pour $\varepsilon \sim 1/2$ et $\xi \ll 1$, se trouvant dans un domaine non étudié précédemment (voir figure 2.12b), où la diffusivité effective est approximativement égale à la diffusivité microscopique

$D_e \simeq D_0$. La limite encombrée est, quant à elle, obtenue pour $\varepsilon \ll 1$ et $\xi \gg 1$. Comme le canal étudié ici est lisse avec un exposant $\nu = 2$, la ligne de transition entre les domaines *Canaux étroits* et *Petites ouvertures* est donnée par $\varepsilon\sqrt{\xi} = \sqrt{\lambda(1-\lambda)}/2 \ll 1$ égale à 1. La limite encombrée appartient donc au domaine *Canaux étroits* (voir figure 2.12b) et peut donc être traitée avec l'approximation de Fick-Jacobs. Celle-ci a déjà été considérée par Dagdug *et al.* [83] pour étudier la dispersion dans cette limite en présence d'obstacles sphériques. La limite diluée $\varphi \ll 1$ et la limite encombrée $\varphi \sim \varphi_c$ seront étudiées respectivement dans les paragraphes II-1 et II-2.

Avant d'étudier ces limites, revenons aux formules de Kubo montrées dans la section I. En absence de potentiel ($V(\mathbf{x}) = 0$), la densité de probabilité stationnaire (3.3) s'écrit $P_s(\mathbf{x}) = 1/|\Omega|$ et l'expression de la diffusivité effective (3.8) devient

$$\frac{D_e}{D_0} = 1 - \frac{1}{|\Omega|} \int_{\Sigma} dS_x(\mathbf{x}) f(\mathbf{x}). \quad (3.14)$$

La fonction auxiliaire $f(\mathbf{x}) = g_x(\mathbf{x})$ périodique vérifie l'expression (3.9), devenant ici l'équation de Laplace

$$\nabla^2 f(\mathbf{x}) = 0, \quad (3.15)$$

avec la condition (3.10) sur la surface Σ des sphères se réécrivant

$$\mathbf{n} \cdot \nabla f(\mathbf{x}) = n_x. \quad (3.16)$$

Ces équations sont similaires aux équations (2.48-2.50) développées dans le chapitre 2 et permettront l'étude de la dispersion dans la limite diluée.

II-1 Dispersion dans un réseau dilué de sphères non-attractives

Dans ce paragraphe, nous considérons la dispersion des particules dans la limite d'obstacles dilués $\varphi \ll 1$. Nous utilisons alors la symétrie sphérique du problème obtenue en négligeant les conditions aux bords périodiques. Les interactions possibles de la particule avec deux obstacles sphériques voisins sont alors négligées.

Comme dans le chapitre 2, les formules de Kubo énoncées par les équations (3.14-3.16) peuvent être résolues à partir d'une analyse complexe, dans le cas bidimensionnel. En effet, la fonction auxiliaire $f(x, y)$ vérifie l'équation de Laplace (3.15) et satisfait alors une relation, dans le plan complexe, identique à l'équation (2.52)

$$f(x, y) = \operatorname{Re} w(x + iy) = \frac{1}{2} [w(x + iy) + w(x - iy)] \quad (3.17)$$

à l'aide d'une fonction $w(z)$ analytique pour la variable complexe $z = x + iy$. Notons que cette fonction s'annule quand $|z| \rightarrow +\infty$ pour satisfaire la périodicité omise dans cette approximation. L'équation (3.16) sur la surface des sphères se réécrit en utilisant les coordonnées polaires $x = r \cos \theta$ et $y = r \sin \theta$ telle que

$$\cos \theta \frac{\partial f}{\partial x}(R \cos \theta, R \sin \theta) + \sin \theta \frac{\partial f}{\partial y}(R \cos \theta, R \sin \theta) = \cos \theta. \quad (3.18)$$

En notant $z = r \exp(i\theta)$ et en insérant la relation (3.17) dans cette dernière équation, une condition sur la surface des sphères similaire à l'équation (2.54) est trouvée

$$\operatorname{Im} w \left(R e^{i\theta} \right) = R \sin \theta - C_0. \quad (3.19)$$

Dans ces notations, la diffusivité effective vérifiant l'équation (3.14), s'écrit

$$\frac{D_e}{D_0} = 1 - \frac{1}{|\Omega|} \int_0^{2\pi} R d\theta \cos \theta \operatorname{Re} w \left(R e^{i\theta} \right). \quad (3.20)$$

L'intégrale dans le plan complexe de la fonction analytique $w(z)$ sur la surface de l'obstacle \mathcal{C}_0 est alors considérée pour calculer cette expression. Ce contour fermé \mathcal{C}_0 peut être déformé à l'infini, uniquement dans la limite diluée, où la fonction $w(z)$ est supposée nulle. Cela implique la relation

$$\int_{\mathcal{C}_0} dz w(z) = 0. \quad (3.21)$$

En notant $z = Re^{i\theta}$ et $w(Re^{i\theta}) = \operatorname{Re} w(Re^{i\theta}) + i \operatorname{Im} w(Re^{i\theta})$, cette égalité se réécrit

$$\int_0^{2\pi} R d\theta \cos \theta \operatorname{Re} w(Re^{i\theta}) = \int_0^{2\pi} R d\theta \sin \theta \operatorname{Im} w(Re^{i\theta}). \quad (3.22)$$

L'expression de la diffusivité effective est alors obtenue, dans la limite diluée, à partir des équations (3.19) et (3.20),

$$\frac{D_e}{D_0} = 1 - \frac{\pi R^2}{|\Omega|} + \mathcal{O}(\varphi^2) = 1 - \varphi + \mathcal{O}(\varphi^2). \quad (3.23)$$

Cette expression n'est valide que dans la limite diluée et a fortiori qu'à l'ordre $\mathcal{O}(\varphi)$, vu que les interactions avec deux obstacles voisins sont négligées. Ce résultat est évidemment indépendant de l'arrangement des obstacles (aléatoire, cubique, hexagonal, ...). Cependant, l'ordre $\mathcal{O}(\varphi^2)$ dépend fortement de cet arrangement et a fait l'objet de nombreuses études [106, 107, 185–187].

Les résultats obtenus par Maxwell [117] et Rayleigh [188] au XIX^e siècle, résumés dans l'article [189], pour la conductivité effective d'un milieu électrique, peuvent se réécrire pour la diffusivité effective. Kalnin *et al.* [108] ont montré que ces expressions donnaient alors une expression de la diffusivité effective résumée dans la limite diluée

$$\frac{D_e}{D_0} \simeq \frac{1}{1 + \varphi}. \quad (3.24)$$

Comme nous le montre la figure 3.3a, cette expression est une meilleure approximation pour la diffusivité effective que l'expression donnée par l'équation (3.23) et est valable jusqu'à une fraction volumique de l'ordre de $\varphi \sim 0.4$. Ce résultat peut facilement se retrouver à l'aide des formules de Kubo (3.14–3.16), en considérant que la fonction auxiliaire $f(\mathbf{x})$ ne s'annule plus en $|\mathbf{x}| \rightarrow +\infty$ mais sur la sphère de rayon R^* telle que son volume soit exactement égal à L^d (voir annexe C). Il s'agit, bien entendu, d'une approximation valable uniquement dans la limite diluée $\varphi \ll 1$, mais qui semble contenir une resommation des termes d'ordres supérieurs.

Le résultat en d dimensions s'écrit $D_e/D_0 = 1 - \varphi/(d-1) + \mathcal{O}(\varphi^2)$ dans la limite diluée et peut être facilement redérivé à partir des formules de Kubo (3.14–3.16). Une généralisation du résultat de Maxwell est également réalisable en dimension d donnant l'expression de la diffusivité effective

$$\frac{D_e}{D_0} \simeq \frac{d-1}{d-1+\varphi}. \quad (3.25)$$

La démonstration de ce dernier résultat est présentée dans la section I de l'annexe C.

II-2 Dispersion dans un réseau encombré de sphères non-attractives

Dans ce paragraphe, nous étudions la dispersion des particules dans la limite encombrée d'obstacles : $\varphi \sim \varphi_c$. À partir de la classification effectuée dans le chapitre 2, l'approximation de Fick-Jacobs est valide pour obtenir l'expression de la diffusivité effective dans la limite encombrée et sera utilisée ici en dimension $d = 2$. Pour cette dimension, la fraction volumique maximale est égale à $\varphi_c = \pi/4$. La diffusivité effective dans cette approximation est alors donnée par l'équation (2.8) s'écrivant ici

$$\frac{D_e}{D_0} \simeq \frac{1}{\langle h \rangle \langle h^{-1} \rangle}, \quad (3.26)$$

avec la hauteur définie par l'équation (3.12). En calculant ces moyennes spatiales, Dagdug *et al.* [83] trouvent

$$\frac{D_e}{D_0} \simeq \left[(1 - \varphi) \left(1 - \lambda - \frac{\pi}{2} + \frac{2}{\sqrt{1 - \lambda^2}} \arctan \sqrt{\frac{1 + \lambda}{1 - \lambda}} \right) \right]^{-1}, \quad (3.27)$$

en fonction des paramètres $\lambda = 2R/L$ et $\varphi = \pi R^2/L^2$ ne dépendant que du ratio R/L . Cette expression permet de retrouver le résultat asymptotique, pour $\lambda \rightarrow 1$, de Keller et Sachs [118, 119]

$$\frac{D_e}{D_0} \simeq \frac{\sqrt{2(1 - \lambda)}}{\pi(1 - \varphi)}, \quad (3.28)$$

obtenu à partir d'une étude de la conductivité effective.

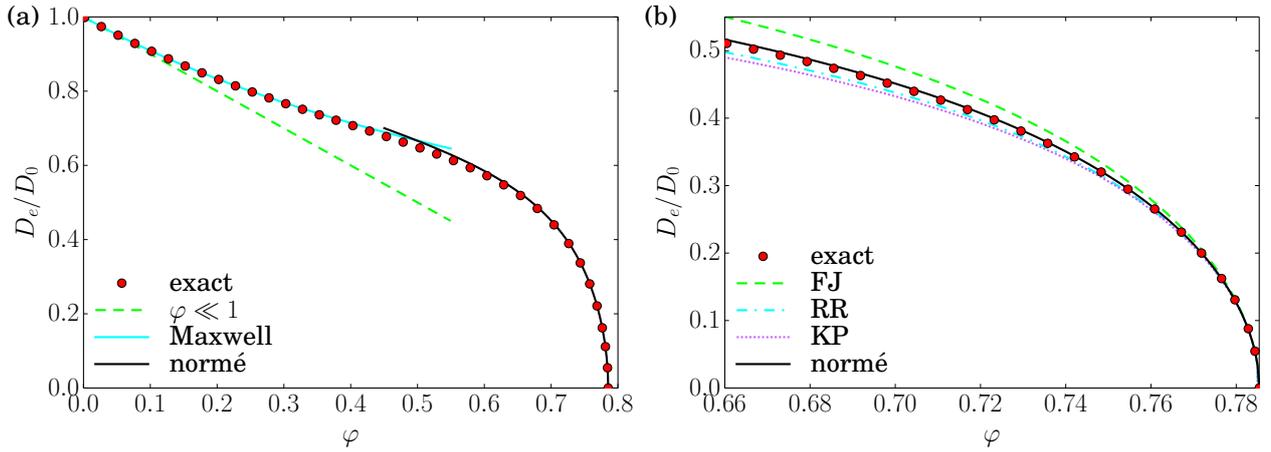


FIGURE 3.3 – Diffusivité effective des particules diffusant dans un réseau d’obstacles sphériques non-attractifs de densité φ . Les points sont obtenus en résolvant les équations (3.14-3.16) numériquement avec un solveur d’équations aux dérivées partielles [48, 49]. **(a)** Dans la limite diluée $\varphi \ll 1$, les expressions (3.23) et (3.24) correspondant respectivement au résultat asymptotique et à celui de Maxwell [117] sont tracées en pointillés et en trait plein. Le résultat de Maxwell est étonnamment valable jusqu’à une fraction volumique $\varphi \sim 0.4$. **(b)** Dans la limite encombrée, les expressions (3.27, 3.29, 3.30) de la littérature obtenues à l’aide de l’approximation de Fick-Jacobs [83] sont tracées en pointillés et notées respectivement **FJ**, **RR** et **KP**. Notre résultat (normé) donné par l’équation (3.36) est tracé en trait plein. Il approxime correctement la diffusivité effective pour une fraction volumique $\varphi \gtrsim 0.68$ alors que le résultat de Fick-Jacobs ne l’approxime correctement que pour $\varphi \gtrsim 0.77$.

Dagdug *et al.* [83] ont également proposé des améliorations à cette formule, en considérant celles de l’approximation de Fick-Jacobs développées par Reguera et Rubí [75]

$$\frac{D_e}{D_0} \simeq \left[(1 - \varphi) \left(1 - \lambda + \lambda \int_0^{\pi/2} d\theta \frac{\cos^{1/3} \theta}{1 - \lambda \cos \theta} \right) \right]^{-1}, \quad (3.29)$$

et Kalinay et Percus [76]

$$\frac{D_e}{D_0} \simeq \left[(1 - \varphi) \left(1 - \lambda + \lambda \int_0^{\pi/2} d\theta \frac{\text{sinc} \theta}{1 - \lambda \cos \theta} \right) \right]^{-1}. \quad (3.30)$$

Bien que la resommation de Reguera et Rubí semble améliorer le résultat (3.27), celle-ci ne reste valable que dans un domaine très restreint proche de φ_c (voir figure 3.3b).

Une généralisation est possible en dimension d quelconque, en suivant le raisonnement de la section II du chapitre 2. Il implique alors la résolution d’une équation de dimension inférieure $d - 1$ donnée par l’équation (2.34) avec un tenseur de diffusivité effective vérifiant l’équation (2.35) se réécrivant pour un canal symétrique

$$\frac{D_{ij}(\mathbf{x})}{D_0} = \delta_{ij} - \frac{1}{3} \frac{\partial h}{\partial x_i}(\mathbf{x}) \frac{\partial h}{\partial x_j}(\mathbf{x}). \quad (3.31)$$

La hauteur $h(\mathbf{x})$ s’écrit ici sous la forme

$$h(\mathbf{x}) = \frac{L}{2} - \sqrt{R^2 - |\mathbf{x}|^2} \Theta(R - |\mathbf{x}|), \quad (3.32)$$

où \mathbf{x} représente les coordonnées de l’espace réduit à $d - 1$ dimensions. Or, les formules de Kubo (3.14-3.16) ne dépendent que du vecteur normal \mathbf{n} dont les composantes s’écrivent

$$n_i(\mathbf{x}) = - \frac{\partial_i h(\mathbf{x})}{\sqrt{1 + |\nabla h(\mathbf{x})|^2}}. \quad (3.33)$$

Au premier ordre en h , les termes $\partial_i h$ peuvent alors être remplacés par les n_i . Le tenseur de diffusivité vérifiant l’équation (3.31) satisfait alors l’équation

$$\frac{D_{ij}(\mathbf{x})}{D_0} = \delta_{ij} - \frac{1}{3} n_i(\mathbf{x}) n_j(\mathbf{x}) = \delta_{ij} - \frac{x_i x_j}{3R^2} \Theta(R - |\mathbf{x}|). \quad (3.34)$$

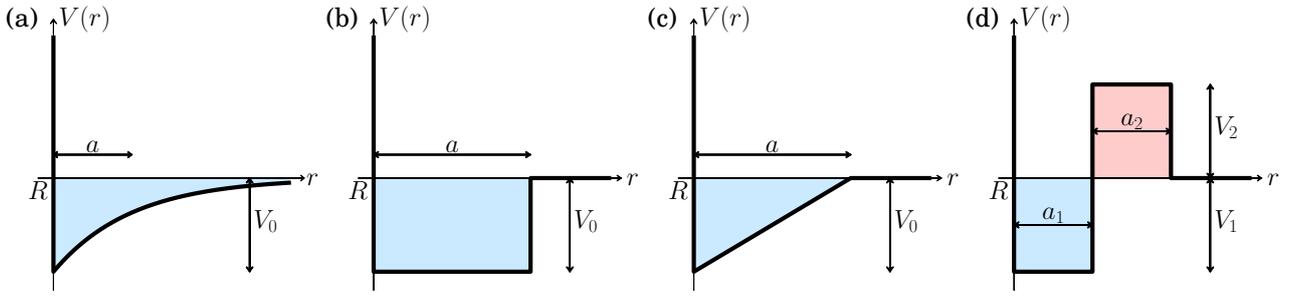


FIGURE 3.4 – Différents potentiels attractifs sur la surface des obstacles sphériques étudiés dans ce chapitre. L'interaction de cœur dur est située en $r = R$. (a) Potentiel à décroissance exponentielle étudié par Putzel *et al.*, vérifiant l'équation (3.37). (b) Puits de potentiel carré $V(r) = -V_0\Theta(R + a - r)$. (c) Puits de potentiel triangulaire $V(r) = -V_0(R + a - r)\Theta(R + a - r)/a$. (d) Puits de potentiel carré avec une barrière $V(r) = -(V_1 + V_2)\Theta(R + a_1 - r) + V_2\Theta(R + a_2 - r)$.

En dimension $d = 2$, la diffusivité effective $D(x)$ unidimensionnelle s'écrit alors

$$\frac{D(x)}{D_0} = 1 - \frac{x^2}{3R^2}\Theta(R - |x|). \quad (3.35)$$

En utilisant la formule de Lifson et Jackson [158] donnée par l'équation (2.19), nous obtenons l'expression de la diffusivité effective

$$\frac{D_e}{D_0} \simeq \left[(1 - \varphi) \left(1 - \lambda - \frac{\sqrt{3}\lambda}{2} \frac{\sqrt{2\pi\lambda} - \ln(2 + \sqrt{3})}{2\lambda^2 + 1} + \frac{6\lambda^2}{(2\lambda^2 + 1)\sqrt{1 - \lambda^2}} \arctan \sqrt{\frac{1 + \lambda}{1 - \lambda}} \right) \right]^{-1}. \quad (3.36)$$

Nous avons alors développé une nouvelle expression pour la diffusivité effective dans la limite encombrée qui l'approxime pour un intervalle de densité plus important que le résultat de Fick-Jacobs. En effet, elle est correcte, avec une erreur relative inférieure à 1%, pour une fraction volumique $\varphi_c - \varphi \lesssim 0.1$ environ tandis que l'expression (3.27) n'est valable que pour $\varphi_c - \varphi \lesssim 10^{-2}$. Ces comparaisons sont représentées sur la figure 3.3.

Ainsi, avec les expressions (3.24) et (3.36), la diffusivité effective est quasiment décrite pour toute fraction volumique. L'effet entropique des obstacles sphériques sur la dispersion est donc assez bien caractérisé, avec deux régimes de dispersions différents : la limite diluée où la présence des obstacles voisins est négligée et la limite encombrée où seules les interactions avec les deux plus proches sphères sont considérées, par analogie à la dispersion dans un canal étroit.

III Dispersion en présence d'un potentiel attractif sur la surface des sphères

Dans cette section, nous allons étudier la dispersion de particules browniennes en présence des effets cumulés du piège entropique créé par les obstacles sphériques et du piège énergétique dû à la présence d'un potentiel attractif. Les formules de Kubo présentées dans la section I en présence d'un potentiel $V(\mathbf{x})$ vont être utilisées pour obtenir l'expression de la diffusivité effective. Dans le paragraphe III-1, la dispersion dans le potentiel à décroissance exponentielle étudié par Putzel *et al.* [116] numériquement sera considérée. Dans le paragraphe III-2, nous étudierons la dispersion dans des potentiels localisés sur la surface des obstacles sphériques dans la limite diluée. Plusieurs exemples de puits de potentiel (carré, triangulaire, avec une barrière) seront étudiés et des expressions analytiques de la diffusivité effective seront obtenues.

III-1 Étude numérique d'un potentiel exponentiel

Dans ce paragraphe, nous allons étudier la dispersion dans le potentiel choisi par Putzel *et al.* [116] dont l'expression est donnée par

$$V(r) = -V_0 \exp\left(-\frac{r - R}{a}\right) \quad (3.37)$$

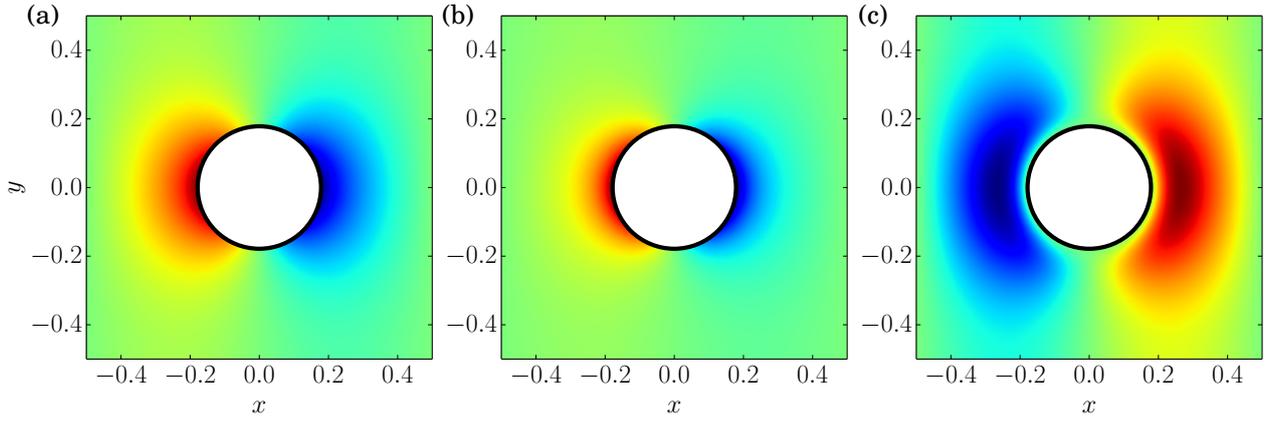


FIGURE 3.5 – Solution numérique de la fonction auxiliaire $g_x(x, y)$ périodique obtenue à partir des équations (3.9-3.10) en dimension $d = 2$ pour le potentiel attractif (3.37) étudié par Putzel *et al.* [116]. Cette résolution est réalisée à l'aide d'un solveur d'équations aux dérivées partielles [48, 49]. La fraction volumique est égale à $\varphi = 0.1$ et la portée du potentiel à $\alpha = a/R = 0.2$. **(a)** Solution en absence de potentiel, correspondant à une amplitude du potentiel $\beta V_0 = 0$. Il s'agit du résultat en présence du seul effet entropique des sphères. **(b)** Solution au niveau du maximum de dispersion pour une amplitude $\beta V_0 = 1.5$. **(c)** Solution lorsque les particules sont fortement piégées dans le puits de potentiel attractif pour une amplitude $\beta V_0 = 3$.

en fonction de la distance radiale $r = |\mathbf{x}|$. La forme de ce potentiel est tracée sur la figure 3.4a. Numériquement, la diffusivité effective est obtenue en fonction de l'amplitude βV_0 et de la portée $\alpha = a/R$ du potentiel ainsi que de la densité φ des sphères. L'équation de Langevin

$$d\mathbf{X}_t = -D_0\beta\nabla V(\mathbf{X}_t)dt + d\mathbf{B}_t \quad (3.38)$$

est alors intégrée pour un petit pas de temps dt . Le terme de bruit $d\mathbf{B}_t$ est calculé à partir des formules de Peters et Barenbrug [190] en présence d'un mur réfléchissant. La particule brownienne ne se retrouve alors jamais dans l'obstacle sphérique. De plus, l'erreur de cet algorithme est d'ordre $\mathcal{O}(\sqrt{dt})$. Dans la direction des obstacles, le terme de bruit s'écrit

$$d\mathbf{B}_t \cdot \mathbf{e}_r = f_1 \left(\frac{r-R}{\sqrt{D_0 dt}} \right) \sqrt{D_0 dt} + f_2 \left(\frac{r-R}{\sqrt{D_0 dt}} \right) \sqrt{D_0} dW_{t,1} \quad (3.39)$$

avec le processus de Wiener $dW_{t,1}$, la distance au mur $r - R$, et les fonctions f_1 et f_2 satisfaisant les équations

$$f_1(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{x^2}{4}\right) - x \left[1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2}\right) \right], \quad (3.40)$$

$$f_2(x) = \sqrt{2 + x^2 - \left[x \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2}\right) + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{x^2}{4}\right) \right]}. \quad (3.41)$$

Dans les directions transverses, selon le vecteur $\mathbf{e}_{t,i}$ (correspondant au vecteur \mathbf{e}_θ en dimension 2 pour des coordonnées polaires) avec $i \in \{2, \dots, d\}$, le terme de bruit vérifie simplement le processus de Wiener

$$d\mathbf{B}_t \cdot \mathbf{e}_{t,i} = \sqrt{2D_0} dW_{t,i}. \quad (3.42)$$

Numériquement, le processus de Wiener $dW_{t,i}$ est réalisé en tirant aléatoirement un nombre avec la distribution gaussienne de moyenne nulle et de variance dt . Le déplacement quadratique moyen $\langle (\mathbf{X}_t - \mathbf{X}_0)^2 \rangle$ est alors obtenu et tracé sur la figure 3.6a. L'expression de la diffusivité effective aux temps longs est alors donnée par

$$D_e = \lim_{t \rightarrow t_{\max}} \frac{\langle (\mathbf{X}_t - \mathbf{X}_0)^2 \rangle}{2dt} \quad (3.43)$$

où t_{\max} est choisi suffisamment grand pour atteindre le régime dispersif aux temps longs. De même, dt est choisi suffisamment petit pour observer le régime dispersif aux temps courts, dont la diffusivité est D_0 , pour assurer la convergence de l'intégration numérique.

Nous cherchons maintenant l'erreur commise sur la diffusivité effective, après N intégrations de

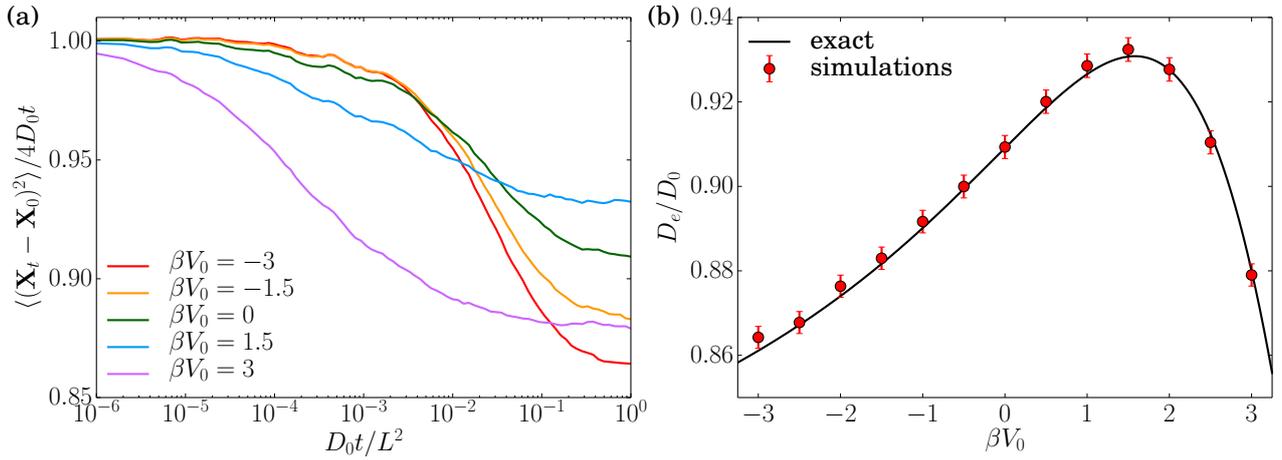


FIGURE 3.6 – (a) Déplacement quadratique moyen obtenu numériquement par l’intégration de l’équation de Langevin (3.38) avec la discrétisation de Peters et Barenbrug [190] pour le potentiel attractif (3.37) en dimension $d = 2$. Ce résultat est obtenu avec la fraction volumique $\varphi = 0.1$ et la portée du potentiel $\alpha = a/R = 0.2$ pour $N = 10^6$ réalisations. Le pas de temps a été choisi égal à $D_0 dt/L^2 = 10^{-6}$ et le temps maximal à $D_0 t_{\max}/L^2 = 1$. Les régimes à temps courts et longs sont bien dispersifs. (b) Diffusivité effective pour ce même potentiel. Les points correspondent à l’intégration numérique de l’équation de Langevin (3.38), pour laquelle la diffusivité effective vérifie l’expression (3.46) donnant les barres d’erreurs représentées. La courbe en trait plein est obtenue en résolvant les formules de Kubo (3.8-3.10) numériquement avec un solveur d’équations aux dérivées partielles [48, 49]. Cette figure nous permet de vérifier l’exactitude de ces formules à partir d’une résolution classique de la dynamique brownienne.

l’équation de Langevin. Quand le régime stationnaire est atteint, pour $t \simeq t_{\max}$, la position x_t (pour une dimension) vérifie la distribution

$$p(x_t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi D_e t}} \exp \left[-\frac{(x_t - x_0)^2}{4D_e t} \right]. \quad (3.44)$$

Soit $\mathfrak{D} = (x_t - x_0)^2/2t$, la variable aléatoire dont la valeur moyenne est D_e d’après l’équation (3.43). Elle vérifie alors la densité de probabilité

$$p(\mathfrak{D}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi D_e \mathfrak{D}}} \exp \left(-\frac{\mathfrak{D}}{2D_e} \right) \Theta(\mathfrak{D}). \quad (3.45)$$

Pour une réalisation, la valeur moyenne et la variance vérifient respectivement $\langle \mathfrak{D} \rangle = D_e$ et $\langle \mathfrak{D}^2 \rangle = 3D_e^2$ impliquant un écart-type $\Delta \mathfrak{D} = \sqrt{2\langle \mathfrak{D} \rangle}$. La distribution de la moyenne d’ensemble de $N \rightarrow \infty$ réalisations de \mathfrak{D} est gaussienne, par le théorème central limite, avec une valeur moyenne $\langle \mathfrak{D} \rangle$ et un écart-type $\Delta \mathfrak{D}/\sqrt{N}$.

En revenant à une analyse en dimension d , la diffusivité effective vaut alors avec un intervalle de confiance de 99% (où finalement dN réalisations sont effectuées)

$$D_e \simeq \lim_{t \rightarrow t_{\max}} \frac{\langle (\mathbf{X}_t - \mathbf{X}_0)^2 \rangle}{2dt} \left(1 \pm 3\sqrt{\frac{2}{dN}} \right). \quad (3.46)$$

Cette valeur de la diffusivité effective est tracée sur la figure 3.6b avec la barre d’erreur calculée avec l’expression précédente. Le comportement décrit par Putzel *et al.* [116] est retrouvé. La dispersion est bien maximisée pour un potentiel attractif sur la surface des sphères. Sur la figure 3.6, 10^6 réalisations du mouvement brownien sont représentées laissant une barre d’erreur assez conséquente.

La solution numérique obtenue par les formules de Kubo (3.8-3.10) y est également tracée. Cette solution de la diffusivité effective est obtenue à l’aide de celles des fonctions auxiliaires $g_i(\mathbf{x})$ tracées sur la figure 3.5. Cette analyse nous permet d’une part de vérifier l’exactitude des formules de Kubo et d’autre part de montrer la précision de celles-ci pour une résolution numérique bien plus rapide. En effet, il faut quelques secondes pour obtenir la valeur de la diffusivité effective tandis que l’intégration de l’équation de Langevin nécessite une centaine d’heures pour 10^6 réalisations. Dans la suite de ce chapitre, nous considérerons que la résolution des formules de Kubo est exacte et identique à

l'intégration de l'équation de Langevin (3.38) dans la limite $N \rightarrow \infty$.

III-2 Potentiels localisés sur la surface de la sphère

Dans ce paragraphe, nous étudions la dispersion de particules dans la limite diluée $\varphi \ll 1$ en présence d'un potentiel radial $V(r)$ localisé sur la surface de la sphère. L'espace Ω devient alors \mathbb{R}^d . Nous allons tout d'abord dériver les expressions des formules de Kubo dans cette approximation. La densité de probabilité (3.3) satisfait alors l'équation

$$P_s(r) = \frac{1}{L^d} \exp(-\beta V(r)). \quad (3.47)$$

Écrivons alors les fonctions auxiliaires $g_i(\mathbf{x})$ sous la forme [184]

$$g_i(\mathbf{x}) = \frac{x_i}{r} g(r), \quad (3.48)$$

avec $g(r)$ une fonction uniquement radiale. Notons maintenant que la dérivée d'une fonction radiale $F(r)$, avec $r = |\mathbf{x}|$, par rapport à x_i est égale à

$$\frac{\partial F}{\partial x_i}(r) = \frac{\partial r}{\partial x_i} F'(r) = \frac{x_i}{r} F'(r), \quad (3.49)$$

où $F'(r) = dF/dr$. En insérant la relation (3.48) dans l'équation (3.8), la diffusivité effective définie par $D_e = \text{Tr}D/d$ vérifie après simplifications

$$\frac{D_e}{D_0} \simeq 1 - \varphi \left[-\frac{g(R)}{R} \exp[-\beta V(R)] - \int_R^\infty dr \frac{r^{d-1}}{R^d} g(r) \frac{d}{dr} \exp[-\beta V(r)] \right], \quad (3.50)$$

à l'ordre $\mathcal{O}(\varphi)$. La fonction $g(r)$ satisfait alors l'équation différentielle dérivée de l'équation (3.9)

$$g''(r) + \left[\frac{d-1}{r} - \beta V'(r) \right] g'(r) - \frac{d-1}{r^2} g(r) = -\beta V'(r). \quad (3.51)$$

La condition sur la surface de la sphère (3.10) implique que $g'(R) = 1$ et la condition de périodicité donne $\lim_{r \rightarrow \infty} g(r) = 0$. L'exemple d'un potentiel à portée infinie $V(r) = -V_0 R^2/r^2$ est traité dans la section I de l'annexe D. L'expression de la diffusivité, asymptotiquement exacte, est donnée par l'équation (D.7) réécrite ici

$$\frac{D_e}{D_0} \simeq 1 - \varphi \left[-(1 + 2\beta V_0) \exp(\beta V_0) + 4(\beta V_0)^2 E(\beta V_0) - \frac{2\beta V_0(2\beta V_0 + 1)}{\exp(\beta V_0) - E(\beta V_0)(2\beta V_0 + 1)} \right]. \quad (3.52)$$

La présence d'une optimisation décrite par Putzel *et al.* [116] est donc retrouvée analytiquement pour ce potentiel, et cela même en limite diluée. Cela montre que cet effet est présent même en ne considérant qu'un seul obstacle.

III-2.a Dispersion dans le puits de potentiel carré

Dans ce paragraphe, nous étudions la dispersion dans le puits de potentiel carré, défini pour $r > R$ par $V(r) = -V_0 \Theta(R + a - r)$ et tracé sur la figure 3.4b. Il est attractif sur l'intervalle $[R, R + a]$ avec une amplitude $-V_0 < 0$. L'équation différentielle (3.51) se réécrit alors

$$g''(r) + \frac{d-1}{r} g'(r) - \frac{d-1}{r^2} g(r) = 0, \quad (3.53)$$

sur les intervalles $I_1 =]R, R + a[$ et $I_2 =]R + a, \infty[$. La solution de cette équation homogène est alors donnée par

$$g_i(r) = A_i r + \frac{B_i R^d}{r^{d-1}}, \quad (3.54)$$

sur l'intervalle I_i , avec les constantes A_i et B_i à déterminer. L'équation (3.51) implique les conditions de raccord en $r = R + a$

$$g_1(R + a) = g_2(R + a) \quad \text{et} \quad g_2'(R + a) - g_1'(R + a) \exp(\beta V_0) = 1 - \exp(\beta V_0), \quad (3.55)$$

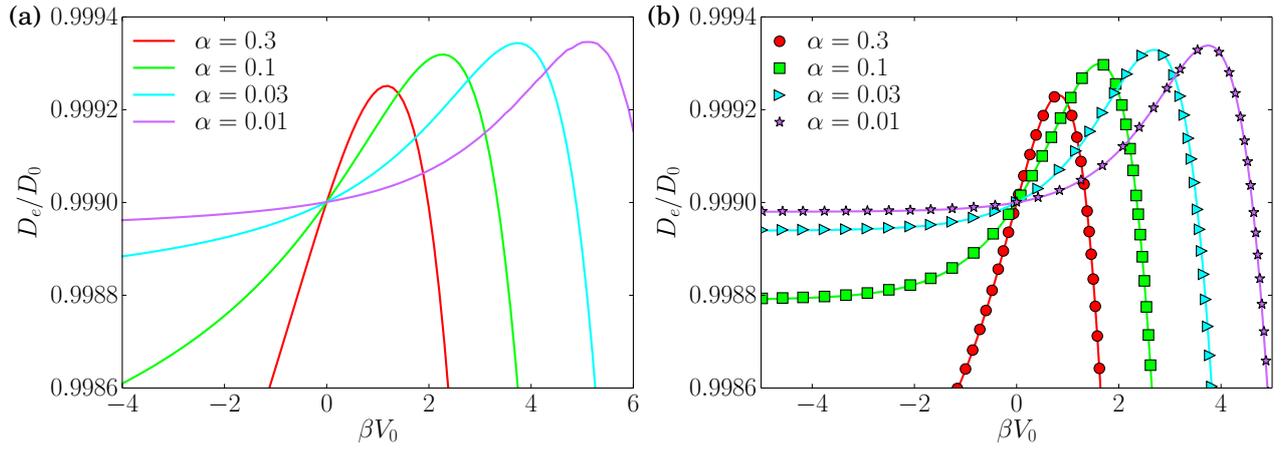


FIGURE 3.7 – (a) Diffusivité effective du potentiel à décroissance exponentielle (3.37) dans la limite diluée pour plusieurs portées $\alpha = a/R$ et une fraction volumique $\varphi = 10^{-3}$. Elle est obtenue en résolvant numériquement les formules de Kubo (3.8-3.10) avec un solveur d'équations aux dérivées partielles [48, 49]. (b) Diffusivité effective pour le puits de potentiel carré $V(r) = -V_0\Theta(R + a - r)$ attractif sur la surface de la sphère pour plusieurs portées $\alpha = a/R$ et une fraction volumique $\varphi = 10^{-3}$. Les points sont obtenus en résolvant les formules de Kubo numériquement. Les courbes en trait pleins représentent l'équation analytique (3.61) obtenue dans la limite diluée. L'allure de ces courbes est identique au potentiel à décroissance exponentielle en présentant un maximum de dispersion pour un potentiel V_0 strictement positif, augmentant pour des portées de plus en plus faibles.

s'ajoutant aux conditions aux bords $g'_1(R) = 1$ et $\lim_{r \rightarrow \infty} g_2(r) = 0$. Le système linéaire d'équations à résoudre s'écrit alors en posant $\alpha = a/R$ et $Z = \exp(\beta V_0)$,

$$(1 + \alpha)^d A_1 + B_1 = (1 + \alpha)^d A_2 + B_2, \quad (3.56)$$

$$(1 + \alpha)^d A_2 + (1 - d)B_2 - \left[(1 + \alpha)^d A_1 + (1 - d)B_1 \right] Z = (1 + \alpha)^d (1 - Z), \quad (3.57)$$

$$A_1 + B_1(1 - d) = 0, \quad (3.58)$$

$$A_2 = 0. \quad (3.59)$$

L'expression de la diffusivité effective donnée par l'équation (3.50) se réécrit pour ce potentiel sous la forme

$$\frac{D_e}{D_0} = 1 - \varphi \left[-\frac{g(R)}{R} Z - \frac{g(R+a)}{R+a} (1 + \alpha)^d (1 - Z) \right] = 1 - \varphi f(\alpha, Z), \quad (3.60)$$

avec la fonction $f(\alpha, Z)$ vérifiant après simplifications

$$f(\alpha, Z) = -\frac{(d-1)(1-Z) \left[Z + (1-2Z)(1+\alpha)^d - (1-Z)(1+\alpha)^{2d} \right] - d(1+\alpha)^d}{(d-1) \left[(1+\alpha)^d (d-1+Z) + 1-Z \right]}. \quad (3.61)$$

Cette fonction $f(\alpha, Z)$ est tracée sur la figure 3.8a en dimension $d = 3$.

Nous retrouvons alors l'expression développée en dimension $d = 3$ par Cichocki et Felderhof [113–115], en la généralisant en dimension d quelconque. La diffusivité effective est tracée sur la figure 3.7b en fonction de V_0 pour plusieurs portées α en dimension $d = 2$. Elle correspond parfaitement aux résultats numériques dans la limite diluée. L'allure de celle-ci est identique au potentiel considéré par Putzel *et al.* [116].

La diffusivité effective est maximale quand la fonction $f(\alpha, Z)$ atteint son minimum dans la limite $\alpha \ll 1$, c'est-à-dire une portée du potentiel faible devant le rayon de la sphère. Cela est réalisé pour $Z \gg 1$ avec $\alpha Z \equiv \xi$ fixé. La diffusivité effective se réécrit alors en fonction du paramètre ξ via

$$\frac{D_e}{D_0} = 1 - \varphi f(\xi), \quad f(\xi) = \frac{d(d-1)\xi^2 - (d-1)\xi + 1}{(d-1)(\xi + 1)}. \quad (3.62)$$

La fonction $f(\xi)$ est tracée sur la figure 3.8b en dimension $d = 3$. Le minimum global est alors donné

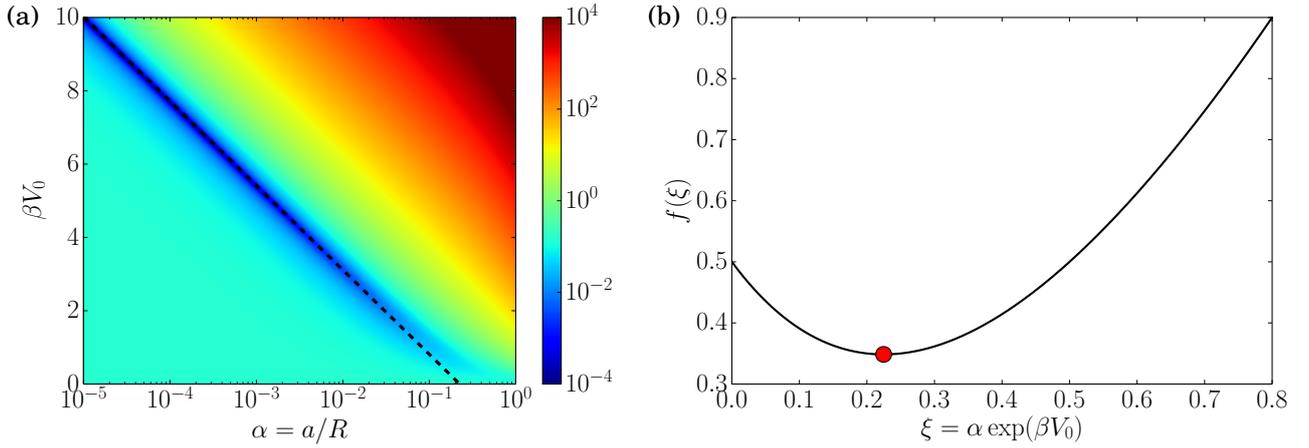


FIGURE 3.8 – (a) Courbe bidimensionnelle de la fonction $f(\alpha, \beta V_0) - f^*$ en dimension $d = 3$ avec les expressions de $f(\alpha, Z)$ donnée par l'équation (3.61) pour $Z = \exp(\beta V_0)$ et de f^* satisfaisant l'équation (3.63). Cette fonction caractérise la dispersion en présence du potentiel $V(r) = -V_0\Theta(R + a - r)$. L'optimisation de cette fonction est réalisée pour $\alpha \ll 1$ sur la ligne, tracée en pointillés, $\xi^* = \alpha \exp(\beta V_0)$ avec ξ^* vérifiant l'équation (3.64). (b) Allure de la fonction $f(\xi)$ en dimension $d = 3$ dont l'expression est donnée par l'équation (3.62). Cette fonction est minimale pour $\xi^* \simeq 0.2247$ avec la valeur $f^* \simeq 0.3484$. La diffusivité effective est alors maximale en cette valeur $\xi^* = \alpha \exp(\beta V_0)$ et est donnée dans la limite diluée par l'expression $D_e/D_0 = 1 - \varphi f^*$.

par $f(\xi^*) = f^*$,

$$f^* = -(1 + 2d) + \frac{2d^2}{\sqrt{d(d-1)}}, \quad (3.63)$$

pour la valeur $\xi = \xi^*$ égale à

$$\xi^* = -1 + \sqrt{\frac{d}{d-1}}. \quad (3.64)$$

Ces paramètres valent alors en dimension $d = 3$: $f^* \simeq 0.3484$ et $\xi^* \simeq 0.2247$. Pour un potentiel purement attractif, la diffusivité effective est donc optimisée en fonction d'une variable ξ via l'équation (3.62) en limite diluée. Dans le paragraphe suivant, nous relierons cette variable en fonction de temps de premier passage. Dans la section II de l'annexe C, nous dérivons une expression de la diffusivité effective pour le potentiel de puits carré, basée sur le résultat de Maxwell, valable pour des fractions volumiques plus importantes. Cette expression vérifie une optimisation différente, donnée par l'équation (C.16), dépendante de la fraction volumique φ .

Dans la section II de l'annexe D, nous avons étudié la dispersion dans le puits de potentiel triangulaire $V(r) = -V_0(R + a - r)\Theta(R + a - r)/a$, tracé sur la figure 3.4c, qui est également purement attractif. Pour une faible portée $a \ll R$ et une barrière d'énergie importante à franchir $\beta V_0 \gg 1$, l'expression exacte de la diffusivité effective satisfaisant l'équation (D.16) se réécrit

$$\frac{D_e}{D_0} \simeq 1 - \varphi \left[-(1 + d) + \frac{d\alpha}{\beta V_0} \exp(\beta V_0) + \frac{d^2\alpha}{(d-1)\beta V_0} \frac{(\beta V_0)^2 + (d-1)\alpha^2 \exp(\beta V_0)}{\beta V_0 + \alpha \exp(\beta V_0)} \right]. \quad (3.65)$$

À partir de cette expression, la dispersion admet alors la même optimisation que le puits de potentiel carré via la fonction $f(\xi)$ pour $\xi = \alpha \exp(\beta V_0)/\beta V_0$ donnée par l'équation (3.62).

III-2.b Dispersion dans le puits de potentiel carré avec une barrière

Dans ce paragraphe, nous étudions la dispersion en présence du puits de potentiel carré avec une barrière de potentiel à franchir avant d'être attiré par ce dernier. Le potentiel étudié est alors défini pour $r > R$ par

$$V(r) = -(V_1 + V_2)\Theta(R + a_1 - r) + V_2\Theta(R + a - r) \quad (3.66)$$

valant $-V_1 < 0$, $V_2 > 0$ et 0 sur les intervalles $I_1 =]R, R + a_1[$, $I_2 =]R + a_1, R + a[$ et $I_3 =]R + a, \infty[$ respectifs. Sa forme est tracée sur la figure 3.4d avec $a_2 = a - a_1$ la largeur de la barrière de potentiel.

Le même raisonnement que pour le puits de potentiel carré est utilisé pour obtenir l'expression de la diffusivité effective. L'équation (3.53) est résolue sur ces trois intervalles, donnant la solution $g_i(r)$ suivant l'expression (3.54). L'expression des constantes A_i et B_i est obtenue à partir des conditions aux bords $g'_1(R) = 1$ et $\lim_{r \rightarrow \infty} g_3(r) = 0$ et des raccords en $r = R + a_1$ et $r = R + a$ impliquant les relations

$$g_1(R + a_1) = g_2(R + a_1) \quad \text{et} \quad g'_2(R + a_1) - g'_1(R + a_1)Z_1Z_2 = 1 - Z_1Z_2, \quad (3.67)$$

$$g_2(R + a) = g_3(R + a) \quad \text{et} \quad g'_3(R + a)Z_2 - g'_2(R + a) = Z_2 - 1, \quad (3.68)$$

en définissant $Z_i = \exp(\beta V_i)$. La diffusivité effective est, quant à elle, obtenue à partir de l'équation (3.50) s'écrivant, pour ce potentiel, sous la forme

$$\frac{D_e}{D_0} = 1 - \varphi f(\alpha_i, Z_i) \quad \text{avec} \quad (3.69)$$

$$f(\alpha_i, Z_i) = -\frac{g_1(R)}{R}Z_1 - \frac{g_1(R + a_1)}{R + a_1}(1 + \alpha_1)^d(Z_2^{-1} - Z_1) - \frac{g_2(R + a)}{R + a}(1 + \alpha)^d(1 - Z_2^{-1}), \quad (3.70)$$

en utilisant les notations $\alpha_i = a_i/R$ et $\alpha = a/R$. Le minimum de cette fonction est obtenue pour un potentiel localisé sur la surface tel que $\alpha_1 \ll 1$ et $\alpha_2 \ll 1$, pour $\alpha_1 Z_1 \equiv \xi$ et $\alpha_2 Z_2 \equiv \tau$ fixés. La diffusivité effective s'écrit alors

$$\frac{D_e}{D_0} = 1 - \varphi f(\xi, \tau), \quad f(\xi, \tau) = \frac{d(d-1)[(d-1)\tau + 1]\xi^2 - (d-1)(1-\tau)\xi + 1}{(d-1)[(d-1)\tau + 1]\xi + d-1}. \quad (3.71)$$

Pour une barrière de potentiel nulle ($V_2 = 0$), le résultat du puits de potentiel carré (3.62) est retrouvé pour $\tau = 0$. Cette fonction est tracée sur la figure 3.9b. Son optimisation est donnée pour $\tau = 0$ et $\xi = \xi^*$ vérifiant l'équation (3.64) et est égale à $f(\xi^*, 0) = f^*$ satisfaisant l'équation (3.63).

Nous allons maintenant regarder le sens physique des paramètres ξ et τ . Nous considérons tout d'abord le temps moyen de premier passage t_{esc} pour sortir du potentiel en démarrant de la surface de la sphère. Il est déterminé par la résolution l'équation différentielle [191]

$$D_0 r^{1-d} \frac{d}{dr} \left(r^{d-1} \frac{dt}{dr} \right) - D_0 \beta \frac{dV}{dr} \frac{dt}{dr} = -1, \quad (3.72)$$

avec la condition réfléchissante $t'(R) = 0$ sur la surface de la sphère et la condition d'absorption $t(R + a) = 0$ en $R + a$. Le temps d'échappement du potentiel est obtenu par $t_{\text{esc}} = t(R)$ en $r = R$, correspondant à la position initiale, et s'écrit

$$t_{\text{esc}} = \frac{1}{D_0} \int_R^{R+a} dr r^{1-d} \exp[\beta V(r)] \int_R^r dr' r'^{d-1} \exp[-\beta V(r')]. \quad (3.73)$$

Le temps moyen de premier passage t_Σ pour atteindre la surface de la sphère en démarrant de $R + a$ est également obtenu en résolvant l'équation différentielle (3.72) avec la condition réfléchissante en l'infini $\lim_{r \rightarrow \infty} t'(r) = 0$ et la condition d'absorption $t(R) = 0$ sur la surface de la sphère. Le temps de capture vérifie alors $t_\Sigma = t(R + a)$ et satisfait l'expression

$$t_\Sigma = \frac{1}{D_0} \int_R^{R+a} dr r^{1-d} \exp[\beta V(r)] \int_r^\infty dr' r'^{d-1} \exp[-\beta V(r')]. \quad (3.74)$$

Or, la seconde intégrale est divergente pour toute dimension d . Elle correspond à la fonction de partition et est donc proportionnelle au volume $|\Omega|$ du domaine Ω , en revenant au problème périodique. Nous choisissons de définir alors le temps indépendant du volume $t_\Sigma^* = RS_d(R)t_\Sigma/|\Omega|$, avec $S_d(R)$ la surface de l'hypersphère de rayon R , vérifiant l'équation

$$t_\Sigma^* = \frac{RS_d(R)}{D_0|\Omega|} \int_R^{R+a} dr r^{1-d} \exp[\beta V(r)] \int_r^\infty dr' r'^{d-1} \exp[-\beta V(r')]. \quad (3.75)$$

Une démonstration plus rigoureuse peut être effectuée avec la méthode de Bénichou et Voituriez [91].

Dans la limite $\alpha_1 \ll 1$ et $\alpha_2 \ll 1$, ces temps de premier passage s'écrivent pour le potentiel (3.66)

$$\frac{D_0}{R^2} t_{\text{esc}} \simeq \frac{\alpha_1^2 + \alpha_2^2}{2} + \alpha_1 \alpha_2 Z_1 Z_2 \simeq \xi \tau, \quad (3.76)$$

$$\frac{D_0}{R^2} t_\Sigma^* \simeq \alpha_1 Z_1^{-1} + \alpha_2 Z_2 \simeq \tau. \quad (3.77)$$

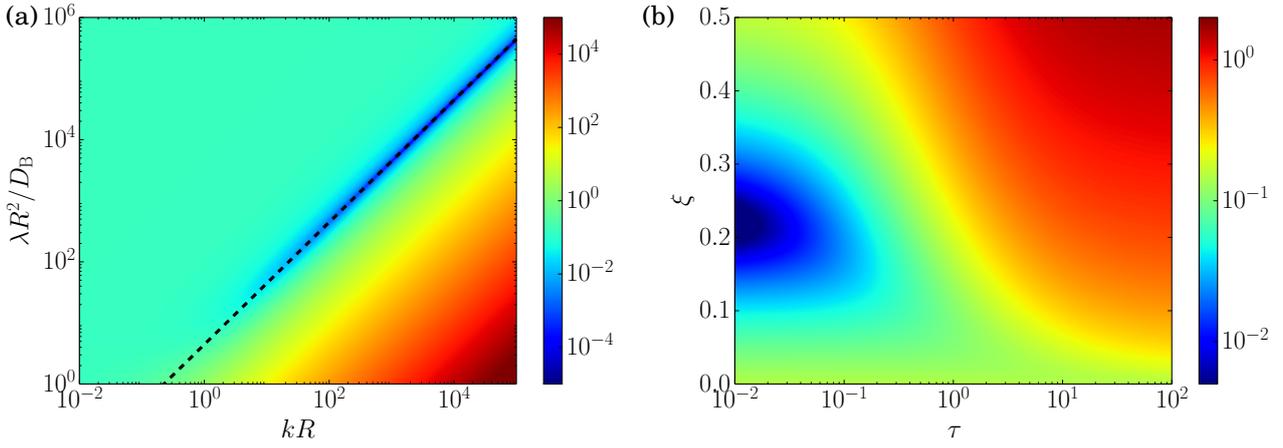


FIGURE 3.9 – Courbes bidimensionnelles de la fonction $f(\xi, \tau) - f^*$ en dimension $d = 3$ vérifiant les équations (3.143) et (3.146) pour $\Delta = 1$ obtenues dans la section IV avec une dispersion sur la surface des sphères. Elles correspondent respectivement aux équations (3.71) et (3.63) développées dans la section III en présence d'un potentiel attractif et répulsif. **(a)** Courbe tracée en fonction des paramètres physiques λ et k correspondant respectivement à l'inverse des temps de premiers passages t_{esc} et t_{Σ}^* . Elle est minimisée sur la ligne $\xi^* = kD_B/\lambda R$ tracée en pointillés, vérifiant l'équation (3.64) dans la limite $k, \lambda \rightarrow \infty$. **(b)** Courbe tracée pour les paramètres adimensionnés ξ et τ . L'optimisation de la dispersion est réalisée pour $\tau = 0$ et $\xi = \xi^*$.

La variable τ est donc égale au temps de premier passage t_{Σ}^* (renormalisé par le volume) pour atteindre la surface de la sphère en partant de l'extérieur de la barrière en $R + a$, tandis que la variable ξ est proportionnelle au ratio des temps de premier passage t_{esc} et t_{Σ}^* pour respectivement quitter et atteindre la surface de la sphère, suivant les expressions

$$\xi = \frac{t_{\text{esc}}}{t_{\Sigma}^*}, \text{ et } \tau = \frac{D_0}{R^2} t_{\Sigma}^*. \quad (3.78)$$

La dispersion est donc contrôlée par les temps de premiers passages pour franchir les barrières énergétiques, via des expressions similaires à la loi d'Arrhénus, et est optimisée dans la limite diluée par l'expression (3.71) en considérant les effets entropiques des obstacles sphériques. Cette optimisation est réalisée lorsque le potentiel est concentré sur la surface pour des valeurs de potentiel importantes, équivalent à une température β^{-1} faible. Nous allons donc regarder dans la prochaine section, le comportement de la dispersion lorsque celle-ci peut avoir lieu sur la surface de l'obstacle après que la particule brownienne s'y soit accrochée.

IV Optimisation pour une dispersion médiée par la surface des sphères

Dans cette section, nous étudions la dispersion de particules browniennes en considérant qu'elles peuvent s'accrocher sur la surface des obstacles sphériques en y réalisant un mouvement brownien. Dans un premier temps, les formules de Kubo relatives à ce problème seront développées dans le paragraphe IV-1 en présence de vitesses de dérives volumiques et surfaciques, en suivant le raisonnement de Guérin et Dean [47]. Puis dans la section IV-2 des expressions seront dérivées dans la limite diluée pour une dérive nulle et seront comparées au problème précédent avec un potentiel localisé sur la surface des sphères.

IV-1 Dérivation des formules de Kubo

Dans un premier temps, nous allons donc dériver les formules de Kubo pour le problème suivant. La particule brownienne diffuse dans le volume entre les sphères avec une diffusivité homogène et isotrope D_B et sur la surface avec une diffusivité homogène D_{Σ} . Elle est également soumise à une vitesse de dérive non homogène $\mathbf{u}_B(\mathbf{x})$ dans le volume et $\mathbf{u}_{\Sigma}(\mathbf{x})$ sur la surface. La densité de probabilité d'être à la position \mathbf{x} au temps t est notée $p_B(\mathbf{x}, t | \mathbf{y} \in \alpha)$ dans le volume et $p_{\Sigma}(\mathbf{x}, t | \mathbf{y} \in \alpha)$ sur la surface sachant

que la particule était à la position \mathbf{y} au temps initial, dans le domaine α correspondant au volume ou à la surface. Les densités de probabilité stationnaires sont notées $P_B^{\text{st}}(\mathbf{x})$ et $P_\Sigma^{\text{st}}(\mathbf{x})$ respectivement dans le volume et sur la surface. Définissons également λ le taux de désorption et k le coefficient d'adsorption de la particule brownienne sur la surface de l'obstacle.

IV-1.a Équations de Fokker-Planck pour les densités de probabilités

Les équations de Fokker-Planck vérifiées par les densités de probabilité p_B et p_Σ sont données par exemple par Rupprecht *et al.* [192]

$$\frac{\partial p_B}{\partial t}(\mathbf{x}, t|\mathbf{y}) = \nabla_{\mathbf{x}} \cdot [D_B \nabla_{\mathbf{x}} p_B(\mathbf{x}, t|\mathbf{y}) - \mathbf{u}_B(\mathbf{x}) p_B(\mathbf{x}, t|\mathbf{y})] \quad (3.79)$$

$$\frac{\partial p_\Sigma}{\partial t}(\mathbf{x}, t|\mathbf{y}) = \nabla_{\mathbf{x}} \cdot [D_\Sigma \nabla_{\mathbf{x}} p_\Sigma(\mathbf{x}, t|\mathbf{y}) - \nabla_{\mathbf{x}} \mathbf{u}_\Sigma(\mathbf{x}) p_\Sigma(\mathbf{x}, t|\mathbf{y})] - \lambda p_\Sigma(\mathbf{x}, t|\mathbf{y}) + k D_B p_B(\mathbf{x}, t|\mathbf{y}) \quad (3.80)$$

définissant les opérateurs de Fokker-Planck $\mathcal{L}_B(\mathbf{x})$ et $\mathcal{L}_\Sigma(\mathbf{x})$ via

$$\frac{\partial p_B}{\partial t}(\mathbf{x}, t|\mathbf{y}) = \mathcal{L}_B(\mathbf{x}) p_B(\mathbf{x}, t|\mathbf{y}), \quad \frac{\partial p_\Sigma}{\partial t}(\mathbf{x}, t|\mathbf{y}) = \mathcal{L}_\Sigma(\mathbf{x}) p_\Sigma(\mathbf{x}, t|\mathbf{y}). \quad (3.81)$$

La condition satisfaite sur la surface des sphères est donnée par

$$\mathbf{n} \cdot [\mathbf{u}_B(\mathbf{x}) p_B(\mathbf{x}, t|\mathbf{y}) - D_B \nabla_{\mathbf{x}} p_B(\mathbf{x}, t|\mathbf{y})] = -\lambda p_\Sigma(\mathbf{x}, t|\mathbf{y}) + k D_B p_B(\mathbf{x}, t|\mathbf{y}), \quad (3.82)$$

avec \mathbf{n} le vecteur normal à la sphère, dirigé vers l'intérieur de celle-ci.

À partir de ces équations, les équations de Fokker-Planck vers le passé peuvent être dérivées pour les densités de probabilité $p_\alpha(\mathbf{x} \in \beta|\mathbf{y}, t) = p_\beta(\mathbf{x}, -t|\mathbf{y} \in \alpha)$ avec α et β représentant le volume ou la surface. En considérant la quantité indépendante du temps t par la relation de Chapman-Kolmogorov

$$\int d\mathbf{x} p_\alpha(\mathbf{y}, s|\mathbf{x}, t) p_\alpha(\mathbf{x}, t|\mathbf{y}', s') = p_\alpha(\mathbf{y}, s|\mathbf{y}', s'), \quad \alpha \in (B, \Sigma) \quad (3.83)$$

ces équations de Fokker-Planck s'écrivent avec les indices B et Σ correspondant au domaine de la position \mathbf{y} ,

$$\frac{\partial p_B}{\partial t}(\mathbf{x}|\mathbf{y}, t) = -D_B \Delta_{\mathbf{y}} p_B(\mathbf{x}|\mathbf{y}, t) - \mathbf{u}_B(\mathbf{y}) \nabla_{\mathbf{y}} p_B(\mathbf{x}|\mathbf{y}, t) \quad (3.84)$$

$$\frac{\partial p_\Sigma}{\partial t}(\mathbf{x}|\mathbf{y}, t) = -D_\Sigma \Delta_{\mathbf{y}} p_\Sigma(\mathbf{x}|\mathbf{y}, t) - \mathbf{u}_\Sigma(\mathbf{y}) \nabla_{\mathbf{y}} p_\Sigma(\mathbf{x}|\mathbf{y}, t) + \lambda [p_\Sigma(\mathbf{x}|\mathbf{y}, t) - p_B(\mathbf{x}|\mathbf{y}, t)] \quad (3.85)$$

définissant les opérateurs de Fokker-Planck adjoints $\mathcal{L}_B^\dagger(\mathbf{y})$ et $\mathcal{L}_\Sigma^\dagger(\mathbf{y})$ via

$$\frac{\partial p_B}{\partial t}(\mathbf{x}|\mathbf{y}, t) = -\mathcal{L}_B^\dagger(\mathbf{y}) p_B(\mathbf{x}|\mathbf{y}, t), \quad \frac{\partial p_\Sigma}{\partial t}(\mathbf{x}|\mathbf{y}, t) = -\mathcal{L}_\Sigma^\dagger(\mathbf{y}) p_\Sigma(\mathbf{x}|\mathbf{y}, t). \quad (3.86)$$

La condition sur la surface des sphères se réécrit alors

$$D_B \mathbf{n} \cdot \nabla_{\mathbf{y}} p_B(\mathbf{x}|\mathbf{y}, t) = -k D_B [p_B(\mathbf{x}|\mathbf{y}, t) - p_\Sigma(\mathbf{x}|\mathbf{y}, t)]. \quad (3.87)$$

Dans un espace à d -dimensions, remarquons la relation

$$\Delta_{\mathbf{x}} x_i = -\frac{d-1}{R^2} x_i, \quad (3.88)$$

qui nous sera utile dans la suite et définissons également la famille de vecteurs $\mathbf{e}_{i\Sigma}(\mathbf{x}) = \nabla_{\mathbf{x}} x_i$ issue de la projection sur la surface de la base \mathbf{e}_i du volume en coordonnées cartésiennes. Cette famille n'est évidemment pas une base sur l'hypersurface. Le produit scalaire entre deux vecteurs de cette famille est alors donné par

$$\mathbf{e}_{i\Sigma} \cdot \mathbf{e}_{j\Sigma} = \delta_{ij} - \frac{x_i x_j}{R^2}. \quad (3.89)$$

IV-1.b Calcul de la vitesse moyenne

Nous allons maintenant calculer la vitesse moyenne \mathbf{V} caractérisant le déplacement moyen, défini comme la moyenne d'ensemble de la différence de position entre la position finale x_i et la position initiale y_i , notée $\mu_i(t) = \langle x_i(t) - y_i(0) \rangle_{\mathbf{x}, \mathbf{y}}$. Ces positions peuvent se trouver à la fois dans le volume ou sur la surface. La vitesse moyenne est alors définie par $\mathbf{V} = d\boldsymbol{\mu}/dt$. La position initiale étant distribuée

avec la densité de probabilité stationnaire $P_\alpha^{\text{st}}(\mathbf{y})$, le déplacement moyen s'écrit alors

$$\mu_i(t) = \int_{\Omega} d\mathbf{y} P_B^{\text{st}}(\mathbf{y}) \nu_{B,i}(\mathbf{y}, t) + \int_{\Sigma} dS(\mathbf{y}) P_\Sigma^{\text{st}}(\mathbf{y}) \nu_{\Sigma,i}(\mathbf{y}, t) \quad (3.90)$$

où Ω et Σ représentent le volume et la surface de l'obstacle dans la cellule initiale, avec la fonction $\nu_{\alpha,i}(\mathbf{y}, t)$ définie par

$$\nu_{\alpha,i}(\mathbf{y}, t) = \int_V d\mathbf{x} p_B(\mathbf{x}, t | \mathbf{y} \in \alpha) (x_i - y_i) + \int_S dS(\mathbf{x}) p_\Sigma(\mathbf{x}, t | \mathbf{y} \in \alpha) (x_i - y_i) \quad (3.91)$$

où V et S représentent le volume total et la surface de tous les obstacles, la particule n'étant pas restreinte à la cellule initiale.

La transformée de Laplace d'une fonction $f(t)$ est définie telle que

$$\hat{f}(s) = \int_0^\infty dt \exp(-st) f(t), \quad (3.92)$$

et l'équation de Fokker-Planck $\partial_t p(\mathbf{x}, t | \mathbf{y}) = \mathcal{L}(\mathbf{x}) p(\mathbf{x}, t | \mathbf{y})$ se réécrit alors dans l'espace de Laplace comme

$$s\hat{p}(\mathbf{x}, s | \mathbf{y}) - \delta(\mathbf{x} - \mathbf{y}) = \mathcal{L}(\mathbf{x}) \hat{p}(\mathbf{x}, s | \mathbf{y}). \quad (3.93)$$

Les équations (3.79) et (3.80) donnent alors l'expression de $\hat{\nu}_{\alpha,i}(s, \mathbf{y})$ dans l'espace de Laplace après une intégration par parties

$$\begin{aligned} s\hat{\nu}_{\alpha,i}(s, \mathbf{y}) = & - \int_V d\mathbf{x} \mathbf{e}_i \cdot [D_B \nabla_{\mathbf{x}} - \mathbf{u}_B(\mathbf{x})] \hat{p}_B(\mathbf{x}, s | \mathbf{y} \in \alpha) \\ & - \int_S dS(\mathbf{x}) \mathbf{e}_{i\Sigma}(\mathbf{x}) \cdot [D_\Sigma \nabla_{\mathbf{x}} - \mathbf{u}_\Sigma(\mathbf{x})] \hat{p}_\Sigma(\mathbf{x}, s | \mathbf{y} \in \alpha), \end{aligned} \quad (3.94)$$

en éliminant les termes intégrés avec la relation (3.82). La propriété d'un état stationnaire implique la réécriture de la relation de Chapman-Kolmogorov sous la forme

$$\int_{\Omega} d\mathbf{y} P_B^{\text{st}}(\mathbf{y}) p_\alpha(\mathbf{x}, t | \mathbf{y} \in B) + \int_{\Sigma} dS(\mathbf{y}) P_\Sigma^{\text{st}}(\mathbf{y}) p_\alpha(\mathbf{x}, t | \mathbf{y} \in \Sigma) = P_\alpha^{\text{st}}(\mathbf{x}). \quad (3.95)$$

La vitesse moyenne $V_i = s^2 \hat{\mu}_i(s)$ s'écrit alors

$$\mathbf{V} = \int_{\Omega} d\mathbf{x} [\mathbf{u}_B(\mathbf{x}) - D_B \nabla_{\mathbf{x}}] P_B^{\text{st}}(\mathbf{x}) + \int_{\Sigma} dS(\mathbf{x}) [\mathbf{u}_\Sigma(\mathbf{x}) - D_\Sigma \nabla_{\mathbf{x}}] P_\Sigma^{\text{st}}(\mathbf{x}), \quad (3.96)$$

après avoir réduit les espaces d'intégration à la cellule initiale Ω en utilisant la périodicité des densités de probabilités stationnaires. Cette dernière expression est évidemment exacte. En effet, en définissant les courants $\mathbf{J}_B(\mathbf{x}, t)$ et $\mathbf{J}_\Sigma(\mathbf{x}, t)$ à partir des équations de Fokker-Planck (3.79) et (3.80) via une équation de continuité, l'expression de la vitesse moyenne devient

$$\mathbf{V} = \int_{\Omega} d\mathbf{x} \mathbf{J}_B^{\text{st}}(\mathbf{x}) + \int_{\Sigma} dS(\mathbf{x}) \mathbf{J}_\Sigma^{\text{st}}(\mathbf{x}), \quad (3.97)$$

correspondant à la moyenne spatiale des courants stationnaires.

IV-1.c Calcul du tenseur de diffusion D_{ij} aux temps longs

En suivant le même raisonnement, nous allons calculer l'expression du tenseur de diffusion D_{ij} aux temps longs à partir du déplacement quadratique noté $\sigma_{ij}(t) = \Psi_{ij}(t) - \mu_i(t)\mu_j(t)$. La fonction $\Psi_{ij}(t) = \langle [x_i(t) - y_i(0)][x_j(t) - y_j(0)] \rangle_{\mathbf{x}, \mathbf{y}}$ est calculée de même en moyennant sur les positions initiales y_i et finales x_i pouvant se situer à la fois dans le volume ou sur la surface. Le tenseur de diffusion aux temps longs est alors défini par $\sigma_{ij}(t) \simeq 2D_{ij}t$.

La position initiale est toujours distribuée avec la densité de probabilité stationnaire et le déplacement quadratique moyen s'écrit

$$\Psi_{ij}(t) = \int_{\Omega} d\mathbf{y} P_B^{\text{st}}(\mathbf{y}) \Phi_{B,ij}(\mathbf{y}, t) + \int_{\Sigma} dS(\mathbf{y}) P_\Sigma^{\text{st}}(\mathbf{y}) \Phi_{\Sigma,ij}(\mathbf{y}, t) \quad (3.98)$$

en définissant $\Phi_{\alpha,ij}(\mathbf{y}, t)$ tel que

$$\Phi_{\alpha,ij}(\mathbf{y}, t) = \int_V d\mathbf{x} p_B(\mathbf{x}, t | \mathbf{y} \in \alpha) (x_i - y_i)(x_j - y_j) + \int_S dS(\mathbf{x}) p_\Sigma(\mathbf{x}, t | \mathbf{y} \in \alpha) (x_i - y_i)(x_j - y_j), \quad (3.99)$$

consistant au deuxième moment associé à l'expression (3.91). En considérant la transformée de Laplace définie par l'équation (3.92) et l'expression des équations de Fokker-Planck (3.79) et (3.80) dans l'espace de Laplace (3.93), la fonction $\widehat{\Phi}_{\alpha,ij}(s, \mathbf{y})$ s'écrit après une intégration par parties dont les termes intégrés sont éliminés avec la relation (3.82)

$$\begin{aligned} s\widehat{\Phi}_{\alpha,ij}(s, \mathbf{y}) = & - \int_{\Omega} d\mathbf{x}(x_j - y_j)\mathbf{e}_i \cdot [D_B \nabla_{\mathbf{x}} - \mathbf{u}_B(\mathbf{x})]\widehat{p}_B(\mathbf{x}, s|\mathbf{y} \in \alpha) + (i \leftrightarrow j) \\ & - \int_{\Sigma} dS(\mathbf{x})(x_j - y_j)\mathbf{e}_{i\Sigma}(\mathbf{x}) \cdot [D_{\Sigma} \nabla_{\mathbf{x}} - \mathbf{u}_{\Sigma}(\mathbf{x})]\widehat{p}_{\Sigma}(\mathbf{x}, s|\mathbf{y} \in \alpha) + (i \leftrightarrow j), \end{aligned} \quad (3.100)$$

symétrique sous l'inversion ($i \leftrightarrow j$). La fonction $\widehat{\Psi}_{ij}(s)$ s'écrit alors

$$s^2\widehat{\Psi}_{ij}(s) = \widehat{E}_{ij}(s) + \widehat{E}_{ji}(s), \quad (3.101)$$

où la fonction $\widehat{E}_{ij}(s)$ est obtenue en sortant l'opérateur $D_{\alpha} \nabla_{\mathbf{x}} - \mathbf{u}_{\alpha}(\mathbf{x})$ de l'intégrale en \mathbf{y} et en utilisant les relations (3.95) et (3.89), donnant

$$\begin{aligned} \widehat{E}_{ij}(s) = & D_B \int_{\Omega} d\mathbf{x} P_B^{\text{st}}(\mathbf{x}) \delta_{ij} + D_{\Sigma} \int_{\Sigma} dS(\mathbf{x}) P_{\Sigma}^{\text{st}}(\mathbf{x}) \left(\delta_{ij} - \frac{x_i x_j}{R^2} \right) \\ & - \int_{\Omega} d\mathbf{x} \mathbf{e}_i \cdot [D_B \nabla_{\mathbf{x}} - \mathbf{u}_B(\mathbf{x})]\widehat{F}_{B,j}(\mathbf{x}, s) - \int_{\Sigma} dS(\mathbf{x}) \mathbf{e}_{i\Sigma}(\mathbf{x}) \cdot [D_{\Sigma} \nabla_{\mathbf{x}} - \mathbf{u}_{\Sigma}(\mathbf{x})]\widehat{F}_{\Sigma,j}(\mathbf{x}, s) \end{aligned} \quad (3.102)$$

avec l'expression des fonctions $\widehat{F}_{\alpha,j}(\mathbf{x}, s)$ donnée par

$$\widehat{F}_{\alpha,j}(\mathbf{x}, s) = \int_{\Omega} d\mathbf{y} P_B^{\text{st}}(\mathbf{y}) s \widehat{p}_{\alpha}(\mathbf{x}, s|\mathbf{y} \in B)(x_j - y_j) + \int_{\Sigma} dS(\mathbf{y}) P_{\Sigma}^{\text{st}}(\mathbf{y}) s \widehat{p}_{\alpha}(\mathbf{x}, s|\mathbf{y} \in \Sigma)(x_j - y_j). \quad (3.103)$$

Pour calculer l'expression des $\widehat{F}_{\alpha,j}(\mathbf{x}, s)$, les densités de probabilité sous le renversement du temps notées $q_{\alpha}(\mathbf{y}, t|\mathbf{x})$ et définies par la relation de Bayes, sont introduites via

$$q_{\alpha}(\mathbf{y}, t|\mathbf{x} \in \beta) P_{\beta}^{\text{st}}(\mathbf{x}) = p_{\beta}(\mathbf{x}, t|\mathbf{y} \in \alpha) P_{\alpha}^{\text{st}}(\mathbf{y}), \quad (3.104)$$

où α et β représentent le volume B ou la surface Σ . En remplaçant ces définitions des q_{α} dans les équations de Fokker-Planck vers le futur (3.79) et (3.80), les équations de Fokker-Planck vers le passé des q_{α} s'écrivent

$$\partial_t q_B(\mathbf{y}, t|\mathbf{x}) = D_B \Delta_{\mathbf{x}} q_B(\mathbf{y}, t|\mathbf{x}) - \mathbf{u}_B^*(\mathbf{x}) \cdot \nabla_{\mathbf{x}} q_B(\mathbf{y}, t|\mathbf{x}) \quad (3.105)$$

$$\partial_t p_{\Sigma}(\mathbf{y}, t|\mathbf{x}) = D_{\Sigma} \Delta_{\mathbf{x}} q_{\Sigma}(\mathbf{y}, t|\mathbf{x}) - \mathbf{u}_{\Sigma}^*(\mathbf{y}) \cdot \nabla_{\mathbf{x}} q_{\Sigma}(\mathbf{y}, t|\mathbf{x}) + \lambda^*(\mathbf{x}) [q_{\Sigma}(\mathbf{y}, t|\mathbf{x}) - q_B(\mathbf{y}, t|\mathbf{x})], \quad (3.106)$$

vérifiant la condition sur la surface

$$D_B \mathbf{n} \cdot \nabla_{\mathbf{x}} q_B(\mathbf{y}, t|\mathbf{x}) = -k^*(\mathbf{x}) D_B [q_B(\mathbf{y}, t|\mathbf{x}) - q_{\Sigma}(\mathbf{y}, t|\mathbf{x})]. \quad (3.107)$$

Les quantités étoilées sont définies sous le renversement du temps par

$$\mathbf{u}_B^*(\mathbf{x}) = \frac{2D_B \nabla_{\mathbf{x}} P_B^{\text{st}}(\mathbf{x})}{P_B^{\text{st}}(\mathbf{x})} - \mathbf{u}_B(\mathbf{x}), \quad \mathbf{u}_{\Sigma}^*(\mathbf{x}) = \frac{2D_B \nabla_{\mathbf{x}} P_{\Sigma}^{\text{st}}(\mathbf{x})}{P_{\Sigma}^{\text{st}}(\mathbf{x})} - \mathbf{u}_{\Sigma}(\mathbf{x}), \quad (3.108)$$

$$D_B k^*(\mathbf{x}) = \frac{\lambda P_{\Sigma}^{\text{st}}(\mathbf{x})}{P_B^{\text{st}}(\mathbf{x})}, \quad \lambda^*(\mathbf{x}) = \frac{k D_B P_B^{\text{st}}(\mathbf{x})}{P_{\Sigma}^{\text{st}}(\mathbf{x})}. \quad (3.109)$$

Les équations de Fokker-Planck vers le futur des probabilités q_{α} sont reconnues à partir des relations (3.84) et (3.85) comme,

$$\partial_t q_B(\mathbf{y}, t|\mathbf{x}) = \nabla_{\mathbf{y}} \cdot [D_B \nabla_{\mathbf{y}} q_B(\mathbf{y}, t|\mathbf{x}) - \mathbf{u}_B^*(\mathbf{y}) q_B(\mathbf{y}, t|\mathbf{x})] \quad (3.110)$$

$$\partial_t q_{\Sigma}(\mathbf{y}, t|\mathbf{x}) = \nabla_{\mathbf{y}} \cdot [D_{\Sigma} \nabla_{\mathbf{y}} q_{\Sigma}(\mathbf{y}, t|\mathbf{x}) - \mathbf{u}_{\Sigma}^*(\mathbf{y}) q_{\Sigma}(\mathbf{y}, t|\mathbf{x})] - \lambda^*(\mathbf{y}) q_{\Sigma}(\mathbf{y}, t|\mathbf{x}) + k^*(\mathbf{y}) D_B q_B(\mathbf{y}, t|\mathbf{x}) \quad (3.111)$$

vérifiant la condition sur la surface

$$\mathbf{n} \cdot [\mathbf{u}_B^*(\mathbf{y}) q_B(\mathbf{y}, t|\mathbf{x}) - D_B \nabla_{\mathbf{y}} q_B(\mathbf{y}, t|\mathbf{x})] = -\lambda^*(\mathbf{y}) q_{\Sigma}(\mathbf{y}, t|\mathbf{x}) + k^*(\mathbf{y}) D_B q_B(\mathbf{y}, t|\mathbf{x}). \quad (3.112)$$

Les densités de probabilité q_{α} vérifient donc les mêmes équations que les densités de probabilité p_{α}

avec les quantités étoilées. L'expression des $\widehat{F}_{\alpha,j}(\mathbf{x}, s)$ devient avec la relation (3.104)

$$\widehat{F}_{\alpha,j}(\mathbf{x}, s) = -P_{\alpha}^{\text{st}}(\mathbf{x}) \left[\int_{\Omega} d\mathbf{y} \, s\widehat{q}_B(\mathbf{y}, s|\mathbf{x} \in \alpha)(x_j - y_j) + \int_{\Sigma} dS(\mathbf{y}) \, s\widehat{q}_{\Sigma}(\mathbf{y}, s|\mathbf{x} \in \alpha)(x_j - y_j) \right]. \quad (3.113)$$

Le calcul du paragraphe IV-1.b peut être réitéré en utilisant la relation (3.93) pour les densités de probabilité q_{α} . Après une intégration par parties, la fonction $\widehat{F}_{\alpha,j}(\mathbf{x}, s)$ s'écrit alors

$$\begin{aligned} \widehat{F}_{\alpha,j}(\mathbf{x}, s) &= \int_{\Omega} d\mathbf{y} \mathbf{e}_j \cdot [D_B \nabla_{\mathbf{y}} - \mathbf{u}_B^*(\mathbf{y})] [P_B^{\text{st}}(\mathbf{y}) \widehat{p}_{\alpha}(\mathbf{x}, s|\mathbf{y} \in B)] \\ &+ \int_{\Sigma} dS(\mathbf{x}) \mathbf{e}_{j\Sigma}(\mathbf{x}) \cdot [D_{\Sigma} \nabla_{\mathbf{y}} - \mathbf{u}_{\Sigma}^*(\mathbf{y})] [P_{\Sigma}^{\text{st}}(\mathbf{y}) \widehat{p}_{\alpha}(\mathbf{x}, s|\mathbf{y} \in \Sigma)]. \end{aligned} \quad (3.114)$$

L'expression du déplacement quadratique moyen vérifie la relation dans l'espace de Laplace

$$s^2 \widehat{\sigma}_{ij}(s) = s^2 \widehat{\Psi}_{ij}(s) - \frac{2}{s} V_i V_j. \quad (3.115)$$

La fonction $\widehat{\sigma}_{ij}(s)$ vérifie donc la même expression que $\widehat{\Psi}_{ij}(s)$ en remplaçant les propagateurs $\widehat{p}_{\alpha}(\mathbf{x}, s|\mathbf{y})$ par $\widehat{p}'_{\alpha}(\mathbf{x}, s|\mathbf{y})$ définie par

$$\widehat{p}'_{\alpha}(\mathbf{x}, s|\mathbf{y}) = \int_0^{\infty} dt e^{-st} [p_{\alpha}(\mathbf{x}, t|\mathbf{y}) - P_{\alpha}^{\text{st}}(\mathbf{x})]. \quad (3.116)$$

Dans l'espace de Laplace, le tenseur de diffusion aux temps longs est défini par la relation $s^2 \widehat{\sigma}_{ij}(s) \simeq 2D_{ij}$ dans la limite des petits s . Dans cette limite, la densité de probabilité $\widehat{p}'_{\alpha}(\mathbf{x}, s|\mathbf{y})$ tend vers la pseudo-fonction de Green $G_{\alpha}(\mathbf{x}|\mathbf{y})$ vérifiant l'équation

$$G_{\alpha}(\mathbf{x}|\mathbf{y}) = \int_0^{\infty} dt [p_{\alpha}(\mathbf{x}, t|\mathbf{y}) - P_{\alpha}^{\text{st}}(\mathbf{x})]. \quad (3.117)$$

À partir des équations (3.101) et (3.102), le tenseur de diffusion aux temps longs s'écrit $D_{ij} = 2D_{ij} + \mathcal{D}_{ji}$, avec l'expression des \mathcal{D}_{ij} donnée par

$$\begin{aligned} 2D_{ij} &= D_B \int_{\Omega} d\mathbf{x} P_B^{\text{st}}(\mathbf{x}) \delta_{ij} + D_{\Sigma} \int_{\Sigma} dS(\mathbf{x}) P_{\Sigma}^{\text{st}}(\mathbf{x}) \left(\delta_{ij} - \frac{x_i x_j}{R^2} \right) \\ &- \int_{\Omega} d\mathbf{x} \mathbf{e}_i \cdot [D_B \nabla_{\mathbf{x}} - \mathbf{u}_B(\mathbf{x})] f_{B,j}(\mathbf{x}) - \int_{\Sigma} dS(\mathbf{x}) \mathbf{e}_{i\Sigma}(\mathbf{x}) \cdot [D_{\Sigma} \nabla_{\mathbf{x}} - \mathbf{u}_{\Sigma}(\mathbf{x})] f_{\Sigma,j}(\mathbf{x}). \end{aligned} \quad (3.118)$$

avec les fonctions auxiliaires périodiques $f_{\alpha,j}(\mathbf{x})$ données à partir de l'expression (3.114)

$$\begin{aligned} f_{\alpha,j}(\mathbf{x}) &= \int_{\Omega} d\mathbf{y} \mathbf{e}_j \cdot [D_B \nabla_{\mathbf{y}} - \mathbf{u}_B^*(\mathbf{y})] [P_B^{\text{st}}(\mathbf{y}) G_{\alpha}(\mathbf{x}|\mathbf{y} \in B)] \\ &+ \int_{\Sigma} dS(\mathbf{y}) \mathbf{e}_{j\Sigma} \cdot [D_{\Sigma} \nabla_{\mathbf{y}} - \mathbf{u}_{\Sigma}^*(\mathbf{y})] [P_{\Sigma}^{\text{st}}(\mathbf{y}) G_{\alpha}(\mathbf{x}|\mathbf{y} \in \Sigma)]. \end{aligned} \quad (3.119)$$

Ces fonctions auxiliaires dépendent des pseudo-fonctions de Green dont les expressions ne sont pas connues analytiquement. Nous allons donc dériver les équations vérifiées par les $f_{\alpha,i}(x)$ à partir de celles de ces pseudo-fonctions de Green.

IV-1.d Équations vérifiées par les $f_{\alpha,i}(\mathbf{x})$

Dans ce paragraphe, nous allons dériver les équations vérifiées par les fonctions $f_{\alpha,i}(\mathbf{x})$ à partir de leur définition donnée par l'équation (3.119). Les équations différentielles vérifiées par les pseudo-fonctions de Green $G_{\alpha}(\mathbf{x}|\mathbf{y})$, dont la définition est donnée l'équation (3.117), s'écrivent

$$\mathcal{L}_{\alpha}(\mathbf{x}) G_{\alpha}(\mathbf{x}|\mathbf{y} \in \beta) = P_{\alpha}^{\text{st}}(\mathbf{x}) - \delta_{\alpha\beta} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{y}) \quad (3.120)$$

pour α et β représentant le volume B ou la surface Σ . À partir des équations de Fokker-Planck (3.79) et (3.80), l'équation aux dérivées partielles des fonctions $f_{\alpha,i}$ s'écrit

$$\nabla_{\mathbf{x}} \cdot [D_B \nabla_{\mathbf{x}} f_{B,i}(\mathbf{x}) - \mathbf{u}_B(\mathbf{x}) f_{B,i}(\mathbf{x})] = -P_B^{\text{st}}(\mathbf{x}) [V_i^* - u_{B,i}^*(\mathbf{x})] \quad (3.121)$$

$$\nabla_{\mathbf{x}} \cdot [D_{\Sigma} \nabla_{\mathbf{x}} f_{\Sigma,i}(\mathbf{x}) - \mathbf{u}_{\Sigma}(\mathbf{x}) f_{\Sigma,i}(\mathbf{x})] - \lambda f_{\Sigma,i}(\mathbf{x}) + k D_B f_{B,i}(\mathbf{x}) = -P_{\Sigma}^{\text{st}}(\mathbf{x}) \left[V_i^* - u_{\Sigma,i}^*(\mathbf{x}) - \frac{(d-1)n_i D_{\Sigma}}{R} \right] \quad (3.122)$$

avec la vitesse moyenne \mathbf{V}^* sous renversement du temps définie par

$$\mathbf{V}^* = \int_{\Omega} d\mathbf{y}[\mathbf{u}_{\mathbf{B}}^*(\mathbf{y}) - D_{\mathbf{B}}\nabla_{\mathbf{y}}]P_{\mathbf{B}}^{\text{st}}(\mathbf{y}) + \int_{\Sigma} dS(\mathbf{y})[\mathbf{u}_{\Sigma}^*(\mathbf{y}) - D_{\Sigma}\nabla_{\mathbf{y}}]P_{\Sigma}^{\text{st}}(\mathbf{y}). \quad (3.123)$$

La condition de normalisation de la densité de probabilité à tout instant t est donnée par la relation

$$\int_{\Omega} d\mathbf{x}p_{\mathbf{B}}(\mathbf{x}, t|\mathbf{y}) + \int_{\Sigma} dS(\mathbf{x})p_{\Sigma}(\mathbf{x}, t|\mathbf{y}) = 1 \quad (3.124)$$

impliquant une condition similaire sur les pseudo-fonctions de Green et donc sur les fonctions $f_{\alpha,i}$, donnée par

$$\int_{\Omega} d\mathbf{x}f_{\mathbf{B},i}(\mathbf{x}) + \int_{\Sigma} dS(\mathbf{x})f_{\Sigma,i}(\mathbf{x}) = 0. \quad (3.125)$$

Il ne reste plus qu'à déterminer la condition sur la surface de l'obstacle. Pour cela, la quantité $M_i(\mathbf{x})$ définie par

$$M_i(\mathbf{x}) = \int_{\Omega} d\mathbf{y}[f_{\mathbf{B},i}(\mathbf{y})\mathcal{L}_{\mathbf{B}}^{\dagger}(\mathbf{y})G_{\mathbf{B}}(\mathbf{x}|\mathbf{y} \in B) - G_{\mathbf{B}}(\mathbf{x}|\mathbf{y} \in B)\mathcal{L}_{\mathbf{B}}^{\dagger}(\mathbf{y})f_{\mathbf{B},i}(\mathbf{y})] \quad (3.126)$$

$$+ \int_{\Sigma} d\mathbf{y}[f_{\Sigma,i}(\mathbf{y})\mathcal{L}_{\Sigma}^{\dagger}(\mathbf{y})G_{\mathbf{B}}(\mathbf{x}|\mathbf{y} \in \Sigma) - G_{\mathbf{B}}(\mathbf{x}|\mathbf{y} \in \Sigma)\mathcal{L}_{\Sigma}^{\dagger}(\mathbf{y})f_{\Sigma,i}(\mathbf{y})] \quad (3.127)$$

est considérée pour \mathbf{x} dans le volume (le calcul peut être également réalisé dans les cas où \mathbf{x} est sur la surface). En utilisant les expressions de $\mathcal{L}^{\dagger}(\mathbf{y})G_{\mathbf{B}}$ via (3.120) et $\mathcal{L}^{\dagger}(\mathbf{y})f_{\alpha,i}(\mathbf{y})$ via (3.121) et (3.122) ainsi que la relation (3.95) se réécrivant

$$\int_{\Omega} d\mathbf{x}G_{\mathbf{B}}(\mathbf{x}|\mathbf{y})P_{\mathbf{B}}^{\text{st}}(\mathbf{x}) + \int_{\Sigma} dS(\mathbf{x})G_{\Sigma}(\mathbf{x}|\mathbf{y})P_{\Sigma}^{\text{st}}(\mathbf{x}) = 0, \quad (3.128)$$

une première expression de $M_i(x)$ est obtenue

$$\begin{aligned} M_i(\mathbf{x}) &= -f_{\mathbf{B},i}(\mathbf{x}) - \int_{\Omega} d\mathbf{y}G_{\mathbf{B}}(\mathbf{x}|\mathbf{y} \in B)u_{\mathbf{B},i}^*(\mathbf{y}) - \int_{\Sigma} d\mathbf{y}G_{\mathbf{B}}(\mathbf{x}|\mathbf{y} \in \Sigma) \left[u_{\Sigma,i}^*(\mathbf{x}) + \frac{(d-1)n_i D_{\Sigma}}{R} \right] \\ &= - \int_{\Sigma} dS_i(\mathbf{y})D_{\mathbf{B}}P_{\mathbf{B}}^{\text{st}}(\mathbf{y})G_{\mathbf{B}}(\mathbf{x}|\mathbf{y} \in B) \end{aligned} \quad (3.129)$$

L'expression des $M_i(\mathbf{x})$ peut être calculée en réalisant des intégrations par parties successives à partir des expressions des opérateurs \mathcal{L} et \mathcal{L}^{\dagger} ainsi que les conditions sur la surface des pseudo-fonctions de Green. Cela donne après simplifications,

$$M_i(\mathbf{x}) = \int_{\Sigma} dS(\mathbf{y})G_{\mathbf{B}}(\mathbf{x}|\mathbf{y} \in B) \{-kD_{\mathbf{B}}f_{\mathbf{B},i}(\mathbf{y}) + \lambda f_{\Sigma,i}(\mathbf{y}) - \mathbf{n} \cdot [D_{\mathbf{B}}\nabla_{\mathbf{y}} - \mathbf{u}_{\mathbf{B}}(\mathbf{y})]f_{\mathbf{B},i}(\mathbf{y})\}. \quad (3.130)$$

Ces deux expressions de $M_i(\mathbf{x})$ impliquent la condition sur la surface

$$\mathbf{n} \cdot [D_{\mathbf{B}}\nabla_{\mathbf{y}} - \mathbf{u}_{\mathbf{B}}(\mathbf{y})]f_{\mathbf{B},i}(\mathbf{y}) = -kD_{\mathbf{B}}f_{\mathbf{B},i}(\mathbf{y}) + \lambda f_{\Sigma,i}(\mathbf{y}) + n_i D_{\mathbf{B}}P_{\mathbf{B}}^{\text{st}}(\mathbf{y}). \quad (3.131)$$

L'expression du tenseur de diffusion aux temps longs est donc donnée par $D_{ij} = \mathcal{D}_{ij} + \mathcal{D}_{ji}$ avec l'expression de \mathcal{D}_{ij} vérifiant l'équation (3.118) à l'aide des fonctions auxiliaires $f_{\mathbf{B},i}$ et $f_{\Sigma,i}$. Celles-ci satisfont les équations différentielles (3.121) et (3.122) respectives écrites en fonction de la vitesse moyenne \mathbf{V}^* donnée par l'équation (3.123). Ces fonctions périodiques satisfont également la condition sur la surface de la sphère donnée par l'équation (3.131) et vérifient la condition de normalisation (3.125). Dans la section suivante, nous allons résoudre ces équations dans la limite diluée pour obtenir l'expression de la diffusivité effective dans cette limite.

IV-2 Limite diluée et relation avec le résultat en présence d'un potentiel

Dans ce paragraphe, nous étudions la dispersion de particules dans la limite diluée pour les vitesses de dérive $\mathbf{u}_{\mathbf{B}}$ et \mathbf{u}_{Σ} nulles. Dans ce cas précis, les densités de probabilité stationnaires sont constantes et vérifient donc les équations

$$\lambda P_{\Sigma}^{\text{st}} = kD_{\mathbf{B}}P_{\mathbf{B}}^{\text{st}}, \quad |\Omega|P_{\mathbf{B}}^{\text{st}} + |\Sigma|P_{\Sigma}^{\text{st}} = 1 \quad (3.132)$$

en notant le volume de la cellule unitaire $|\Omega|$ et l'hypersurface de la sphère $|\Sigma|$. La fraction volumique en dimension d est alors définie, en utilisant la relation entre l'hypersurface et le volume de l'hypersphère

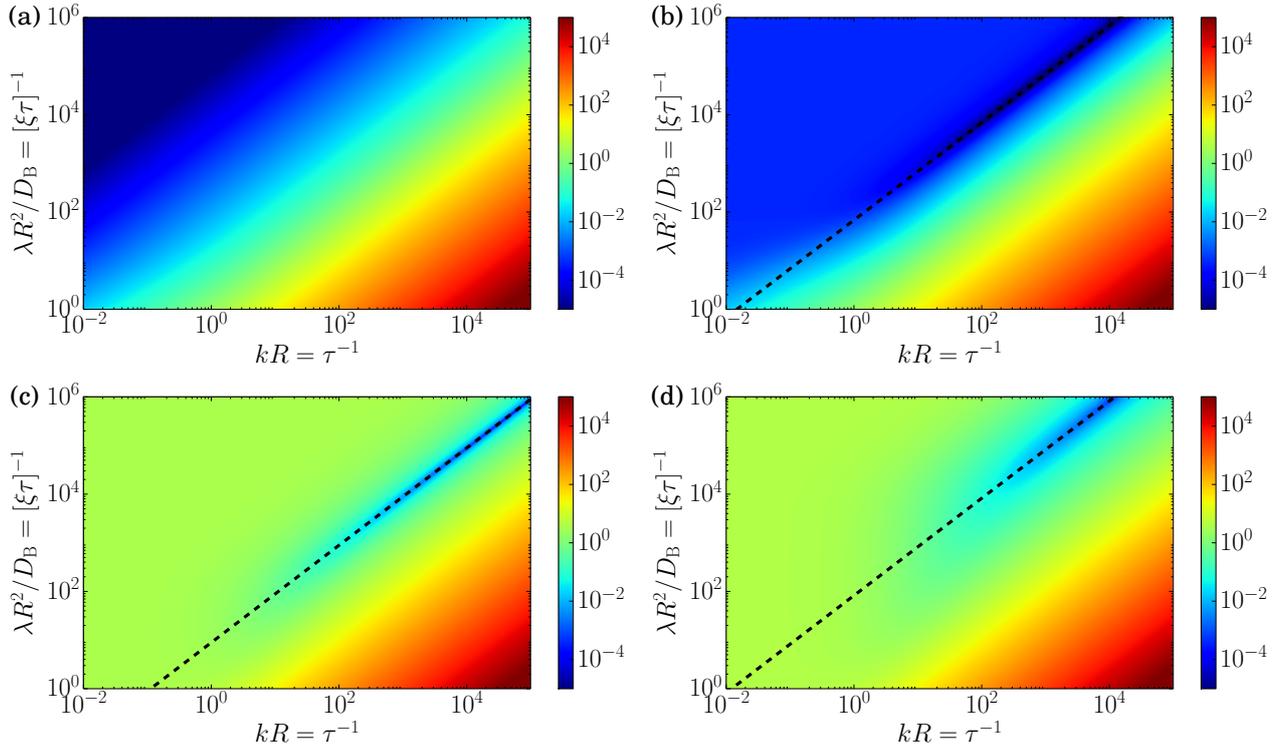


FIGURE 3.10 – Courbes bidimensionnelles de la fonction $f(\tau, \xi, \Delta) - f^*(\Delta)$ dont l'expression est donnée par les équations (3.143) et (3.146) pour les valeurs $\Delta = 0.5$ (a), $\Delta = 0.68$ (b), $\Delta = 10^2$ (c) et $\Delta = 10^4$ (d). Les optimisations sont réalisées sur la ligne $\xi^* = kD_B/\lambda R$ tracée en pointillés, suivant l'expression (3.145). Les courbes sont représentées ici en fonction des paramètres physiques λ et k correspondant respectivement à l'inverse des temps de premiers passages t_{esc} et t_{Σ}^* pour quitter et atteindre la surface Σ .

de rayon R , par $\varphi = R|\Sigma|/d|\Omega|$. En introduisant le nombre sans dimension $\xi = kD_B/\lambda R$, ces densités de probabilité satisfont

$$P_B^{\text{st}} = \frac{1}{|\Omega|(1 + 3\varphi\xi)} \simeq \frac{1}{|\Omega|}, \quad P_{\Sigma}^{\text{st}} = \frac{kD_B}{\lambda|\Omega|(1 + 3\varphi\xi)} \simeq \frac{kD_B}{\lambda|\Omega|}. \quad (3.133)$$

La symétrie sphérique du problème dilué implique que les expressions des fonctions $f_{\alpha,i}$ peuvent s'écrire sous la forme [184]

$$f_{Bi}(\mathbf{x}) = \frac{x_i}{r}g(r), \quad f_{\Sigma i}(\mathbf{x}) = \frac{x_i}{R}f_{\Sigma}, \quad (3.134)$$

avec f_{Σ} une constante et $g(r)$ une fonction dépendant uniquement de la coordonnée radiale r . La diffusivité effective du problème est définie via

$$D_e = \frac{1}{d}\text{Tr}D = \frac{2}{d}\text{Tr}\mathcal{D}. \quad (3.135)$$

En posant $\Delta = D_{\Sigma}/D_B$ le rapport entre les diffusivités dans le volume et sur la surface, l'équation (3.118) donne l'expression de la diffusivité effective à l'ordre $\mathcal{O}(\varphi)$

$$\frac{D_e}{D_B} = 1 + [(d-1)\Delta - d]\xi\varphi + \frac{\varphi|\Omega|}{R} \left[g(R) - \Delta(d-1)\frac{f_{\Sigma}}{R} \right]. \quad (3.136)$$

Il ne reste plus qu'à calculer les valeurs de $g(R)$ et f_{Σ} . L'équation différentielle (3.121) des $f_{B,i}(\mathbf{x})$, avec $V_i^* = 0$, se réécrit pour la fonction $g(r)$,

$$g''(r) + \frac{d-1}{r}g'(r) - \frac{d-1}{r^2}g(r) = 0. \quad (3.137)$$

La solution générale de cette équation différentielle ordinaire est $g(r) = Ar + Br^{1-d}$. La condition de périodicité implique que la fonction $g(r)$ s'annule loin de la sphère, en limite diluée, donnant la valeur $A = 0$. La relation sur la surface de la sphère (3.131) en $r = R$ devient alors indépendante de la

constante B en remarquant la relation $\mathbf{n} \cdot \nabla_x f_{B,i}(\mathbf{x}) = n_i g'(R)$ et elle s'écrit finalement

$$\frac{d-1}{R} D_B g(R) = -k D_B g(R) + \lambda f_\Sigma - D_B P_B^{\text{st}} \quad (3.138)$$

Enfin, en utilisant la relation (3.88), l'équation différentielle (3.122) des $f_{\Sigma,i}(\mathbf{x})$ donne l'équation

$$-\frac{d-1}{R^2} D_\Sigma f_\Sigma - \lambda f_\Sigma + k D_B g(R) = -\frac{d-1}{R} D_\Sigma P_\Sigma^{\text{st}}. \quad (3.139)$$

En définissant les quantités sans dimensions $\xi = k D_B / \lambda R$ et $\tau = 1/kR$, le système à résoudre s'écrit

$$[1 + (d-1)\tau]g(R) = \frac{1}{\xi} \frac{f_\Sigma}{R} - \frac{R\tau}{|\Omega|} \quad (3.140)$$

$$[1 + (d-1)\xi\tau\Delta] \frac{f_\Sigma}{R} = \xi g(R) + (d-1)\Delta \xi^2 \tau \frac{R}{|\Omega|} \quad (3.141)$$

donnant l'expression de la diffusivité effective

$$\frac{D_e}{D_B} = 1 - \varphi f(\tau, \xi, \Delta) \quad (3.142)$$

avec la fonction $f(\tau, \xi, \Delta)$ vérifiant l'expression

$$f(\tau, \xi, \Delta) = \frac{d(d-1)[(d-1)\tau + 1]\Delta \xi^2 - (d-1)[\Delta(d+1) - d - \Delta\tau]\xi + 1}{(d-1)[(d-1)\tau + 1]\Delta \xi + d - 1}. \quad (3.143)$$

Pour la valeur $\Delta = 1$, le résultat (3.71) obtenu pour le puits de potentiel carré avec une barrière, présenté dans le paragraphe III-2.b est retrouvé. Dans la limite $k \rightarrow \infty$ (i. e. $\tau \rightarrow 0$), la surface de la sphère est infiniment absorbante et le résultat (3.62) obtenu pour le puits de potentiel carré, présenté dans le paragraphe III-2.a est bien vérifié. Dans la limite $k = 0$, la surface de la sphère est totalement réfléchissante et le résultat du cœur dur présenté dans la section II est retrouvé.

À partir des relations entre les variables ξ et τ et les temps de premiers passages pour atteindre et quitter la surface de la sphère, données par l'équation (3.78), les paramètres λ et k vérifient les expressions

$$\lambda = \frac{1}{t_{\text{esc}}}, \text{ et } k D_B = \frac{R}{t_\Sigma^*}, \quad (3.144)$$

consistantes avec leurs définitions correspondant respectivement aux taux de désorption et d'absorption de la particule sur la surface de la sphère.

L'optimisation de la fonction f a lieu pour $\tau^*(\Delta) = 0$ et

$$\xi^*(\Delta) = -\frac{1}{\Delta} + \sqrt{\frac{d}{(d-1)\Delta}}, \quad (3.145)$$

donnant la valeur optimale $f^*(\Delta) = f(\xi^*, \tau^*, \Delta)$ en fonction de Δ ,

$$f^*(\Delta) = -(d+1) - \frac{d}{\Delta} + \frac{2d^2}{\sqrt{d(d-1)\Delta}}. \quad (3.146)$$

Cette fonction est décroissante avec le paramètre Δ . Pour $\Delta < (d-1)/d \equiv \Delta_c$, la valeur de $\xi^*(\Delta)$ est négative, ce qui implique que la fonction $f(\tau, \xi, \Delta)$ n'ait pas de minimum local, soit $f^*(\Delta < \Delta_c) = 1/(d-1)$. Pour $\Delta > d/(d-1)$, la fonction $f^*(\Delta)$ devient négative ce qui implique que $D_e > D_B$ due à une diffusion plus rapide sur la sphère. La meilleure optimisation est alors réalisée pour $\Delta \gg 1$ pour une valeur $D_e/D_B = 1 + (d+1)\varphi$.

V Conclusion sur la dispersion dans un réseau périodique d'obstacles

Dans ce chapitre, nous avons donc étudié la dispersion de particules browniennes dans un réseau périodique d'obstacles sphériques attractifs. En l'absence de potentiel attractif sur la surface de la sphère, la dispersion des particules est décrite dans les limites diluées et encombrées par les expressions respectives de la diffusivité (3.24) et (3.36). L'expression de la limite diluée est obtenue à partir des travaux de Maxwell [117] et étonnamment valable pour une fraction volumique $\varphi \lesssim 0.4$. L'expression

de la limite encombrée, que nous avons construite à partir de l'approximation de Fick-Jacobs et des formules de Kubo développées par Guérin et Dean [47], est valable pour une fraction volumique $\varphi \gtrsim 0.68$.

En présence d'un potentiel, le comportement observé par Putzel *et al.* [116] est retrouvé ici. La dispersion est maximale pour un potentiel attractif sur la surface des sphères. Des expressions analytiques de la diffusivité effective ont été dérivées pour différents potentiels dans la limite diluée à partir des formules de Kubo exactes. Nous avons alors remarqué qu'elles satisfont la même optimisation (3.71) pour un potentiel concentré sur la surface des sphères avec une barrière de potentiel à franchir. Cette optimisation a alors été réécrite en fonction des temps de premier passage pour atteindre t_{Σ}^* et quitter t_{esc} la surface des sphères (3.78).

Enfin, nous avons montré l'analogie la diffusion de particules dans un potentiel attractif localisé sur la surface et la diffusion médiée par cette surface. La même optimisation (3.143) de la dispersion a été retrouvée pour un ratio entre les diffusivités dans le volume et sur la surface $\Delta = D_B/D_{\Sigma}$ égal à 1. Finalement, nous avons relié le taux d'absorption et de désorption avec les temps de premier passage pour atteindre et quitter la surface des sphères via l'équation (3.144). Ce genre de phénomène où la dispersion est augmentée lorsque la particule est piégée temporairement sur une surface, où la perte de temps est normalement intuitive, est similaire à un effet récemment identifié portant sur des temps de premier passage [193].

CHAPITRE 4

PARTICULES BROWNIENNES DANS UN PIÈGE OPTIQUE
EN PRÉSENCE DE FORCES NON CONSERVATIVES

I	Modélisation des particules browniennes dans un piège optique	91
I-1	Expressions du potentiel anharmonique et des forces de scattering	91
I-2	Simulations numériques	93
I-3	Grandeurs physiques expérimentales	93
II	Développement perturbatif pour une force de scattering faible	94
II-1	Expression générale pour une perturbation de l'équation de Fokker-Planck	95
II-2	Cas de la dynamique brownienne suramortie	96
II-3	Cas de la dynamique brownienne sous-amortie	98
III	Expressions stationnaires exactes	104
III-1	Expressions explicites dans le régime suramorti	104
III-2	Généralisation au régime sous-amorti	112
IV	Densités spectrales de puissance pour des particules sous-amorties	115
IV-1	Densité spectrale de puissance S_{zz}	115
IV-2	Signature de la brisure de symétrie par renversement du temps	118
V	Conclusion sur les vortex browniens	119

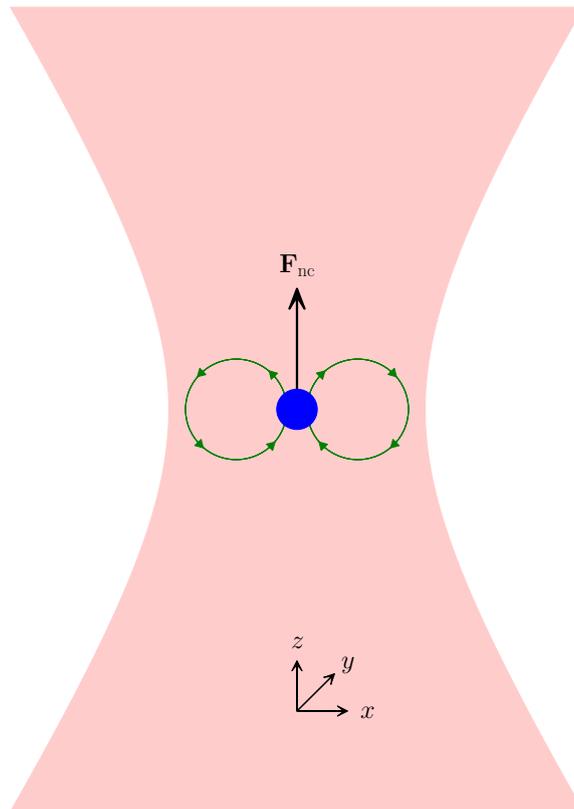


FIGURE 4.1 – Particule brownienne dans un piège optique. La laser agit sur la particule en la confinant grâce à un potentiel anharmonique. Une force scattering \mathbf{F}_{nc} non conservative, provenant de la pression de radiation appliquée par le laser, est également présente, créant des courants stationnaires appelés vortex browniens.

Dans ce chapitre, nous étudierons la dynamique stochastique de particules browniennes dans un piège optique en présence d'une force non conservative créée par la pression de radiation du laser. Les pièges et les pinces optiques développés par Ashkin dans les années 1970 et 1980 [120,121] permettent de piéger ou de manipuler des objets de petites dimensions à l'aide d'un faisceau laser. Ces pièges optiques ont été utilisés depuis dans de nombreux domaines pour manipuler notamment des cellules vivantes [122] (virus, bactéries), des colloïdes [123–125], des nanoparticules [126–130] ou des atomes ultra-froids [131]. Les pièges optiques ont également de nombreuses applications en biologie ou en physique. En effet, ils ont permis la caractérisation de l'élasticité des brins d'ADN [132–137], la mesure de l'intensité de petites forces [138–140] via le déplacement du centre du piège optique et le développement de méthodes pour la détection des ondes gravitationnelles [141] ou de l'énergie noire [142]. Ils ont également été utiles pour vérifier des résultats de la physique statistique hors-équilibre comme le théorème de fluctuation-dissipation [143–146] ou de la mécanique quantique [147]. Dans ce cas, l'aspect hors-équilibre est souvent obtenu en faisant bouger le centre du piège par l'opérateur.

Dans la plupart de ces études, le piège optique est essentiellement considéré comme harmonique. Cependant, la portée du piège est évidemment finie et le potentiel décroît loin du centre du faisceau laser. Celui-ci est donc généralement anharmonique, notamment pour des basses pressions où la friction est faible [148]. En plus de cette anharmonicité du potentiel, la pression de radiation du laser crée une force non conservative dans la direction longitudinale, dont l'importance a été récemment mise en évidence [139,148,149]. Il est donc intéressant de voir que le piège optique agit alors sur les particules browniennes comme un système hors-équilibre, ne vérifiant pas la distribution de Boltzmann, même lorsqu'il est statique (sans en bouger le centre). Cela conduit à la présence de courants stationnaires non nuls, décrivant les **vortex browniens** dont l'existence a été montrée pour des particules browniennes suramorties [150–154] à des températures et pressions ambiantes. L'expression de ces courants stationnaires a été obtenue perturbativement pour une petite force non conservative [154], ainsi que celle de la densité spectrale de puissance [153], toutes deux dans le régime suramorti.

Nous allons nous intéresser ici au régime sous-amorti en conservant le terme inertiel de l'équation de Langevin. Ce régime non caractérisé jusqu'à présent, est atteint quand le coefficient de friction devient faible, ce qui est réalisé dans la limite des faibles pressions. Dans de nombreuses expériences, un refroidissement actif du centre du faisceau est nécessaire [139,149,194] et la connaissance des forces créées par le laser pour toute pression est essentielle. De plus, beaucoup de travaux étudient des particules de plus en plus petites pour accéder à la limite quantique, ce qui nécessite la connaissance de ces phénomènes aux faibles pressions. En parallèle des travaux expérimentaux réalisés au Laboratoire Ondes et Matière d'Aquitaine par Yann Louyer et Yacine Amarouchene, nous avons calculé l'expression des courants stationnaires dans le régime sous-amorti (dans la limite de faibles pressions) pour décrire les vortex browniens ainsi que celle de la densité spectrale de puissance, deux grandeurs expérimentalement accessibles.

Dans la section I, nous allons tout d'abord poser le problème qui sera étudié dans tout le chapitre à partir d'une modélisation simplifiée du piège optique créé par le faisceau laser en présence d'une force non conservative. La partie du piège dérivant d'un potentiel sera considéré comme harmonique, pour se focaliser sur les effets de la force non conservative. L'accès aux simulations numériques y sera également présentée. Puis dans la section II, nous allons calculer la densité de probabilité et les courants stationnaires perturbativement pour une force non conservative faible dans le régime sous-amorti. L'allure de l'amplitude des courants (et donc des vortex browniens), ainsi que leur forme, sera obtenue en fonction de l'amortissement. Nous remarquerons que la géométrie des rouleaux sera indépendante de l'amortissement. Dans la section III, nous allons dériver l'expression exacte de la densité de probabilité et du courant stationnaire dans le régime suramorti à partir d'une méthode basée sur le calcul d'intégrales de chemin et de déterminants d'opérateurs. Cette expression exacte nous permettra d'obtenir l'ordre suivant de la déviation à petite force non conservative. Une généralisation possible pour le régime sous-amorti y sera également abordée. Enfin dans la section IV, nous allons calculer les expressions exactes des densités spectrales de puissance en présence de la force non conservative. De plus, nous montrerons par la brisure de la symétrie sous renversement du temps que la dynamique est bien hors-équilibre, et est donc bien à l'origine des vortex browniens.

I Modélisation des particules browniennes dans un piège optique

Dans cette section, nous allons détailler la modélisation des pièges optiques utilisée dans ce chapitre. La dynamique des particules browniennes dans un piège optique est décrite par l'équation de Langevin pour la position $\mathbf{x}(t)$ (en dimension 3) telle que

$$m \frac{d^2 \mathbf{x}}{dt^2}(t) = -\gamma \frac{d\mathbf{x}}{dt}(t) + \mathbf{F}(\mathbf{x}) + \sqrt{2k_B T \gamma} \boldsymbol{\xi}(t), \quad (4.1)$$

où m est la masse de la particule, γ le coefficient de friction, $\mathbf{F}(\mathbf{x})$ la force générée par le piège optique, T la température et $\boldsymbol{\xi}$ un bruit blanc gaussien vérifiant $\overline{\xi_i(t)\xi_j(t')} = \delta_{ij}\delta(t-t')$, où $\overline{\quad}$ représente la moyenne d'ensemble. Le régime sous-amorti ($m \neq 0$) peut être atteint pour un piège appliqué en phase gazeuse et pour une pression faible, impliquant un coefficient de friction faible. Dans un premier temps, nous allons montrer l'origine physique de la force $\mathbf{F}(\mathbf{x})$ à partir des propriétés du laser dans la section I-1, puis dans un second temps nous discuterons des analyses numériques et résultats expérimentaux respectivement dans les sections I-2 et I-3.

I-1 Expressions du potentiel anharmonique et des forces de scattering

Dans ce paragraphe, nous allons expliciter le modèle du piège optique démontré et utilisé par Gieseler *et al.* [148] et Yevick *et al.* [45], donnant l'accès à l'expression du potentiel et de la force non conservative qui seront utilisés dans ce chapitre. Nous allons reproduire ici les principales étapes de cette démonstration, pour donner une idée de l'origine physique des forces créées par le laser. Tout d'abord, le champ électrique produit par le laser est approximé par l'expression standard du faisceau gaussien (ici avec anisotropie), une solution particulière de l'équation de propagation de Helmholtz $(\nabla^2 + k^2)\mathbf{E}(\mathbf{x}) = 0$ dans le cadre de l'approximation paraxiale (si la particule reste proche de l'axe optique), s'écrivant

$$\mathbf{E}(\mathbf{x}) = \frac{E_0}{\sqrt{1 + \frac{z^2}{z_0^2}}} \exp \left[-\frac{x^2}{w_x^2(z)} - \frac{y^2}{w_y^2(z)} + i\phi(\mathbf{x}) \right] \mathbf{e}_x. \quad (4.2)$$

Le champ électrique est alors polarisé linéairement dans la direction \mathbf{e}_x . Les largeurs de faisceau en $\alpha = x, y$ sont des fonctions de la coordonnée z

$$w_\alpha(z) = w_\alpha \sqrt{1 + \frac{z^2}{z_0^2}}, \quad (4.3)$$

et la phase est donnée par

$$\phi(\mathbf{x}) = kz - \arctan \left(\frac{z}{z_0} \right) + \frac{k}{2} \frac{z(x^2 + y^2)}{z^2 + z_0^2}, \quad (4.4)$$

où $k = 2\pi/\lambda$ est le nombre d'onde (λ est la longueur d'onde du laser). Le paramètre z_0 est appelé *portée de Rayleigh* et est défini par $z_0 = \pi w_z^2/\lambda = kw_z^2/2$. Ce champ électrique, créé par le laser, induit un moment dipolaire sur la particule brownienne située à la position \mathbf{r} tel que

$$\mathbf{p}(\mathbf{x}, t) = \int_{-\infty}^{\infty} dt' \alpha(t-t') \mathbf{E}(\mathbf{x}, t) \quad (4.5)$$

avec la polarisabilité complexe (dans l'espace de Fourier) $\hat{\alpha}(\omega) = \alpha'(\omega) + i\alpha''(\omega)$ dont α' et α'' sont respectivement la partie réelle (dispersive) et imaginaire (dissipative). En supposant que la particule est sphérique de rayon R_p , plus petit que la longueur d'onde du laser λ ($kR_p < 1$), cette polarisabilité est donnée approximativement par [195, 196]

$$\hat{\alpha}(k) = \alpha_0 \left[1 - i \frac{k^3 \alpha_0}{6\pi \epsilon_0} \right]^{-1}, \quad (4.6)$$

avec $k = \omega/c$ par la relation de dispersion dans le vide. α_0 représente la polarisabilité de Clausius-Mossoti à fréquence nulle donnée par la relation

$$\alpha_0 = 4\pi \epsilon_0 R_p^3 \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2}, \quad (4.7)$$

où ϵ_0 est la permittivité du vide tandis que ϵ est la permittivité diélectrique relative de la particule.

La force créée par le laser et agissant sur les particules browniennes est alors donnée par la force de Lorentz dont l'expression est

$$\mathbf{F} = (\mathbf{p} \cdot \nabla)\mathbf{E} + \frac{d\mathbf{p}}{dt} \times \mathbf{B}. \quad (4.8)$$

Le champ magnétique \mathbf{B} est déduit du champ électrique par les équations de Maxwell et la force satisfait alors l'expression

$$\mathbf{F}(\mathbf{x}) = \frac{1}{4}\alpha'\nabla I(\mathbf{x}) + \frac{1}{2}\alpha''I(\mathbf{x})\nabla\phi(\mathbf{x}), \quad (4.9)$$

où $I(\mathbf{x}) = |\mathbf{E}(\mathbf{x})|^2$ est l'intensité du champ électrique. Le premier terme est conservatif et donne l'expression du potentiel $V(\mathbf{x})$ responsable du piégeage des particules

$$\mathbf{F}_{\text{grad}}(\mathbf{x}) = -\nabla V(\mathbf{x}) = \frac{1}{4}\alpha'\nabla I(\mathbf{x}), \quad (4.10)$$

tandis que le second terme est non conservatif et contribue à la pression de radiation du laser sous la forme d'une force de scattering [150, 197]

$$\mathbf{F}_{\text{scat}}(\mathbf{x}) = \frac{1}{2}\alpha''I(\mathbf{x})\nabla\phi(\mathbf{x}). \quad (4.11)$$

En considérant la particule près du centre du piège, nous pouvons développer la force pour un petit paramètre $z/z_0 \ll 1$. L'ordre le plus bas en perturbation de l'expression (4.2) donne un potentiel harmonique

$$V_{\text{harm}}(\mathbf{x}) = \kappa_x \frac{x^2}{2} + \kappa_y \frac{y^2}{2} + \kappa_z \frac{z^2}{2} \quad (4.12)$$

avec les raideurs $\kappa_x = \alpha'E_0^2/w_x^2$, $\kappa_y = \alpha'E_0^2/w_y^2$ et $\kappa_z = \alpha'E_0^2/2z_0^2$. En prenant compte l'ordre suivant, nous obtenons les premières anharmonicités du piège optique sous la forme

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_{\text{grad}}(\mathbf{x}) = & -\kappa_x x \left(1 - \frac{2x^2}{w_x^2} - \frac{2y^2}{w_y^2} - \frac{2z^2}{z_0^2} \right) \mathbf{e}_x - \kappa_y y \left(1 - \frac{2x^2}{w_x^2} - \frac{2y^2}{w_y^2} - \frac{2z^2}{z_0^2} \right) \mathbf{e}_y \\ & - \kappa_z z \left(1 - \frac{4x^2}{w_x^2} - \frac{4y^2}{w_y^2} - \frac{2z^2}{z_0^2} \right) \mathbf{e}_z. \end{aligned} \quad (4.13)$$

Un résumé des expressions de la densité spectrale de puissance, obtenues dans la littérature en présence de cette force uniquement, est présenté dans l'annexe G.

La force de scattering est donnée, quant à elle, par l'expression

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_{\text{scat}}(\mathbf{x}) = & \frac{\alpha''}{\alpha'} \kappa_z \left\{ kxz\mathbf{e}_x + kyz\mathbf{e}_y + \left[z_0(z_0k - 1) - \left(\frac{2z_0(z_0k - 1)}{w_x^2} - \frac{k}{2} \right) x^2 \right. \right. \\ & \left. \left. - \left(\frac{2z_0(z_0k - 1)}{w_y^2} - \frac{k}{2} \right) y^2 - \left(k - \frac{2}{z_0} \right) z^2 \right] \mathbf{e}_z \right\}, \end{aligned} \quad (4.14)$$

se décomposant naturellement en deux parties $\mathbf{F}_{\text{scat}}(\mathbf{x}) = \mathbf{F}_{\text{scat},1}(\mathbf{x}) + \mathbf{F}_{\text{scat},2}(\mathbf{x})$ suivant l'ordre de perturbation en $z \ll z_0$ avec

$$\mathbf{F}_{\text{scat},1}(\mathbf{x}) = \frac{\alpha''}{\alpha'} \kappa_z z_0 (z_0k - 1) \left(1 - \frac{2x^2}{w_x^2} - \frac{2y^2}{w_y^2} \right) \mathbf{e}_z = \varepsilon \kappa_x \frac{w_x}{\sqrt{2}} \left(1 - \frac{2x^2}{w_x^2} - \frac{2y^2}{w_y^2} \right) \mathbf{e}_z, \quad (4.15)$$

$$\mathbf{F}_{\text{scat},2}(\mathbf{x}) = \frac{\alpha''}{\alpha'} k \kappa_z (xz\mathbf{e}_x + yz\mathbf{e}_y - z^2\mathbf{e}_z) = \varepsilon' \kappa_x \frac{\sqrt{2}}{w_x} (xz\mathbf{e}_x + yz\mathbf{e}_y - z^2\mathbf{e}_z). \quad (4.16)$$

Ces deux forces ont été réécrites en définissant les petits paramètres ε et ε' tels que

$$\varepsilon = \frac{\alpha''}{\alpha'} \frac{w_x}{\sqrt{2}z_0} (z_0k - 1), \quad \varepsilon' = \frac{\alpha''}{\alpha'} z_0k \left(\frac{w_x}{\sqrt{2}z_0} \right)^3. \quad (4.17)$$

Ces paramètres dépendent du nombre d'onde k , de la longueur de faisceau w_x et de la portée de Rayleigh z_0 . Nous avons choisi de considérer les forces de scattering proportionnelles à κ_x pour être consistant avec l'approche de Moyes *et al.* [154], impliquant une expression non symétrique en x et y .

La force de scattering $\mathbf{F}_{\text{scat},2}(\mathbf{x})$ dont l'expression est donnée par l'équation (4.16), se réécrit en

supposant l'isotropie dans les directions x et y , en notant $a = w_x/\sqrt{2} = w_y/\sqrt{2}$ comme

$$\mathbf{F}_{\text{scat},2}(\mathbf{x}) = -\nabla U(\mathbf{x}) + \frac{\varepsilon'}{2\varepsilon} \mathbf{F}_{\text{scat},1}(\mathbf{x}), \quad (4.18)$$

en définissant le potentiel $U(\mathbf{x})$ tel que

$$U(\mathbf{x}) = -\frac{\varepsilon' \kappa}{a} \left[\frac{(x^2 + y^2)z}{2} - \frac{z^3}{3} \right] - \varepsilon' \kappa a \frac{z}{2}. \quad (4.19)$$

Ce potentiel ne contribue évidemment pas pour l'expression des courants stationnaires et change la distribution de Boltzmann en s'ajoutant au potentiel $V(\mathbf{x})$. Cela implique que les courants associés à la force non conservative $\mathbf{F}_{\text{scat},2}(\mathbf{x})$ sont identiques à ceux associés à la force non conservative $\mathbf{F}_{\text{scat},1}(\mathbf{x})$ avec une amplitude relative égale à $\varepsilon'/2\varepsilon$. Nous omettrons donc dans la suite les effets de la force non conservative $\mathbf{F}_{\text{scat},2}(\mathbf{x})$, qui peuvent être facilement décrits en fonction de ceux de $\mathbf{F}_{\text{scat},1}(\mathbf{x})$. Nous omettrons également, dans cette étude analytique, les effets anharmoniques du potentiel $V(\mathbf{x})$ en ne considérant que sa partie harmonique via le potentiel $V_{\text{harm}}(\mathbf{x})$.

L'équation de Langevin sous-amortie (4.1) se réécrit alors pour la force créée par le laser, sous une forme simplifiée, $\mathbf{F}(\mathbf{x}) = -\nabla V_{\text{harm}}(\mathbf{x}) + \mathbf{F}_{\text{scat},1}(\mathbf{x})$ vérifiant les expressions (4.12) et (4.15)

$$m\ddot{x} + \gamma\dot{x} + \kappa_x x = \sqrt{2\gamma k_B T} \xi_x, \quad (4.20)$$

$$m\ddot{y} + \gamma\dot{y} + \kappa_y y = \sqrt{2\gamma k_B T} \xi_y, \quad (4.21)$$

$$m\ddot{z} + \gamma\dot{z} + \kappa_z z = \varepsilon \kappa_x \frac{w_x}{\sqrt{2}} \left(1 - \frac{2x^2}{w_x^2} - \frac{2y^2}{w_y^2} \right) + \sqrt{2\gamma k_B T} \xi_z. \quad (4.22)$$

Il s'agit du modèle minimal avec une force non conservative pour étudier la dynamique de particules browniennes dans un piège optique. Ces équations de Langevin constituent notre point de départ pour l'étude de la dynamique de particules browniennes dans un piège optique pour de faibles pressions.

I-2 Simulations numériques

Pour réaliser les simulations numériques, nous intégrons les équations de Langevin (4.20-4.22) adimensionnées par la longueur $a \equiv w_x/\sqrt{2}$ et la pulsation $\omega_0 \equiv \sqrt{\kappa_x/m}$. Les coordonnées $\mathcal{X} = x/a$, $\mathcal{Y} = y/a$ et $\mathcal{Z} = z/a$ satisfont alors les équations

$$\ddot{\mathcal{X}} + Q^{-1}\dot{\mathcal{X}} + \mathcal{X} = \sqrt{2Q^{-1}} \frac{\sigma}{a} \xi_{\mathcal{X}} \quad (4.23)$$

$$\ddot{\mathcal{Y}} + Q^{-1}\dot{\mathcal{Y}} + \eta_y \mathcal{Y} = \sqrt{2Q^{-1}} \frac{\sigma}{a} \xi_{\mathcal{Y}} \quad (4.24)$$

$$\ddot{\mathcal{Z}} + Q^{-1}\dot{\mathcal{Z}} + \eta_z \mathcal{Z} = \varepsilon (1 - x^2 - \eta_y y^2) + \sqrt{2Q^{-1}} \frac{\sigma}{a} \xi_{\mathcal{Z}}, \quad (4.25)$$

où $Q \equiv m\omega_0/\gamma$ est le facteur de qualité, $\sigma^2 \equiv k_B T/\kappa_x$ caractérisant le bruit thermique et $\eta_y \equiv \kappa_y/\kappa_x = w_x^2/w_y^2$ et $\eta_z \equiv \kappa_z/\kappa_x = w_x^2/2z_0^2$ les ratios des raideurs en y et z par rapport à celle en x . Le facteur de qualité est le paramètre le plus important car il dépend de la pression P via le coefficient de frottement γ , impliquant des dynamiques suramorties pour $Q \ll 1$ ou sous-amorties pour $Q \gg 1$. Nous considérerons des facteurs de qualité entre 10^{-1} et 10^3 .

L'intégration numérique de ces équation est réalisée en utilisant l'algorithme développé par Sivak *et al.* [157] en temps discret, pour un processus dans l'espace des phases. Il permet d'obtenir des trajectoires correctes pour des pas de temps pas trop petits, permettant d'assurer tout de même la convergence de l'intégration numérique, de l'ordre de 10^{-2} environ.

I-3 Grandeurs physiques expérimentales

Dans ce paragraphe, nous allons donner les valeurs des paramètres obtenus expérimentalement. Pour commencer, une relation semi-phénoménologique entre le coefficient de friction dans un fluide et la pression est donnée par [128, 155, 156]

$$\gamma = 6\pi\eta_{\text{atm}} R_p \frac{0.619}{0.619 + Kn} (1 + c_K) \quad (4.26)$$

où R_p est le rayon de la particule et η_{atm} la viscosité dynamique de l'air à la pression atmosphérique P_{atm} . Kn représente le nombre de Knudsen, relié au libre parcours moyen $\lambda_{\text{mfp}} = (68\text{nm})P_{\text{atm}}/P$ inversement proportionnel à la pression P , par la relation $Kn = \lambda_{\text{mfp}}/R_p$. Enfin, le coefficient c_K est relié au nombre de Knudsen via la relation

$$c_K = \frac{0.31Kn}{0.785 + 1.152Kn + Kn^2}. \quad (4.27)$$

Dans la limite de petit Knudsen, soit quand le libre parcours moyen est petit devant le rayon des particules, le milieu est totalement continu et l'expression (4.26) satisfait la relation de Stokes $\gamma = 6\pi\eta_{\text{atm}}R_p$. Dans la limite de grand Knudsen, le coefficient de friction est proportionnel à la pression via la relation

$$\gamma = 6\pi\eta_{\text{atm}}R_p^2 \frac{0.619}{68\text{nm}} \frac{P}{P_{\text{atm}}}. \quad (4.28)$$

Ainsi, la limite des basses pressions est aussi celle des faibles frictions, permettant expérimentalement l'accès au régime sous-amorti.

Dans les expériences réalisées en parallèle de cette étude analytique, la nanoparticule piégée est faite de silice fondue considérée sphérique avec un rayon $R_p = 69\text{nm}$ et une masse volumique $\rho = 2200\text{kg/m}^3$. Le laser utilisé est caractérisé par sa longueur d'onde $\lambda = 1064\text{nm}$ et sa puissance $P_W = 424\text{mW}$. L'approximation du régime de Rayleigh $R_p \ll \lambda$ faite précédemment pour considérer un dipôle ponctuel est donc pertinente. Les paramètres du piège optique sont alors donnés par les longueurs de faisceau $w_x = 0.814\mu\text{m}$ et $w_y = 0.920\mu\text{m}$ et la portée de Rayleigh $z_0 = 2.112\mu\text{m}$. Les expériences sont réalisées à température ambiante $T = 300\text{K}$ et pour des pressions comprises entre 10^{-2}mbar et 10mbar .

Les paramètres physiques du modèle ont donc pour valeur $\sigma/a = 0.056$, $\varepsilon = 0.038$, $\varepsilon' = 0.003$, $\eta_y = 0.783$ et $\eta_z = 0.074$. Nous voyons alors que $\eta_y \simeq 1$ permettant de supposer, approximativement, une isotropie dans les directions x et y . De plus, nous remarquons que $\varepsilon' \ll \varepsilon$, justifiant l'omission de la force $\mathbf{F}_{\text{scat},2}(\mathbf{x})$. Pour donner un ordre d'idée, le facteur de qualité est égal à $Q = 23$ pour une pression $P = 10\text{mbar}$ et le régime sous-amorti est donc atteint pour les pressions étudiées. En effet, le facteur de qualité Q est inversement proportionnel à la pression P , dans la limite des basses pressions, à partir de la relation (4.28).

II Développement perturbatif pour une force de scattering faible

Dans cette section, nous allons dériver les expressions de la densité de probabilité et des courants stationnaires avec une analyse perturbative pour $\varepsilon \ll 1$. Nous considérons ici que les longueurs de faisceau w_x et w_y sont identiques, impliquant une isotropie dans les directions x et y et des raideurs κ_x et κ_y égales (notées κ dans la suite). Définissons maintenant $\eta = \eta_z$ comme le ratio entre les raideurs κ_z et κ_x strictement inférieur à 1 pour un faisceau gaussien. Les équations de Langevin (4.20-4.22) se réécrivent alors sous la forme

$$m\ddot{x}(t) + \gamma\dot{x}(t) + \kappa x(t) = \sqrt{2\gamma k_B T} \xi_x(t), \quad (4.29)$$

$$m\ddot{y}(t) + \gamma\dot{y}(t) + \kappa y(t) = \sqrt{2\gamma k_B T} \xi_y(t), \quad (4.30)$$

$$m\ddot{z}(t) + \gamma\dot{z}(t) + \eta\kappa z(t) = \varepsilon\kappa a \left(1 - \frac{x(t)^2 + y(t)^2}{a^2} \right) + \sqrt{2\gamma k_B T} \xi_z(t), \quad (4.31)$$

où la longueur a est définie par $a \equiv w_x/\sqrt{2}$.

Nous allons regarder ici la perturbation générée par la force de scattering non conservative sur la distribution de Boltzmann dérivée du potentiel harmonique $V_{\text{harm}}(\mathbf{x})$. Pour cela, nous calculerons l'expression de la densité de probabilité et des courants stationnaires induits par cette force non conservative. L'expression du courant dérivée dans le régime suramorti par Moyes *et al.* [154] sera vérifiée en présence de la même force de scattering. Nous comparerons nos résultats valables pour tout régime d'amortissement à ces derniers.

Tout d'abord, nous allons dériver un formalisme dans le paragraphe II-1 donnant l'expression de la déviation à la distribution de Boltzmann par une formule de Kubo. Puis dans les paragraphes II-2 et II-3, nous appliquerons ce formalisme respectivement dans les régimes suramorti et sous-amorti,

permettant d'obtenir l'expression de la densité de probabilité et des courants stationnaires à l'ordre $\mathcal{O}(\varepsilon)$ de la perturbation.

II-1 Expression générale pour une perturbation de l'équation de Fokker-Planck

Dans ce paragraphe, nous présentons un formalisme général donnant l'expression de la déviation à une densité de probabilité stationnaire (une distribution de Boltzmann) lorsque l'opérateur de transport est perturbé. Cette expression sera écrite sous la forme d'une intégrale temporelle similaire à une formule de Kubo. La densité de probabilité $p(\mathbf{y}; t)$ vérifie, dans l'espace des phases $\mathbf{y} = (\mathbf{x}, \mathbf{v})$, l'équation de Fokker-Planck pouvant être associée aux équations de Langevin (4.29-4.31)

$$\frac{\partial p}{\partial t}(\mathbf{y}; t) = -\mathcal{H}p(\mathbf{y}; t). \quad (4.32)$$

L'opérateur de Fokker-Planck \mathcal{H} est décomposé sous la forme $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \Delta\mathcal{H}$ correspondant au développement autour de l'état d'équilibre avec la partie non perturbée \mathcal{H}_0 et la partie perturbée $\Delta\mathcal{H}$ d'ordre $\mathcal{O}(\varepsilon)$. La distribution de Boltzmann, notée $P_0(\mathbf{y})$ dans la suite, satisfait l'équation non perturbée $\mathcal{H}_0 P_0(\mathbf{y}) = 0$. Nous cherchons alors la densité de probabilité stationnaire au premier ordre en perturbation s'écrivant sous la forme $P_s(\mathbf{y}) = P_0(\mathbf{y}) + \Delta P_0(\mathbf{y})$ où $\Delta P_0(\mathbf{y})$ vérifie l'équation

$$\mathcal{H}_0 \Delta P_0(\mathbf{y}) = -\Delta\mathcal{H}P_0(\mathbf{y}). \quad (4.33)$$

La solution de cette équation s'écrit formellement à l'aide de la pseudo-fonction de Green [98] $G_0(\mathbf{y}|\mathbf{y}')$ de l'opérateur \mathcal{H}_0 telle que

$$\Delta P_0(\mathbf{y}) = -\int d\mathbf{y}' G_0(\mathbf{y}|\mathbf{y}') \Delta\mathcal{H}P_0(\mathbf{y}'). \quad (4.34)$$

La pseudo-fonction de Green est égale à

$$G_0(\mathbf{y}|\mathbf{y}') = \int_0^\infty dt [p_0(\mathbf{y}, t|\mathbf{y}') - P_0(\mathbf{y})], \quad (4.35)$$

en fonction de la densité de probabilité $p_0(\mathbf{y}, t|\mathbf{y}')$ d'être à la coordonnée \mathbf{y} de l'espace des phases à l'instant t en partant initialement de la coordonnée \mathbf{y}' . La solution $\Delta P_0(\mathbf{y})$ est alors donnée par

$$\Delta P_0(\mathbf{y}) = -\int_0^\infty dt \int d\mathbf{y}' [p_0(\mathbf{y}, t|\mathbf{y}') - P_0(\mathbf{y})] \Delta\mathcal{H}P_0(\mathbf{y}'). \quad (4.36)$$

La relation de Bayes sous renversement du temps donne l'égalité

$$p_0(\mathbf{y}, t|\mathbf{y}') P_0(\mathbf{y}') = p_0(\mathbf{y}^*, t|\mathbf{y}^*) P_0(\mathbf{y}^*), \quad (4.37)$$

où $\mathbf{y}^* = (\mathbf{x}, -\mathbf{v})$ représentent les coordonnées de l'espace des phases sous le renversement du temps. À $t = 0$, remarquons la relation $P_0(\mathbf{y}^*) = P_0(\mathbf{y})$. Nous obtenons alors

$$\Delta P_0(\mathbf{y}) = -P_0(\mathbf{y}) \int_0^\infty dt \int d\mathbf{y}' [p_0(\mathbf{y}^*, t|\mathbf{y}^*) - P_0(\mathbf{y}')] \frac{\Delta\mathcal{H}P_0(\mathbf{y}')}{P_0(\mathbf{y}')} \quad (4.38)$$

$$= -P_0(\mathbf{y}) \int_0^\infty dt \int d\mathbf{y}' [p_0(\mathbf{y}', t|\mathbf{y}^*) - P_0(\mathbf{y}')] \frac{\Delta\mathcal{H}P_0(\mathbf{y}^*)}{P_0(\mathbf{y}^*)} \quad (4.39)$$

où le changement de variable $\mathbf{y} \rightarrow \mathbf{y}^*$ a été effectué pour trouver la seconde expression, en utilisant la relation $\mathbf{y}^{**} = \mathbf{y}$.

Notons $\langle f(\mathbf{y}_t) \rangle_{\mathbf{y}}$ la moyenne stochastique de toute fonction $f(\mathbf{y}_t)$ au temps t , sachant que $\mathbf{y}_0 = \mathbf{y}$ par rapport à la densité de probabilité $p_0(\mathbf{y}', t|\mathbf{y})$

$$\langle f(\mathbf{y}_t) \rangle_{\mathbf{y}} = \int d\mathbf{y}' p_0(\mathbf{y}', t|\mathbf{y}) f(\mathbf{y}') \quad (4.40)$$

et $\langle f(\mathbf{y}) \rangle_0$ la moyenne stochastique de toute fonction $f(\mathbf{y})$ par rapport à la densité de probabilité stationnaire $P_0(\mathbf{y})$

$$\langle f(\mathbf{y}) \rangle_0 = \int d\mathbf{y}' P_0(\mathbf{y}') f(\mathbf{y}'). \quad (4.41)$$

Nous obtenons alors

$$\frac{\Delta P_0(\mathbf{y})}{P_0(\mathbf{y})} = -\int_0^\infty dt \left[\left\langle \frac{\Delta\mathcal{H}P_0(\mathbf{y}_t^*)}{P_0(\mathbf{y}_t^*)} \right\rangle_{\mathbf{y}^*} - \left\langle \frac{\Delta\mathcal{H}P_0(\mathbf{y}^*)}{P_0(\mathbf{y}^*)} \right\rangle_0 \right]. \quad (4.42)$$

Nous avons donc montré que la perturbation de la distribution de Boltzmann est donnée par une formule de Kubo [30] dans l'espace des phases de coordonnée $\mathbf{y} = (\mathbf{x}, \mathbf{v})$. Ce résultat est valable pour tout opérateur de Fokker-Planck \mathcal{H} présentant une perturbation $\Delta\mathcal{H}$. Nous allons appliquer ce résultat dans les sections suivantes pour les dynamiques browniennes suramortie et sous-amortie pour dériver l'expression de la densité de probabilité stationnaire à l'ordre $\mathcal{O}(\varepsilon)$.

II-2 Cas de la dynamique brownienne suramortie

Dans ce paragraphe, nous allons traiter le cas particulier du régime suramorti où le terme inertiel $m\ddot{\mathbf{x}}$ est négligé. Nous allons appliquer le formalisme développé précédemment pour vérifier la solution perturbative calculée en 2015 par Moyses *et al.* [154] dans le régime suramorti. Le processus stochastique est caractérisé ici uniquement par la position \mathbf{x} de la particule, impliquant que les coordonnées de l'espace des phases s'écrivent $\mathbf{y} = \mathbf{x}$. L'opérateur de Fokker-Planck non perturbé \mathcal{H}_0 est défini par l'équation

$$\mathcal{H}_0 p(\mathbf{x}; t) = -D_0 \nabla \cdot [\nabla p(\mathbf{x}; t) + \beta \nabla V(\mathbf{x}) p(\mathbf{x}; t)], \quad (4.43)$$

décrivant une particule avec une diffusivité microscopique D_0 dans un potentiel $V(\mathbf{x})$ à la température β^{-1} . Son état stationnaire est donnée par la distribution de Gibbs-Boltzmann

$$P_0(\mathbf{x}) = \frac{1}{Z} \exp(-\beta V(\mathbf{x})), \quad (4.44)$$

normalisée par la constante Z . La perturbation créée par une petite force $\mathbf{F}_p(\mathbf{x})$ est donnée par la relation

$$\Delta\mathcal{H}P(\mathbf{x}, t) = D_0 \nabla \cdot [\beta \mathbf{F}_p(\mathbf{x}) p(\mathbf{x}; t)], \quad (4.45)$$

impliquant alors la relation

$$\frac{\Delta\mathcal{H}P_0(\mathbf{x})}{P_0(\mathbf{x})} = -\beta^2 D_0 \nabla V(\mathbf{x}) \cdot \mathbf{F}_p(\mathbf{x}) + \beta D_0 \nabla \cdot \mathbf{F}_p(\mathbf{x}). \quad (4.46)$$

La formule de Kubo (4.42) s'écrit alors, en remarquant la relation $\mathbf{x}^* = \mathbf{x}$, sous la forme

$$\frac{\Delta P_0(\mathbf{x})}{P_0(\mathbf{x})} = \beta D_0 \int_0^\infty dt [\langle \beta \nabla V(\mathbf{x}_t) \cdot \mathbf{F}_p(\mathbf{x}_t) - \nabla \cdot \mathbf{F}_p(\mathbf{x}_t) \rangle_{\mathbf{x}} - \langle \beta \nabla V(\mathbf{x}) \cdot \mathbf{F}_p(\mathbf{x}) - \nabla \cdot \mathbf{F}_p(\mathbf{x}) \rangle_0]. \quad (4.47)$$

La force perturbative \mathbf{F}_p peut être décomposée en partie conservative et non-conservative via la transformation de Helmholtz, sous la forme $\mathbf{F}_p = -\nabla U + \nabla \times \mathbf{A} = -\nabla U + \mathbf{F}_{nc}$ où le potentiel U est choisi de telle sorte que $\nabla \cdot \mathbf{F}_{nc} = 0$. En ne considérant que la partie potentielle, la probabilité stationnaire vérifie forcément la distribution de Boltzmann avec un potentiel $V + U$, tel que

$$P_s(\mathbf{x}) = \frac{\exp(-\beta V(\mathbf{x}) - \beta U(\mathbf{x}))}{\int d\mathbf{x} \exp(-\beta V(\mathbf{x}) - \beta U(\mathbf{x}))} \simeq P_0(\mathbf{x}) (1 - \beta U(\mathbf{x}) + \beta \langle U(\mathbf{X}) \rangle_0), \quad (4.48)$$

au premier ordre de la perturbation $U \ll V$. Cette relation peut être obtenue à partir de la formule de Kubo (4.47). Pour une fonction U quelconque, le résultat du calcul stochastique d'Itô [198] peut être utilisé pour écrire l'équation

$$\left\langle \frac{dU(\mathbf{x}_t)}{dt} \right\rangle = -D_0 \beta \langle \nabla V(\mathbf{x}_t) \cdot \nabla U(\mathbf{x}_t) \rangle + D_0 \langle \nabla^2 U(\mathbf{x}_t) \rangle. \quad (4.49)$$

En utilisant la relation $\mathbf{F} = -\nabla U$ dans l'équation (4.47), nous obtenons

$$\frac{\Delta P_0(\mathbf{x})}{P_0(\mathbf{x})} = \beta \int_0^\infty dt \left[\left\langle \frac{dU(\mathbf{x}_t)}{dt} \right\rangle_{\mathbf{x}} - \left\langle \frac{dU(\mathbf{x})}{dt} \right\rangle_0 \right]. \quad (4.50)$$

Le second terme de l'intégrale est évidemment nul car la moyenne stationnaire $\langle U(\mathbf{X}) \rangle_0$ ne dépend pas du temps. Le premier terme est intégré en remarquant les égalités $\langle U(\mathbf{x}_\infty) \rangle_{\mathbf{x}} = \langle U(\mathbf{x}) \rangle_0$ dans le régime stationnaire et $\langle U(\mathbf{x}_0) \rangle_{\mathbf{x}} = U(\mathbf{x})$ par la condition initiale. La déviation de la densité de probabilité s'écrit alors

$$\frac{\Delta P_0(\mathbf{x})}{P_0(\mathbf{x})} = -\beta U(\mathbf{x}) + \beta \langle U(\mathbf{x}) \rangle_0, \quad (4.51)$$

en accord avec l'équation (4.48).

En considérant maintenant la partie non conservative de la force $\mathbf{F}_{\text{nc}}(\mathbf{x})$, l'équation (4.47) se réécrit

$$\frac{\Delta P_0(\mathbf{x})}{P_0(\mathbf{x})} = -\beta U(\mathbf{x}) + \beta \langle U(\mathbf{x}) \rangle_0 + \beta^2 D_0 \int_0^\infty dt [\langle \nabla V(\mathbf{x}_t) \cdot \mathbf{F}_{\text{nc}}(\mathbf{x}_t) \rangle_{\mathbf{x}} - \langle \nabla V(\mathbf{x}) \cdot \mathbf{F}_{\text{nc}}(\mathbf{x}) \rangle_0], \quad (4.52)$$

où la relation $\nabla \cdot \mathbf{F}_{\text{nc}} = 0$ a été utilisée. La modification de l'état stationnaire est donc reliée au travail de la force non conservative dans la direction du potentiel $V(\mathbf{x})$.

Nous allons maintenant utiliser l'expression de $V(\mathbf{x}) = V_{\text{harm}}(\mathbf{x})$ et $\mathbf{F}_p(\mathbf{x}) = \mathbf{F}_{\text{scat},1}(\mathbf{x})$ données respectivement par le potentiel harmonique (4.12) et la force de scattering (4.15), se réécrivant en supposant l'isotropie dans les directions x et y sous la forme

$$V(\mathbf{x}) = \frac{\kappa}{2}(x^2 + y^2 + \eta z^2), \quad \mathbf{F}_p(\mathbf{x}) = \varepsilon \kappa a \left(1 - \frac{x^2 + y^2}{a^2} \right) \mathbf{e}_z. \quad (4.53)$$

En utilisant la décomposition en parties conservative et non conservative de la force de scattering, nous obtenons les expressions du potentiel $U(\mathbf{x})$ et de la force non conservative $\mathbf{F}_{\text{nc}}(\mathbf{x})$ tels que

$$U(\mathbf{x}) = -\varepsilon \kappa a z, \quad \mathbf{F}_{\text{nc}}(\mathbf{x}) = -\frac{\varepsilon \kappa}{a}(x^2 + y^2) \mathbf{e}_z, \quad (4.54)$$

impliquant la relation

$$\nabla V(\mathbf{x}) \cdot \mathbf{F}_{\text{nc}}(\mathbf{x}) = -\frac{\varepsilon \kappa^2 \eta}{a} z(x^2 + y^2). \quad (4.55)$$

Le calcul des moyennes stochastiques de cette quantité nécessite la connaissance de l'évolution temporelle de la position \mathbf{x}_t . Chaque coordonnée vérifie alors une équation de Langevin (non perturbée) correspondant à un processus d'Ornstein-Uhlenbeck. La fonction de corrélation de ce processus est bien connue (voir annexe E). En fixant la position initiale, égale à $\mathbf{x} = (x, y, z)$, nous pouvons obtenir les relations où $\lambda = \beta \kappa D_0$

$$\langle \nabla V(\mathbf{x}) \cdot \mathbf{F}_{\text{nc}}(\mathbf{x}) \rangle_{\mathbf{x}} = -\frac{\varepsilon \kappa^2 \eta}{a} z \left[\left(x^2 + y^2 - \frac{2}{\beta \kappa} \right) \exp(-(\eta + 2)\lambda t) + \frac{2}{\beta \kappa} \exp(-\eta \lambda t) \right], \quad (4.56)$$

$$\langle \nabla V(\mathbf{x}) \cdot \mathbf{F}_{\text{nc}}(\mathbf{x}) \rangle_0 = 0. \quad (4.57)$$

En remarquant que $\langle U(\mathbf{x}) \rangle_0 = 0$, nous obtenons alors la déviation à la distribution de Gibbs-Boltzmann

$$\frac{\Delta P_0(\mathbf{x})}{P_0(\mathbf{x})} = \frac{\varepsilon \beta \kappa z}{a} \left[a^2 - \frac{2}{\beta \kappa} + \frac{\eta}{\eta + 2} \left(\frac{2}{\beta \kappa} - x^2 - y^2 \right) \right]. \quad (4.58)$$

Ce résultat est consistant avec le résultat de Moyses *et al.* [154] obtenu pour le même potentiel harmonique et la même force non conservative considérée comme une perturbation. Ce résultat peut cependant être démontré plus rapidement pour une distribution $P_0(\mathbf{x})$ gaussienne, impliquant une déviation polynomiale pour une force perturbative polynomiale. En supposant la forme de la déviation, cohérente avec la formule de Kubo (4.42), telle que

$$\Delta P_0(\mathbf{x}) = P_0(\mathbf{x}) K(\mathbf{x}), \quad (4.59)$$

l'équation (4.33) se réécrit pour $K(\mathbf{x})$ comme

$$\nabla^2 K(\mathbf{x}) - \beta \nabla V(\mathbf{x}) \cdot \nabla K(\mathbf{x}) = \beta \nabla \cdot \mathbf{F}_p(\mathbf{x}) - \beta^2 \nabla V(\mathbf{x}) \cdot \mathbf{F}_p(\mathbf{x}). \quad (4.60)$$

Pour le potentiel et la force définis par l'équation (4.53), nous obtenons l'équation

$$\frac{\partial^2 K}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 K}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 K}{\partial z^2} - \beta \kappa x \frac{\partial K}{\partial x} - \beta \kappa y \frac{\partial K}{\partial y} - \beta \kappa \eta z \frac{\partial K}{\partial z} = -\varepsilon \beta^2 \kappa^2 a \eta z \left(1 - \frac{x^2 + y^2}{a^2} \right), \quad (4.61)$$

dont une solution polynomiale peut être trouvée sous la forme, respectant la symétrie dans le plan (x, y) , suivante

$$K(\mathbf{x}) = z [A + B(x^2 + y^2)]. \quad (4.62)$$

Les constantes A et B sont déterminées par identification des coefficients du polynôme obtenu après injection de la solution dans l'équation (4.61),

$$A = \frac{\varepsilon}{(\eta + 2)a} [-4 + \beta \kappa a^2 (\eta + 2)], \quad (4.63)$$

$$B = -\frac{\varepsilon \beta \kappa \eta}{(\eta + 2)a}, \quad (4.64)$$

en accord avec l'expression (4.58) obtenue précédemment et donc avec le résultat obtenu dans [154].

Nous avons obtenu une expression analytique pour la déviation à la distribution de Gibbs-Boltzmann dans le régime suramorti, satisfaisant l'expression (4.58) et en accord avec celui obtenu par Moyses *et al.* [154]. Nous allons maintenant appliquer le même raisonnement pour obtenir cette déviation dans le régime sous-amorti où les termes inertiels sont présents ($m \neq 0$), permettant de décrire l'état stationnaire pour une pression faible.

II-3 Cas de la dynamique brownienne sous-amortie

Dans ce paragraphe, nous traitons le cas général de la dynamique de particules browniennes avec un amortissement quelconque, où le terme inertiel n'est plus négligé. Nous allons appliquer le formalisme développé précédemment au régime sous-amorti décrit par les coordonnées dans l'espace des phases $\mathbf{y} = (\mathbf{x}, \mathbf{v})$ pour la position \mathbf{x} et la vitesse \mathbf{v} des particules. Dans un premier temps, nous allons calculer l'expression de la densité de probabilité stationnaire $\Delta P_0(\mathbf{x}, \mathbf{v})$ dans le paragraphe II-3.a à l'aide de notre formalisme. Puis dans le paragraphe II-3.b, nous en déduisons l'expression des densités de probabilité stationnaires marginales en positions $\Delta P_0(\mathbf{x})$ et en vitesses $\Delta P_0(\mathbf{v})$. Ensuite dans le paragraphe II-3.c, nous calculerons l'expression des courants stationnaires en positions $\overline{\mathbf{J}}_{\mathbf{x}}(\mathbf{x})$ et en vitesses $\overline{\mathbf{J}}_{\mathbf{v}}(\mathbf{v})$. Dans le paragraphe II-3.d, nous allons détailler l'obtention de ces courants stationnaires par des méthodes numériques. Enfin dans le paragraphe II-3.e, nous dériverons une expression de la circulation en fonction de l'amortissement, permettant de caractériser l'amplitude du courant en positions.

II-3.a Déviation de la densité de probabilité stationnaire

Dans ce paragraphe, nous allons dériver une expression de la déviation à la distribution de Maxwell-Boltzmann $\Delta P_0(\mathbf{x}, \mathbf{v})$ en appliquant le formalisme développé dans le paragraphe II-1. Dans le régime sous-amorti, l'opérateur de Fokker-Planck s'écrit

$$\mathcal{H}_0 p(\mathbf{x}, \mathbf{v}; t) = -\nabla_{\mathbf{v}} \cdot \left[\frac{k_B T \gamma}{m^2} \nabla_{\mathbf{v}} p(\mathbf{x}, \mathbf{v}; t) + \frac{\gamma \mathbf{v} + \nabla V(\mathbf{x})}{m} p(\mathbf{x}, \mathbf{v}; t) \right] + \nabla_{\mathbf{x}} \cdot [\mathbf{v} p(\mathbf{x}, \mathbf{v}; t)], \quad (4.65)$$

équivalente aux équations de Langevin (4.29-4.31) non perturbée pour $\varepsilon = 0$. La distribution de Maxwell-Boltzmann est alors donnée par l'expression

$$P_0(\mathbf{x}, \mathbf{v}) = \frac{1}{Z} \exp \left[-\frac{1}{2} \beta m \mathbf{v}^2 - \beta V(\mathbf{x}) \right] \quad (4.66)$$

où Z est une constante normalisant la distribution. La perturbation de l'opérateur de Fokker-Planck par une petite force $\mathbf{F}_p(\mathbf{x})$ est donnée par

$$\Delta \mathcal{H} p(\mathbf{x}, \mathbf{v}; t) = \frac{1}{m} \mathbf{F}_p(\mathbf{x}) \cdot \nabla_{\mathbf{v}} p(\mathbf{x}, \mathbf{v}; t), \quad (4.67)$$

impliquant alors la relation

$$\frac{\Delta \mathcal{H} P_0(\mathbf{x}, \mathbf{v})}{P_0(\mathbf{x}, \mathbf{v})} = -\beta \mathbf{v} \cdot \mathbf{F}_p(\mathbf{x}). \quad (4.68)$$

La déviation à la distribution de Maxwell-Boltzmann est alors obtenue en remplaçant la relation précédente dans la formule de Kubo (4.42)

$$\frac{\Delta P_0(\mathbf{x}, \mathbf{v})}{P_0(\mathbf{x}, \mathbf{v})} = -\beta \int_0^\infty dt [\langle \mathbf{v}_t \cdot \mathbf{F}_p(\mathbf{x}_t) \rangle_{\mathbf{x}, -\mathbf{v}} - \langle \mathbf{v} \cdot \mathbf{F}_p(\mathbf{x}) \rangle_0] = -\beta W(\mathbf{x}, -\mathbf{v}) + \beta W_0, \quad (4.69)$$

où la relation $\mathbf{v}^* = -\mathbf{v}$ a été utilisée. $W(\mathbf{x}, \mathbf{v})$ représente le travail de la force non conservative pour une position \mathbf{x} et une vitesse \mathbf{v} initiales tandis que W_0 représente le travail total de la force non conservative pour une position et vitesse initiales distribuées avec la distribution de Maxwell-Boltzmann $P_0(\mathbf{x}, \mathbf{v})$, tous deux obtenus après un temps $t \rightarrow \infty$.

Quand la force $\mathbf{F}_p(\mathbf{x})$ est conservative et dérive d'un potentiel $U(\mathbf{x})$, le résultat (4.51) du régime suramorti est retrouvé en utilisant la relation $\mathbf{v} = d\mathbf{x}/dt$. Il correspond à la modification de la distribution de Maxwell-Boltzmann par une perturbation du potentiel $V(\mathbf{x}) + U(\mathbf{x})$.

Nous allons maintenant considérer une solution de l'équation (4.69) sous la forme

$$\Delta P_0(\mathbf{x}, \mathbf{v}) = P_0(\mathbf{x}, \mathbf{v})K(\mathbf{x}, \mathbf{v}). \quad (4.70)$$

L'équation (4.33) se réécrit alors pour la fonction $K(\mathbf{x}, \mathbf{v})$ telle que

$$\frac{k_B T \gamma}{m^2} \nabla_{\mathbf{v}}^2 K(\mathbf{x}, \mathbf{v}) - \frac{\gamma}{m} \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} K(\mathbf{x}, \mathbf{v}) - \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{x}} K(\mathbf{x}, \mathbf{v}) + \frac{1}{m} \nabla_{\mathbf{x}} V(\mathbf{x}) \cdot \nabla_{\mathbf{v}} K(\mathbf{x}, \mathbf{v}) = -\mathbf{v} \cdot \beta \mathbf{F}_p(\mathbf{x}). \quad (4.71)$$

Nous cherchons une solution polynomiale suggérée par l'expression (4.69) lorsque les densités de probabilités sont gaussiennes. La forme du polynôme est donnée par $\langle \mathbf{v}_t \cdot \mathbf{F}_p(\mathbf{x}_t) \rangle_{\mathbf{x}, -\mathbf{v}}$, avec

$$\mathbf{v} \cdot \mathbf{F}_p(\mathbf{x}) = \varepsilon \kappa a v_z \left(1 - \frac{x^2 + y^2}{a^2} \right), \quad (4.72)$$

satisfaisant l'isotropie dans les directions x et y . La solution de l'équation (4.71) peut donc s'écrire sous la forme

$$K(\mathbf{x}, \mathbf{v}) = z \left[A + B(x^2 + y^2) + C(xv_x + yv_y) + D(v_x^2 + v_y^2) \right] + v_z \left[E + F(x^2 + y^2) + G(xv_x + yv_y) + H(v_x^2 + v_y^2) \right]. \quad (4.73)$$

Après la résolution d'un système linéaire à 8 équations (avec Mathematica), les constantes A à H sont déterminées par les expressions

$$A = \varepsilon \beta \kappa a - \frac{8\varepsilon \gamma^2}{a} \frac{(8 - 5\eta)\kappa m + 6\gamma^2}{[\eta \kappa m + 2\gamma^2][(\eta - 4)^2 \kappa m + 6(2 + \eta)\gamma^2]}, \quad (4.74)$$

$$B = -\frac{\varepsilon \eta \beta \kappa (\eta - 4)(\eta - 2)(\kappa m)^2 + 4(2\eta + 1)\gamma^2 \kappa m + 12\gamma^4}{a [\eta \kappa m + 2\gamma^2][(\eta - 4)^2 \kappa m + 6(2 + \eta)\gamma^2]}, \quad (4.75)$$

$$C = \frac{4\varepsilon \eta \beta \gamma \kappa m}{a} \frac{(\eta + 2)\kappa m + 6\gamma^2}{[\eta \kappa m + 2\gamma^2][(\eta - 4)^2 \kappa m + 6(2 + \eta)\gamma^2]}, \quad (4.76)$$

$$D = -\frac{2\varepsilon \eta \beta \kappa m^2}{a} \frac{(4 - \eta)\kappa m + 6\gamma^2}{[\eta \kappa m + 2\gamma^2][(\eta - 4)^2 \kappa m + 6(2 + \eta)\gamma^2]}, \quad (4.77)$$

$$E = \frac{8\varepsilon \gamma m}{a} \frac{(4 - \eta)\kappa m + 6\gamma^2}{[\eta \kappa m + 2\gamma^2][(\eta - 4)^2 \kappa m + 6(2 + \eta)\gamma^2]}, \quad (4.78)$$

$$F = -\frac{4\varepsilon \beta \gamma \kappa m}{a} \frac{(\eta + 2)\kappa m + 6\gamma^2}{[\eta \kappa m + 2\gamma^2][(\eta - 4)^2 \kappa m + 6(2 + \eta)\gamma^2]}, \quad (4.79)$$

$$G = -\frac{2\varepsilon \beta \kappa m^2}{a} \frac{\eta(\eta - 4)\kappa m + 6(\eta - 2)\gamma^2}{[\eta \kappa m + 2\gamma^2][(\eta - 4)^2 \kappa m + 6(2 + \eta)\gamma^2]}, \quad (4.80)$$

$$H = \frac{8\varepsilon \beta \gamma \kappa m^3}{a} \frac{\eta - 1}{[\eta \kappa m + 2\gamma^2][(\eta - 4)^2 \kappa m + 6(2 + \eta)\gamma^2]}. \quad (4.81)$$

Nous donc réussi à obtenir la déviation à la distribution de Maxwell-Boltzmann dans l'espace des phases (\mathbf{x}, \mathbf{v}) , avec l'expression de ces constantes. Pour obtenir des expressions plus explicites, nous allons regarder l'expression des densités de probabilité marginales de la position \mathbf{x} et de la vitesse \mathbf{v} .

Pour améliorer la lecture des résultats dans la suite, nous introduisons ici la fréquence d'oscillation ω_0 du piège harmonique par la relation $\omega_0^2 = \kappa/m$ ainsi que le taux d'amortissement Γ défini comme $\Gamma = \gamma/m$. Nous pouvons alors considérer le facteur de qualité Q défini par le ratio $Q = \omega_0/\Gamma$ qui quantifie l'amortissement du système. Les grands facteurs de qualité $Q \gg 1$ correspondent au régime sous-amorti tandis que les petits facteurs de qualité $Q \ll 1$ caractérisent le régime suramorti.

II-3.b Densités de probabilité stationnaires marginales

Dans ce paragraphe, nous allons déterminer l'expression des densités de probabilité stationnaires marginales en positions et en vitesses. La densité de probabilité marginale pour la position \mathbf{x} est donnée par la relation

$$\Delta P_0(\mathbf{x}) = \int d\mathbf{v} K(\mathbf{x}, \mathbf{v}) P_0(\mathbf{x}, \mathbf{v}). \quad (4.82)$$

À partir des équations (4.66) et (4.73), nous obtenons la relation

$$\frac{\Delta P_0(\mathbf{x})}{P_0(\mathbf{x})} = z \left[A + B(x^2 + y^2) + \frac{2D}{\beta m} \right]. \quad (4.83)$$

En utilisant les expressions (4.74), (4.75) et (4.77) respectives des constantes A , B et D , cette dernière équation se réécrit

$$\frac{\Delta P_0(\mathbf{x})}{P_0(\mathbf{x})} = \frac{\varepsilon \beta \kappa z}{a} \left[a^2 - \frac{2}{\beta \kappa} + \eta \frac{(\eta - 4)(\eta - 2)Q^4 + 4(2\eta + 1)Q^2 + 12}{[\eta Q^2 + 2][(\eta - 4)^2 Q^2 + 6(2 + \eta)]} \left(\frac{2}{\beta \kappa} - x^2 - y^2 \right) \right]. \quad (4.84)$$

Dans la limite sous-amortie $Q \gg 1$, nous trouvons

$$\frac{\Delta P_0(\mathbf{x})}{P_0(\mathbf{x})} = \frac{\varepsilon \beta \kappa z}{a} \left[a^2 - \frac{2}{\beta \kappa} + \frac{\eta - 2}{\eta - 4} \left(\frac{2}{\beta \kappa} - x^2 - y^2 \right) \right] \quad (4.85)$$

tandis que dans la limite suramortie, $Q \ll 1$, nous retrouvons le résultat de [154] et l'expression (4.58). En utilisant l'expression (4.84), nous pouvons obtenir les moments de la position de la particule. La moyenne de la hauteur verticale est donnée par

$$\langle z \rangle = \frac{\varepsilon a}{\eta} \left(1 - \frac{2}{\beta \kappa a^2} \right), \quad (4.86)$$

montrant que la particule est piégée, en remarquant que la vitesse moyenne selon l'axe vertical est nulle $\langle v_z \rangle = 0$. Ce résultat est indépendant du coefficient d'amortissement γ , et ne dépend que de la force de piégeage optique.

La densité de probabilité marginale pour la vitesse \mathbf{v} est définie par l'expression

$$\Delta P_0(\mathbf{v}) = \int d\mathbf{x} K(\mathbf{x}, \mathbf{v}) P_0(\mathbf{x}, \mathbf{v}). \quad (4.87)$$

En utilisant les équations (4.66) et (4.73), nous obtenons

$$\frac{\Delta P_0(\mathbf{v})}{P_0(\mathbf{v})} = v_z H \left(v_x^2 + v_y^2 - \frac{2}{\beta m} \right), \quad (4.88)$$

où la définition de la distribution des vitesses a été utilisée

$$P_0(\mathbf{v}) = \left(\frac{\beta m}{2\pi} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{\beta m \mathbf{v}^2}{2}\right). \quad (4.89)$$

L'expression (4.81) de la constante H donne

$$\frac{\Delta P_0(\mathbf{v})}{P_0(\mathbf{v})} = \frac{8\varepsilon \beta m v_z}{a \omega_0} \frac{Q^3(\eta - 1)}{[\eta Q^2 + 2][(\eta - 4)^2 Q^2 + 6(2 + \eta)]} \left(v_x^2 + v_y^2 - \frac{2}{\beta m} \right). \quad (4.90)$$

Les valeurs des moments de v_x , v_y et v_z ne changent pas au premier ordre de perturbation. Nous pouvons notamment remarquer que $\Delta P_0(\mathbf{v})$ s'annule dans les deux limites $Q \ll 1$ et $Q \gg 1$ des régimes suramorti et sous-amorti.

II-3.c Courants stationnaires en positions et en vitesses

Dans ce paragraphe, nous allons déterminer l'expression des courants stationnaires pour tout régime d'amortissement. Le courant stationnaire a été calculée uniquement pour une particule brownienne suramortie par Moyses *et al.* [154], à partir de l'expression de la densité de probabilité (4.58). Ici, nous pouvons avoir accès aux courants en positions et en vitesses notés respectivement $\mathbf{J}_x(\mathbf{x}, \mathbf{v})$ et $\mathbf{J}_v(\mathbf{x}, \mathbf{v})$, à partir de l'opérateur de Fokker-Planck (4.65) et (4.68), via la loi de conservation

$$\frac{\partial P(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t)}{\partial t} = -\mathcal{H}P(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) = -\nabla_x \cdot \mathbf{J}_x(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) - \nabla_v \cdot \mathbf{J}_v(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t). \quad (4.91)$$

Les expressions de ces courants dans l'état stationnaire sont alors données dans l'espace des phases par

$$\mathbf{J}_x(\mathbf{x}, \mathbf{v}) = \mathbf{v} P_s(\mathbf{x}, \mathbf{v}) \quad (4.92)$$

$$\mathbf{J}_v(\mathbf{x}, \mathbf{v}) = -\frac{k_B T \gamma}{m^2} \nabla_v P_s(\mathbf{x}, \mathbf{v}) - \frac{\gamma}{m} \mathbf{v} P_s(\mathbf{x}, \mathbf{v}) - \frac{1}{m} \nabla V(\mathbf{x}) P_s(\mathbf{x}, \mathbf{v}) + \frac{1}{m} \mathbf{F}_p(\mathbf{x}) P_s(\mathbf{x}, \mathbf{v}). \quad (4.93)$$

Les courants effectifs dans l'espace des positions $\overline{\mathbf{J}}_x(\mathbf{x})$ et dans l'espace des vitesses $\overline{\mathbf{J}}_v(\mathbf{v})$ sont

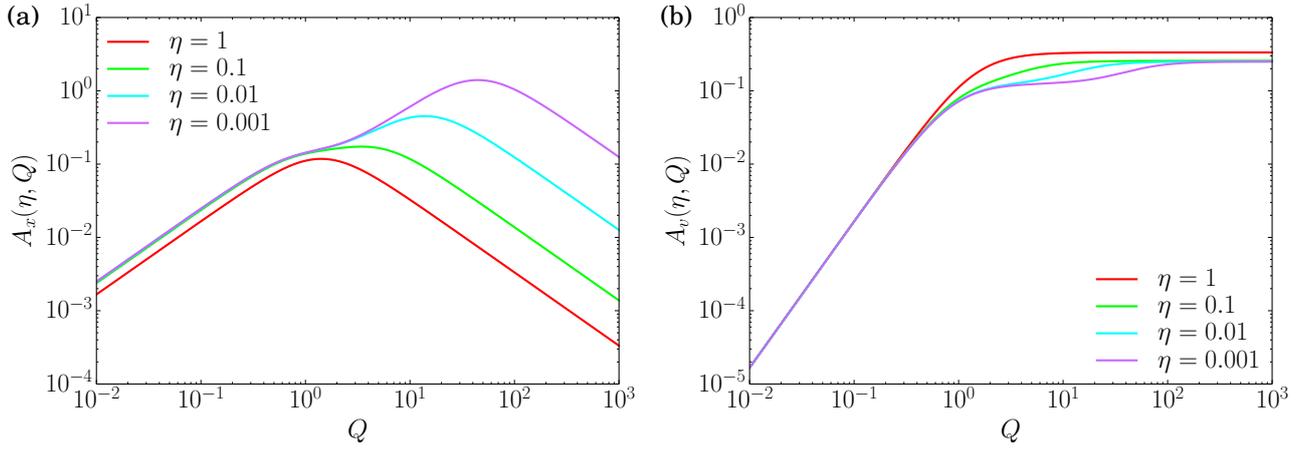


FIGURE 4.2 – (a) Amplitude $A_x(\eta, Q)$ du courant des positions $\overline{\mathbf{J}}_{\mathbf{x}}(\mathbf{x})$ en fonction du facteur de qualité Q pour plusieurs valeurs de η , dont l'expression est donnée par l'équation (4.98). Les comportements asymptotiques dans les limites $Q \ll 1$ et $Q \gg 1$ sont donnés par $A_x(\eta, Q) \sim Q$ et $A_x(\eta, Q) \sim Q^{-1}$ respectivement. Cette amplitude admet un maximum, dépendant de la variable η . (b) Amplitude $A_v(\eta, Q)$ du courant des vitesses $\overline{\mathbf{J}}_{\mathbf{v}}(\mathbf{v})$ en fonction du facteur de qualité Q pour plusieurs valeurs de η , dont l'expression est donnée par l'équation (4.103). Les comportements asymptotiques dans les limites $Q \ll 1$ et $Q \gg 1$ sont donnés par $A_v(\eta, Q) \sim Q^2$ et $A_v(\eta, Q) \sim 1/(4 - \eta)$ respectivement.

obtenus en intégrant respectivement $\mathbf{J}_{\mathbf{x}}(\mathbf{x}, \mathbf{v})$ sur les vitesses \mathbf{v} et $\mathbf{J}_{\mathbf{v}}(\mathbf{x}, \mathbf{v})$ sur les positions \mathbf{x} . En se rappelant que la partie conservative, *i. e.* non perturbée, satisfait la distribution de Maxwell-Boltzmann (4.66) et ne crée pas de courant, nous obtenons les expressions

$$\overline{\mathbf{J}}_{\mathbf{x}}(\mathbf{x}) = \int d\mathbf{v} \mathbf{v} P_0(\mathbf{x}, \mathbf{v}) K(\mathbf{x}, \mathbf{v}) \quad (4.94)$$

$$\overline{\mathbf{J}}_{\mathbf{v}}(\mathbf{v}) = - \int d\mathbf{x} P_0(\mathbf{x}, \mathbf{v}) \left[\frac{k_B T \gamma}{m^2} \nabla_{\mathbf{v}} K(\mathbf{x}, \mathbf{v}) + \frac{1}{m} \nabla V(\mathbf{x}) K(\mathbf{x}, \mathbf{v}) - \frac{1}{m} \mathbf{F}_p(\mathbf{x}) \right], \quad (4.95)$$

avec la définition (4.70) de la fonction $K(\mathbf{x}, \mathbf{v})$.

Commençons par regarder le courant des positions $\overline{\mathbf{J}}_{\mathbf{x}}(\mathbf{x})$. Avec la forme de $K(\mathbf{x}, \mathbf{v})$ donnée par l'expression (4.73), l'équation (4.94) devient

$$\overline{\mathbf{J}}_{\mathbf{x}}(\mathbf{x}) = \frac{P_0(\mathbf{x})}{\beta m} \left[Cz(x\mathbf{e}_x + y\mathbf{e}_y) - F \left(\frac{2}{\beta \kappa} - x^2 - y^2 \right) \mathbf{e}_z \right]. \quad (4.96)$$

En utilisant les expressions respectives (4.76) et (4.79) des constantes C et F , nous obtenons l'expression du courant effectif dans l'espace des positions,

$$\overline{\mathbf{J}}_{\mathbf{x}}(\mathbf{x}) = P_0(\mathbf{x}) \frac{4\epsilon\omega_0}{a} A_x(\eta, Q) \left[\eta z(x\mathbf{e}_x + y\mathbf{e}_y) + \left(\frac{2}{\beta \kappa} - x^2 - y^2 \right) \mathbf{e}_z \right], \quad (4.97)$$

en définissant l'amplitude $A_x(\eta, Q)$, dépendante de l'amortissement via le facteur de qualité Q ,

$$A_x(\eta, Q) = \frac{Q[(\eta + 2)Q^2 + 6]}{[\eta Q^2 + 2][(\eta - 4)^2 Q^2 + 6(2 + \eta)]}. \quad (4.98)$$

La géométrie du courant effectif $\overline{\mathbf{J}}_{\mathbf{x}}(\mathbf{x})$ est donc indépendante de l'amortissement. La forme générale de cette géométrie apparentée à des rouleaux convectifs, appelés vortex browniens dans la littérature, est tracée sur la figure 4.3 avec des lignes de champ. Le centre de ces rouleaux se situe au point $\rho^2 = 2/(\beta \kappa)$ et $z = 0$ comme souligné par Moyses *et al.* [154]. De plus, dans les limites suramortie $Q \ll 1$ et sous-amortie $Q \gg 1$, l'amplitude tend vers 0 respectivement comme $A_x(\eta, Q) \sim Q$ et $A_x(\eta, Q) \sim Q^{-1}$, impliquant que l'amplitude admet un maximum pour une valeur du facteur de qualité Q_{\max} , dépendante de η . Le comportement de A_x en fonction du facteur de qualité est tracé sur la figure 4.2a pour plusieurs valeurs de η . L'amplitude A_x croît quand η tend vers 0, cela est dû à la diminution de la raideur selon l'axe z , diminuant le piégeage de la particule et donc augmentant ses déplacements.

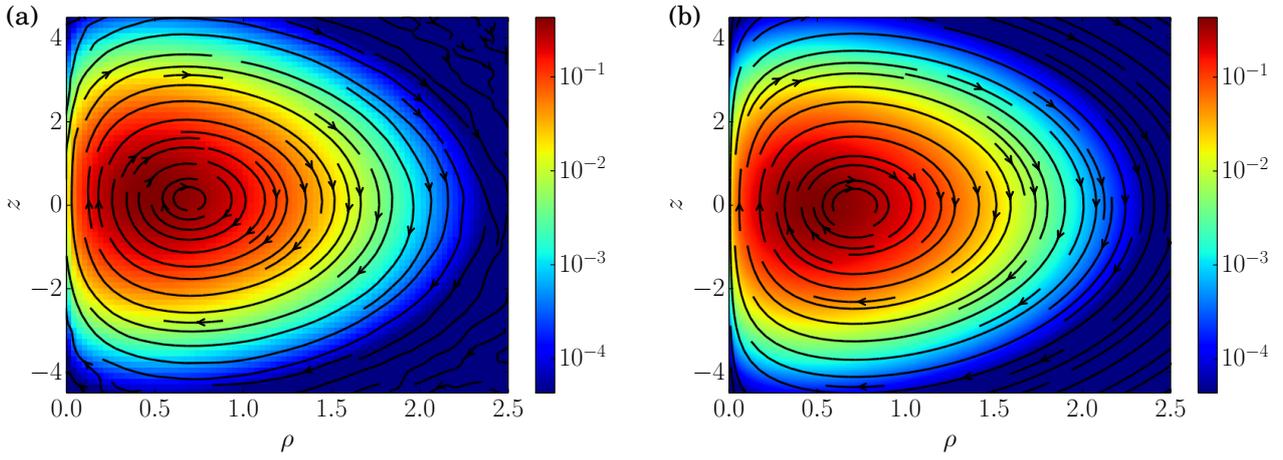


FIGURE 4.3 – Représentation de la densité de probabilité stationnaire $P_s(\mathbf{x})$ avec une échelle de couleur logarithmique, et du courant des positions $\overline{\mathbf{J}}_{\mathbf{x}}(\mathbf{x})$ avec des lignes de champ pour les paramètres $\sigma/a = 0.5$, $\varepsilon = 0.1$, $\eta = 0.2$ et $Q = 1$. **(a)** Résultats obtenus à partir des équations (4.106) et (4.107), où l’obtention des trajectoires est expliquée dans le paragraphe I-2. **(b)** Résultats perturbatifs obtenus à partir des équations (4.44), (4.58) et (4.97). Ils sont parfaitement en accord avec les résultats numériques.

Dans la limite suramortie, nous retrouvons l’expression de Moyses *et al.* [154]

$$\overline{\mathbf{J}}_{\mathbf{x}}(\mathbf{x}) = P_0(\mathbf{x}) \frac{2\varepsilon\beta\kappa D_0}{a(2+\eta)} \left[\eta z(x\mathbf{e}_x + y\mathbf{e}_y) + \left(\frac{2}{\beta\kappa} - x^2 - y^2 \right) \mathbf{e}_z \right], \quad (4.99)$$

où D_0 est le coefficient de diffusion microscopique défini par la relation d’Einstein $D_0 = k_B T/\gamma$. Dans la limite sous-amortie, nous obtenons l’expression du courant stationnaire en positions

$$\overline{\mathbf{J}}_{\mathbf{x}}(\mathbf{x}) = P_0(\mathbf{x}) \frac{4\varepsilon\gamma}{am} \frac{\eta + 2}{\eta(\eta - 4)^2} \left[\eta z(x\mathbf{e}_x + y\mathbf{e}_y) + \left(\frac{2}{\beta\kappa} - x^2 - y^2 \right) \mathbf{e}_z \right]. \quad (4.100)$$

Nous nous intéressons maintenant au courant des vitesses $\overline{\mathbf{J}}_{\mathbf{v}}(\mathbf{v})$. En utilisant l’expression (4.73), l’équation (4.95) devient

$$\overline{\mathbf{J}}_{\mathbf{v}}(\mathbf{v}) = -\frac{P_0(\mathbf{v})}{\beta m} \left[\left(\frac{2\gamma}{m} H + G \right) v_z(v_x\mathbf{e}_x + v_y\mathbf{e}_y) - \left(\frac{\gamma}{m} H + D \right) \left(\frac{2}{\beta m} - v_x^2 - v_y^2 \right) \mathbf{e}_z \right]. \quad (4.101)$$

Avec les expressions respectives (4.77), (4.80) et (4.81) des constantes D , G et H , nous obtenons l’expression du courant effectif dans l’espace des vitesses

$$\overline{\mathbf{J}}_{\mathbf{v}}(\mathbf{v}) = -P_0(\mathbf{v}) \frac{2\varepsilon}{a} A_v(\eta, Q) \left[v_z(v_x\mathbf{e}_x + v_y\mathbf{e}_y) + \left(\frac{2}{\beta m} - v_x^2 - v_y^2 \right) \mathbf{e}_z \right], \quad (4.102)$$

avec l’amplitude $A_v(\eta, Q)$ dépendant de l’amortissement via le facteur de qualité Q , définie par l’expression

$$A_v(\eta, Q) = \frac{Q^2[\eta(4-\eta)Q^2 + 2(\eta+2)]}{[\eta Q^2 + 2][(\eta-4)^2 Q^2 + 6(2+\eta)]}. \quad (4.103)$$

La géométrie du courant effectif dans l’espace des vitesses ne dépend pas de l’amortissement, de même que pour le courant effectif dans l’espace des positions, et est similaire à ce dernier en faisant la correspondance des coordonnées \mathbf{v} avec les coordonnées \mathbf{x} . L’amplitude A_v se comporte cependant différemment à A_x en fonction du facteur de qualité Q . En effet, dans la limite suramortie $Q \ll 1$, cette amplitude s’annule comme $A_v(\eta, Q) \sim Q^2$ tandis que dans la limite sous-amortie $Q \gg 1$, elle tend vers une constante positive dépendante de η , $A_v(\eta, Q) \sim 1/(4-\eta)$. Contrairement à A_x , l’amplitude A_v croît avec le paramètre η .

Dans la limite suramortie, le courant stationnaire en vitesses est égal à

$$\overline{\mathbf{J}}_{\mathbf{v}}(\mathbf{v}) = -P_0(\mathbf{v}) \frac{\varepsilon Q^2}{3a} \left[v_z(v_x\mathbf{e}_x + v_y\mathbf{e}_y) + \left(\frac{2}{\beta m} - v_x^2 - v_y^2 \right) \mathbf{e}_z \right], \quad (4.104)$$

tandis que dans la limite sous-amortie, il vaut

$$\overline{\mathbf{J}}_{\mathbf{v}}(\mathbf{v}) = -P_0(\mathbf{v}) \frac{2\varepsilon}{a(4-\eta)} \left[v_z(v_x \mathbf{e}_x + v_y \mathbf{e}_y) + \left(\frac{2}{\beta m} - v_x^2 - v_y^2 \right) \mathbf{e}_z \right]. \quad (4.105)$$

Comme le faisceau du laser est gaussien, le paramètre η défini comme le ratio des raideurs entre l'axe fort x et de l'axe faible z est inférieur à 1, et étudié expérimentalement pour une valeur $\eta \sim 0.074$. La divergence de cette dernière expression en $\eta = 4$ n'est donc pas inquiétante vu qu'elle n'apparaît pas en réalité.

II-3.d Obtention des grandeurs stationnaires par une analyse numérique

Dans ce paragraphe, nous allons montrer comment la densité de probabilité et le courant des positions peuvent être obtenus numériquement dans l'état stationnaire. Cela nous permettra de comparer nos résultats analytiques asymptotiquement exacts pour $\varepsilon \ll 1$ avec les simulations numériques expliquées dans le paragraphe I-2 pour $\eta_y = 1$ et $\eta_z = \eta$. La position de la particule dans l'espace des phases est alors notée $(\mathbf{x}_i, \mathbf{v}_i)$ au temps $t = i\Delta t$, et est calculée par l'algorithme de Sivak *et al.* [157] avec un pas de temps $dt \ll \Delta t$. Le domaine est alors discrétisé en volumes élémentaires $V = \Delta x \Delta y \Delta z$ où la densité de probabilité et le courant sont supposés constants [151]. La densité de probabilité vérifie alors l'expression discrétisée

$$P_0(\mathbf{x}) = \frac{1}{V\mathcal{N}} \sum_{i=1}^{\mathcal{N}} I(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}), \quad (4.106)$$

où $I(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}) = 1$ si la position de la particule \mathbf{x}_i est dans le volume élémentaire de \mathbf{x} , et \mathcal{N} est le nombre de points de la trajectoire considérée pour effectuer la moyenne stochastique. Pour obtenir la densité de probabilité stationnaire, nous considérons que $\omega_0 \Delta t \gg 1$. De même, le courant des positions est défini à partir de l'expression (4.94) discrétisée sous la forme

$$\overline{\mathbf{J}}_{\mathbf{x}}(\mathbf{x}) = \frac{1}{V\mathcal{N}} \sum_{i=1}^{\mathcal{N}} I(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}) \mathbf{v}_i, \quad (4.107)$$

où $\mathbf{v}_i = \dot{\mathbf{x}}_i$ est la vitesse de la particule au temps $t = i\Delta t$.

Les résultats numériques présentés sur la figure 4.2a, ont été obtenus pour les paramètres physiques $\varepsilon = 0.1$, $\sigma/a = 0.5$, $\eta = 0.2$ et $Q = 1$ choisis pour obtenir une amplitude du courant la plus importante possible tout en restant dans le cadre de la perturbation $\varepsilon \ll 1$. La discrétisation spatiale est choisie pour avoir 10^4 points sur la courbe bidimensionnelle, c'est-à-dire en prenant $\Delta x = \Delta y = 6\sigma/100$ et $\Delta z = 6\sigma_z/100$ avec $\sigma = \sqrt{\eta}\sigma_z$, à partir de la distribution de Gibbs-Boltzmann gaussienne de variance σ^2 . La simulation de la trajectoire est effectuée avec des pas de temps $\omega_0 dt = 10^{-2}$ pour assurer la convergence de l'algorithme de Sivak *et al.* [157], et le temps pour assurer l'état stationnaire est pris égal à $\omega_0 \Delta t = 10$. Pour avoir des fluctuations faibles autour de la valeur moyenne du courant stationnaire d'ordre $\mathcal{O}(\varepsilon)$, alors que la vitesse quadratique moyenne est d'ordre $\mathcal{O}(\varepsilon^0)$, il faut un grand nombre de réalisation \mathcal{N} de la trajectoire. Les résultats présentés ont nécessité un nombre de réalisation égal à $\mathcal{N} = 5.10^9$. L'accès au Mésocentre de Calcul Intensif Aquitain [199] permet, à l'aide de ses 3168 cœurs disponibles, un temps de simulation d'environ 5 heures pour obtenir la figure 4.3a (représentant un millier d'heures pour une simulation sur un cœur).

La figure 4.3a représente la densité de probabilité avec les échelles de couleurs tandis que le courant stationnaire est tracé avec un champ de vecteur. La figure 4.3b représente les mêmes quantités obtenues analytiquement à partir des équations (4.58) et (4.97). La perturbation obtenue au premier ordre en ε permet donc de décrire assez bien l'état stationnaire jusqu'à des valeurs $\varepsilon \sim 0.1$.

II-3.e Expression de la circulation du courant des positions

Dans ce paragraphe, nous allons caractériser l'amplitude du courant des positions A_x à partir de la circulation du courant, qui est accessible numériquement. La circulation du vortex brownien est définie par Roichman *et al.* [150] via l'expression

$$\Omega_0 = \frac{1}{2\pi} \int_{\mathcal{V}} d\mathbf{x} (\nabla \times \mathbf{J}_{\mathbf{x}}) \cdot \mathbf{e}_\theta. \quad (4.108)$$

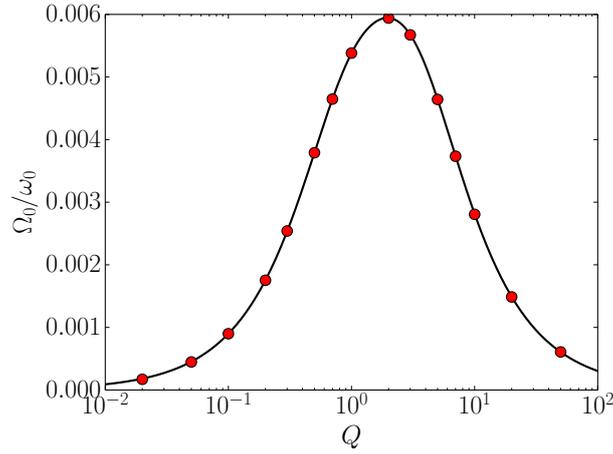


FIGURE 4.4 – Circulation Ω_0 du courant des positions $\overline{\mathbf{J}_{\mathbf{x}}}(\mathbf{x})$ en fonction du facteur de qualité Q pour les paramètres $\sigma/a = 0.5$, $\varepsilon = 0.1$ et $\eta = 0.2$. La courbe en trait plein correspond à l’expression analytique (4.110), reliée à l’amplitude A_x dont l’expression est donnée par l’équation (4.98). Les points correspondent à l’intégration numérique de l’équation (4.108) avec les courants des positions obtenus numériquement via la discrétisation (4.107). L’expression analytique de l’amplitude A_x semble alors correcte. La prédiction analytique d’un maximum est donc bien vérifiée.

En calculant le rotationnel et en notant J_ρ et J_z les composantes de $\mathbf{J}_{\mathbf{x}}$ selon respectivement \mathbf{e}_ρ et \mathbf{e}_z , la circulation se réécrit

$$\Omega_0 = \frac{1}{2\pi} \int d\mathbf{x} (\partial_z J_\rho - \partial_\rho J_z). \quad (4.109)$$

En réalisant cette dernière intégration avec l’expression (4.97), nous obtenons que l’expression de la circulation est proportionnelle à l’amplitude A_x

$$\frac{\Omega_0}{\omega_0} = \varepsilon \sqrt{\frac{2}{\pi\beta\kappa a^2}} A_x(\eta, Q). \quad (4.110)$$

La circulation du courant des positions présente donc un maximum pour un facteur de qualité Q_{\max} . La comparaison entre cette expression de la circulation et les résultats obtenus avec les simulations numériques est tracée sur la figure 4.4 en fonction du facteur de qualité Q . L’expression analytique correspond donc parfaitement aux simulations numériques.

III Expressions stationnaires exactes

Dans cette section, nous cherchons à obtenir des expressions exactes pour la densité de probabilité et du courant des positions stationnaires en supposant encore l’isotropie dans les directions x et y . Les équations de Langevin (4.29-4.31) sont toujours vérifiées. Nous voulons obtenir des résultats valables quelle que soit l’intensité de la force de scattering et donc pour toute valeur de ε . Dans la section III-1, nous étudierons tout d’abord le régime suramorti où un résultat, dans l’espace de Fourier, a été trouvé permettant d’accéder aux résultats perturbatifs aux ordres supérieurs, dans l’espace réel. Puis dans le paragraphe III-2, nous généraliserons ce résultat dans le régime sous-amorti, où il faut travailler dans l’espace des phases (\mathbf{x}, \mathbf{v}) .

III-1 Expressions explicites dans le régime suramorti

Dans ce paragraphe, nous dérivons une expression exacte pour la densité de probabilité stationnaire dans le régime suramorti, permettant d’obtenir une expression du courant stationnaire. Dans le régime

suramorti, les équations de Langevin (4.29-4.31) se réécrivent pour $m = 0$,

$$\dot{x}(t) + \lambda x(t) = \sqrt{2D_0}\xi_x(t), \quad (4.111)$$

$$\dot{y}(t) + \lambda y(t) = \sqrt{2D_0}\xi_y(t), \quad (4.112)$$

$$\dot{z}(t) + \eta\lambda z(t) = \varepsilon\lambda a \left(1 - \frac{x(t)^2 + y(t)^2}{a^2}\right) + \sqrt{2D_0}\xi_z(t), \quad (4.113)$$

avec le taux d'amortissement $\lambda = \kappa/\gamma$ et la diffusivité microscopique $D_0 = k_B T/\gamma$, obtenue à partir de la relation d'Einstein. $x(t)$ et $y(t)$ sont donc des processus d'Ornstein-Uhlenbeck identiques et indépendants, tandis que $z(t)$ est un processus d'Ornstein-Uhlenbeck avec une partie non conservative corrélée aux processus $x(t)$ et $y(t)$.

Dans un premier temps, nous allons dériver une expression exacte pour la densité de probabilité stationnaire en z , notée $P_s(z)$, dans le paragraphe III-1.a. Puis dans le paragraphe III-1.b, nous développerons une expression exacte pour la densité de probabilité stationnaire tridimensionnelle $P_s(\mathbf{x})$, nous permettant d'accéder aux ordres supérieurs dans le développement $\varepsilon \ll 1$. Enfin dans le paragraphe III-1.c, nous dériverons l'expression du courant stationnaire $\mathbf{J}_s(\mathbf{x})$.

III-1.a Dérivation de la probabilité stationnaire $P_s(z)$

Dans ce paragraphe, nous dérivons l'expression de la densité de probabilité stationnaire en z . Les positions finales des processus $x(t)$ et $y(t)$ sont donc laissées libres. Le processus $z(t)$ peut être décomposé sous la forme

$$z(t) = z_0 + z_B(t) + z_{nc}(t) \quad (4.114)$$

où $z_0 = \varepsilon a/\eta$ et $z_B(t)$ est un processus d'Ornstein-Uhlenbeck vérifiant l'équation de Langevin

$$\dot{z}_B(t) + \eta\lambda z_B(t) = \sqrt{2D}\xi_z(t), \quad (4.115)$$

tandis que $z_{nc}(t)$ est un processus soumis aux bruits $x(t)^2$ et $y(t)^2$, issus de la force non conservative

$$\dot{z}_{nc}(t) + \eta\lambda z_{nc}(t) = -\frac{\varepsilon\lambda}{a}[x(t)^2 + y(t)^2]. \quad (4.116)$$

Les processus $z_B(t)$ et $z_{nc}(t)$ ainsi définis sont indépendants. La densité de probabilité stationnaire en z peut alors se réécrire sous la forme

$$P_s(z) = \int dz' P_B(z') P_{nc}(z - z_0 - z'), \quad (4.117)$$

avec les densités de probabilité stationnaires $P_B(z_B)$ du processus $z_B(t)$ et $P_{nc}(z_{nc})$ du processus $z_{nc}(t)$. La première est donnée par la distribution de Gibbs-Boltzmann (état d'équilibre du processus d'Ornstein-Uhlenbeck)

$$P_B(z_B) = \sqrt{\frac{\eta}{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{\eta z_B^2}{2\sigma^2}\right), \quad (4.118)$$

avec $\sigma^2 = k_B T/\kappa = D_0/\lambda$. Le problème principal de notre étude repose donc sur la détermination de la densité de probabilité stationnaire $P_{nc}(z_{nc})$ du déplacement non conservatif.

En intégrant l'équation (4.116) sur l'intervalle de temps $[0, T]$, le processus $z_{nc}(t)$ correspond à la réponse aux processus $x(t)^2$ et $y(t)^2$ (identiques et indépendants) et s'écrit

$$z_{nc}(T) = z_0 \exp(-\eta\lambda T) - \frac{\varepsilon\lambda}{a} \int_0^T dt e^{-\eta\lambda(T-t)} [x(t)^2 + y(t)^2]. \quad (4.119)$$

Nous considérons, dans la suite, la limite $T \rightarrow \infty$ correspondant au régime stationnaire, que nous voulons caractériser. En négligeant le premier terme, nous obtenons l'expression

$$z_{nc}(T) \simeq -\frac{\varepsilon\lambda}{a} \int_0^T dt e^{-\eta\lambda(T-t)} [x(t)^2 + y(t)^2], \quad (4.120)$$

où $x(t)$ et $y(t)$ sont des processus d'Ornstein-Uhlenbeck décrits par l'équation de Langevin

$$\dot{x}(t) + \lambda x(t) = \sqrt{2D}\xi_x(t). \quad (4.121)$$

Le processus $z_{\text{nc}}(T)$ est donc à valeurs strictement négatives. La densité de probabilité $P_{\text{nc}}(z_{\text{nc}})$ peut être vue comme la moyenne stochastique sur les chemins $x(t)$ et $y(t)$ contribuant au processus $z_{\text{nc}}(T)$ vérifiant l'équation (4.120). Elle s'écrit alors

$$P_{\text{nc}}(z_{\text{nc}}) = \left\langle \delta \left(z_{\text{nc}} + \frac{\varepsilon\lambda}{a} \int_0^T dt e^{-\eta\lambda(T-t)} [x(t)^2 + y(t)^2] \right) \right\rangle_{x(t), y(t)}, \quad (4.122)$$

où les moyennes sont définies à l'aide d'intégrales de chemin telles que

$$\langle f[x(t)] \rangle_{x(t)} = \int \mathcal{D}[x(t)] P[x(t)] f[x(t)]. \quad (4.123)$$

Pour réaliser cette moyenne stochastique, il faut connaître la distribution $P[x(t)]$ (identique à $P[y(t)]$) du processus d'Ornstein-Uhlenbeck $x(t)$ décrit par l'équation de Langevin (4.121). Il s'agit d'un processus gaussien avec la corrélation temporelle

$$C(t-t') = \overline{x(t)x(t')} = \sigma^2 \exp(-\lambda|t-t'|). \quad (4.124)$$

La distribution $P[x(t)]$ est alors donnée par l'expression

$$P[x(t)] \propto \exp \left(-\frac{1}{2} \int dt dt' x(t) C^{-1}(t, t') x(t') \right) \quad (4.125)$$

avec l'expression de $C^{-1}(t, t')$ démontrée dans l'annexe E et donnée par l'équation (E.9) s'écrivant

$$C^{-1}(t, t') = \frac{1}{2\lambda\sigma^2} [-\delta''(t-t') + \lambda^2\delta(t-t')]. \quad (4.126)$$

Les conditions initiale et finale du processus d'Ornstein-Uhlenbeck sont laissées libres. Dans un premier temps, nous avons considéré des conditions de Neumann $\dot{x}(0) = 0$ et $\dot{x}(T) = 0$ qui semblaient évidentes. Mais, celles-ci ne correspondent pas au processus d'Ornstein-Uhlenbeck avec l'action (4.126). Dans l'annexe E, nous avons alors dérivé les **vraies** conditions aux limites correspondant à des conditions libres, satisfaisant les équations (E.16) et (E.18)

$$\dot{x}(0) - \lambda x(0) = 0, \quad \dot{x}(T) + \lambda x(T) = 0, \quad (4.127)$$

à associer avec l'opérateur défini par l'équation (4.126).

La transformée de Laplace, de variable s , de la densité de probabilité en z , notée $\widehat{P}_{\text{nc}}(s)$, est alors définie par

$$\widehat{P}_{\text{nc}}(s) = \int_0^{+\infty} dz_{\text{nc}} \exp(-sz_{\text{nc}}) P_{\text{nc}}(-z_{\text{nc}}). \quad (4.128)$$

Comme les processus $x(t)$ et $y(t)$ sont indépendants, l'équation (4.122) se réécrit

$$\widehat{P}_{\text{nc}}(s) = \left\langle \exp \left(-\frac{\varepsilon\lambda s}{a} \int_0^T dt e^{-\eta\lambda(T-t)} x(t)^2 \right) \right\rangle_{x(t)}^2. \quad (4.129)$$

À l'aide de l'équation (4.125), nous obtenons alors que $\widehat{P}_{\text{nc}}(s)$ est une intégrale gaussienne s'écrivant

$$\widehat{P}_{\text{nc}}(s) \propto \left[\int \mathcal{D}[x(t)] \exp \left(-\frac{1}{2} \int_0^T dt x(t) \mathcal{L}_s(t) x(t) \right) \right]^2 \quad (4.130)$$

avec l'opérateur \mathcal{L}_s défini, à partir de l'équation (4.126), par la relation

$$\mathcal{L}_s(t) = \frac{1}{2\lambda\sigma^2} \left[-\frac{d^2}{dt^2} + \lambda^2 \right] + \frac{2\varepsilon\lambda s}{a} e^{-\eta\lambda(T-t)}. \quad (4.131)$$

En remarquant que la condition de normalisation de la densité de probabilité stationnaire $P_{\text{nc}}(z_{\text{nc}})$ implique que $\widehat{P}_{\text{nc}}(0) = 1$, le calcul de l'intégrale gaussienne donne le résultat exact

$$\widehat{P}_{\text{nc}}(s) = \frac{\det \mathcal{L}_0}{\det \mathcal{L}_s}. \quad (4.132)$$

Nous allons maintenant calculer la valeur du déterminant de l'opérateur \mathcal{L}_s avec la méthode développée par Kirsten et McKane [200–202]. Pour cela, l'opérateur est réécrit sous la forme $-d^2/d\tau^2 + \phi(\tau)$

en réalisant le changement de variable $\tau = t/T$, pour l'intervalle de temps $[0, 1]$,

$$\mathcal{L}_s(\tau) = -\frac{d^2}{d\tau^2} + \lambda^2 T^2 \left(1 + \frac{4\varepsilon s \sigma^2}{a} e^{-\eta \lambda T(1-\tau)} \right). \quad (4.133)$$

Les conditions libres (4.127) se réécrivent pour le processus $X(\tau) = x(T\tau)$ sous la forme

$$X'(0) - \lambda T X(0) = 0, \quad X'(1) + T \lambda X(1) = 0, \quad (4.134)$$

avec la notation $X'(\tau) = dX/d\tau$. En suivant les notations de [200], nous définissons deux matrices M et N de $\mathcal{M}_2(\mathbb{R})$ satisfaisant la relation

$$M \begin{pmatrix} X(0) \\ X'(0) \end{pmatrix} + N \begin{pmatrix} X(1) \\ X'(1) \end{pmatrix} = 0, \quad (4.135)$$

avec les contraintes $\det M = 0$ et $\det N = 0$. Nous pouvons alors choisir les matrices

$$M = \begin{pmatrix} -\lambda T & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad N = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ \lambda T & 1 \end{pmatrix}. \quad (4.136)$$

En définissant alors deux solutions indépendantes $y_1(\tau, s)$ et $y_2(\tau, s)$ de l'équation différentielle $\mathcal{L}_s y_i = 0$, nous obtenons alors l'expression du déterminant

$$\frac{\det \mathcal{L}_s}{\det \mathcal{L}_0} = \frac{\det[M + NY(1, s)]}{\det[M + NY(1, 0)]} \quad (4.137)$$

avec la matrice $Y(\tau, s)$ définie par

$$Y(\tau, s) = \begin{pmatrix} y_1(\tau, s) & y_2(\tau, s) \\ y_1'(\tau, s) & y_2'(\tau, s) \end{pmatrix}, \quad (4.138)$$

où $y_1'(\tau, s)$ représente la dérivée de $y_1(\tau, s)$ par rapport à τ , et satisfaisant la condition initiale $Y(0, s) = 1$. L'expression développée de $\det[M + NY(1, s)]$ est donnée par

$$\det[M + NY(1, s)] = -\lambda T [y_2'(1, s) + \lambda T y_2(1, s)] - [y_1'(1, s) + \lambda T y_1(1, s)]. \quad (4.139)$$

La solution de ce problème est unique et peut être obtenue en connaissant une base de solution de l'équation différentielle homogène d'ordre 2, $\mathcal{L}_s y_i = 0$. Nous pourrions alors les résoudre pour un temps T quelconque et prendre la limite $T \rightarrow \infty$ ensuite. Ce calcul est présenté dans la section I de l'annexe F. Ici, nous allons simplifier les calculs en prenant dès maintenant la limite $T \rightarrow \infty$. Cela implique un développement avec une couche limite située en $\tau = 1$.

En dehors de la couche limite, la limite $T \rightarrow \infty$ peut être prise dans l'expression (4.133) donnant l'opérateur

$$\mathcal{L}_s^{(\text{out})}(\tau) = -\frac{d^2}{d\tau^2} + \lambda^2 T^2 = \mathcal{L}_0. \quad (4.140)$$

Les deux solutions indépendantes sont alors obtenues

$$y_1(\tau, 0) = \text{ch}(\lambda T \tau), \quad y_2(\tau, 0) = \frac{1}{\lambda T} \text{sh}(\lambda T \tau), \quad (4.141)$$

possédant le même comportement proche de la couche limite en $\tau = 1$ (et pour $T \rightarrow \infty$), donné par

$$y^{(\text{out})}(\tau) = \exp(\lambda T \tau), \quad (4.142)$$

telle que $y_1 \sim y^{(\text{out})}/2$ et $y_2 \sim y^{(\text{out})}/2\lambda T$. Les solutions y_1 et $\lambda T y_2$ sont donc identiques dans la couche limite. Nous pouvons alors chercher une seule solution dans la couche limite, notée $y(\tau, s)$, satisfaisant la condition de raccordement $y(\tau \rightarrow 1, s) \simeq y^{(\text{out})}(\tau)$. Le déterminant de $M + NY(1, s)$ se réécrit alors simplement comme

$$\det[M + NY(1, s)] \propto y'(1, s) + \lambda T y(1, s). \quad (4.143)$$

Nous effectuons alors le changement de variable dans la couche limite $\tau = 1 - \tilde{\tau}/\lambda T$. L'opérateur \mathcal{L}_s défini par l'équation (4.133) s'écrit alors sous la forme

$$\mathcal{L}_s^{(\text{in})}(\tilde{\tau}) = -\lambda^2 T^2 \frac{d^2}{d\tilde{\tau}^2} + \lambda^2 T^2 \left(1 + \frac{4\varepsilon s \sigma^2}{a} e^{-\eta \tilde{\tau}} \right), \quad (4.144)$$

dans la couche limite. La fonction $\tilde{y}(\tilde{\tau}, s) = y(\tau, s)$ est alors définie, vérifiant l'équation différentielle

$\mathcal{L}_s^{(\text{in})}\tilde{y} = 0$, indépendante de T . La condition de raccordement est alors donnée par l'équation

$$\tilde{y}(\tilde{\tau} \rightarrow \infty, s) \simeq \exp(-\tilde{\tau}), \quad (4.145)$$

et le déterminant de $M + NY(1, s)$ se réécrit

$$\det[M + NY(1, s)] \propto -\tilde{y}'(0, s) + \tilde{y}(0, s). \quad (4.146)$$

La base de solutions satisfaisant l'équation différentielle $\mathcal{L}_s^{(\text{in})}\tilde{y} = 0$ avec l'opérateur $\mathcal{L}_s^{(\text{in})}$ défini par l'équation (4.144) est donnée à partir des fonctions de Bessel modifiées I_ν et K_ν , comme

$$\tilde{y}(\tilde{\tau}, s) = C_1 I_\alpha(X_s e^{-\eta\tilde{\tau}/2}) + C_2 K_\alpha(X_s e^{-\eta\tilde{\tau}/2}) \quad (4.147)$$

avec les variables adimensionnées $\alpha = 2/\eta$ et X_s satisfaisant la relation

$$X_s = \frac{4\sigma}{\eta} \sqrt{s} \sqrt{\frac{\varepsilon}{a}}. \quad (4.148)$$

Dans la limite $\tilde{\tau} \rightarrow \infty$, l'argument des fonctions de Bessel $X_s e^{-\eta\tilde{\tau}/2}$ tend vers zéro. En considérant le comportement de celles-ci en 0, satisfaisant

$$I_\alpha(Z \rightarrow 0) \simeq \frac{1}{\Gamma(\alpha + 1)} \left(\frac{Z}{2}\right)^\alpha, \quad K_\alpha(Z \rightarrow 0) \simeq \frac{\Gamma(\alpha)}{2} \left(\frac{2}{Z}\right)^\alpha \quad (4.149)$$

nous obtenons le comportement de $\tilde{y}(\tilde{\tau}, s)$ en dehors de la couche limite,

$$\tilde{y}(\tilde{\tau} \rightarrow \infty) = \frac{C_1}{\Gamma(\alpha + 1)} \left(\frac{X_s}{2}\right)^\alpha e^{-\tilde{\tau}} + C_2 \frac{\Gamma(\alpha)}{2} \left(\frac{2}{X_s}\right)^\alpha e^{\tilde{\tau}} \quad (4.150)$$

impliquant, grâce à la condition de raccordement (4.145), la détermination des constantes $C_2 = 0$ et $C_1 = \Gamma(\alpha + 1)(2/X_s)^\alpha$. Nous obtenons alors l'expression de la solution dans la couche limite

$$\tilde{y}(\tilde{\tau}, s) = \Gamma(\alpha + 1) \left(\frac{2}{X_s}\right)^\alpha I_\alpha(X_s e^{-\eta\tilde{\tau}/2}). \quad (4.151)$$

Le comportement de cette fonction en $\tilde{\tau} = 0$ est donnée via

$$\tilde{y}(0, s) = \Gamma(\alpha + 1) \left(\frac{2}{X_s}\right)^\alpha I_\alpha(X_s) \quad (4.152)$$

$$\tilde{y}'(0, s) = \Gamma(\alpha + 1) \left(\frac{2}{X_s}\right)^\alpha \left[-\frac{X_s}{\alpha} I_{\alpha-1}(X_s) + I_\alpha(X_s) \right] \quad (4.153)$$

impliquant, à partir de l'équation (4.146), l'expression du déterminant de $M + NY(1, s)$

$$\det[M + NY(1, s)] \propto \frac{I_{\alpha-1}(X_s)}{X_s^{\alpha-1}}. \quad (4.154)$$

À partir des relations (4.132) et (4.137), nous obtenons alors l'expression de la partie non conservative de la densité de probabilité, s'écrivant

$$\hat{P}_{\text{nc}}(s) = \frac{(X_s/2)^{\alpha-1}}{\Gamma(\alpha) I_{\alpha-1}(X_s)}. \quad (4.155)$$

Grâce à cette expression, nous avons accès immédiatement aux moments de $\langle z_{\text{nc}} \rangle$ dont l'expression des trois premiers sont donnés par

$$\langle z_{\text{nc}} \rangle = \hat{P}'_{\text{nc}}(0) = -\frac{2\sigma^2 \varepsilon}{\eta a}, \quad (4.156)$$

$$\langle (z_{\text{nc}} - \langle z_{\text{nc}} \rangle)^2 \rangle = \hat{P}''_{\text{nc}}(0) - \hat{P}'_{\text{nc}}(0)^2 = \frac{4\sigma^4}{\eta(\eta + 2)} \left(\frac{\varepsilon}{a}\right)^2, \quad (4.157)$$

$$\langle (z_{\text{nc}} - \langle z_{\text{nc}} \rangle)^3 \rangle = \hat{P}'''_{\text{nc}}(0) - 3\hat{P}''_{\text{nc}}(0)\hat{P}'_{\text{nc}}(0) + 2\hat{P}'_{\text{nc}}(0)^3 = -\frac{16\sigma^6}{\eta(\eta + 1)(\eta + 2)} \left(\frac{\varepsilon}{a}\right)^3. \quad (4.158)$$

Cette dernière nous montre que la distribution des z_{nc} est asymétrique par rapport à sa valeur moyenne.

Nous définissons maintenant la longueur caractéristique L telle que

$$L = \frac{\alpha^2 \sigma^2}{a} \varepsilon, \quad (4.159)$$

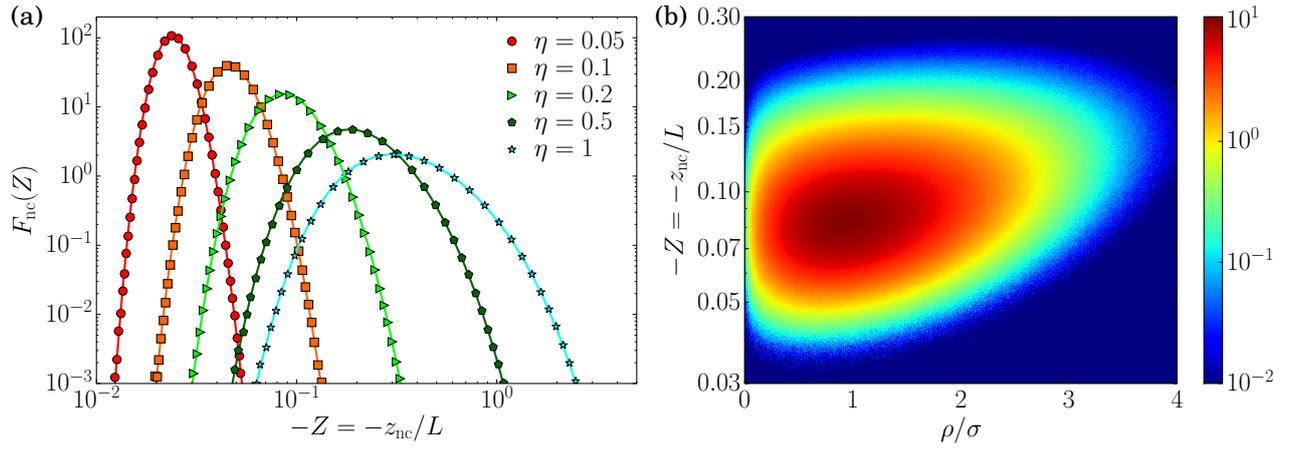


FIGURE 4.5 – (a) Densité de probabilité $P_{nc}(z_{nc})$ tracée en fonction de la variable $-Z = -z_{nc}/L$ où L est définie via l'équation (4.159). Cette fonction ne dépend que du paramètre $\eta = \kappa_z/\kappa_x$, pour lequel plusieurs courbes ont été tracées. Les symboles représentent le résultat des simulations numériques, expliquées dans la section I-2, tandis que les traits pleins correspondent à l'inversion numérique de l'expression (4.160). Cette dernière semble donc correcte. (b) Densité de probabilité $P_{nc}(\rho, z_{nc})$ tracée en échelle de couleur en fonction des variables $-Z = -z_{nc}/L$ et ρ/σ où $\rho^2 = x^2 + y^2$ et $\sigma^2 = k_B T/\kappa$. De même, cette fonction ne dépend que du paramètre $\eta = \kappa_z/\kappa_x$, pris ici égal à 0.2. Cette figure représente le résultat des simulations numériques et est exactement identique à l'inversion de l'expression (4.162). La fonction est asymétrique dans la direction z_{nc} , jouant un rôle important dans la limite $\varepsilon \gg 1$ (voir figure 4.6), impliquant un moment d'ordre 3 non nul.

impliquant la relation $\widehat{P}_{nc}(s) = \widehat{F}_{nc}(sL)$ avec

$$\widehat{F}_{nc}(S) = \frac{S^{(\alpha-1)/2}}{\Gamma(\alpha)I_{\alpha-1}(2\sqrt{S})} = \int_0^\infty dZ \exp(-SZ)F_{nc}(Z), \quad (4.160)$$

avec $Z = z_{nc}/L$. L'expression de la densité de probabilité est alors donnée dans l'espace réel par $P_{nc}(z_{nc}) = \frac{1}{L}F_{nc}(-z_{nc}/L)$. Les fonctions $F_{nc}(Z)$ et $\widehat{F}_{nc}(S)$ sont indépendantes des paramètres ε et a de la force non conservative. À partir de cette longueur L , nous pourrions quantifier, dans la suite, la limite $\varepsilon \ll 1$.

À partir de [203], nous pouvons obtenir les limites $Z \rightarrow 0$ et $Z \rightarrow \infty$, obtenues en inversant la transformée de Laplace

$$F_{nc}(Z \rightarrow 0) \simeq \frac{2 \exp(-1/Z)}{\Gamma(\alpha)Z^{\alpha+1}}, \quad F_{nc}(Z \rightarrow \infty) \simeq \frac{u_*^\alpha \exp(-u_*^2 Z)}{\Gamma(\alpha)J_\alpha(2u_*)} \quad (4.161)$$

avec u_* le premier zéro de la fonction $J_{\alpha-1}(2u)$.

Sur la figure 4.5a, nous comparons les valeurs de la densité de probabilité stationnaire $P_{nc}(z_{nc})$ obtenues par les simulations numériques, expliquées dans la section I-2, avec l'expression analytique exacte (4.155) inversé (de l'espace de Laplace à l'espace réel) numériquement. La solution exacte est alors en parfait accord avec les simulations numériques.

III-1.b Dérivation de la probabilité stationnaire $P_s(\mathbf{x})$

Dans ce paragraphe, nous allons dériver l'expression de la densité de probabilité stationnaire $P_s(\mathbf{x})$, pour pouvoir obtenir l'expression du courant stationnaire dans le paragraphe III-1.c. Tout d'abord, nous cherchons l'expression de la densité de probabilité stationnaire $P_{nc}(x, y, z_{nc})$ en supposant la décomposition (4.114). Dans l'espace de Laplace, nous pouvons supposer la forme gaussienne (voir l'annexe F pour plus de détails)

$$\widehat{P}_{nc}(x, y, s) = \frac{\widehat{P}_{nc}(s)}{2\pi\sigma^2 v(s)} \exp\left(-\frac{x^2 + y^2}{2\sigma^2 v(s)}\right) \quad (4.162)$$

avec l'expression de $\widehat{P}_{\text{nc}}(s)$ donnée par l'équation (4.155). La condition de normalisation

$$\widehat{P}_{\text{nc}}(x, y, 0) = \int_{-\infty}^{+\infty} dz_{\text{nc}} P_{\text{nc}}(x, y, z_{\text{nc}}) = \frac{\exp\left(-\frac{x^2+y^2}{2\sigma^2}\right)}{2\pi\sigma^2} \quad (4.163)$$

donne la valeur $v(0) = 1$. Nous obtenons alors l'expression de $v(s)$ à partir de la densité de probabilité

$$\widehat{P}_{\text{nc}}(0, 0, s) = \frac{\widehat{P}_{\text{nc}}(s)}{2\pi\sigma^2 v(s)} \quad (4.164)$$

pouvant être calculée via le déterminant de l'opérateur \mathcal{L}_s défini par (4.133) en fixant les positions finales $X(1) = 0$ et $Y(1) = 0$. La relation (4.132) implique alors

$$\frac{\widehat{P}_{\text{nc}}(s)}{v(s)} = \frac{\det \mathcal{L}_0}{\det \mathcal{L}_s}. \quad (4.165)$$

En appliquant la méthode de Kirsten et McKane [200], la relation (4.137) reste identique. Cependant, le changement de condition finale implique le changement de l'équation (4.146) dans la couche limite via

$$\det[M + NY(1, s)] \propto \tilde{y}(0, s) \propto \frac{X_s^\alpha}{I_\alpha(X_s)}. \quad (4.166)$$

Après simplifications, nous obtenons l'expression de la variance $v(s)$ telle que

$$v(s) = \frac{2\alpha I_\alpha(X_s)}{X_s I_{\alpha-1}(X_s)}. \quad (4.167)$$

De même que précédemment, nous pouvons définir la longueur caractéristique L via l'expression (4.159), proportionnelle à la variable ε . Cela nous permet de considérer la forme $\widehat{P}_{\text{nc}}(x, y, s) = \widehat{F}_{\text{nc}}(x, y, sL)$ avec

$$\widehat{F}_{\text{nc}}(x, y, S) = \frac{\exp\left(-\frac{x^2+y^2}{2\sigma^2 V(S)}\right)}{2\pi\sigma^2 V(S)} \widehat{F}_{\text{nc}}(S) \quad (4.168)$$

avec les expressions

$$\widehat{F}_{\text{nc}}(S) = \frac{S^{(\alpha-1)/2}}{\Gamma(\alpha) I_{\alpha-1}(2\sqrt{S})}, \quad V(S) = \frac{\alpha I_\alpha(2\sqrt{S})}{\sqrt{S} I_{\alpha-1}(2\sqrt{S})}. \quad (4.169)$$

Comme les processus $z_{\text{B}}(t)$ et $z_{\text{nc}}(t)$ sont indépendants, l'équation (4.117) peut se réécrire pour la densité de probabilité stationnaire $P_s(\mathbf{x})$ dans l'espace de Fourier, de variable $k = -is$,

$$P_s(\mathbf{x}) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dk}{2\pi} \exp[-ik(z - z_0)] \widehat{P}_{\text{nc}}(x, y, ik) \widehat{P}_{\text{B}}(k) \quad (4.170)$$

avec $z_0 = \varepsilon a/\eta$ et $\widehat{P}_{\text{B}}(k)$ la transformée de Fourier de la distribution de Gibbs-Boltzmann (4.118) vérifiant l'expression

$$\widehat{P}_{\text{B}}(k) = \exp\left(-\frac{\sigma^2 k^2}{2\eta}\right). \quad (4.171)$$

En effectuant le changement de variable $k' = kL$, l'expression (4.170) se réécrit

$$P_s(\mathbf{x}) = P_{\text{B}}(z - z_0) \int_{-\infty}^{+\infty} dk' \mathcal{D}(k') \widehat{F}_{\text{nc}}(x, y, ik') \quad (4.172)$$

avec la distribution de Gibbs-Boltzmann $P_{\text{B}}(z)$ (4.118) et la fonction $\mathcal{D}(k)$ définie par

$$\mathcal{D}(k) = \frac{\sigma}{L\sqrt{2\pi\eta}} \exp\left[-\frac{\sigma^2}{2\eta} \left(\frac{k}{L} + i\eta \frac{z - z_0}{\sigma^2}\right)^2\right]. \quad (4.173)$$

Dans la limite $L \rightarrow 0$, c'est-à-dire $\varepsilon \ll 1$, cette fonction se développe comme

$$\mathcal{D}(k) = \delta(k) + \frac{iL\eta}{\sigma^2} (z - z_0) \delta'(k) + \frac{\eta L^2}{2\sigma^2} \left[1 - \frac{\eta}{\sigma^2} (z - z_0)^2\right] \delta''(k) + \dots \quad (4.174)$$

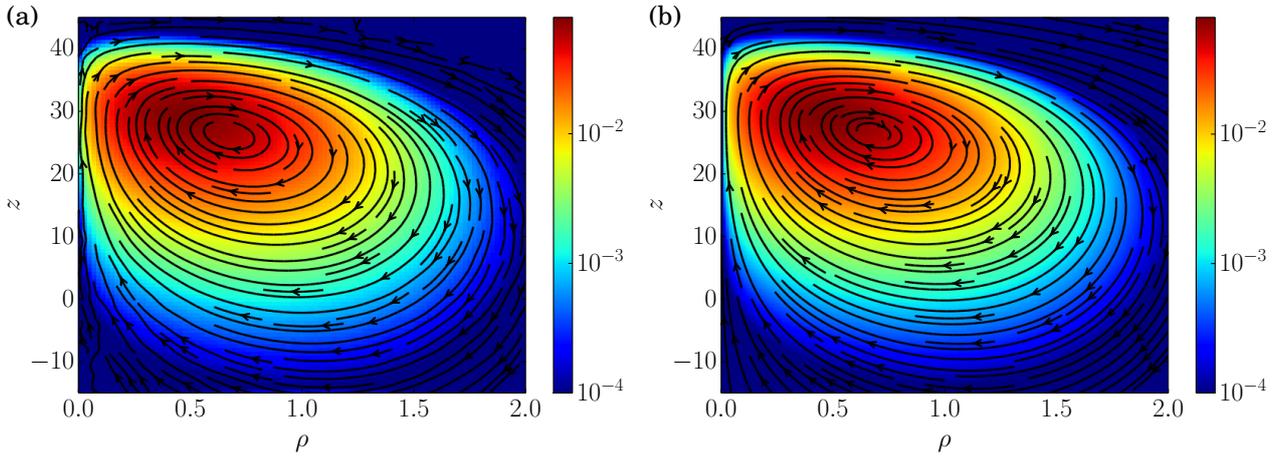


FIGURE 4.6 – Représentation de la densité de probabilité stationnaire $P_s(\mathbf{x})$ avec une échelle de couleur logarithmique, et du courant $\mathbf{J}_s(\mathbf{x})$ avec des lignes de champ pour les paramètres $\sigma/a = 0.5$, $\varepsilon = 10$ et $\eta = 0.2$. **(a)** Résultats obtenus à partir des équations (4.106) et (4.107), où l’obtention des trajectoires est explicitée dans le paragraphe I-2, pour un facteur de qualité $Q = 0.1$. **(b)** Résultats exacts obtenus à partir des équations (4.170) et (4.179) dans le régime suramorti. Ces résultats ont des géométries très différentes de celles présentées pour $\varepsilon = 0.1$ dans la figure 4.3, avec notamment une forte asymétrie dans la direction z due à la partie non conservative tracée sur la figure 4.5b.

L’expression de la densité de probabilité s’écrit alors à l’ordre $\mathcal{O}(L^2)$

$$P_s(\mathbf{x}) = P_B(z - z_0) \left\{ \widehat{F}_{\text{nc}}(x, y, 0) + \frac{L\eta}{\sigma^2}(z - z_0) \frac{\partial \widehat{F}_{\text{nc}}}{\partial s}(x, y, 0) - \frac{\eta L^2}{2\sigma^2} \left[1 - \frac{\eta}{\sigma^2}(z - z_0)^2 \right] \frac{\partial^2 \widehat{F}_{\text{nc}}}{\partial s^2}(x, y, 0) + \dots \right\}. \quad (4.175)$$

Après simplifications, cette expression est identique à l’expression (4.58) à l’ordre $\mathcal{O}(\varepsilon)$, tandis que l’ordre $\mathcal{O}(\varepsilon^2)$ est donné par la forme

$$\frac{\Delta P_0^{(2)}(\mathbf{x})}{P_0(\mathbf{x})} = \varepsilon^2 \frac{\eta(\rho^2 - \rho_+^2)(\rho^2 - \rho_-^2)(\eta z^2 - \sigma^2)}{2a^2(2 + \eta)^2\sigma^4} \quad (4.176)$$

avec $\rho_{\pm}^2 = R_1(\eta) \pm \sqrt{R_2(\eta)}$, avec les fonctions R_1 et R_2 vérifiant

$$R_1(\eta) = \frac{2 + \eta}{\eta} a^2 - \frac{2(2 + 3\eta)}{\eta(1 + \eta)} \sigma^2, \quad (4.177)$$

$$R_2(\eta) = \frac{4\sigma^2}{\eta(1 + \eta)^2} \left[-(1 + \eta)(2 + \eta)a^2 + \eta(2 + 3\eta)\sigma^2 \right]. \quad (4.178)$$

Cette expression (exacte) de la densité de probabilité stationnaire, développée à l’ordre $\mathcal{O}(\varepsilon^2)$, va nous permettre d’obtenir l’expression des courants stationnaires à cet ordre.

III-1.c Dérivation du courant $\mathbf{J}_s(\mathbf{x})$

Dans ce paragraphe, nous calculons l’expression du courant stationnaire $\mathbf{J}_s(\mathbf{x})$ à partir de la densité de probabilité stationnaire $P_s(\mathbf{x})$. En supposant que cette dernière s’écrit sous la forme $P_s(\mathbf{x}) = K(\mathbf{x})P_0(\mathbf{x})$, l’expression du courant stationnaire dans le régime suramorti est donnée par

$$\mathbf{J}_s(\mathbf{x}) = D_0 P_0(\mathbf{x}) [-\nabla K(\mathbf{x}) + \beta \mathbf{F}_{\text{scat},1}(\mathbf{x}) K(\mathbf{x})]. \quad (4.179)$$

Dans la limite $\varepsilon \ll 1$, nous obtenons l’ordre dominant $\mathcal{O}(\varepsilon)$ identique à l’expression (4.97) et le premier ordre sous-dominant $\mathcal{O}(\varepsilon^2)$ s’écrivant sous la forme

$$\mathbf{J}_s^{(2)}(\mathbf{x}) = P_0(\mathbf{x}) \frac{2\eta D_0 \varepsilon^2}{a^2(\eta + 2)^2 \sigma^4} \left[-(\rho^2 - \rho_0^{*2})(\eta z^2 - \sigma^2) \rho \mathbf{e}_\rho + (\rho^2 - \rho_+^{*2})(\rho^2 - \rho_-^{*2}) z \mathbf{e}_z \right], \quad (4.180)$$

avec

$$\rho_0^{*2} = \frac{2 + \eta}{\eta} a^2 - \frac{2(2 + 3\eta)}{\eta(1 + \eta)} \sigma^2, \quad (4.181)$$

et $\rho_{\pm}^{*2} = R_1^*(\eta) \pm \sqrt{R_2^*(\eta)}$ avec R_1^* et R_2^* vérifiant

$$R_1^*(\eta) = \frac{2 + \eta}{2\eta} a^2 - \frac{2 + \eta - 2\eta^2}{\eta(1 + \eta)} \sigma^2 \quad (4.182)$$

$$R_2^*(\eta) = \frac{(2 + \eta)^2}{4\eta^2} a^4 - \frac{(2 + \eta)(2 + 3\eta)}{\eta^2(1 + \eta)} a^2 \sigma^2 + \frac{4 + 12\eta + 13\eta^2 + 8\eta^3 + 4\eta^4}{\eta^2(1 + \eta)^2} \sigma^4. \quad (4.183)$$

La géométrie du rouleau des vortex browniens est donc modifiée quand ε devient plus important, en comparaison avec le résultat perturbatif pour $\varepsilon \ll 1$.

Sur la figure 4.6, nous avons représenté la forme de la densité de probabilité et du courant stationnaires pour $\varepsilon = 10$. La comparaison entre les simulations numériques détaillées dans le paragraphe I-2 et les résultats analytiques exacts (4.170) et (4.179) montrent que la géométrie du rouleau est bien modifiée comme le laisse supposer l'ordre $\mathcal{O}(\varepsilon^2)$ décrit par l'équation (4.180) et vérifie que l'expression analytique est bien correcte.

III-2 Généralisation au régime sous-amorti

Dans ce paragraphe, nous allons reproduire le raisonnement précédent pour obtenir la densité de probabilité de z dans le régime sous-amorti, et voir sa dépendance en terme de l'amortissement. Les équations de Langevin (4.29-4.31) sont toujours satisfaites ici, pour une masse m non nulle. Le processus $z(t)$ peut être décomposé sous la forme $z(t) = z_0 + z_B(t) + z_{nc}(t)$ où $z_0 = \varepsilon a/\eta$ et $z_B(t)$ correspond au processus d'Ornstein-Uhlenbeck généralisé avec un terme inertiel vérifiant l'équation de Langevin sous-amortie

$$\ddot{z}_B(t) + \Gamma \dot{z}_B(t) + \eta \omega_0^2 z_B(t) = \sqrt{\frac{2\Gamma}{\beta m}} \xi_z(t), \quad (4.184)$$

en définissant $\Gamma = \gamma/m$ et $\omega_0^2 = \kappa/m$ tandis que $z_{nc}(t)$ correspond au déplacement non conservatif

$$\ddot{z}_{nc}(t) + \Gamma \dot{z}_{nc}(t) + \eta \omega_0^2 z_{nc}(t) = -\frac{\varepsilon \omega_0^2}{a} [x(t)^2 + y(t)^2]. \quad (4.185)$$

La densité de probabilité $P_B(z_B)$ du processus $z_B(t)$ satisfait la distribution de Gibbs-Boltzmann (4.118). Nous allons nous restreindre ici au calcul de la densité de probabilité $P_{nc}(z_{nc})$ du processus $z_{nc}(t)$. En intégrant l'équation (4.185) sur l'intervalle de temps $[0, T]$, le processus $z_{nc}(t)$ correspond à la réponse aux processus $x(t)^2$ et $y(t)^2$ (identiques et indépendants) et s'écrit

$$z_{nc}(T) = \left(z_{nc}(0) \cos \Omega T + \frac{\dot{z}_{nc}(0)}{\Omega} \sin \Omega T \right) e^{-\frac{\Gamma}{2} T} - \frac{\varepsilon \omega_0^2}{a \Omega} \int_0^T dt \sin \Omega(T-t) e^{-\frac{\Gamma}{2}(T-t)} [x(t)^2 + y(t)^2], \quad (4.186)$$

avec $\Omega = \sqrt{\eta \omega_0^2 - \Gamma^2/4}$. Nous considérons, dans la suite, la limite $T \rightarrow \infty$ correspondant au régime stationnaire que nous voulons caractériser. En négligeant le premier terme, nous obtenons l'expression

$$z_{nc}(T) \simeq -\frac{\varepsilon \omega_0^2}{a \Omega} \int_0^T dt \sin \Omega(T-t) e^{-\frac{\Gamma}{2}(T-t)} [x(t)^2 + y(t)^2], \quad (4.187)$$

où $x(t)$ et $y(t)$ sont des processus d'Ornstein-Uhlenbeck généralisés avec un terme inertiel, décrit par l'équation de Langevin

$$\ddot{x}(t) + \Gamma \dot{x}(t) + \omega_0^2 x(t) = \sqrt{\frac{2\Gamma}{\beta m}} \xi_x(t). \quad (4.188)$$

En suivant le même raisonnement donnant l'équation (4.129) dans l'espace de Laplace où la densité de probabilité de z_{nc} est notée $\hat{P}_{nc}(s)$, nous obtenons

$$\hat{P}_{nc}(s) = \left\langle \exp \left(-\frac{\varepsilon \omega_0^2 s}{a \Omega} \int_0^T dt \sin \Omega(T-t) e^{-\frac{\Gamma}{2}(T-t)} x(t)^2 \right) \right\rangle_{x(t)}^2. \quad (4.189)$$

Pour réaliser cette moyenne stochastique, il faut connaître la distribution $P[x(t)]$ du processus gaussien $x(t)$ décrit par l'équation de Langevin (4.188). Celle-ci est alors définie par l'expression gaussienne (4.125) avec l'expression de $C^{-1}(t, t')$ donnée par l'équation (E.26)

$$C^{-1}(t, t') = \frac{1}{2\Gamma\omega_0^2\sigma^2} \left[\delta^{(4)}(t - t') - (\Gamma^2 - 2\omega_0^2)\delta''(t - t') + \omega_0^4\delta(t - t') \right], \quad (4.190)$$

avec les conditions libres initiale et finale vérifiant les équations (E.36)

$$x''(0) - \Gamma x'(0) + \omega_0^2 x(0) = 0, \quad x'''(0) - \Gamma x''(0) + \omega_0^2 x'(0) = 0; \quad (4.191)$$

$$x''(T) + \Gamma x'(T) + \omega_0^2 x(T) = 0, \quad x'''(T) + \Gamma x''(T) + \omega_0^2 x'(T) = 0, \quad (4.192)$$

nécessaires pour satisfaire le processus $x(t)$. Plus de détails sont donnés dans la section II de l'annexe E. Nous obtenons alors que $\widehat{P}_{\text{nc}}(s)$ est définie à partir d'une intégrale gaussienne satisfaisant l'équation (4.130) avec l'opérateur $\mathcal{L}_s(t)$ défini par la relation

$$\mathcal{L}_s(t) = \frac{1}{2\Gamma\omega_0^2\sigma^2} \left[\frac{d^4}{dt^4} - (\Gamma^2 - 2\omega_0^2) \frac{d^2}{dt^2} + \omega_0^4 \right] + \frac{2\varepsilon\omega_0^2 s}{a\Omega} \sin \Omega(T - t) e^{-\frac{\Gamma}{2}(T-t)}. \quad (4.193)$$

En calculant cette intégrale gaussienne, nous obtenons alors l'équation (4.132). Le calcul du déterminant de l'opérateur \mathcal{L}_s est réalisé en appliquant la méthode de Kirsten et McKane [200–202]. Le changement de variable $\tau = t/T$ est alors réalisé, donnant l'expression de l'opérateur $\mathcal{L}_s(\tau)$ sous la forme

$$\mathcal{L}_s(\tau) = \frac{d^4}{d\tau^4} - (\Gamma^2 - 2\omega_0^2)T^2 \frac{d^2}{d\tau^2} + \omega_0^4 T^4 \left(1 + \frac{4\varepsilon\Gamma s\sigma^2}{a\Omega} \sin \Omega T(1 - \tau) e^{-\frac{\Gamma}{2}T(1-\tau)} \right). \quad (4.194)$$

En suivant les notations de [200], deux matrices M et N de $\mathcal{M}_4(\mathbb{R})$ sont définies en généralisant la relation (4.135) en dimension 4 pour les conditions initiale et finale données par (4.191) et (4.192). Nous pouvons alors choisir les matrices

$$M = \begin{pmatrix} \omega_0^2 T^2 & -\Gamma T & 1 & 0 \\ 0 & \omega_0^2 T^2 & -\Gamma T & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad N = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ \omega_0^2 T^2 & \Gamma T & 1 & 0 \\ 0 & \omega_0^2 T^2 & \Gamma T & 1 \end{pmatrix}. \quad (4.195)$$

En définissant alors quatre solutions indépendantes $y_1(\tau, s)$, $y_2(\tau, s)$, $y_3(\tau, s)$ et $y_4(\tau, s)$ de l'équation différentielle $\mathcal{L}_s y_i = 0$, l'expression du déterminant (4.138) est obtenue avec la matrice $Y(\tau, s)$ définie par

$$Y(\tau, s) = \begin{pmatrix} y_1(\tau, s) & y_2(\tau, s) & y_3(\tau, s) & y_4(\tau, s) \\ y_1'(\tau, s) & y_2'(\tau, s) & y_3'(\tau, s) & y_4'(\tau, s) \\ y_1''(\tau, s) & y_2''(\tau, s) & y_3''(\tau, s) & y_4''(\tau, s) \\ y_1'''(\tau, s) & y_2'''(\tau, s) & y_3'''(\tau, s) & y_4'''(\tau, s) \end{pmatrix}, \quad (4.196)$$

où $y_1'(\tau, s)$ représente la dérivée de $y_1(\tau, s)$ par rapport à τ , et satisfaisant la condition initiale $Y(0, s) = 1$. L'expression développée de $\det[M + NY(1, s)]$ est donnée par

$$\det[M + NY(1, s)] = (\mathcal{H}\mathcal{Y})^\top \mathcal{A}(\mathcal{H}\mathcal{Y}'), \quad (4.197)$$

où nous avons défini l'opérateur $\mathcal{H} = d^2/d\tau^2 + \Gamma T d/d\tau + \omega_0^2 T^2$ et les matrices

$$\mathcal{Y} = \begin{pmatrix} y_1(\tau, s) \\ y_2(\tau, s) \\ y_3(\tau, s) \\ y_4(\tau, s) \end{pmatrix}, \quad \mathcal{A} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & \Gamma T & (\Gamma^2 - \omega_0^2)T^2 \\ -1 & 0 & \omega_0^2 T^2 & \Gamma\omega_0^2 T^3 \\ -\Gamma T & -\omega_0^2 T^2 & 0 & \omega_0^4 T^4 \\ -(\Gamma^2 - \omega_0^2)T^2 & -\Gamma\omega_0^2 T^3 & -\omega_0^4 T^4 & 0 \end{pmatrix}. \quad (4.198)$$

La matrice \mathcal{A} est antisymétrique. Nous pouvons alors effectuer un développement en couche limite quand $T \rightarrow \infty$. En dehors de la couche limite située en $\tau = 1$, l'opérateur satisfait la relation

$$\mathcal{L}_s^{(\text{out})}(\tau) = \frac{d^4}{d\tau^4} - (\Gamma^2 - 2\omega_0^2)T^2 \frac{d^2}{d\tau^2} + \omega_0^4 T^4 \equiv \mathcal{L}_0. \quad (4.199)$$

La base de solution est alors donnée par

$$y_i(\tau) = [A_i \cos(\Omega_0 T \tau) + B_i \sin(\Omega_0 T \tau)] e^{-\frac{\Gamma}{2}T\tau} + [C_i \cos(\Omega_0 T \tau) + D_i \sin(\Omega_0 T \tau)] e^{\frac{\Gamma}{2}T\tau}, \quad (4.200)$$

avec $\Omega_0 = \sqrt{\omega_0^2 - \Gamma^2/4}$. La détermination des constantes A_i , B_i , C_i et D_i sont peu importantes pour

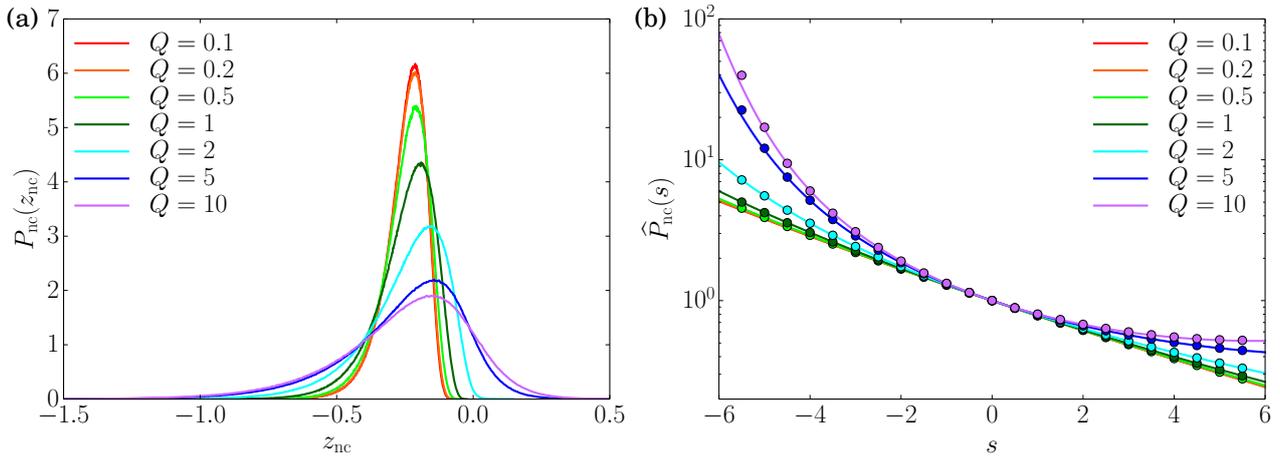


FIGURE 4.7 – (a) Densité de probabilité $P_{nc}(z_{nc})$ obtenue avec les simulations numériques, présentées dans la section I-2 pour les paramètres $\sigma/a = 0.5$, $\varepsilon = 0.1$ et $\eta = 0.2$ tracée pour plusieurs facteurs de qualité Q . (b) Densité de probabilité $\hat{P}_{nc}(s)$ dans l'espace de Laplace tracée pour les paramètres. Les courbes en trait plain correspondent aux simulations numériques de la figure a. Les points représentent la solution donnée par l'équation (4.132) en utilisant les relations (4.138) et (4.208) pour les solutions de l'équation différentielle $\mathcal{L}_s^{(in)}(\tilde{\tau})\tilde{y}_i(\tilde{\tau}, s) = 0$ avec l'opérateur (4.204). La solution de ces équations superpose parfaitement les résultats des simulations numériques.

la suite. Dans la limite $\tau \rightarrow 1$ et $T \rightarrow \infty$, trois cas doivent être discernés en fonction de la valeur du facteur de qualité $Q = \omega_0/\Gamma$. Dans le régime suramorti $Q < 1/2$, la pulsation Ω_0 est imaginaire pure, impliquant que le terme dominant est

$$y_i(\tau) \simeq \exp \left[\left(\sqrt{1 - 4Q^2} + 1 \right) \frac{\Gamma}{2} T\tau \right]. \quad (4.201)$$

Pour $Q = 1/2$, la pulsation Ω_0 est nulle donnant

$$y_i(\tau) \simeq [C_i + D_i T\tau] e^{\frac{\Gamma}{2} T\tau}. \quad (4.202)$$

Dans le régime sous-amorti $Q > 1/2$, la pulsation Ω_0 est réelle, impliquant que le terme dominant est

$$y_i(\tau) \simeq [C_i \cos(\Omega_0 T\tau) + D_i \sin(\Omega_0 T\tau)] e^{\frac{\Gamma}{2} T\tau}. \quad (4.203)$$

Dans la couche limite, après avoir effectué le changement de variable $\tau = 1 - \tilde{\tau}/\lambda T$, l'opérateur se réécrit

$$\mathcal{L}_s^{(in)}(\tilde{\tau}) = \frac{d^4}{d\tilde{\tau}^4} - (\Gamma^2 - 2\omega_0^2) \frac{d^2}{d\tilde{\tau}^2} + \omega_0^4 \left(1 + \frac{4\varepsilon\Gamma s\sigma^2}{a\Omega} \sin \Omega\tilde{\tau} e^{-\frac{\Gamma}{2}\tilde{\tau}} \right). \quad (4.204)$$

indépendant du temps T . Dans le régime suramorti $Q < 1/2$, nous cherchons la solution $\tilde{y}(\tilde{\tau}, s)$ satisfaisant la condition de raccordement donnée par

$$\tilde{y}(\tilde{\tau}, s) \simeq \exp \left[- \left(\sqrt{1 - 4Q^2} + 1 \right) \frac{\Gamma}{2} \tilde{\tau} \right]. \quad (4.205)$$

tandis que dans le régime sous-amorti $Q \geq 1/2$, nous cherchons les solutions $\tilde{y}_1(\tilde{\tau}, s)$ et $\tilde{y}_2(\tilde{\tau}, s)$ satisfaisant les conditions de raccordement données par

$$\tilde{y}_1(\tilde{\tau}, s) \simeq e^{-\frac{\Gamma}{2}\tilde{\tau}}, \quad \tilde{y}_2(\tilde{\tau}, s) \simeq \tilde{\tau} e^{-\frac{\Gamma}{2}\tilde{\tau}}, \quad (4.206)$$

pour $Q = 1/2$ et

$$\tilde{y}_1(\tilde{\tau}, s) \simeq \cos(\Omega_0\tilde{\tau}) e^{-\frac{\Gamma}{2}\tilde{\tau}}, \quad \tilde{y}_2(\tilde{\tau}, s) \simeq \sin(\Omega_0\tilde{\tau}) e^{-\frac{\Gamma}{2}\tilde{\tau}}, \quad (4.207)$$

pour $Q > 1/2$. Le déterminant (4.197) se réécrit alors comme

$$\det[M + NY(1, s)] \propto \mathcal{H}\tilde{y}_1(0, s)\mathcal{H}\tilde{y}_2'(0, s) - \mathcal{H}\tilde{y}_2(0, s)\mathcal{H}\tilde{y}_1'(0, s). \quad (4.208)$$

avec l'opérateur $\mathcal{H} = d^2/d\tilde{\tau}^2 + \Gamma d/d\tilde{\tau} + \omega_0^2$. Dans le régime suramorti, le déterminant $\det[M + NY(1, s)]$ est nul impliquant que $\det \mathcal{L}_s$ n'est pas déterminé par cette méthode. Ce cas étant peu important, car déjà traité dans la section précédente III-1. Nous allons donc l'omettre ici.

Aucune base de solution de l'équation différentielle homogène $\mathcal{L}_s^{(\text{in})}(\tilde{\tau})\tilde{y}_i(\tilde{\tau}, s) = 0$ n'est connue. Nous vérifions alors ce résultat en résolvant cette équation numériquement avec les conditions de raccordement (4.206) pour $Q = 1/2$ et (4.207) pour $Q > 1/2$ avec un temps $\tilde{\tau} \gg 1$. Sur la figure 4.7b, nous traçons la densité de probabilité de z_{nc} dans l'espace de Laplace, $\hat{P}_{\text{nc}}(s)$, à l'aide des relations (4.132) et (4.138), et de l'expression du déterminant (4.208). La comparaison avec les simulations numériques montrent que cette méthode est correcte.

IV Densités spectrales de puissance pour des particules sous-amorties

Dans cette section, nous allons calculer l'expression des densités spectrales de puissance pour x , y et z pour tout amortissement. L'expression de la densité spectrale $S_{zz}(\omega)$ a été calculée dans la limite suramortie par De Messieres *et al.* [153] en 2011, pour le potentiel harmonique $V_{\text{harm}}(\mathbf{x})$ (4.12) et la force de scattering $\mathbf{F}_{\text{scat},1}(\mathbf{x})$ en supposant la présence de l'isotropie dans le plan (x, y) . Nous généraliserons, dans la section IV-1, son résultat pour des particules browniennes sous-amorties et nous y montrerons également les effets de l'anisotropie du piège optique. Une propriété intéressante dans la limite des petites pulsations ω , correspondant au régime stationnaire, sera mise en évidence. Dans la section IV-2, nous verrons que la symétrie par renversement du temps est brisée en présence de la force non conservative.

IV-1 Densité spectrale de puissance S_{zz}

Dans ce paragraphe, nous calculons l'expression de la densité spectrale de puissance du processus créée par le potentiel harmonique et la partie dominante de la force non-conservative. La dynamique des particules browniennes vérifie les équations de Langevin (4.29-4.31), en considérant pour l'instant l'isotropie dans les directions x et y . Les processus $x(t)$ et $y(t)$ sont des processus d'Ornstein-Uhlenbeck généralisés avec un terme inertiel identiques et indépendants tandis que le processus $z(t)$ est soumis au bruit thermique $\xi_z(t)$ et à la force non conservative via $x(t)^2$ et $y(t)^2$. Nous pouvons alors décomposer ce dernier processus comme

$$z(t) = \langle z \rangle + z_{\text{B}}(t) + z_{\text{nc}}(t), \quad (4.209)$$

où $\langle z \rangle$ est défini par l'équation (4.86) et $z_{\text{B}}(t)$ est un processus d'Ornstein-Uhlenbeck généralisés avec un terme inertiel vérifiant l'équation de Langevin

$$m\ddot{z}_{\text{B}}(t) + \gamma\dot{z}_{\text{B}}(t) + \eta\kappa z_{\text{B}}(t) = \sqrt{2k_{\text{B}}T}\gamma\xi_z(t), \quad (4.210)$$

tandis que $z_{\text{nc}}(t)$ est un processus soumis uniquement à la force non conservative et satisfaisant l'équation

$$m\ddot{z}_{\text{nc}}(t) + \gamma\dot{z}_{\text{nc}}(t) + \eta\kappa z_{\text{nc}}(t) = -\frac{\varepsilon\kappa}{a} [x(t)^2 - \langle x^2 \rangle + y(t)^2 - \langle y^2 \rangle] \equiv f_{\text{nc}}(t), \quad (4.211)$$

définissant la force non conservative $f_{\text{nc}}(t)$. Nous cherchons alors la densité spectrale de puissance de $Z(t) = z(t) - \langle z \rangle$, décomposé en deux processus indépendants $z_{\text{B}}(t)$ et $z_{\text{nc}}(t)$. Nous obtenons alors la relation dans l'espace de Fourier

$$\langle \tilde{Z}(\omega)\tilde{Z}(\omega') \rangle = \langle \tilde{z}_{\text{B}}(\omega)\tilde{z}_{\text{B}}(\omega') \rangle + \langle \tilde{z}_{\text{nc}}(\omega)\tilde{z}_{\text{nc}}(\omega') \rangle, \quad (4.212)$$

avec $\tilde{z}_{\text{B}}(\omega)$ et $\tilde{z}_{\text{nc}}(\omega)$ vérifiant les relations obtenues à partir des équations (4.210) et (4.211)

$$\tilde{z}_{\text{B}}(\omega) = \frac{\sqrt{2k_{\text{B}}T}\gamma\tilde{\xi}_z(\omega)}{-m\omega^2 + i\omega\gamma + \eta\kappa}, \quad \tilde{z}_{\text{nc}}(\omega) = \frac{\tilde{f}_{\text{nc}}(\omega)}{-m\omega^2 + i\omega\gamma + \eta\kappa}. \quad (4.213)$$

La densité spectrale $S_{zz}(\omega)$ est alors définie par $\langle \tilde{Z}(\omega)\tilde{Z}(\omega') \rangle = 2\pi\delta(\omega + \omega')S_{zz}(\omega)$, correspondant à la transformée de Fourier de $\langle Z(t)Z(0) \rangle$. Elle se décompose alors sous la forme $S_{zz}(\omega) = S_{\text{B}}(\omega) + S_{\text{nc}}(\omega)$, avec la densité spectrale $S_{\text{B}}(\omega)$ due aux fluctuations thermiques

$$S_{\text{B}}(\omega) = \frac{2k_{\text{B}}T\gamma}{(\eta\kappa - m\omega^2)^2 + \omega^2\gamma^2}, \quad (4.214)$$

et avec la densité spectrale $S_{\text{nc}}(\omega)$ due à la force non conservative

$$S_{\text{nc}}(\omega) = \frac{C(\omega)}{(\eta\kappa - m\omega^2)^2 + \omega^2\gamma^2}, \quad (4.215)$$

obtenue en définissant $C(\omega)$ via $\langle \tilde{f}_{nc}(\omega) \tilde{f}_{nc}(\omega') \rangle = 2\pi\delta(\omega + \omega')C(\omega)$. Pour effectuer le calcul de $C(\omega)$, nous utilisons la relation obtenue à partir de la transformée de Fourier de $x(t)^2$ constituant une partie de la force non conservative f_{nc} ,

$$\widetilde{x^2}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int d\nu \tilde{x}(\omega - \nu) \tilde{x}(\nu), \quad (4.216)$$

et la partie connexe de l'autocorrélation de $x(t)^2$ satisfaisant

$$\langle \widetilde{x^2}(\omega) \widetilde{x^2}(\omega') \rangle_c = \int \frac{d\nu}{2\pi} \frac{d\nu'}{2\pi} [\langle \tilde{x}(\omega - \nu) \tilde{x}(\omega' - \nu') \rangle \langle \tilde{x}(\nu) \tilde{x}(\nu') \rangle + \langle \tilde{x}(\omega - \nu) \tilde{x}(\nu') \rangle \langle \tilde{x}(\omega' - \nu') \tilde{x}(\nu) \rangle]. \quad (4.217)$$

En terme de la densité spectrale de puissance pour x , définie via $\langle \tilde{x}(\omega) \tilde{x}(\omega') \rangle = 2\pi\delta(\omega + \omega')S_{xx}(\omega)$,

$$S_{xx}(\omega) = \frac{2k_B T \gamma}{(\kappa - m\omega^2)^2 + \omega^2 \gamma^2}, \quad (4.218)$$

nous trouvons l'expression

$$\langle \widetilde{x^2}(\omega) \widetilde{x^2}(\omega') \rangle_c = 2\pi\delta(\omega + \omega') \int \frac{d\nu}{\pi} S_{xx}(\omega - \nu) S_{xx}(\nu). \quad (4.219)$$

Celle-ci donne l'expression de $C(\omega)$ en fonction de $S_{xx}(\omega)$

$$C(\omega) = \frac{2\varepsilon^2 \kappa^2}{a^2} \int \frac{d\nu}{\pi} S_{xx}(\omega - \nu) S_{xx}(\nu) \quad (4.220)$$

où le coefficient 2 provient de l'isotropie dans les directions x et y . Nous allons calculer cette intégrale en utilisant le théorème des résidus. Les pôles de $S_{xx}(\nu)$ sont donnés dans le régime sous-amorti où $4\kappa m > \gamma^2$, par $\nu = \nu_+$, $\nu = \bar{\nu}_+$, $\nu = \nu_-$ et $\nu = \bar{\nu}_-$, où

$$\nu_{\pm} = \frac{i\gamma \pm \sqrt{4\kappa m - \gamma^2}}{2m}. \quad (4.221)$$

L'évaluation de l'intégrale de l'équation (4.220) nécessite de considérer uniquement les pôles dans le plan complexe supérieur, c'est-à-dire en prenant en compte les contributions de $S_{xx}(\nu)$ seulement en $\nu = \nu_{\pm}$ et de $S_{xx}(\omega - \nu)$ en $\nu = \nu_{\pm} + \omega$. Nous pouvons réécrire en terme des pôles les expressions des densités spectrales $S_{xx}(\nu)$ et $S_{xx}(\omega - \nu)$

$$S_{xx}(\nu) = \frac{2k_B T \gamma}{m^2} \frac{1}{(\nu - \nu_+)(\nu - \nu_-)(\nu - \bar{\nu}_+)(\nu - \bar{\nu}_-)}, \quad (4.222)$$

$$S_{xx}(\omega - \nu) = \frac{2k_B T \gamma}{m^2} \frac{1}{(\nu - \nu_+ - \omega)(\nu - \nu_- - \omega)(\nu - \bar{\nu}_+ - \omega)(\nu - \bar{\nu}_- - \omega)}. \quad (4.223)$$

En évaluant les résidus dans le plan complexe supérieur, nous obtenons

$$i \left(\frac{4\varepsilon \kappa k_B T \gamma}{am^2} \right)^2 \left[\frac{1}{(\nu_+ - \nu_-)(\nu_+ - \bar{\nu}_+)(\nu_+ - \bar{\nu}_-)(\nu_+ - \nu_- - \omega)(-\omega)(\nu_+ - \bar{\nu}_+ - \omega)(\nu_+ - \bar{\nu}_- - \omega)} \right. \\ + \frac{1}{(\nu_- - \nu_+)(\nu_- - \bar{\nu}_+)(\nu_- - \bar{\nu}_-)(\nu_- - \nu_+ - \omega)(-\omega)(\nu_- - \bar{\nu}_+ - \omega)(\nu_- - \bar{\nu}_- - \omega)} \\ + \frac{1}{(\omega)(\nu_+ + \omega - \nu_-)(\nu_+ + \omega - \bar{\nu}_+)(\nu_+ + \omega - \bar{\nu}_-)(\nu_+ - \nu_-)(\nu_+ - \bar{\nu}_+)(\nu_+ - \bar{\nu}_-)} \\ \left. + \frac{1}{(\nu_- + \omega - \nu_+)(\omega)(\nu_- + \omega - \bar{\nu}_+)(\nu_- + \omega - \bar{\nu}_-)(\nu_- - \nu_+)(\nu_- - \bar{\nu}_+)(\nu_- - \bar{\nu}_-)} \right] = C(\omega). \quad (4.224)$$

Après simplifications, l'expression de $C(\omega)$ s'écrit alors

$$C(\omega) = \frac{16\gamma(\varepsilon \kappa a k_B T)^2}{\kappa a^4} \frac{4\gamma^2 + 4\kappa m + m^2 \omega^2}{(\gamma^2 + m^2 \omega^2)((4\kappa - m\omega^2)^2 + 4\omega^2 \gamma^2)}, \quad (4.225)$$

et en la remplaçant dans l'équation (4.215), nous obtenons la densité spectrale de puissance

$$S_{zz}(\omega) = \frac{2k_B T \gamma}{(\eta \kappa - m\omega^2)^2 + \omega^2 \gamma^2} \left[1 + \frac{8\varepsilon^2 k_B T \kappa}{a^2} \frac{4\gamma^2 + 4\kappa m + m^2 \omega^2}{(\gamma^2 + m^2 \omega^2)((4\kappa - m\omega^2)^2 + 4\omega^2 \gamma^2)} \right]. \quad (4.226)$$

À partir de cette expression, nous remarquons que la densité spectrale pour z possède deux pics situés en $\omega = \sqrt{\eta \kappa / m}$ et $\omega = 2\sqrt{\kappa / m}$, représentant respectivement le bruit thermique et la force non

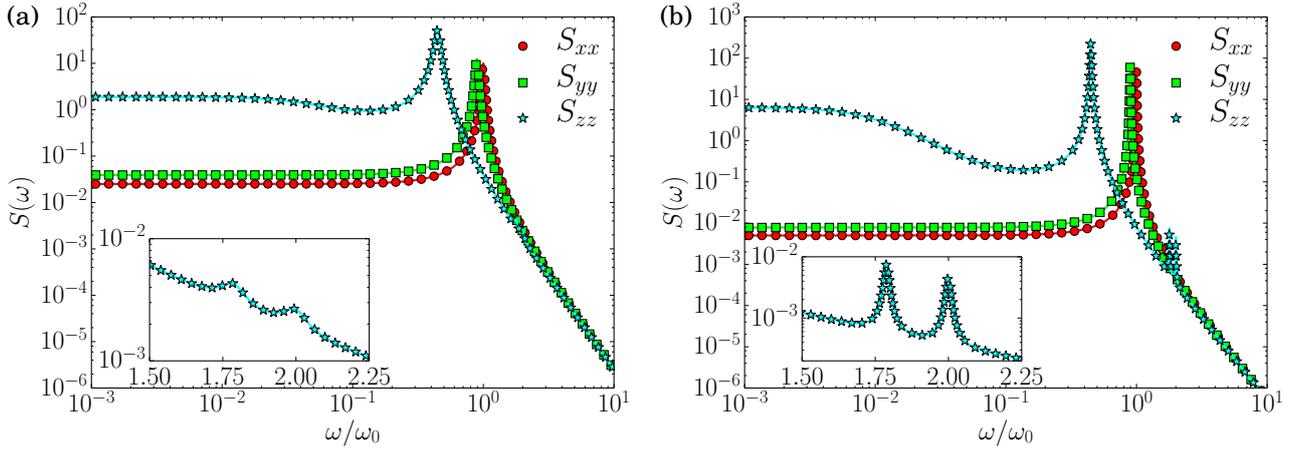


FIGURE 4.8 – Densités spectrales de puissance $S_{xx}(\omega)$, $S_{yy}(\omega)$ et $S_{zz}(\omega)$ en fonction de la pulsation ω , tracée pour les paramètres adimensionnés $\sigma/a = 0.5$, $\varepsilon = 0.1$, $\eta_y = 0.8$ et $\eta_z = 0.2$. Les courbes en trait plein correspondent aux expressions analytiques (4.218) et (4.234), tandis que les symboles représentent les résultats numériques, expliquées dans la section I-2. En encart, un zoom a été réalisé sur les deux pics en $\omega = 2\omega_0$ et $\omega = 2\sqrt{\eta_y}\omega_0$. **(a)** Résultat pour le facteur de qualité $Q = 20$. La densité spectrale S_{zz} est très proche de la forme lorentzienne attendue pour $\varepsilon = 0$. **(b)** Résultat pour le facteur de qualité $Q = 100$. Les deux pics correspondant à la signature de la force non conservative sont plus prononcés, de même que le plateau en $\omega = 0$.

conservative. De plus, elle présente un maximum local en $\omega = 0$.

Dans la limite suramortie, nous trouvons en prenant $m = 0$ l'expression suivante

$$S_{zz}(\omega) = \frac{2k_B T \gamma}{\eta^2 \kappa^2 + \omega^2 \gamma^2} \left[1 + \frac{8\varepsilon^2 k_B T \kappa}{a^2} \frac{1}{4\kappa^2 + \omega^2 \gamma^2} \right], \quad (4.227)$$

qui en accord avec celle développée par De Messieres *et al.* [153]. Dans la limite des basses fréquences $\omega \rightarrow 0$, la densité spectrale satisfait l'expression

$$S_{zz}(0) = \frac{2k_B T \gamma}{\eta^2 \kappa^2} \left[1 + \frac{2\varepsilon^2 k_B T}{a^2} \frac{\gamma^2 + \kappa m}{\gamma^2 \kappa} \right] = \frac{2k_B T}{\eta^2 \kappa^2} \left(A\gamma + \frac{B}{\gamma} \right), \quad (4.228)$$

où A et B sont des constantes indépendantes de l'amortissement et données par

$$A = 1 + \frac{2\varepsilon^2 k_B T}{\kappa a^2}, \quad B = \frac{2\varepsilon^2 k_B T m}{a^2}. \quad (4.229)$$

Nous pouvons alors remarquer que $S_{zz}(0)$ possède une valeur minimale pour le coefficient de frottement $\gamma_c = \sqrt{B/A}$. En considérant que le facteur de qualité s'écrit sous la forme $Q = \sqrt{\kappa m}/\gamma$, nous trouvons que la valeur minimale de $S_{zz}(0)$ est obtenue pour le facteur de qualité Q_c tel que

$$Q_c = \sqrt{1 + \frac{a^2}{2\varepsilon^2 \sigma^2}}, \quad (4.230)$$

avec $\sigma^2 = k_B T/\kappa$. La valeur de Q_c est supérieure à 1, impliquant que ce minimum est toujours dans le domaine sous-amorti défini par $Q > 1/2$. En considérant les valeurs numériques $\varepsilon = 0.1$ et $\sigma/a = 0.5$, nous avons $Q_c \sim 14$.

Grâce à l'expression de la densité spectrale (4.226), nous obtenons l'expression du moment d'ordre 2 défini par $\langle Z^2 \rangle = \int d\omega S_{zz}(\omega)/2\pi$, donnant

$$\langle Z^2 \rangle = \frac{1}{\eta\beta\kappa} \left[1 + \frac{4\varepsilon^2}{\beta\kappa a^2} \frac{(16 - 2\eta + \eta^2)(\kappa m)^2 + 4(7 + 2\eta)\gamma^2 \kappa m + 12\gamma^4}{(\eta\kappa m + 2\gamma^2)[(\eta - 4)^2 \kappa m + 6(2 + \eta)\gamma^2]} \right]. \quad (4.231)$$

L'expression (4.157) est retrouvée dans le régime suramorti, en prenant la limite $m = 0$. De plus, la correction due à la force de scattering est d'ordre ε^2 , ce qui implique qu'elle ne pouvait être obtenue avec le résultat de perturbation d'ordre $\mathcal{O}(\varepsilon)$ développé dans la section II.

Nous pouvons refaire le calcul ci-dessus pour obtenir la densité spectrale $S_{zz}(\omega)$ dans le cas où le piège n'est pas isotrope dans le plan (x, y) avec des longueurs de faisceau w_x et w_y différentes, impliquant des raideurs κ_x et κ_y différentes. La force non conservative satisfait alors l'expression (4.15).

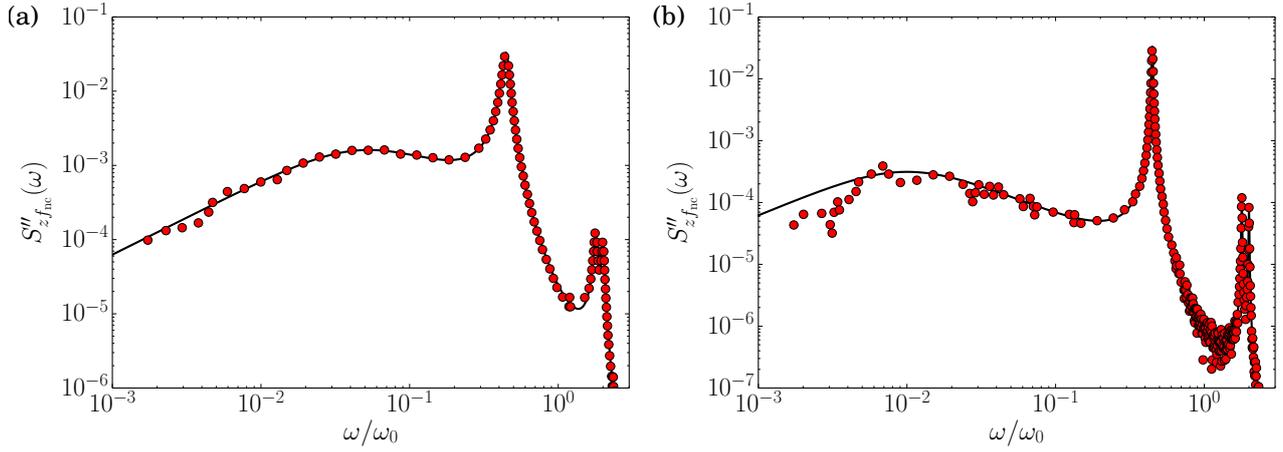


FIGURE 4.9 – La partie imaginaire de la densité spectrale $S''_{z f_{nc}}(\omega)$ tracée en fonction de la pulsation ω pour les paramètres adimensionnés $\sigma/a = 0.5$, $\varepsilon = 0.1$, $\eta_y = 0.8$ et $\eta_z = 0.2$. Les points représentent le résultat de la simulation numérique, tandis que la courbe en trait plein correspond à l'équation (4.238). Le facteur de qualité est pris égal à $Q = 20$ pour (a) et $Q = 100$ pour (b). Cette fonction n'est pas nulle et donc implique que la symétrie par renversement du temps n'est pas présente. Ceci prouve que le système étudié est bien hors de l'équilibre.

La fonction $C(\omega)$, satisfaisant l'équation (4.225), se réécrit alors en remplaçant κ par κ_x et κ_y ainsi que a^2 par $w_x^2/2$ et $w_y^2/2$ via les expressions $C_{xx}(\omega)$ et $C_{yy}(\omega)$ représentant les corrélations respectives de x^2 et y^2 et satisfaisant

$$C_{xx}(\omega) = \frac{16\gamma(\varepsilon\kappa_x w_x k_B T)^2}{\kappa_x w_x^4} \frac{4\gamma^2 + 4\kappa_x m + m^2\omega^2}{(\gamma^2 + m^2\omega^2)((4\kappa_x - m\omega^2)^2 + 4\omega^2\gamma^2)}, \quad (4.232)$$

$$C_{yy}(\omega) = \frac{16\gamma(\varepsilon\kappa_x w_x k_B T)^2}{\kappa_y w_y^4} \frac{4\gamma^2 + 4\kappa_y m + m^2\omega^2}{(\gamma^2 + m^2\omega^2)((4\kappa_y - m\omega^2)^2 + 4\omega^2\gamma^2)}. \quad (4.233)$$

La densité spectrale s'écrit donc à partir l'équation (4.215),

$$S_{zz}(\omega) = \frac{2k_B T \gamma}{(\kappa_z - m\omega^2)^2 + \omega^2\gamma^2} \left[1 + \frac{8\varepsilon^2 \kappa_x k_B T}{w_x^2} \frac{4\gamma^2 + 4\kappa_x m + m^2\omega^2}{(\gamma^2 + m^2\omega^2)((4\kappa_x - m\omega^2)^2 + 4\omega^2\gamma^2)} + \frac{8\varepsilon^2 \kappa_x^2 w_x^2 k_B T}{\kappa_y w_y^4} \frac{4\gamma^2 + 4\kappa_y m + m^2\omega^2}{(\gamma^2 + m^2\omega^2)((4\kappa_y - m\omega^2)^2 + 4\omega^2\gamma^2)} \right]. \quad (4.234)$$

Cette expression n'est pas symétrique sous l'échange de x et y , dû à la définition de ε via l'équation (4.17). L'anisotropie en x et y crée la présence d'un troisième pic pour la densité spectrale. Ces trois pics sont alors situés à $\omega = \sqrt{\kappa_z/m}$, $\omega = 2\sqrt{\kappa_x/m}$ et $\omega = 2\sqrt{\kappa_y/m}$.

Sur la figure 4.8, nous représentons les densités spectrales pour x , y et z dont les expressions sont données via l'équation (4.218) pour les deux premières et (4.234). Celles-ci sont comparées aux simulations numériques, détaillées dans la section I-2, où la densité spectrale pour X est définie via la relation $S_{XX}(\omega) = |\tilde{X}(\omega)|^2$ où $\tilde{X}(\omega)$ est la transformée de Fourier du processus $X(t)$, obtenue numériquement avec la méthode de transformée de Fourier rapide (FFT). Les deux pics prévus en $\omega = 2\omega_0$ et $\omega = 2\sqrt{\eta_y}\omega_0$ sont bien présents, de même que le maximum local en $\omega = 0$.

IV-2 Signature de la brisure de symétrie par renversement du temps

Une des signatures des systèmes hors-équilibres est donnée par la brisure de la symétrie par renversement du temps. C'est cette brisure de symétrie qui est responsable de l'apparition des courants stationnaires [30] dont nous avons dérivé l'expression dans la section II. Nous allons montrer ici que la symétrie par renversement du temps est bien brisée. En considérant deux observables X et Y , leur fonction de corrélation est définie par

$$C_{XY}(t) = \langle X(t)Y(0) \rangle = \langle X(0)Y(-t) \rangle = C_{YX}(-t), \quad (4.235)$$

où C_{XY} est invariable par translation dans le temps. La symétrie par renversement du temps est brisée si $C_{YX}(t) \neq C_{YX}(-t)$, c'est-à-dire quand $C_{XY}(t) \neq C_{YX}(t)$.

Pour un système à l'équilibre, la relation $C_{XY}(t) = C_{YX}(t)$ implique que la densité spectrale $S_{XY}(\omega)$ associée est réelle. Nous allons utiliser cette propriété pour voir que la brisure de symétrie est présente dans notre système. Nous nous proposons alors d'étudier la corrélation entre $X = z$ et $Y = f_{\text{nc}}$ qui est évidemment non nulle. À partir des résultats précédents, la relation

$$C_{zf_{\text{nc}}}(t) = \langle z(t)f_{\text{nc}}(0) \rangle = \langle z_{\text{nc}}(t)f_{\text{nc}}(0) \rangle \quad (4.236)$$

est obtenue vu que les processus $z_{\text{B}}(t)$ et $f_{\text{nc}}(t)$ sont indépendants et de moyenne nulle. Cela implique alors

$$S_{zf_{\text{nc}}}(\omega) = \frac{C(\omega)}{-m\omega^2 + i\gamma\omega + \eta\kappa}, \quad (4.237)$$

où l'expression de $C(\omega)$ est donnée par l'équation (4.225). Comme $C(\omega)$ est réel, la densité spectrale $S_{zf_{\text{nc}}}(\omega)$ n'est pas réelle et sa partie imaginaire suit la relation

$$S''_{zf_{\text{nc}}}(\omega) = \text{Im} S_{zf_{\text{nc}}}(\omega) = \frac{-\gamma\omega C(\omega)}{(\eta\kappa - m\omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2}. \quad (4.238)$$

Ce résultat est bien évidemment valable si l'isotropie dans les directions x et y n'est plus présente, en remplaçant $C(\omega)$ par $C_{xx}(\omega) + C_{yy}(\omega)$, dont les expressions sont respectivement données par les équations (4.232) et (4.233).

La partie imaginaire de cette densité spectrale est tracée sur la figure 4.9, permettant de comparer l'expression analytique précédente avec les simulations numériques. Cela nous permet alors d'affirmer que le système est bien hors-équilibre vu que cette densité spectrale n'est pas réelle et donc la symétrie par renversement du temps est bien brisée.

V Conclusion sur les vortex browniens

Dans ce chapitre, nous avons donc étudié la dynamique stochastique de particules browniennes dans un piège optique en présence d'une force non conservative. Nous avons réussi à caractériser, autant dans le régime suramorti que dans le régime sous-amorti, la densité de probabilité et les courants stationnaires ainsi que les densités spectrales de puissance en présence du potentiel harmonique $V_{\text{harm}}(\mathbf{x})$ défini par l'équation (4.12) créant le piégeage de la particule brownienne et de la force de scattering $\mathbf{F}_{\text{scat},1}(\mathbf{x})$ définie par l'équation (4.15) due à la pression de radiation.

Nous avons obtenu un résultat perturbatif, valable pour des petites forces de scattering, dans le régime sous-amorti, valable pour toute pression P du milieu et donc pour tout facteur de qualité Q . Nous avons alors remarqué que la géométrie des courants ne dépendait pas de l'amortissement tandis que son amplitude possédait un maximum pour un facteur de qualité Q dépendant du ratio entre les raideurs en z et en x . De plus, nous avons trouvé un résultat exact valable pour toute force de scattering dans le régime suramorti, montrant que la géométrie des courants change quand celle-ci devient plus importante. Une généralisation a été proposée pour le régime sous-amorti.

Nous avons également obtenu une expression exacte pour la densité spectrale pour tout amortissement, valable pour tout facteur de qualité Q . La régime stationnaire, correspondant à la pulsation nulle, dépend de l'amplitude de la force de scattering et possède une signature particulière pour la densité spectrale. Via la brisure de symétrie par renversement du temps, nous avons également mis en évidence que le système était bien hors-équilibre.

CHAPITRE 5

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Dans cette thèse, nous avons donc réussi à caractériser certaines propriétés pour des processus diffusifs hors-équilibre dans des milieux complexes, en présence de confinements. Ainsi, nous avons obtenu des résultats analytiques, asymptotiquement exacts, autant pour la dispersion de particules browniennes dans les microcanaux périodiques et dans les réseaux périodiques d'obstacles sphériques, par le calcul de la diffusivité effective, que pour la forme des vortex browniens créés par la force non conservative d'un piège optique, par le calcul des courants stationnaires.

I Dispersion dans les microcanaux

Dans le chapitre 2, nous avons tout d'abord étudié la dispersion de particules browniennes dans les microcanaux périodiques. Nous avons réussi à caractériser trois régimes de dispersion en fonction de la géométrie des canaux : canaux étroits, canaux larges et canaux présentant des petites ouvertures. Pour ces trois régimes, nous avons dérivé des expressions analytiques pour la diffusivité effective, qui sont asymptotiquement exactes. Elles ont été obtenues à partir d'un formalisme compact basé sur l'analyse complexe, dérivant de formules de type Green-Kubo. Nous avons également caractérisé la dispersion dans les canaux possédant des discontinuités de profil. Cela nous a permis de définir l'expression analytique exacte des taux de piégeage au niveau des discontinuités, à partir du calcul de la diffusivité effective.

Cette étude a été réalisée en absence de toute interaction, autre que celle créant le mouvement brownien, dans un fluide au repos, pour nous concentrer seulement sur l'effet entropique des parois du canal. Cependant, les formules de Kubo (exactes) pour la diffusivité effective dérivées par Guérin et Dean [46, 47] sont applicables pour des processus diffusifs dans les canaux périodiques plus généraux, satisfaisant l'équation de Fokker-Planck (1.4). Nous pourrions par exemple étudier la dispersion en présence d'une force constante \mathbf{F} .

La dispersion dans les canaux en présence d'une force longitudinale $\mathbf{F} = F\mathbf{e}_x$ a été largement étudiée dans la littérature [56, 166, 167, 204–207]. Ces études ont été principalement réalisées dans la limite des canaux étroits, où la réduction de dimensionnalité est généralement appliquée, permettant d'écrire une équation de Fick-Jacobs généralisée pour la probabilité marginale. La diffusivité unidimensionnelle $D(x)$ effective ne dépend pas de l'amplitude de la force F tandis que le potentiel unidimensionnel effectif est toujours créé par le profil du canal. Mais cette réduction de dimension n'est valable que lorsqu'un équilibre rapide est réalisé dans la direction transverse, soit pour une force longitudinale assez faible [56]. Dans la limite opposée, pour un grand nombre de Péclet $P_e = \beta FL$ (avec β^{-1} la température et L la périodicité du canal), Laachi *et al.* [207] ont dérivé une expression asymptotique de la diffusivité effective

$$\frac{D_e}{D_0} \simeq 1 + 3 \left\langle \frac{h'^2}{h^2} \right\rangle P_e^{-2}. \quad (5.1)$$

Cependant, aucune expression analytique de la diffusivité effective, valable pour toute valeur de F , n'a été obtenue. À partir de simulations numériques, la diffusivité effective présente un maximum [56, 207] (voir figure 5.1) en fonction de la force, qui n'est pas caractérisé par ces deux régimes asymptotiques. Il serait donc intéressant d'étudier le comportement de ce maximum en fonction de la géométrie du canal.

La dispersion dans les canaux en présence d'une force transverse $\mathbf{F} = -g\mathbf{e}_y$, pouvant être créée par la gravité par exemple, a été un peu moins étudiée dans la littérature [208, 209]. L'étude dans les canaux étroits est plus difficile en considérant l'approximation de Fick-Jacobs. En effet, la diffusivité

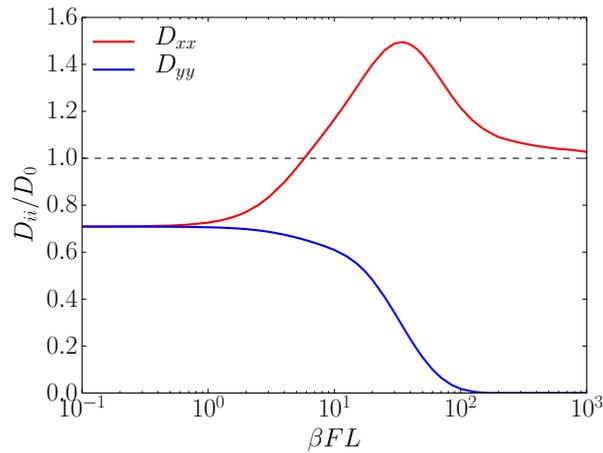


FIGURE 5.1 – Diffusivité effective en fonction de l’amplitude de la force constante selon \mathbf{e}_x obtenue numériquement pour un réseau d’obstacles avec une densité $\varphi = 0.2$. D_{xx} représente la diffusivité dans la direction longitudinale tandis que D_{yy} représente la diffusivité dans la direction transverse. Ce même comportement est obtenu pour une dispersion dans les canaux périodique, analogue à celle-ci, avec une diffusivité effective longitudinale $D_e = D_{xx}$.

unidimensionnelle $D(x)$, obtenue en réalisant la réduction de dimensionnalité, dépend de la valeur la force g . Les premiers ordres du développement asymptotique ont été dérivés par Kalinay [208], valable pour toute valeur g . La validité de cette expression ne dépend pas de cette valeur, car la présence de la force favorise un équilibre rapide dans la direction transverse. Une des premières études à réaliser serait de vérifier le résultat de Kalinay avec les formules de Kubo, et de l’étendre aux autres géométries de canal.

D’autres problèmes basés sur l’étude de la dispersion en présence de diffusivité microscopique inhomogène ou de parois mobiles, utiles pour les systèmes biologiques, pourraient être intéressants à regarder. De même, l’étude d’un formalisme compact pour les canaux tridimensionnels, absent de ce chapitre, pourrait faire l’objet d’une attention future, notamment pour généraliser à cette dimension les résultats obtenus pour les canaux discontinus.

II Dispersion dans un réseau d’obstacles attractifs

Dans le chapitre 3, nous avons étudié la dispersion de particules browniennes dans les réseaux périodiques d’obstacles sphériques attractifs. Nous avons d’abord caractérisé la dispersion en absence de potentiel, et dérivé l’expression de la diffusivité effective dans la limite diluée et dans la limite encombrée à partir des résultats obtenus pour les microcanaux périodiques. Nous avons ensuite dérivé l’expression de la diffusivité effective pour plusieurs potentiels attractifs (puits de potentiel carré, triangulaire), dans la limite diluée. Nous avons montré que la dispersion pouvait être maximisée en présence d’un potentiel attractif, même dans la limite diluée. Nous avons alors obtenu une expression de l’optimisation de la dispersion en fonction des temps de premier passage pour atteindre et quitter la surface des sphères. Ce résultat a été retrouvé en considérant que la diffusion était médiée par la surface des sphères, en absence de potentiel.

La dispersion de particules browniennes pourrait maintenant être étudiée dans la limite encombrée en présence de potentiels attractifs. Ce problème pourrait être traité par analogie à la limite diluée, en considérant que la diffusion est médiée par la surface des sphères, analogue à un potentiel attractif localisé sur celle-ci. Cette étude pourrait être réalisable analytiquement à partir des formules de Kubo développées ici et des résultats de l’étude sur la dispersion dans les microcanaux étroits, équivalents à la limite encombrée.

Un autre problème intéressant à résoudre consisterait à étudier la dispersion dans le réseau d’obstacles en présence d’une force constante $\mathbf{F} = F\mathbf{e}_x$. En effet, de même qu’en présence d’un potentiel attractif, la dispersion est maximisée pour une valeur non nulle de la force [112] (voir figure 5.1). Ce problème a été étudié pour des obstacles distribués aléatoirement sur un réseau discret par Leitmann et Franosch [210, 211] en identifiant les régimes asymptotiques de petites et grandes forces. Cependant ces

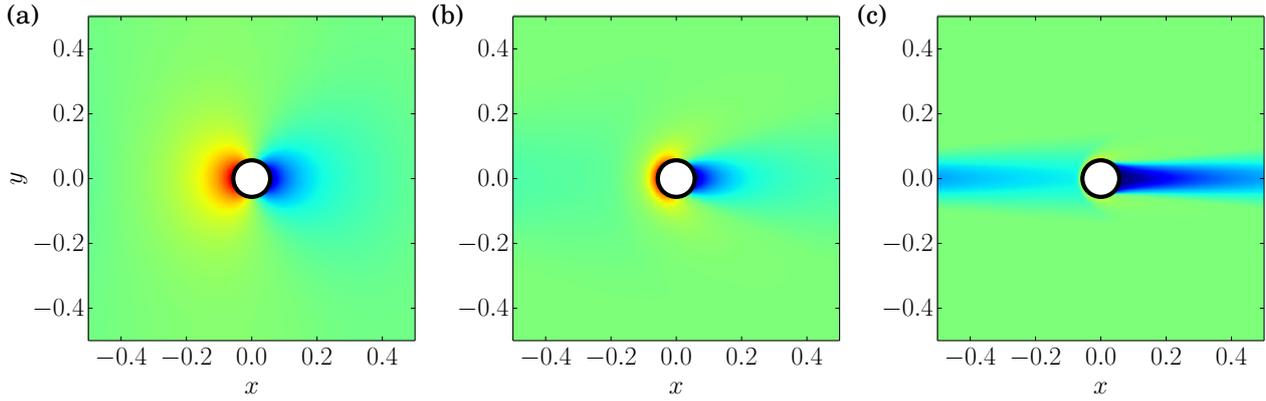


FIGURE 5.2 – Densité de probabilité pour une fraction volumique $\varphi = 0.01$ en présence d’une force constante selon \mathbf{e}_x d’amplitude (a) $\beta FL = 3$, (b) $\beta FL = 30$ et (c) $\beta FL = 300$. En absence de force, la densité de probabilité est constante dans l’espace Ω . Pour une force importante, la densité de probabilité est nulle pour la région $|y| < R$ où les particules browniennes sont éloignée par les obstacles.

résultats ne semblent pas applicables à un réseau périodique d’obstacles. La densité de probabilité stationnaire est uniquement dérivable dans la limite diluée en suivant le travail de Majumdar et Bray [212] et la diffusivité effective peut évidemment être calculée avec les formules de Kubo dérivées par Guérin et Dean [46, 47]. Mais ces formules de Kubo ne sont intégrables que dans la limite de petites forces, ne permettant pas de décrire la dispersion au niveau de son maximum. Les seuls résultats asymptotiques que nous avons pu obtenir s’écrivent en fonction du nombre de Péclet $P_e = \beta FL$

$$\frac{D_e}{D_0} \simeq 1 - \varphi + \mathcal{O}(P_e^2, \varphi^2), \quad \varphi \ll 1 \text{ et } P_e \ll 1 \quad (5.2)$$

$$\frac{D_e}{D_0} \simeq 1, \quad P_e \gg 1. \quad (5.3)$$

Cette dernière limite est également difficile à améliorer. Elle est due à la présence d’une couche limite sur la surface des sphères similaire au problème hydrodynamique à haut Reynolds [213]. Le domaine est séparé en deux régions : en $|y| < R$ les particules peuvent rencontrer un obstacle et sont donc ralenties tandis qu’en $|y| > R$ les particules dispersent sans rencontrer d’obstacles (voir figure 5.2). La probabilité de trouver une particule dans le premier domaine est alors quasi nulle, ce qui implique le résultat asymptotique et les corrections sont alors données par les événements se passant dans la couche intermédiaire (voir figure 5.2c).

Enfin, l’étude de la dispersion en présence d’un potentiel attractif d’amplitude V_0 sur la surface des sphères et d’une force constante pourrait être réalisée si le précédent problème est résolu. Cela permettrait notamment d’observer l’influence de la force extérieure sur l’optimisation de la diffusivité effective trouvée dans ce chapitre et d’obtenir l’optimisation globale pour les variables P_e et βV_0 .

III Vortex browniens créés par un piège optique

Dans le chapitre 4, nous avons étudié la dynamique stochastique de particules browniennes dans un piège optique en présence d’une force non conservative. Nous avons utilisé le modèle le plus simple du piège optique via un potentiel harmonique pour se focaliser sur l’étude de la force de scattering non conservative. Nous avons alors obtenu l’expression perturbative de la densité de probabilité et des courants stationnaires dans la limite d’une force non conservative faible, dans le régime sous-amorti. Puis, nous avons dérivé des expressions exactes par ces deux quantités dans le régime suramorti, nous permettant d’obtenir le deuxième ordre perturbatif. Elles ont été obtenues par le calcul d’intégrales de chemin et de déterminants d’opérateurs. Enfin, nous avons calculé l’expression de la densité spectrale de puissance permettant de caractériser les effets de la force non conservative et les anisotropies du piège optique.

Nous avons considéré le modèle le plus simple du piège optique en présence d’une force non conservative. Les prochaines études pourraient donc se reposer sur des modèles plus complets pour caractériser

le piège. Par exemple, le terme quartique de la force de scattering pourrait être étudié dans le régime sous-amorti. Des résultats ont été obtenus perturbativement dans le régime suramorti par Moyses *et al.* [154], montrant la présence de deux vortex browniens contrarotatifs.

Une autre étude pourrait analyser le comportement du terme anharmonique du potentiel sur la dynamique des particules browniennes. Un résumé des expressions de la densité spectrale de puissance, obtenues dans la littérature en absence de la force de scattering non conservative, est proposé dans l'annexe G. Ces résultats sont asymptotiquement exacts dans le régime sous-amorti pour les processus unidimensionnels, mais les résultats tridimensionnels sont seulement des approximations. Les particules peuvent alors s'échapper du piège quand la pression devient très basse [139, 149, 194], un comportement qui pourrait être étudié analytiquement à partir de théories de premier passage par exemple.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] R. Brown, *A brief account of microscopical observations made in the months of June, July and August 1827, on the particles contained in the pollen of plants; and on the general existence of active molecules in organic and inorganic bodies*, The Philosophical Magazine **4**, 161–173 (1828).
- [2] J. Fourier. Théorie analytique de la chaleur. Chez Firmin Didot, père et fils, (1822).
- [3] A. Fick, *On liquid diffusion*, The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science **10**, 30–39 (1855).
- [4] J. C. Maxwell, *Illustrations of the dynamical theory of gases - Part I. On the motions and collisions of perfectly elastic spheres*, The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science **19**, 19–32 (1860).
- [5] J. C. Maxwell, *Illustrations of the dynamical theory of gases - Part II. On the process of diffusion of two or more kinds of moving particles among one another*, The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science **20**, 21–37 (1860).
- [6] L. Boltzmann, *Weitere Studien über das Wärmegleichgewicht unter Gasmolekülen*, Sitzungsberichte der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften in Wien, mathematisch-naturwissenschaftliche Classe **66**, 275–370 (1872).
- [7] L. Boltzmann, *Über die Beziehung zwischen dem zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie und der Wahrscheinlichkeitsrechnung respektive den Sätzen über das Wärmegleichgewicht*, Sitzungsberichte der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften in Wien, mathematisch-naturwissenschaftliche Classe **76**, 373–435 (1877).
- [8] J. W. Gibbs. Elementary Principles in Statistical Mechanics. Charles Scribner's sons, New York, (1902).
- [9] L. Bachelier. Théorie de La Spéculation. Gauthier-Villars, (1900).
- [10] A. Einstein, *über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen*, Annalen der Physik **322**, 549–560 (1905).
- [11] W. Sutherland, *A dynamical theory of diffusion for non-electrolytes and the molecular mass of albumin*, The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science **9**, 781–785 (1905).
- [12] M. Smoluchowski, *Sur le chemin moyen parcouru par les molécules d'un gaz et sur son rapport avec la théorie de la diffusion*, Bulletin International de L'Académie de Cracovie **1**, 202–213 (1906).
- [13] J. Perrin, *Mouvement brownien et réalité moléculaire*, Annales de Chimie et de Physique **18**, 5–104 (1909).
- [14] J. Perrin. Les Atomes. Félix Alcan, Paris, (1913).
- [15] A. D. Fokker, *Die mittlere Energie rotierender elektrischer Dipole im Strahlungsfeld*, Annalen der Physik **348**, 810–820 (1914).
- [16] M. Planck. Über Einen Satz Der Statistischen Dynamik Und Seine Erweiterung in Der Quantentheorie. Reimer, (1917).
- [17] A. Markov, *Extension of the law of large numbers to dependent quantities*, Izv. Fiz.-Matem. Obsch. Kazan Univ.(2nd Ser) **15**, 135–156 (1906).
- [18] N. Wiener, *Differential-Space*, Journal of Mathematics and Physics **2**, 131–174 (1923).
- [19] G. E. Uhlenbeck et L. S. Ornstein, *On the Theory of the Brownian Motion*, Physical Review **36**, 823–841 (1930).
- [20] P. Lévy. Processus Stochastiques et Mouvement Brownien. Gauthier-Villars, Paris, (1948).

- [21] R. Stratonovich, *Conditional Markov Processes*, Theory of Probability & Its Applications **5**, 156–178 (1960).
- [22] H. Nyquist, *Thermal Agitation of Electric Charge in Conductors*, Physical Review **32**, 110–113 (1928).
- [23] H. B. Callen et T. A. Welton, *Irreversibility and Generalized Noise*, Physical Review **83**, 34–40 (1951).
- [24] T. Speck et U. Seifert, *Restoring a fluctuation-dissipation theorem in a nonequilibrium steady state*, Europhysics Letters **74**, 391 (2006).
- [25] V. Blickle, T. Speck, C. Lutz, U. Seifert, et C. Bechinger, *Einstein Relation Generalized to Nonequilibrium*, Physical Review Letters **98**, 210601 (2007).
- [26] L. Onsager, *Reciprocal Relations in Irreversible Processes. I.*, Physical Review **37**, 405–426 (1931).
- [27] L. Onsager, *Reciprocal Relations in Irreversible Processes. II.*, Physical Review **38**, 2265–2279 (1931).
- [28] H. B. G. Casimir, *On Onsager's Principle of Microscopic Reversibility*, Reviews of Modern Physics **17**, 343–350 (1945).
- [29] M. S. Green, *Markoff Random Processes and the Statistical Mechanics of Time-Dependent Phenomena. II. Irreversible Processes in Fluids*, The Journal of Chemical Physics **22**, 398–413 (1954).
- [30] R. Kubo, *Statistical-Mechanical Theory of Irreversible Processes. I. General Theory and Simple Applications to Magnetic and Conduction Problems*, Journal of the Physical Society of Japan **12**, 570–586 (1957).
- [31] P. C. Bressloff et J. M. Newby, *Stochastic models of intracellular transport*, Reviews of Modern Physics **85**, 135–196 (2013).
- [32] F. Höfling et T. Franosch, *Anomalous transport in the crowded world of biological cells*, Reports on Progress in Physics **76**, 046602 (2013).
- [33] X. Yang, C. Liu, Y. Li, F. Marchesoni, P. Hänggi, et H. P. Zhang, *Hydrodynamic and entropic effects on colloidal diffusion in corrugated channels*, Proceedings of the National Academy of Sciences **114**, 9564–9569 (2017).
- [34] M. Aminian, F. Bernardi, R. Camassa, D. M. Harris, et R. M. McLaughlin, *How boundaries shape chemical delivery in microfluidics*, Science **354**, 1252 (2016).
- [35] M. Dentz, T. Le Borgne, A. Englert, et B. Bijeljic, *Mixing, spreading and reaction in heterogeneous media : A brief review*, Journal of Contaminant Hydrology **120-121**, 1–17 (2011).
- [36] P. Hänggi et F. Marchesoni, *Artificial Brownian motors : Controlling transport on the nanoscale*, Reviews of Modern Physics **81**, 387 (2009).
- [37] G. I. Taylor, *Dispersion of soluble matter in solvent flowing slowly through a tube*, Proc. R. Soc. Lond. A **219**, 186–203 (1953).
- [38] G. I. Taylor, *The dispersion of matter in turbulent flow through a pipe*, Proc. R. Soc. Lond. A **223**, 446–468 (1954).
- [39] G. I. Taylor, *Conditions under which dispersion of a solute in a stream of solvent can be used to measure molecular diffusion*, Proc. R. Soc. Lond. A **225**, 473–477 (1954).
- [40] R. Aris, *On the Dispersion of a Solute in a Fluid Flowing through a Tube*, Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences **235**, 67 (1956).
- [41] I. Frankel et H. Brenner, *On the foundations of generalized Taylor dispersion theory*, Journal of Fluid Mechanics **204**, 97–119 (1989).
- [42] H. Brenner, *Dispersion resulting from flow through spatially periodic porous media*, Phil. Trans. R. Soc. Lond. A **297**, 81–133 (1980).
- [43] S. Whitaker, *Flow in porous media I : A theoretical derivation of Darcy's law*, Transport in Porous Media **1**, 3–25 (1986).

- [44] M. Aminian, F. Bernardi, R. Camassa, et R. M. McLaughlin, *Squaring the Circle : Geometric Skewness and Symmetry Breaking for Passive Scalar Transport in Ducts and Pipes*, Physical Review Letters **115**, 154503 (2015).
- [45] A. Yevick, D. J. Evans, et D. G. Grier, *Photokinetic analysis of the forces and torques exerted by optical tweezers carrying angular momentum*, Phil. Trans. R. Soc. A **375**, 20150432 (2017).
- [46] T. Guérin et D. S. Dean, *Force-Induced Dispersion in Heterogeneous Media*, Physical Review Letters **115**, 020601 (2015).
- [47] T. Guérin et D. S. Dean, *Kubo formulas for dispersion in heterogeneous periodic nonequilibrium systems*, Physical Review E **92**, 062103 (2015).
- [48] FlexPDE. <http://www.pdesolutions.com/>.
- [49] Freefem++. <http://www.freefem.org/>.
- [50] F. P. J. de Barros, M. Dentz, J. Koch, et W. Nowak, *Flow topology and scalar mixing in spatially heterogeneous flow fields*, Geophysical Research Letters **39**, L08404 (2012).
- [51] T. Le Borgne, M. Dentz, et E. Villermaux, *Stretching, Coalescence, and Mixing in Porous Media*, Physical Review Letters **110**, 204501 (2013).
- [52] J. A. Bernate et G. Drazer, *Stochastic and Deterministic Vector Chromatography of Suspended Particles in One-Dimensional Periodic Potentials*, Physical Review Letters **108**, 214501 (2012).
- [53] M. L. Brusseau, *Transport of reactive contaminants in heterogeneous porous media*, Reviews of Geophysics **32**, 285–313 (1994).
- [54] A. Tzella et J. Vanneste, *Dispersion in Rectangular Networks : Effective Diffusivity and Large-Deviation Rate Function*, Physical Review Letters **117**, 114501 (2016).
- [55] S. Condamin, O. Bénichou, V. Tejedor, R. Voituriez, et J. Klafter, *First-passage times in complex scale-invariant media*, Nature **450**, 77 (2007).
- [56] P. S. Burada, P. Hänggi, F. Marchesoni, G. Schmid, et P. Talkner, *Diffusion in Confined Geometries*, A European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry **10**, 45 (2009).
- [57] P. Magaretti, I. Pagonabarraga, et J. M. Rubí, *Entropic transport in confined media : A challenge for computational studies in biological and soft-matter systems*, Frontiers in Physics **1**, 21 (2013).
- [58] D. Holcman et Z. Schuss, *Control of flux by narrow passages and hidden targets in cellular biology*, Reports on Progress in Physics **76**, 074601 (2013).
- [59] J. Kärger et D. M. Ruthven, *Diffusion in zeolites*, Handbook of Zeolite Science and Technology **341** (1992).
- [60] K. D. Dorfman, *Taylor-Aris Dispersion During Lubrication Flow in a Periodic Channel*, Chemical Engineering Communications **197**, 39–50 (2009).
- [61] S. Martens, A. V. Straube, G. Schmid, L. Schimansky-Geier, et P. Hänggi, *Giant enhancement of hydrodynamically enforced entropic trapping in thin channels*, The European Physical Journal Special Topics **223**, 3095 (2014).
- [62] B.-Q. Ai, Y.-F. He, et W.-R. Zhong, *Entropic Ratchet transport of interacting active Brownian particles*, The Journal Of Chemical Physics **141**, 194111 (2014).
- [63] F.-G. Li, H.-Z. Xie, X.-M. Liu, et B.-Q. Ai, *The influence of a phase shift between the top and bottom walls on the Brownian transport of self-propelled particles*, Chaos An Interdisciplinary Journal of Nonlinear Science **25**, 033110 (2015).
- [64] J.-C. Wu et B.-Q. Ai, *Forced transport of self-propelled particles in a two-dimensional separate channel*, Scientific Reports **6**, 24001 (2016).
- [65] V. Bianco et P. Magaretti, *Non-monotonous polymer translocation time across corrugated channels : Comparison between Fick-Jacobs approximation and numerical simulations*, The Journal of Chemical Physics **145**, 114904 (2016).
- [66] E. Yariv et K. D. Dorfman, *Electrophoretic transport through channels of periodically varying cross section*, Physics of Fluids **19**, 037101 (2007).

- [67] P. Maggaretti, I. Pagonabarraga, et J. M. Rubí, *Entropically induced asymmetric passage times of charged tracers across corrugated channels*, The Journal of Chemical Physics **144**, 034901 (2016).
- [68] W. Riefler, G. Schmid, P. S. Burada, et P. Hänggi, *Entropic transport of finite size particles*, Journal of Physics : Condensed Matter **22**, 454109 (2010).
- [69] D. Reguera, A. Luque, P. S. Burada, G. Schmid, J. M. Rubí, et P. Hänggi, *Entropic Splitter for Particle Separation*, Physical Review Letters **108**, 020604 (2012).
- [70] B.-Q. Ai et J.-Q. Wu, *Transport of finite size particles in confined narrow channels : Diffusion, coherence, and particle separation*, The Journal of Chemical Physics **139**, 034114 (2013).
- [71] M. Bauer, A. Godec, et R. Metzler, *Diffusion of finite-size particles in two-dimensional channels with random wall configurations*, Physical Chemistry Chemical Physics **16**, 6118–6128 (2014).
- [72] I. V. Bodrenko, S. Salis, S. Acosta-Gutierrez, et M. Ceccarelli, *Diffusion of large particles through small pores : From entropic to enthalpic transport*, arXiv :1805.12541 [cond-mat] (2018).
- [73] M. H. Jacobs. *Diffusion Processes*. Springer, Berlin, Heidelberg, (1935).
- [74] R. Zwanzig, *Diffusion Past an Entropy Barrier*, The Journal of Physical Chemistry **96**, 3926 (1991).
- [75] D. Reguera et J. M. Rubí, *Kinetic equations for diffusion in the presence of entropic barriers*, Physical Review E **64**, 061106 (2001).
- [76] P. Kalinay et J. K. Percus, *Corrections to the Fick-Jacobs equation*, Physical Review E **74**, 041203 (2006).
- [77] R. M. Bradley, *Diffusion in a two-dimensional channel with curved midline and varying width : Reduction to an effective one-dimensional description*, Physical Review E **80**, 061142 (2009).
- [78] J. M. Rubí et D. Reguera, *Thermodynamics and stochastic dynamics of transport in confined media*, The Journal of Chemical Physics **375**, 518 (2010).
- [79] A. M. Berezhkovskii et A. Szabo, *Time scale separation leads to position-dependent diffusion along a slow coordinate*, The Journal of Chemical Physics **135**, 074108 (2011).
- [80] S. Martens, G. Schmid, L. Schimansky-Geier, et P. Hänggi, *Entropic particle transport : Higher-order corrections to the Fick-Jacobs diffusion equation*, Physical Review E **83**, 051135 (2011).
- [81] L. Dagdug et I. Pineda, *Projection of two-dimensional diffusion in a curved midline and narrow varying width channel onto the longitudinal dimension*, The Journal of Chemical Physics **137**, 024107 (2012).
- [82] I. Pineda, J. Alvarez-Ramirez, et L. Dagdug, *Diffusion in two-dimensional conical varying width channels : Comparison of analytical and numerical results*, The Journal of Chemical Physics **137**, 174103 (2012).
- [83] L. Dagdug, M.-V. Vazquez, A. M. Berezhkovskii, V. Yu. Zitserman, et S. M. Bezrukov, *Diffusion in the presence of cylindrical obstacles arranged in a square lattice analyzed with generalized Fick-Jacobs equation*, The Journal of Chemical Physics **136**, 204106 (2012).
- [84] P. Kalinay, *When is the next extending of Fick-Jacobs equation necessary?*, The Journal of Chemical Physics **139**, 054116 (2013).
- [85] K. D. Dorfman et E. Yariv, *Assessing corrections to the Fick-Jacobs equation*, The Journal of Chemical Physics **141**, 044118 (2014).
- [86] A. M. Berezhkovskii, L. Dagdug, et S. M. Bezrukov, *Range of applicability of modified Fick-Jacobs equation in two dimensions*, The Journal of Chemical Physics **143**, 164102 (2015).
- [87] R. Verdel, L. Dagdug, A. M. Berezhkovskii, et S. M. Bezrukov, *Unbiased diffusion in two-dimensional channels with corrugated walls*, The Journal of Chemical Physics **144**, 084106 (2016).
- [88] P. Kalinay, *Integral formula for the effective diffusion coefficient in two-dimensional channels*, Physical Review E **94**, 012102 (2016).

- [89] P. S. Burada, G. Schmid, D. Reguera, J. M. Rubí, et P. Hänggi, *Biased diffusion in confined media : Test of the Fick-Jacobs approximation and validity criteria*, Physical Review E **75**, 051111 (2007).
- [90] P. S. Burada, G. Schmid, P. Talkner, P. Hänggi, D. Reguera, et J. M. Rubí, *Entropic particle transport in periodic channels*, Biosystems **93**, 16 (2008).
- [91] O. Bénichou et R. Voituriez, *Narrow-Escape Time Problem : Time Needed for a Particle to Exit a Confining Domain through a Small Window*, Physical Review Letters **100**, 168105 (2008).
- [92] A. M. Berezhkovskii, M. A. Pustovoit, et S. M. Bezrukov, *Diffusion in a tube of varying cross section : Numerical study of reduction to effective one-dimensional description*, The Journal of Chemical Physics **126**, 134706 (2007).
- [93] A. M. Berezhkovskii, A. V. Barzykin, et V. Yu. Zitserman, *One-dimensional description of diffusion in a tube of abruptly changing diameter : Boundary homogenization based approach*, The Journal of Chemical Physics **131**, 224110 (2009).
- [94] R. Zwanzig, *Effective diffusion coefficient for a Brownian particle in a two-dimensional periodic channel*, Physica A **117**, 277 (1982).
- [95] D. S. Dean et K. M. Jansons, *Brownian excursions on combs*, Journal of Statistical Physics **70**, 1313–1332 (1993).
- [96] M. J. Ward et J. B. Keller, *Strong localized perturbations of eigenvalue problem*, Society for Industrial and Applied Mathematics **53**, 770 (1993).
- [97] S. Pillay, M. Ward, A. Peirce, et T. Kolokolnikov, *An Asymptotic Analysis of the Mean First Passage Time for Narrow Escape Problems : Part I : Two-Dimensional Domains*, Multiscale Modeling & Simulation **8**, 803 (2010).
- [98] G. Barton. Elements of Green's Functions and Propagation : Potentials, Diffusion, and Waves. Clarendon Press, (1989).
- [99] A. M. Berezhkovskii, M. I. Monine, C. B. Muratov, et S. Y. Shvartsman, *Homogenization of boundary conditions for surfaces with regular arrays of traps*, The Journal of Chemical Physics **124**, 036103 (2006).
- [100] P. Kalinay et J. K. Percus, *Mapping of diffusion in a channel with abrupt change of diameter*, Physical Review E **82**, 031143 (2010).
- [101] A. Koponen, M. Kataja, et J. Timonen, *Permeability and effective porosity of porous media*, Physical Review E **56**, 3319–3325 (1997).
- [102] D. Raabe, *Overview of the lattice Boltzmann method for nano- and microscale fluid dynamics in materials science and engineering*, Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering **12**, R13 (2004).
- [103] Michael J. Saxton, *A Biological Interpretation of Transient Anomalous Subdiffusion. I. Qualitative Model*, Biophysical Journal **92**, 1178–1191 (2007).
- [104] S. Condamin, V. Tejedor, Raphaël Voituriez, Olivier Bénichou, et J. Klafter, *Probing microscopic origins of confined subdiffusion by first-passage observables*, Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA **105**, 5675 (2007).
- [105] T. T. Marquez-Lago, A. Leier, et K. Burrage, *Anomalous diffusion and multifractional Brownian motion : Simulating molecular crowding and physical obstacles in systems biology*, IET Systems Biology **6**, 134–142 (2012).
- [106] D. J. Jeffrey, *Conduction through a random suspension of spheres*, Proceedings of the Royal Society A **335**, 355–367 (1973).
- [107] G. K. Batchelor, *Brownian diffusion of particles with hydrodynamic interaction*, Journal of Fluid Mechanics **74**, 1–29 (1976).
- [108] J. R. Kalnin, E. A. Kotomin, et J. Maier, *Calculations of the effective diffusion coefficient for inhomogeneous media*, Journal of Physics and Chemistry of Solids **63**, 449 (2001).

- [109] A. Warshel et S. Russell, *Calculations of electrostatic interactions in biological systems and in solutions*, Quarterly Reviews of Biophysics **17**, 283–422 (1984).
- [110] J. Israelachvili, *Van der Waals forces in biological systems*, Quarterly Reviews of Biophysics **6**, 341–387 (1973).
- [111] M. Balvin, E. Sohn, T. Iracki, G. Drazer, et J. Frechette, *Directional Locking and the Role of Irreversible Interactions in Deterministic Hydrodynamics Separations in Microfluidic Devices*, Physical Review Letters **103**, 078301 (2009).
- [112] P. K. Ghosh, P. Hänggi, F. Marchesoni, S. Martens, F. Nori, L. Schimansky-Geier, et G. Schmid, *Driven Brownian transport through arrays of symmetric obstacles*, Physical Review E **85**, 011101 (2012).
- [113] B. Cichocki et B.U. Felderhof, *Diffusion coefficients and effective viscosity of suspensions of sticky hard spheres with hydrodynamic interactions*, The Journal Of Chemical Physics **93**, 4427 (1990).
- [114] B. Cichocki et B. U. Felderhof, *Self-diffusion in suspensions of interacting Brownian particles*, Physical Review A **42**, 6024 (1990).
- [115] B. Cichocki et B. U. Felderhof, *Time-Dependent Self-Diffusion of Brownian Particles with Square Well Interaction*, Langmuir **8**, 2889 (1992).
- [116] G. G. Putzel, M. Tagliazucchi, et I. Szleifer, *Nonmonotonic Diffusion of Particles Among Larger Attractive Crowding Spheres*, Physical Review Letters **113**, 138302 (2014).
- [117] J. C. Maxwell. *A Treatise on Electricity and Magnetism*. Clarendon Press, (1881).
- [118] J. B. Keller, *Conductivity of a Medium Containing a Dense Array of Perfectly Conducting Spheres or Cylinders or Nonconducting Cylinders*, Journal of Applied Physics **34**, 991–993 (1963).
- [119] H. B. Keller et D. Sachs, *Calculations of the Conductivity of a Medium Containing Cylindrical Inclusions*, Journal of Applied Physics **35**, 537–538 (1964).
- [120] A. Ashkin, *Acceleration and Trapping of Particles by Radiation Pressure*, Physical Review Letters **24**, 156–159 (1970).
- [121] A. Ashkin. Summary of the First Decade’s Work on Optical Trapping and Manipulation of Particles. In *Optical Trapping and Manipulation of Neutral Particles Using Lasers*. World Scientific, (2006).
- [122] A. Ashkin et J. M. Dziedzic, *Optical trapping and manipulation of viruses and bacteria*, Science **235**, 1517–1520 (1987).
- [123] D. G. Grier, *Optical tweezers in colloid and interface science*, Current Opinion in Colloid & Interface Science **2**, 264–270 (1997).
- [124] B. Lukić, S. Jeney, Z. Sviben, A. J. Kulik, E.-L. Florin, et L. Forró, *Motion of a colloidal particle in an optical trap*, Physical Review E **76**, 011112 (2007).
- [125] P. Jop, J. R. Gomez-Solano, A. Petrosyan, et S. Ciliberto, *Experimental study of out-of-equilibrium fluctuations in a colloidal suspension of Laponite using optical traps*, Journal of Statistical Mechanics : Theory and Experiment **2009**, P04012 (2009).
- [126] M. Dienerowitz, M. Mazilu, et K. Dholakia, *Optical manipulation of nanoparticles : A review*, Journal of Nanophotonics **2**, 021875 (2008).
- [127] J. Gieseler, B. Deutsch, R. Quidant, et L. Novotny, *Subkelvin Parametric Feedback Cooling of a Laser-Trapped Nanoparticle*, Physical Review Letters **109**, 103603 (2012).
- [128] T. Li. Millikelvin Cooling of an Optically Trapped Microsphere in Vacuum. In *Fundamental Tests of Physics with Optically Trapped Microspheres*, Springer Theses, pages 81–110. Springer, New York, NY, (2013).
- [129] J. Bateman, S. Nimmrichter, K. Hornberger, et H. Ulbricht, *Near-field interferometry of a free-falling nanoparticle from a point-like source*, Nature Communications **5**, 4788 (2014).
- [130] A. Lehmuskero, P. Johansson, H. Rubinsztein-Dunlop, L. Tong, et M. Käll, *Laser Trapping of Colloidal Metal Nanoparticles*, ACS Nano **9**, 3453–3469 (2015).

- [131] S. Wildermuth, P. Krüger, C. Becker, M. Brajdic, S. Haupt, A. Kasper, R. Folman, et J. Schmiedmayer, *Optimized magneto-optical trap for experiments with ultracold atoms near surfaces*, *Physical Review A* **69**, 030901 (2004).
- [132] S. Chu, *Laser Manipulation of Atoms and Particles*, *Science* **253**, 861–866 (1991).
- [133] M. D. Wang, H. Yin, R. Landick, J. Gelles, et S. M. Block, *Stretching DNA with optical tweezers*, *Biophysical Journal* **72**, 1335–1346 (1997).
- [134] C. Bustamante, S. B. Smith, J. Liphardt, et D. Smith, *Single-molecule studies of DNA mechanics*, *Current Opinion in Structural Biology* **10**, 279–285 (2000).
- [135] J. M. Huguet, C. Bizarro, N. Forns, S. B. Smith, C. Bustamante, et F. Ritort, *Single-molecule derivation of salt dependent base-pair free energies in DNA*, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **107**, 15431–15436 (2010).
- [136] J.-D. Wen, M. Manosas, P. T. X. Li, S. B. Smith, C. Bustamante, F. Ritort, et I. Tinoco, *Force Unfolding Kinetics of RNA Using Optical Tweezers. I. Effects of Experimental Variables on Measured Results*, *Biophysical Journal* **92**, 2996–3009 (2007).
- [137] F. Ritort, S. Mihardja, S. B. Smith, et C. Bustamante, *Condensation Transition in DNA-Polyaminoamide Dendrimer Fibers Studied Using Optical Tweezers*, *Physical Review Letters* **96**, 118301 (2006).
- [138] D. C. Moore, A. D. Rider, et G. Gratta, *Search for Millicharged Particles Using Optically Levitated Microspheres*, *Physical Review Letters* **113**, 251801 (2014).
- [139] G. Ranjit, M. Cunningham, K. Casey, et A. A. Geraci, *Zeptonewton force sensing with nanospheres in an optical lattice*, *Physical Review A* **93**, 053801 (2016).
- [140] J. Liu et K.-D. Zhu, *Nanogravity gradiometer based on a sharp optical nonlinearity in a levitated particle optomechanical system*, *Physical Review D* **95**, 044014 (2017).
- [141] A. Arvanitaki et A. A. Geraci, *Detecting High-Frequency Gravitational Waves with Optically Levitated Sensors*, *Physical Review Letters* **110**, 071105 (2013).
- [142] A. D. Rider, D. C. Moore, C. P. Blakemore, M. Louis, M. Lu, et G. Gratta, *Search for Screened Interactions Associated with Dark Energy below the 100 mm Length Scale*, *Physical Review Letters* **117**, 101101 (2016).
- [143] D. M. Carberry, J. C. Reid, G. M. Wang, E. M. Sevick, D. J. Searles, et D. J. Evans, *Fluctuations and Irreversibility : An Experimental Demonstration of a Second-Law-Like Theorem Using a Colloidal Particle Held in an Optical Trap*, *Physical Review Letters* **92**, 140601 (2004).
- [144] D. Collin, F. Ritort, C. Jarzynski, S. B. Smith, I. T. Jr, et C. Bustamante, *Verification of the Crooks fluctuation theorem and recovery of RNA folding free energies*, *Nature* **437**, 231–234 (2005).
- [145] D. M. Carberry, M. A. B. Baker, G. M. Wang, E. M. Sevick, et D. J. Evans, *An optical trap experiment to demonstrate fluctuation theorems in viscoelastic media*, *Journal of Optics A : Pure and Applied Optics* **9**, S204 (2007).
- [146] A. Bérut, A. Imparato, A. Petrosyan, et S. Ciliberto, *Stationary and Transient Fluctuation Theorems for Effective Heat Fluxes between Hydrodynamically Coupled Particles in Optical Traps*, *Physical Review Letters* **116**, 068301 (2016).
- [147] Angelo Bassi, Kinjalk Lochan, Seema Satin, Tejinder P. Singh, et Hendrik Ulbricht, *Models of wave-function collapse, underlying theories, and experimental tests*, *Reviews of Modern Physics* **85**, 471–527 (2013).
- [148] J. Gieseler, L. Novotny, et R. Quidant, *Thermal nonlinearities in a nanomechanical oscillator*, *Nature Physics* **9**, 806 (2013).
- [149] J. Millen, T. Deesuwana, P. Barker, et J. Anders, *Nanoscale temperature measurements using non-equilibrium Brownian dynamics of a levitated nanosphere*, *Nature Nanotechnology* **9**, 425–429 (2014).

- [150] Y. Roichman, B. Sun, A. Stolarski, et D. G. Grier, *Influence of Nonconservative Optical Forces on the Dynamics of Optically Trapped Colloidal Spheres : The Fountain of Probability*, Physical Review Letters **101**, 128301 (2008).
- [151] B. Sun, J. Lin, E. Darby, A. Y. Grosberg, et D. G. Grier, *Brownian vortexes*, Physical Review E **80**, 010401 (2009).
- [152] B. Sun, D. G. Grier, et A. Y. Grosberg, *Minimal model for Brownian vortexes*, Physical Review E **82**, 021123 (2010).
- [153] M. de Messieres, N. A. Denesyuk, et A. La Porta, *Noise associated with nonconservative forces in optical traps*, Physical Review E **84**, 031108 (2011).
- [154] H. W. Moyses, R. O. Bauer, A. Y. Grosberg, et D. G. Grier, *Perturbative theory for Brownian vortexes*, Physical Review E **91**, 062144 (2015).
- [155] S. A. Beresnev, V. G. Chernyak, et G. A. Fomyagin, *Motion of a spherical particle in a rarefied gas. Part 2. Drag and thermal polarization*, Journal of Fluid Mechanics **219**, 405–421 (1990).
- [156] T. Li et M. G. Raizen, *Brownian motion at short time scales*, Annalen der Physik **525**, 281 (2013).
- [157] D. A. Sivak, J. D. Chodera, et G. E. Crooks, *Time Step Rescaling Recovers Continuous-Time Dynamical Properties for Discrete-Time Langevin Integration of Nonequilibrium Systems*, The Journal of Physical Chemistry B **118**, 6466–6474 (2014).
- [158] S. Lifson et J. L. Jackson, *On the Self-Diffusion of Ions in a Polyelectrolyte Solution*, The Journal Of Chemical Physics **36**, 2410 (1962).
- [159] H. Risken. Fokker-Planck Equation. In *The Fokker-Planck Equation*, Springer Series in Synergetics, pages 63–95. Springer, Berlin, Heidelberg, (1996).
- [160] M. Miguel et J. M. Sancho, *A colored-noise approach to Brownian motion in position space. Corrections to the Smoluchowski equation*, Journal of Statistical Physics **22**, 605 (1979).
- [161] C. Touya, D. S. Dean, et C. Sire, *Dipole diffusion in a random electrical potential*, Journal of Physics A : Mathematical and Theoretical **42**, 375001 (2009).
- [162] H. Brenner. *Macrotransport Processes*. Elsevier, (2013).
- [163] P. Reimann, C. Van den Broeck, H. Linke, P. Hänggi, J. M. Rubí, et A. Pérez-Madrid, *Giant Acceleration of Free Diffusion by Use of Tilted Periodic Potentials*, Physical Review Letters **87**, 010602 (2001).
- [164] P. Reimann, C. Van den Broeck, H. Linke, P. Hänggi, J. M. Rubí, et A. Pérez-Madrid, *Diffusion in tilted periodic potentials : Enhancement, universality, and scaling*, Physical Review E **65**, 031104 (2002).
- [165] L. Bosi, P. K. Ghosh, et F. Marchesoni, *Analytical estimates of free Brownian diffusion times in corrugated narrow channels*, The Journal of Chemical Physics **137**, 174110 (2012).
- [166] M. Borromeo et F. Marchesoni, *Particle transport in a two-dimensional septate channel*, Chemical Physics **375**, 536–539 (2010).
- [167] A. M. Berezhkovskii, L. Dagdug, Y. A. Makhnovskii, et V. Yu. Zitserman, *Communications : Drift and diffusion in a tube of periodically varying diameter. Driving force induced intermittency*, The Journal of Chemical Physics **132**, 221104 (2010).
- [168] Yu. A. Makhnovskii, A. M. Berezhkovskii, et V. Yu. Zitserman, *Time-dependent diffusion in tubes with periodic partitions*, The Journal of Chemical Physics **131**, 104705 (2009).
- [169] Yu. A. Makhnovskii, A. M. Berezhkovskii, et V. Yu. Zitserman, *Diffusion in a tube of alternating diameter*, Chemical Physics **367**, 110–114 (2010).
- [170] Anatoly E. Antipov, Alexander V. Barzykin, Alexander M. Berezhkovskii, Yurii A. Makhnovskii, Vladimir Yu. Zitserman, et Sergei M. Aldoshin, *Effective diffusion coefficient of a Brownian particle in a periodically expanded conical tube*, Physical Review E **88**, 054101 (2013).

- [171] A. E. Antipov, Yu A. Makhnovskii, V. Yu Zitserman, et S. M. Aldoshin, *Diffusion in a tube consisting of alternating wide and narrow sections*, Russian Journal of Physical Chemistry B **8**, 752–759 (2014).
- [172] P. Kalinay, *Effective diffusion coefficient in 2D periodic channels*, The Journal of Chemical Physics **141**, 144101 (2014).
- [173] P. Kalinay, *Generalized method calculating the effective diffusion coefficient in periodic channels*, The Journal of Chemical Physics **142**, 014106 (2015).
- [174] F. Hecht, *New development in freefem++*, Journal of Numerical Mathematics **20**, 251–266 (2013).
- [175] D. Holcman, N. Hoze, et Z. Schuss, *Narrow escape through a funnel and effective diffusion on a crowded membrane*, Physical Review E **84**, 021906 (2011).
- [176] D. Holcman et Z. Schuss, *Brownian Motion in Dire Straits*, Multiscale Modeling & Simulation **10**, 1204 (2012).
- [177] C. Guerrier et D. Holcman, *Brownian search for targets hidden in cusp-like pockets : Progress and Applications*, The European Physical Journal Special Topics **223**, 3273 (2014).
- [178] R. C. Goodknight, W. A. Klikoff, et I. Fatt, *Non-Steady state fluid flow and diffusion in porous media containing dead-end pore*, The Journal of Physical Chemistry **64**, 1162 (1960).
- [179] L. Dagdug, A. M. Berezhkovskii, Y. A. Makhnovskii, et V. Y. Zitserman, *Transient diffusion in a tube with dead ends*, The Journal of Chemical Physics **127**, 224712 (2007).
- [180] A. M. Berezhkovskii et L. Dagdug, *Analytical treatment of biased diffusion in tubes with periodic dead ends*, The Journal of Chemical Physics **134**, 124109 (2011).
- [181] A. M. Berezhkovskii, V. Zitserman, et S. Y. Shvartsman, *Diffusivity in periodic arrays of spherical cavities*, The Journal of Chemical Physics **118**, 7146 (2003).
- [182] F. Marchesoni, *Mobility in periodic channels formed by cylindrical cavities*, The Journal of Chemical Physics **132**, 166101 (2010).
- [183] I. Pineda, M.-V. Vazquez, A. Berezhkovskii, et L. Dagdug, *Diffusion in periodic two-dimensional channels formed by overlapping circles : Comparison of analytical and numerical results*, The Journal of Chemical Physics **135**, 224101 (2011).
- [184] D. S. Dean, I. T. Drummond, R. R. Horgan, et A. Lefèvre, *Perturbation theory for the effective diffusion constant in a medium of random scatterers*, Journal of Physics A : Mathematical and General **37**, 10459 (2004).
- [185] H. N. W. Lekkerkerker et J. K. G. Dhont, *On the calculation of the self-diffusion coefficient of interacting Brownian particles*, The Journal of Chemical Physics **80**, 5790–5792 (1984).
- [186] G. Szamel et J. A. Leegwater, *Long-time self-diffusion coefficients of suspensions*, Physical Review A **46**, 5012–5019 (1992).
- [187] J. A. Leegwater et G. Szamel, *Dynamical properties of hard-sphere suspensions*, Physical Review A **46**, 4999–5011 (1992).
- [188] Lord Rayleigh, *On the influence of obstacles arranged in rectangular order upon the properties of a medium*, The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science **34**, 481–502 (1892).
- [189] K. Pietrak et T. S. Wisniewski, *A review of models for effective thermal conductivity of composite materials*, Journal of Power Technologies **95**, 14 (2015).
- [190] E. A. J. F. Peters et Th. M. A. O. M. Barenbrug, *Efficient Brownian dynamics simulation of particles near walls. I. Reflecting and absorbing walls*, Physical Review E **66**, 056701 (2002).
- [191] N. G. Van Kampen. *Stochastic Processes in Physics and Chemistry*. NH PL, 2 edition, (1981).
- [192] J.-F. Rupprecht, O. Bénichou, D. S. Grebenkov, et R. Voituriez, *Exact mean exit time for surface-mediated diffusion*, Physical Review E **86**, 041135 (2012).
- [193] O. Bénichou, D. S. Grebenkov, P. E. Levitz, C. Loverdo, et R. Voituriez, *Optimal Reaction Time for Surface-Mediated Diffusion*, Physical Review Letters **105**, 150606 (2010).

- [194] J. Vovrosh, M. Rashid, D. Hempston, J. Bateman, M. Paternostro, et H. Ulbricht, *Parametric feedback cooling of levitated optomechanics in a parabolic mirror trap*, *JOSA B* **34**, 1421–1428 (2017).
- [195] B. T. Draine et J. Goodman, *Beyond Clausius-Mossotti - Wave propagation on a polarizable point lattice and the discrete dipole approximation*, *The Astrophysical Journal* **405**, 685–697 (1993).
- [196] L. Novotny et B. Hecht. *Principles of Nano-Optics*. Cambridge University Press, (2012).
- [197] D. B. Ruffner et D. G. Grier, *Comment on “Scattering Forces from the Curl of the Spin Angular Momentum of a Light Field”*, *Physical Review Letters* **111**, 059301 (2013).
- [198] B. Øksendal. *Stochastic Differential Equations*. In *Stochastic Differential Equations*, Universitext, pages 65–84. Springer, Berlin, Heidelberg, (2003).
- [199] Mésocentre de Calcul Intensif d’Aquitaine. <https://redmine.mcia.univ-bordeaux.fr/>.
- [200] K. Kirsten et A. J. McKane, *Functional determinants by contour integration methods*, *Annals of Physics* **308**, 502–527 (2003).
- [201] K. Kirsten et A. J. McKane, *Functional determinants for general Sturm–Liouville problems*, *Journal of Physics A : Mathematical and General* **37**, 4649 (2004).
- [202] K. Kirsten et A. J. McKane, *Functional determinants in the presence of zero modes*, arXiv :hep-th/0507005 (2005).
- [203] D. Boyer et D. S. Dean, *On the distribution of estimators of diffusion constants for Brownian motion*, *Journal of Physics A : Mathematical and Theoretical* **44**, 335003 (2011).
- [204] P. Kalinay, *Mapping of forced diffusion in quasi-one-dimensional systems*, *Physical Review E* **80**, 031106 (2009).
- [205] V. Yu. Zitserman, A. M. Berezhkovskii, A. E. Antipov, et Yu. A. Makhnovskii, *Communication : Drift velocity of Brownian particle in a periodically tapered tube induced by a time-periodic force with zero mean : Dependence on the force period*, *The Journal of Chemical Physics* **135**, 121102 (2011).
- [206] L. Dagdug, A. M. Berezhkovskii, Y. A. Makhnovskii, V. Zitserman, et S. M. Bezrukov, *Communication : Turnover behavior of effective mobility in a tube with periodic entropy potential*, *The Journal of Chemical Physics* **134**, 101102 (2011).
- [207] N. Laachi, M. Kenward, E. Yariv, et K. D. Dorfman, *Force-driven transport through periodic entropy barriers*, *Europhysics Letters* **80**, 50009 (2007).
- [208] P. Kalinay, *Effective one-dimensional description of confined diffusion biased by a transverse gravitational force*, *Physical Review E* **84**, 011118 (2011).
- [209] P. K. Ghosh et F. Marchesoni, *Brownian transport in narrow channels subject to transverse periodic force*, *The European Physical Journal* **187**, 41 (2010).
- [210] S. Leitmann et T. Franosch, *Nonlinear Response in the Driven Lattice Lorentz Gas*, *Physical Review Letters* **111**, 190603 (2013).
- [211] S. Leitmann et T. Franosch, *Time-Dependent Fluctuations and Superdiffusivity in the Driven Lattice Lorentz Gas*, *Physical Review Letters* **118**, 018001 (2017).
- [212] S. N. Majumdar et A. J. Bray, *Survival Probability of a Ballistic Tracer Particle in the Presence of Diffusing Traps*, *Physical Review E* **68**, 045101 (2003).
- [213] T. M. Squires et J. F. Brady, *A simple paradigm for active and nonlinear microrheology*, *Physics of Fluids* **17**, 073101 (2005).
- [214] E. Yariv, H. Brenner, et S. Kim, *Curvature-induced dispersion in electro-osmotic serpentine flows*, *Society for Industrial and Applied Mathematics* **64**, 1099 (2004).
- [215] A. D. Polyanin et A. V. Manzhirov. *Handbook of Integral Equations*. CRC Press LLC, (1998).
- [216] M. I. Dykman et M. A. Krivoglaz, *Time correlation functions and spectral distributions of the duffing oscillator in a random force field*, *Physica A : Statistical Mechanics and its Applications* **104**, 495–508 (1980).

- [217] W. Renz, *Derivation and solution of a low-friction Fokker-Planck equation for a bound Brownian particle*, Zeitschrift für Physik B Condensed Matter **59**, 91–102 (1985).
- [218] M. I. Dykman et M. A. Krivoglaz, *Classical theory of nonlinear oscillators interacting with a medium*, physica status solidi (b) **48**, 497–512 (1971).
- [219] M. I. Dykman et M. A. Krivoglaz, *Theory of nonlinear oscillator interacting with a medium*, Soviet Physics Reviews **5**, 265–442 (1984).
- [220] W. Renz et F. Marchesoni, *Spectral densities for an underdamped duffing oscillator at low temperatures*, Physics Letters A **112**, 124–128 (1985).
- [221] M. Yoneda et K. Aikawa, *Thermal broadening of the power spectra of laser-trapped particles in vacuum*, Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics **50**, 245501 (2017).
- [222] M. Mangeat, T. Guérin, et D. S. Dean, *Geometry controlled dispersion in periodic corrugated channels*, EPL (Europhysics Letters) **118**, 40004 (2017).
- [223] M. Mangeat, T. Guérin, et D. S. Dean, *Dispersion in two dimensional channels—the Fick–Jacobs approximation revisited*, Journal of Statistical Mechanics : Theory and Experiment **2017**, 123205 (2017).
- [224] M. Mangeat, T. Guérin, et D. S. Dean, *Dispersion in two-dimensional periodic channels with discontinuous profiles*, The Journal of Chemical Physics **149**, 124105 (2018).

ANNEXE A

DISPERSION DANS LES CANAUX ASYMÉTRIQUES

Dans cette annexe, nous allons étudier la dispersion dans les canaux bidimensionnels ne satisfaisant pas de symétrie par rapport à l'axe des abscisses en généralisant des résultats obtenus pour les canaux symétriques dans le texte principal. Les parois du canal sont alors données par les équations $y = h_1(x)$ et $y = h_2(x)$ avec les hauteurs $h_i(x)$ étant L -périodiques, dans le système de coordonnées cartésiennes (x, y) .

I Formules exactes pour la diffusivité effective

Dans cette section, nous allons dériver les expressions vérifiées par la diffusivité effective à partir d'une analyse dans le plan complexe. Nous allons tout d'abord rappeler les équations aux dérivées partielles satisfaites par celle-ci pour le cas bidimensionnel. La diffusivité effective vérifie l'expression provenant de l'équation (2.44)

$$\frac{D_e}{D_0} = 1 + \frac{1}{|\Omega|} \int_0^L dx f(x, h_2(x)) h_2'(x) - \frac{1}{|\Omega|} \int_0^L dx f(x, h_1(x)) h_1'(x), \quad (\text{A.1})$$

où le volume est égal à $|\Omega| = L \langle h_2 - h_1 \rangle$ et où la fonction auxiliaire $f \equiv f_1$ vérifie l'équation de Laplace (2.45) se réécrivant

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}(x, y) + \frac{\partial^2 f}{\partial y^2}(x, y) = 0, \quad (\text{A.2})$$

avec les conditions aux bords (2.46) pour $\alpha = 1, 2$

$$\frac{\partial f}{\partial y}(x, h_\alpha(x)) = h_\alpha'(x) \frac{\partial f}{\partial x}(x, h_\alpha(x)) - h_\alpha'(x) \quad (\text{A.3})$$

et la condition de périodicité

$$f(x + L, y) = f(x, y). \quad (\text{A.4})$$

L'expression (A.1) implique encore l'indépendance de la valeur de D_e sur la condition (2.47).

Dans le cas des canaux asymétriques, la fonction auxiliaire f peut être décomposée comme la somme de ses parties paires et impaires, telle que $f(x, y) = f_s(x, y) + f_a(x, y)$ avec $f_s(x, -y) = f_s(x, y)$ et $f_a(x, -y) = -f_a(x, y)$. La fonction $f(x, y)$ est solution de l'équation de Laplace et peut donc s'écrire, à partir de l'analyse complexe, comme la partie réelle ou imaginaire de la fonction analytique

$$F(x, y) = W_1(z) + W_2(\bar{z}) \quad (\text{A.5})$$

Nous pouvons alors facilement prouver que les fonctions analytiques correspondantes à $f_s(x, y)$ et $f_a(x, y)$ s'écrivent sous la forme $F_s(x, y) = W_1(z) + W_1(\bar{z})$ et $F_a(x, y) = W_2(z) - W_2(\bar{z})$. Ce qui implique une solution réelle sous la forme

$$\begin{aligned} f(x, y) &= \frac{1}{2} [w_s(x + iy) + w_s(x - iy)] - \frac{i}{2} [w_a(x + iy) - w_a(x - iy)] \\ &= \text{Re } w_s(x + iy) + \text{Im } w_a(x + iy), \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

avec $w_s(z)$ et $w_a(z)$ deux fonctions analytiques vérifiant la relation $\overline{w(z)} = w(\bar{z})$, c'est-à-dire possédant un développement en séries à coefficients réels. En utilisant cette relation, les équations aux bords (A.3) donnent les conditions sur $w_s(z)$ et $w_a(z)$ suivantes

$$\text{Im } w_s(x + ih_\alpha(x)) - \text{Re } w_a(x + ih_\alpha(x)) = h_\alpha(x) - C_\alpha, \quad (\text{A.7})$$

où C_1 et C_2 sont deux constantes à déterminer sur chaque bord du canal. La diffusivité effective aux temps longs donnée par l'équation (A.1) est réduite à

$$\begin{aligned} \frac{D_e}{D_0} = 1 + \frac{1}{|\Omega|} \int_0^L dx h'_2(x) [\operatorname{Re} w_s(x + ih_2(x)) + \operatorname{Im} w_a(x + ih_2(x))] \\ - \frac{1}{|\Omega|} \int_0^L dx h'_1(x) [\operatorname{Re} w_s(x + ih_1(x)) + \operatorname{Im} w_a(x + ih_1(x))]. \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

Or, en considérant une fonction analytique $w(x + iy) = u(x, y) + iv(x, y)$ et en utilisant la relation $\int_{\mathcal{C}} dz w(z) = 0$ appliquée pour le contour de la cellule unitaire Ω , les deux relations suivantes peuvent être montrées

$$\int_0^L dx h'_2(x) u(x, h_2(x)) - \int_0^L dx h'_1(x) u(x, h_1(x)) = \int_0^L dx [v(x, h_1(x)) - v(x, h_2(x))], \quad (\text{A.9})$$

$$\int_0^L dx h'_2(x) v(x, h_2(x)) - \int_0^L dx h'_1(x) v(x, h_1(x)) = \int_0^L dx [u(x, h_2(x)) - u(x, h_1(x))]. \quad (\text{A.10})$$

En utilisant la condition aux bords (A.7) et l'expression du volume $|\Omega| = L(h_2 - h_1)$, ces relations permettent de réécrire l'expression de la diffusivité effective sous la forme

$$\begin{aligned} \frac{D_e}{D_0} = 1 + \frac{1}{|\Omega|} \int_0^L dx [\operatorname{Im} w_s(x + ih_1(x)) - \operatorname{Im} w_s(x + ih_2(x)) \\ + \operatorname{Re} w_a(x + ih_2(x)) - \operatorname{Re} w_a(x + ih_1(x))] = \frac{C_2 - C_1}{\langle h_2 - h_1 \rangle}. \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

ne dépendant que des constantes C_1 et C_2 .

Nous avons donc réussi à reformuler l'expression de la diffusivité effective à l'aide de l'analyse complexe à partir l'expression de deux constantes C_1 et C_2 reliées à D_e via l'équation (A.11). Ces deux constantes sont déterminées par les conditions aux limites (A.7), définissant les fonctions analytiques $w_s(z)$ et $w_a(z)$. Ce résultat généralise aux canaux asymétriques celui obtenu dans le paragraphe II-2.b du chapitre 2 pour les canaux symétriques.

II Dispersion dans les canaux étroits asymétriques

Dans cette section, nous allons étudier la dispersion dans les canaux étroits asymétriques. Les hauteurs s'écrivent ici sous la forme $h_\alpha(x) = \varepsilon \zeta_\alpha(x)$ avec $\varepsilon \ll 1$. Dans le paragraphe II-1 nous retrouverons le résultat de Fick-Jacobs ainsi que la classification entre canaux *lisses* et canaux *rugueux*. Ensuite, dans le paragraphe II-2, nous obtiendrons le développement asymptotique pour $\varepsilon \ll 1$ de la diffusivité effective à l'ordre $\mathcal{O}(\varepsilon^4)$.

II-1 Diffusivité effective de Fick-Jacobs

À partir du formalisme compact développé dans la section I, nous allons retrouver dans ce paragraphe le résultat de Fick-Jacobs (2.8) rapidement. En effet, l'équation aux bords (A.7) donne après une expansion de Taylor de $w_s(x + ih_\alpha(x))$ et $w_a(x + ih_\alpha(x))$

$$h_\alpha(x) - C_\alpha = \operatorname{Im} w_s(x + ih_\alpha(x)) - \operatorname{Re} w_a(x + ih_\alpha(x)) \simeq h_\alpha(x) w'_s(x) - w_a(x). \quad (\text{A.12})$$

En soustrayant les deux équations pour $\alpha = 2$ et $\alpha = 1$, les expressions des fonctions $w'_s(x)$ et $w_a(x)$ sont données par

$$w'_s(x) = 1 - \frac{C_2 - C_1}{h_2(x) - h_1(x)}, \quad (\text{A.13})$$

$$w_a(x) = \frac{C_2 h_1(x) - C_1 h_2(x)}{h_2(x) - h_1(x)}. \quad (\text{A.14})$$

La périodicité implique que la moyenne spatiale de $w'_s(x)$ est nulle, ce qui permet de déterminer $C_2 - C_1 = \langle (h_2 - h_1)^{-1} \rangle^{-1}$. L'équation (A.11) implique alors l'expression de la diffusivité effective telle

que

$$\frac{D_e}{D_0} = \frac{1}{\langle W \rangle \langle W^{-1} \rangle}, \quad (\text{A.15})$$

où la demi-largeur du canal est notée $W = (h_2 - h_1)/2$. Cette dernière équation correspond exactement à l'expression de la diffusivité effective obtenue par l'approximation de Fick-Jacobs. Vu la forme des hauteurs $h_\alpha(x)$ semblable à celle de la hauteur $h(x)$ d'un canal symétrique, la classification entre canaux lisses et canaux rugueux reste valable pour une forte corrugation $\xi \gg 1$, pour un comportement de la hauteur proche de son minimum donné par l'équation

$$W(x) = w_0 + \Lambda|x|^\nu \quad (\text{A.16})$$

où w_0 représente la largeur minimal du canal asymétrique. Les canaux sont alors considérés comme lisses si l'exposant ν satisfait l'inégalité $\nu \leq 1/(d-1)$ par analogie au cas symétrique.

II-2 Développement asymptotique en $\varepsilon \ll 1$

Dans ce paragraphe, nous allons réaliser le développement asymptotique en $\varepsilon \ll 1$ de la diffusivité effective qui généralise l'équation (2.93), en suivant le même raisonnement. Pour les canaux asymétriques, l'équation aux bords (A.7) se réécrit en considérant les développements de Taylor de $w_s(x + ih_\alpha(x))$ et $w_a(x + ih_\alpha(x))$ avec $h_\alpha(x) = \varepsilon \zeta_\alpha(x)$

$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n \varepsilon^{2n+1}}{(2n+1)!} \zeta_\alpha(x)^{2n+1} w_s^{(2n+1)}(x) - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n \varepsilon^{2n}}{(2n)!} \zeta_\alpha(x)^{2n} w_a^{(2n)}(x) = \varepsilon \zeta_\alpha(x) - C_\alpha. \quad (\text{A.17})$$

Pour obtenir les ordres successifs en ε , nous considérons à la lecture de l'équation précédente les développements asymptotiques des fonctions $w_s(x)$ et $w_a(x)$ ainsi que des constantes C_α tels que

$$w_s(x) = \sum_{m=0}^{\infty} \varepsilon^{2m} w_{2m}(x), \quad w_a(x) = \sum_{m=0}^{\infty} \varepsilon^{2m+1} w_{2m+1}(x), \quad (\text{A.18})$$

$$C_\alpha = \sum_{m=0}^{\infty} \varepsilon^{2m+1} C_{\alpha,2m}. \quad (\text{A.19})$$

L'équation aux bords (A.7) devient alors

$$\sum_{n,m=0}^{\infty} \frac{(-1)^n \varepsilon^{2(n+m)}}{(2n+1)!} \zeta_\alpha(x)^{2n+1} w_{2m}^{(2n+1)}(x) - \sum_{n,m=0}^{\infty} \frac{(-1)^n \varepsilon^{2(n+m)}}{(2n)!} \zeta_\alpha(x)^{2n} w_{2m+1}^{(2n)}(x) = \zeta_\alpha(x) - \sum_{m=0}^{\infty} \varepsilon^{2m} C_{\alpha,2m}. \quad (\text{A.20})$$

En identifiant termes à termes le développement asymptotique précédent, nous obtenons

$$\sum_{n=0}^k \frac{(-1)^n}{(2n+1)!} \zeta_\alpha(x)^{2n+1} w_{2(k-n)}^{(2n+1)}(x) - \sum_{n=0}^k \frac{(-1)^n}{(2n)!} \zeta_\alpha(x)^{2n} w_{2(k-n)+1}^{(2n)}(x) = \zeta_\alpha(x) \delta_{k0} - C_{\alpha,2k}. \quad (\text{A.21})$$

L'expression des constantes $C_{\alpha,0}$, $C_{\alpha,2}$ et $C_{\alpha,4}$ est alors obtenue pour les valeurs $k=0$, $k=1$ et $k=2$ telle que

$$\zeta_\alpha(x) w_0^{(1)}(x) - w_1(x) = \zeta_\alpha(x) - C_{\alpha,0}, \quad (\text{A.22})$$

$$-\frac{1}{3!} \zeta_\alpha(x)^3 w_0^{(3)}(x) + \frac{1}{2!} \zeta_\alpha(x)^2 w_1^{(2)}(x) + \zeta_\alpha(x) w_2^{(1)}(x) - w_3(x) = -C_{\alpha,2}, \quad (\text{A.23})$$

$$\frac{1}{5!} \zeta_\alpha(x)^5 w_0^{(5)}(x) - \frac{1}{4!} \zeta_\alpha(x)^4 w_1^{(4)}(x) - \frac{1}{3!} \zeta_\alpha(x)^3 w_2^{(3)}(x) + \frac{1}{2!} \zeta_\alpha(x)^2 w_3^{(2)}(x) + \zeta_\alpha(x) w_4^{(1)}(x) - w_5(x) = -C_{\alpha,4}. \quad (\text{A.24})$$

L'équation (A.22) donne immédiatement l'ordre 0 du développement asymptotique en soustrayant l'équation pour $\alpha=2$ par celle avec $\alpha=1$. En utilisant la périodicité s'écrivant ici $\langle w'_k \rangle = 0$, la constante $C_{2,0} - C_{1,0}$ s'écrit

$$C_{2,0} - C_{1,0} = \langle (\zeta_2 - \zeta_1)^{-1} \rangle^{-1} = 2 \langle W^{-1} \rangle^{-1} \quad (\text{A.25})$$

où la demi-largeur du canal est notée $W = (\zeta_2 - \zeta_1)/2$. Les fonctions $w'_0(x)$ et $w'_1(x)$ s'expriment alors

sous la forme

$$w'_0(x) = 1 - \frac{\langle W^{-1} \rangle^{-1}}{W(x)}, \quad w'_1(x) = -\langle W^{-1} \rangle^{-1} \left[\frac{S(x)}{W(x)} \right]' \quad (\text{A.26})$$

où $S(x) = [\zeta_1(x) + \zeta_2(x)]/2$ correspond à la ligne médiane du canal.

En soustrayant les deux équations données par (A.23) pour $\alpha = 2$ et $\alpha = 1$, l'expression de la fonction $w_2(x)$ est obtenue telle que

$$w'_2(x) = -\frac{C_{2,2} - C_{1,2}}{2W(x)} - S(x)w''_1(x) + \frac{1}{6}[3S(x)^2 + W(x)^2]w_0^{(3)}(x). \quad (\text{A.27})$$

En utilisant la périodicité de la fonction $w_2(x)$ et les expressions des fonctions $w_0(x)$ et $w_1(x)$, la constante $C_{2,2} - C_{1,2}$ s'écrit

$$C_{2,2} - C_{1,2} = -\frac{2}{\langle W^{-1} \rangle^2} \left[\langle S'^2/W \rangle + \frac{1}{3} \langle W'^2/W \rangle \right]. \quad (\text{A.28})$$

En additionnant les deux équations données par (A.23) pour $\alpha = 2$ et $\alpha = 1$, l'expression de la fonction $w_3(x)$ est obtenue telle que

$$w_3(x) = [S(x)^2 - W(x)^2] \left[\frac{1}{3}S(x)w_0'''(x) - \frac{1}{2}w_1''(x) \right] - \frac{C_{2,2} - C_{1,2}}{2} \frac{S(x)}{W(x)} + \text{constante}, \quad (\text{A.29})$$

où la constante est peu importante dans la suite.

En soustrayant les deux équations données par (A.24) pour $\alpha = 2$ et $\alpha = 1$, l'expression de la fonction $w_4(x)$ est obtenue

$$w'_4(x) = -\frac{C_{2,4} - C_{1,4}}{2W} - S(x)w''_3(x) + \frac{1}{6}[3S(x)^2 + W(x)^2] [w_2^{(3)}(x) + S(x)w_1^{(4)}(x)] \\ - \frac{1}{120} [5S(x)^4 + 10S(x)^2W(x)^2 + W(x)^4] w_0^{(5)}(x). \quad (\text{A.30})$$

En utilisant la périodicité de la fonction $w_4(x)$ ainsi que les expressions trouvées pour $w'_0(x)$ et $w'_1(x)$ ainsi que $w'_2(x)$ et $w'_3(x)$ aux ordres précédents, la constante $C_{2,4} - C_{1,4}$ s'écrit après intégration par parties et simplifications sous la forme

$$C_{2,4} - C_{1,4} = \frac{2}{\langle W^{-1} \rangle^3} \left[\langle S'^2 \rangle + \frac{1}{3} \langle W'^2/W \rangle \right]^2 \\ + \frac{2}{45 \langle W^{-1} \rangle^2} \left[4 \langle W'^2(W'^2 + 15S'^2)/W \rangle + \langle W(W''^2 + 15S''^2) \rangle + 30 \langle W''S'^2 \rangle \right]. \quad (\text{A.31})$$

Nous obtenons alors un développement à l'ordre $\mathcal{O}(\varepsilon^4)$ de la diffusivité effective aux temps longs

$$\frac{D_e}{D_0} \simeq \frac{1}{\langle W \rangle \langle W^{-1} \rangle} \left[1 - \varepsilon^2 \left(\frac{\langle S'^2/W \rangle}{\langle W^{-1} \rangle} + \frac{1}{3} \frac{\langle W'^2/W \rangle}{\langle W^{-1} \rangle} \right) + \varepsilon^4 \left(\frac{\langle S'^2/W \rangle}{\langle W^{-1} \rangle} + \frac{1}{3} \frac{\langle W'^2/W \rangle}{\langle W^{-1} \rangle} \right)^2 \right. \\ \left. + \frac{\varepsilon^4}{45} \left(4 \frac{\langle W'^2(W'^2 + 15S'^2)/W \rangle}{\langle W^{-1} \rangle} + \frac{\langle W(W''^2 + 15S''^2) \rangle}{\langle W^{-1} \rangle} + 30 \frac{\langle W''S'^2 \rangle}{\langle W^{-1} \rangle} \right) \right], \quad (\text{A.32})$$

se réécrivant au même ordre sous la forme

$$\frac{D_e}{D_0} \simeq \langle W \rangle^{-1} \left[\langle W^{-1} \rangle + \varepsilon^2 \left(\langle S'^2/W \rangle + \frac{1}{3} \langle W'^2/W \rangle \right) \right. \\ \left. - \frac{\varepsilon^4}{45} \left(4 \langle W'^2(W'^2 + 15S'^2)/W \rangle + \langle W(W''^2 + 15S''^2) \rangle + 30 \langle W''S'^2 \rangle \right) \right]^{-1}. \quad (\text{A.33})$$

Ce résultat est concordant avec celui de Bradley [77] à l'ordre $\mathcal{O}(\varepsilon^2)$ et donne même la correction d'ordre supérieur. Pour le cas d'un canal à section constante tel que $W(x) = W_0$, la diffusivité aux temps longs se réécrit alors comme

$$\frac{D_e}{D_0} \simeq 1 - \varepsilon^2 \langle S'^2 \rangle + \varepsilon^4 \left[\langle S'^2 \rangle^2 + \frac{W_0^2}{3} \langle S''^2 \rangle \right] \simeq \left[1 + \varepsilon^2 \langle S'^2 \rangle - \varepsilon^4 \frac{W_0^2}{3} \langle S''^2 \rangle \right]^{-1}. \quad (\text{A.34})$$

Ce résultat a été étudié dans la littérature [214] pour les canaux sinueux de section constante $W_0 \ll L$

petite devant la périodicité du canal. Leur expression de la diffusivité effective s'écrit sous la forme

$$\frac{D_e}{D_0} = \frac{1}{1 + \varepsilon^2 \langle S'^2 \rangle}, \quad (\text{A.35})$$

concordant avec notre résultat pour une largeur minimale nulle ($W_0 = 0$). Notre expression donne alors la correction à l'ordre suivant pour une largeur W_0 finie.

III Dispersion dans les canaux larges asymétriques

Dans cette section, nous allons étudier la dispersion dans les canaux larges asymétriques, en dérivant l'ordre dominant de la diffusivité effective. Pour les canaux asymétriques périodiques, où les frontières du canal sont décrites par $h_2(x) \geq h_{2,\min}$ et $h_1(x) \leq h_{1,\max}$, l'argument ergodique de la section IV-1 du chapitre 2 peut être réitéré si l'inégalité $h_{2,\min} > h_{1,\max}$ est vérifiée. La diffusivité effective est alors bornée par

$$\frac{D_e}{D_0} \geq \frac{h_{2,\min} - h_{1,\max}}{\langle h_2 - h_1 \rangle} = \frac{\zeta_{2,\min} - \zeta_{1,\max}}{\langle \zeta_2 - \zeta_1 \rangle}. \quad (\text{A.36})$$

Deux couches limites sont alors présentes en $y = h_{2,\min}$ et $y = h_{1,\max}$, correspondant aux frontières entre les zones *rapides* et les zones *lentes*. Nous pouvons alors utiliser directement le résultat développé dans la section IV-2 pour une couche limite, donnant finalement à partir de l'équation (2.117), l'expression de la diffusivité effective sous la forme

$$\frac{D_e}{D_0} = \frac{h_{2,\min} - h_{1,\max}}{\langle h_2 - h_1 \rangle} + \frac{2 \ln 2}{\pi} \frac{L}{\langle h_2 - h_1 \rangle} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{\varepsilon^2}\right). \quad (\text{A.37})$$

Dans le cas où l'inégalité inverse $h_{2,\min} < h_{1,\max}$ est vérifiée, nous pouvons facilement supposer l'absence de zone "rapides" de dispersion. Cela implique que la diffusivité s'annule dans la limite $\varepsilon \rightarrow \infty$. Nous nous attendons donc à ce qu'il n'y ait plus de transition entre deux différents régimes de dispersion, toutes les particules étant piégées identiquement. Cela implique alors l'absence des couches limites étudiées, et une correction d'ordre $\mathcal{O}(\varepsilon^{-2})$.

ANNEXE B

CALCUL ALTERNATIF DE LA DIFFUSIVITÉ EFFECTIVE DANS LES CANAUX LARGES

Dans cette annexe, nous calculerons l'expression de la diffusivité effective caractérisant la dispersion dans les canaux larges de hauteur $h(x) = \varepsilon \zeta(x)$ avec $\varepsilon \gg 1$, par une méthode rappelant celle de couche limite. Rappelons que pour $\varepsilon \rightarrow \infty$, l'ordre dominant a été obtenu en séparant l'espace $|\Omega|$ en zones rapide et lente. Cependant, il est primordial d'obtenir la première correction à la diffusivité effective pour décrire la dispersion. Nous retrouverons le résultat (2.117) obtenu à partir de l'analyse complexe. Dans un premier temps nous dériverons l'expression de la diffusivité effective pour les canaux larges nécessitant la résolution d'un système linéaire infini, dans la section I. Puis dans la section II, nous calculerons la solution de ce système par la résolution d'une équation de Wiener-Hopf pour obtenir la valeur de la constante universelle $\ln 2/\pi$ obtenue dans le texte principal.

I Expression asymptotique de la diffusivité effective

Dans cette section, nous allons dériver l'expression de la diffusivité effective à l'ordre ε^{-1} en utilisant une approche de type couche-limite. Nous avons traité dans le texte principal le terme dominant de la fonction auxiliaire satisfaisant l'équation (2.108) où la fonction $b(Y)$ est choisie nulle sans perte de généralité, donnant la solution dans la région extérieure

$$f(X, Y) = X\Theta(|Y| - 1)L \quad (\text{B.1})$$

où $X = x/L$ et $Y = y/h_{\min}$. Nous allons maintenant chercher la solution dans la couche limite (ou région intérieure) sans considérer la méthode basée sur l'analyse complexe et développée dans le texte principal.

I-1 Solution à l'intérieure de la couche limite

Dans ce paragraphe, nous allons dériver la solution de la fonction auxiliaire à l'intérieure de la couche limite. Dans le texte principal, nous avons alors considéré le changement de variable $x = XL$ et $y = h_{\min} + \mathcal{Y}L$. Utilisons-le maintenant pour dériver les équations dans la couche limite à partir des équation (2.49-2.51). Elles sont alors données ici par le système

$$\frac{\partial^2 f}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial \mathcal{Y}^2} = 0, \quad (\text{B.2})$$

$$\frac{\partial f}{\partial X}(X = \pm 1/2, \mathcal{Y}) = L, \quad \mathcal{Y} \geq 0, \quad (\text{B.3})$$

$$f(X + 1, \mathcal{Y}) = f(X, \mathcal{Y}), \quad \mathcal{Y} \leq 0. \quad (\text{B.4})$$

Le raccord avec la solution extérieure (B.1) implique alors les relations

$$\lim_{\mathcal{Y} \rightarrow +\infty} f(X, \mathcal{Y}) = XL, \quad (\text{B.5})$$

$$\lim_{\mathcal{Y} \rightarrow -\infty} f(X, \mathcal{Y}) = 0. \quad (\text{B.6})$$

Dans un premier temps, nous cherchons cette solution dans l'espace $\mathcal{Y} > 0$, notée $f_+(X, \mathcal{Y})$. Nous utilisons alors la méthode de séparation de variable pour résoudre l'équation de Laplace. La région étudiée est constituée d'un espace limité dans la direction X et un espace infini dans la direction \mathcal{Y} , imposant une base de solutions trigonométriques en X et hyperboliques en \mathcal{Y} . La condition aux limites

(B.3) et la condition de raccord (B.5) donnent alors la solution

$$f_+(X, \mathcal{Y}) = XL + \sum_{n=1}^{\infty} a_n \cos(2\pi nX) \exp(-2\pi n\mathcal{Y}) + \sum_{n=0}^{\infty} b_n \sin[(2n+1)\pi X] \exp[-(2n+1)\pi\mathcal{Y}]. \quad (\text{B.7})$$

Nous cherchons ensuite la solution dans l'espace $\mathcal{Y} < 0$, notée $f_-(X, \mathcal{Y})$. En suivant le même raisonnement, la condition de périodicité (B.4) et la condition de raccord (B.6) donnent alors la solution

$$f_-(X, \mathcal{Y}) = \sum_{n=1}^{\infty} a'_n \cos(2\pi nX) \exp(2\pi n\mathcal{Y}) + \sum_{n=1}^{\infty} b'_n \sin(2\pi nX) \exp(2\pi n\mathcal{Y}). \quad (\text{B.8})$$

Les constantes a_n , b_n , a'_n et b'_n sont alors déterminées à partir de la continuité de la fonction auxiliaire f et de sa dérivée en $\mathcal{Y} = 0$ (imposées par l'équation de Laplace) s'écrivant

$$f_+(X, 0) = f_-(X, 0), \quad \frac{\partial f_+}{\partial \mathcal{Y}}(X, 0) = \frac{\partial f_-}{\partial \mathcal{Y}}(X, 0). \quad (\text{B.9})$$

En identifiant les parties paires et impaires de ces fonctions de la variable X , nous obtenons les conditions $a_n = a'_n = 0$ et

$$XL + \sum_{n=0}^{\infty} b_n \sin[(2n+1)\pi X] = \sum_{n=1}^{\infty} b'_n \sin(2\pi nX), \quad (\text{B.10})$$

$$- \sum_{n=0}^{\infty} b_n(2n+1) \sin[(2n+1)\pi X] = \sum_{n=1}^{\infty} b'_n(2n) \sin(2\pi nX). \quad (\text{B.11})$$

En utilisant l'orthogonalité des fonctions trigonométriques $\sin(n\pi X)$, nous obtenons après simplifications les équations vérifiées par les constantes b_n et b'_n

$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1} b_n}{2(m-n)-1} = \frac{L}{4m}, \quad \forall m \in \mathbb{N}^*, \quad (\text{B.12})$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n 2n b'_n}{2(m-n)+1} = \frac{L}{\pi(2m+1)}, \quad \forall m \in \mathbb{N}. \quad (\text{B.13})$$

Nous avons donc trouvé dans ce paragraphe que la solution à l'intérieur de la couche limite s'écrit sous la forme

$$f(X, \mathcal{Y} \geq 0) = XL + \sum_{n=0}^{\infty} b_n \sin[(2n+1)\pi X] \exp[-(2n+1)\pi\mathcal{Y}], \quad (\text{B.14})$$

$$f(X, \mathcal{Y} \leq 0) = \sum_{n=1}^{\infty} b'_n \sin(2\pi nX) \exp(2\pi n\mathcal{Y}), \quad (\text{B.15})$$

avec les b_n et b'_n vérifiant les systèmes linéaires infinis (B.12) et (B.13) respectifs.

I-2 Expression de la diffusivité effective

Dans ce paragraphe, nous déterminerons la valeur de la diffusivité en fonction des constantes b_n . L'expression de la diffusivité effective est donnée par l'équation (2.48)

$$\frac{D_e}{D_0} = 1 + \frac{1}{|\Omega|} \int_{-L/2}^{L/2} dx h'(x) f(x, h(x)). \quad (\text{B.16})$$

En utilisant la solution de la fonction auxiliaire obtenue dans la couche limite dans la région $y \geq h_{\min}$ (i. e. $\mathcal{Y} \geq 0$), la diffusivité effective se réécrit

$$\begin{aligned} \frac{D_e}{D_0} &= 1 + \frac{1}{|\Omega|} \int_{-L/2}^{L/2} dx h'(x) \left\{ x + \sum_{n=0}^{\infty} b_n \sin \left[\frac{(2n+1)\pi}{L} x \right] \exp \left[-\frac{(2n+1)\pi}{L} (h(x) - h_{\min}) \right] \right\} \\ &= \frac{h_{\min}}{\langle h \rangle} + \frac{1}{L \langle h \rangle} \sum_{n=0}^{\infty} b_n \int_{-L/2}^{L/2} dx h'(x) \sin \left[\frac{(2n+1)\pi}{L} x \right] \exp \left[-\frac{(2n+1)\pi}{L} (h(x) - h_{\min}) \right]. \quad (\text{B.17}) \end{aligned}$$

Par une méthode du col, l'intégrale est dominée dans la limite des grands ε pour les valeurs de x proches du minimum de $h(x)$, c'est-à-dire pour $X = \pm 1/2$. La diffusivité effective est alors donnée en fonction des variables de la couche limite par

$$\begin{aligned} \frac{D_e}{D_0} &= \frac{h_{\min}}{\langle h \rangle} - \frac{2}{L\langle h \rangle} \sum_{n=0}^{\infty} b_n \int_0^{\infty} d\mathcal{Y} \sin \left[(2n+1) \frac{\pi}{2} \right] \exp [-(2n+1)\pi\mathcal{Y}] \\ &= \frac{h_{\min}}{\langle h \rangle} + \frac{2}{\pi\langle h \rangle} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1} b_n}{2n+1}. \end{aligned} \quad (\text{B.18})$$

La diffusivité effective vérifie alors l'expression

$$\frac{D_e}{D_0} = \frac{h_{\min}}{\langle h \rangle} \left(1 + \frac{\alpha}{\varepsilon} + \dots \right), \quad (\text{B.19})$$

avec la constante α définie à partir des constantes b_n par

$$\alpha = \frac{2}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1} b_n}{2n+1} \frac{1}{L}. \quad (\text{B.20})$$

En définissant les constantes γ_n sans dimension telles que $\gamma_n = (-1)^{n+1} b_n/L$, la constante α vérifie l'expression

$$\alpha = \frac{2}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\gamma_n}{2n+1}, \quad (\text{B.21})$$

avec les γ_n solutions de l'équation obtenue à partir de celles des constantes b_n (B.12)

$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{\gamma_n}{2(m-n)-1} = \frac{1}{4m}, \quad \forall m \in \mathbb{N}^*. \quad (\text{B.22})$$

À partir de ces deux dernières équations, nous déterminerons dans la section suivante l'expression des constantes γ_n permettant le calcul de la constante α , donnant le résultat $\alpha = \ln 2/\pi$.

II Résolution du système des γ_n par la méthode de Carleman

Dans cette section, nous allons résoudre le système linéaire infini (B.22) pour obtenir la valeur de la constante α définie par l'équation (B.21) et donc celle de la diffusivité effective. Ce système correspond à une équation de Wiener-Hopf du premier ordre, sous sa forme discrétisée. En appliquant la méthode de Carleman reproduite dans [215], nous allons pouvoir la résoudre en écrivant un problème de valeur limite de Riemann.

II-1 Équation de Wiener-Hopf du premier ordre

Dans ce paragraphe, nous allons poser le problème de Wiener-Hopf étudié et le ramener au problème de valeur limite de Riemann. Pour pouvoir résoudre le système donné par l'équation (B.22), il faut que les indices soient définis pour n et m dans le même domaine, soit \mathbb{N} . Ce système d'équation se réécrit alors sous la forme

$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{\gamma_n}{2(m-n)+1} = \frac{1}{4(m+1)}, \quad \forall m \in \mathbb{N}. \quad (\text{B.23})$$

Ce système est donc de la forme

$$\sum_{n=0}^{\infty} \gamma_n k_{m-n} = f_m, \quad \forall m \in \mathbb{N}, \quad (\text{B.24})$$

avec le noyau $k_n = 1/(2n+1)$ et le second membre $f_m = 1/4(m+1)$. Ce système correspond à l'équation de Wiener-Hopf du premier ordre sous sa version discrète [215]. Nous étendons alors ces fonctions à l'espace \mathbb{Z} telles que

$$\gamma_n^+ = \begin{cases} \gamma_n & n \geq 0 \\ 0 & n < 0 \end{cases}, \quad f_n^+ = \begin{cases} f_n & n \geq 0 \\ 0 & n < 0 \end{cases}, \quad \gamma_n^- = \begin{cases} 0 & n \geq 0 \\ \text{à déterminer} & n < 0 \end{cases} \quad (\text{B.25})$$

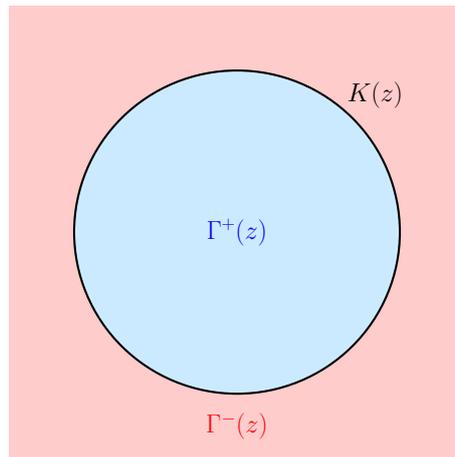


FIGURE B.1 – Domaines d'analyticité des fonctions $\Gamma^+(z)$ et $\Gamma^-(z)$ vérifiant le problème de valeur limite de Riemann (B.28) sur le cercle unité $z = e^{i\omega}$.

pour satisfaire le système

$$\sum_{n=-\infty}^{\infty} \gamma_n^+ k_{m-n} = f_m^+ + \gamma_m^-, \quad \forall m \in \mathbb{Z}. \quad (\text{B.26})$$

Définissons alors les fonctions génératrices des γ_n^\pm , k_n et f_n^+ par les relations

$$\Gamma^\pm(z) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \gamma_n^\pm z^n, \quad K(z) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} k_n z^n, \quad F^+(z) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} f_n^+ z^n \quad (\text{B.27})$$

pour se ramener à l'équation

$$\Gamma^+(z) = \frac{1}{K(z)} \Gamma^-(z) + \frac{F^+(z)}{K(z)}, \quad (\text{B.28})$$

de la forme $Y^+(z) = D(z)Y^-(z) + H(z)$ qui correspond au problème de valeur limite de Riemann.

II-2 Étude du noyau $K(z)$

Dans ce paragraphe, nous analyserons le domaine de validité du noyau $K(z)$. L'expression de ce dernier peut se décomposer sous la forme

$$K(z) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{z^n}{2n+1} = \sum_{n=-\infty}^{-1} \frac{z^n}{2n+1} + \sum_{n=0}^{\infty} \frac{z^n}{2n+1}, \quad (\text{B.29})$$

avec deux séries convergente respectivement sur $|z| \geq 1$ et sur $|z| \leq 1$. La série de Laurent converge donc seulement pour $|z| = 1$ tel que $z \neq 1$.

De plus, la fonction $\Gamma^+(z)$ ne converge que pour $|z| \leq 1$ tandis que la fonction $\Gamma^-(z)$ converge pour $|z| \geq 1$. Les domaines d'analyticité des fonctions $\Gamma^+(z)$ et $\Gamma^-(z)$ sont tracés sur la figure B.1.

La condition aux limites (B.28) donnée par le problème de valeur limite de Riemann est donc satisfaite uniquement sur le cercle unité où $z = e^{i\omega}$. Le problème de Riemann est donc posé correctement entre les domaines où $\Gamma^+(z)$ et $\Gamma^-(z)$ sont analytiques, et où le noyau est lui-même analytique. En notant $z = e^{i\omega}$, celui-ci se réécrit en fonction de la variable ω (par abus de notation, $K(\omega) = K(e^{i\omega})$),

$$\Gamma^+(\omega) = \frac{1}{K(\omega)} \Gamma^-(\omega) + \frac{F^+(\omega)}{K(\omega)}, \quad (\text{B.30})$$

définie sur le segment $]0, 2\pi[$.

Les relations entre k_n et $K(\omega)$ sont données par

$$K(\omega) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} k_n e^{i\omega n}, \quad k_n = \int_0^{2\pi} \frac{d\omega}{2\pi} K(\omega) e^{-i\omega n}, \quad (\text{B.31})$$

où k_n correspond aux coefficients de Fourier (complexes) de la fonction $K(\omega)$ qui est 2π -périodique. Des relations équivalentes peuvent être écrites pour γ_n^\pm et f_n^+ correspondant aux coefficients de Fourier

des fonctions $\Gamma^\pm(\omega)$ et $F^+(\omega)$ respectivement. L'expression de $K(\omega)$ est donc donnée par

$$K(\omega) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{e^{i\omega n}}{2n+1} = -e^{-i\omega} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{e^{-i\omega n}}{2n+1} + \sum_{n=0}^{\infty} \frac{e^{i\omega n}}{2n+1} = i\frac{\pi}{2}e^{-i\omega/2} \quad (\text{B.32})$$

en considérant une ligne de coupure du logarithme sur l'axe des réels négatifs. Cette expression est bien consistante avec la définition des k_n

$$\int_0^{2\pi} \frac{d\omega}{2\pi} K(\omega) e^{-i\omega n} = \frac{i}{4} \int_0^{2\pi} d\omega e^{-i\omega(n+1/2)} = \frac{1}{2n+1} = k_n. \quad (\text{B.33})$$

Définissons alors $\tilde{K}(\omega) = K(\omega)/K(2\pi)$, s'écrivant sous la forme $\tilde{K}(\omega) = -e^{-i\omega/2}$. L'équation (B.31) se réécrit sur le segment $]0, 2\pi[$ comme

$$\tilde{\Gamma}^+(\omega) = \frac{1}{\tilde{K}(\omega)} \Gamma^-(\omega) + \frac{F^+(\omega)}{\tilde{K}(\omega)}, \quad (\text{B.34})$$

avec $\tilde{\Gamma}^+(\omega) = \Gamma^+(\omega)K(2\pi)$.

II-3 Résolution du problème de Riemann homogène

Pour résoudre l'équation (B.34), nous allons chercher dans ce paragraphe les solutions de l'équation homogène associée s'écrivant

$$\chi^+(\omega) = \frac{1}{\tilde{K}(\omega)} \chi^-(\omega), \quad (\text{B.35})$$

avec $\chi^+(z)$ et $\chi^-(z)$ ayant respectivement les mêmes domaines d'analyticité que $\Gamma^+(z)$ et $\Gamma^-(z)$.

Soit ν , l'index de la fonction analytique $\tilde{K}(\omega)$. Par définition, l'index d'une fonction à valeur complexe, ne s'annulant pas, est défini comme la variation de l'argument de cette fonction sur l'axe réel (ici, réduit au segment $]0, 2\pi[$). Il est exprimé en nombre de rotations totales. À partir de l'expression de $\tilde{K}(\omega) = -\cos \omega/2 + i \sin \omega/2$, l'index de cette fonction est évidemment nul sur $]0, 2\pi[$. La fonction $\ln \tilde{K}(\omega)$ est donc une fonction monovaluée pour $\omega \in]0, 2\pi[$. La ligne de coupure du logarithme est toujours choisie sur l'axe des réels négatifs, telle que sa partie imaginaire appartienne à $] -\pi, \pi]$. Le logarithme de $\tilde{K}(\omega)$ est alors donné par

$$\ln \tilde{K}(\omega) = \frac{2\pi - \omega}{2}i, \quad \forall \omega \in [0, 2\pi]. \quad (\text{B.36})$$

Soient N^+ et N^- le nombre de zéros respectifs des fonctions $\chi^+(z)$ et $\chi^-(z)$ dans le plan complexe. Les propriétés de l'index impliquent que $N^+ + N^- = \nu$. Or, ici $\nu = 0$, ce qui impose $N^+ = N^- = 0$. Il n'y a donc aucun zéro dans tout le plan complexe. D'où, les fonctions $\ln \chi^+(z)$ et $\ln \chi^-(z)$ sont analytiques dans les domaines $|z| \leq 1$ et $|z| \geq 1$ respectivement. Donc les fonctions $\ln \chi^+(\omega)$ et $\ln \chi^-(\omega)$ sont monovaluées sur la frontière $|z| = 1$. L'équation homogène (B.35) peut donc se réécrire sous la forme

$$\ln \chi^+(\omega) - \ln \chi^-(\omega) = -\ln \tilde{K}(\omega). \quad (\text{B.37})$$

Il s'agit du problème de saut défini par l'équation $Y^+(\omega) - Y^-(\omega) = H(\omega)$, dont l'unique solution (car l'index de \tilde{K} est nul) est donnée par

$$Y^+(\omega) = \sum_{n=0}^{\infty} h_n e^{i\omega n}, \quad Y^-(\omega) = - \sum_{n=-\infty}^{-1} h_n e^{i\omega n} \quad (\text{B.38})$$

avec les constantes h_n définies comme les coefficients de Fourier de la fonction $H(\omega)$

$$h_n = \int_0^{2\pi} \frac{d\omega}{2\pi} H(\omega) e^{-i\omega n}. \quad (\text{B.39})$$

En considérant l'équation (B.36), la solution de l'équation (B.37) est donc donnée par

$$h_n = - \int_0^{2\pi} \frac{d\omega}{2\pi} \ln \tilde{K}(\omega) e^{-i\omega n} = \begin{cases} -i\frac{\pi}{2}, & n = 0 \\ -\frac{1}{2n}, & n \neq 0 \end{cases} \quad (\text{B.40})$$

qui nous permet d'obtenir les expressions des fonctions $\ln \chi^+(\omega)$ et $\ln \chi^-(\omega)$ telles que

$$\ln \chi^+(\omega) = \sum_{n=0}^{\infty} h_n e^{i\omega n} = -i\frac{\pi}{2} + \frac{1}{2} \ln(1 - e^{i\omega}), \quad (\text{B.41})$$

$$\ln \chi^-(\omega) = - \sum_{n=-\infty}^{-1} h_n e^{i\omega n} = \frac{1}{2} \ln(1 - e^{-i\omega}), \quad (\text{B.42})$$

donnant alors celles des fonctions $\chi^+(\omega)$ et $\chi^-(\omega)$

$$\chi^+(\omega) = -i\sqrt{1 - e^{i\omega}}, \quad \chi^-(\omega) = \sqrt{1 - e^{-i\omega}}. \quad (\text{B.43})$$

L'équation de Riemann homogène (B.35) est donc bien vérifiée en considérant l'identité

$$ie^{-i\omega/2} \sqrt{1 - e^{i\omega}} = \sqrt{1 - e^{-i\omega}}. \quad (\text{B.44})$$

II-4 Résolution du problème de Riemann inhomogène

Dans ce paragraphe, nous cherchons alors à résoudre l'équation inhomogène (B.34). En remplaçant l'équation (B.35) dans celle-ci, nous obtenons alors l'équation

$$\frac{\tilde{\Gamma}^+(\omega)}{\chi^+(\omega)} - \frac{\Gamma^-(\omega)}{\chi^-(\omega)} = \frac{F^+(\omega)}{\chi^-(\omega)}. \quad (\text{B.45})$$

En introduisant les fonctions $W^+(\omega) = \tilde{\Gamma}^+(\omega)/\chi^+(\omega)$ et $W^-(\omega) = \Gamma^-(\omega)/\chi^-(\omega)$, une équation de saut est obtenue

$$W^+(\omega) - W^-(\omega) = \frac{F^+(\omega)}{\chi^-(\omega)}, \quad (\text{B.46})$$

dont la solution s'écrit sous la forme

$$W^+(\omega) = \sum_{n=0}^{\infty} w_n e^{i\omega n}, \quad W^-(\omega) = - \sum_{n=-\infty}^{-1} w_n e^{i\omega n} \quad (\text{B.47})$$

avec les constantes w_n définies comme les coefficients de Fourier de la fonction $F^+(\omega)/\chi^-(\omega)$

$$w_n = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\omega e^{-i\omega n} \frac{F^+(\omega)}{\chi^-(\omega)}. \quad (\text{B.48})$$

Les fonctions $F^+(\omega)$ et $\chi^-(\omega)$ s'écrivent sous la forme (en utilisant l'écriture généralisée du coefficient binomial)

$$F^+(\omega) = \frac{1}{4} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{e^{i\omega m}}{m+1}, \quad \frac{1}{\chi^-(\omega)} = [1 - e^{-i\omega}]^{-1/2} = \sum_{k=0}^{\infty} \binom{-1/2}{k} (-1)^k e^{-i\omega k}, \quad (\text{B.49})$$

impliquant l'expression de w_n telle que

$$w_n = \frac{1}{4} \sum_{k=0}^{\infty} \binom{-1/2}{k} \frac{(-1)^k}{n+k+1} = \frac{\sqrt{\pi}}{4} \frac{n!}{\Gamma(n+3/2)}. \quad (\text{B.50})$$

L'expression de la fonction $\Gamma^+(\omega)$ est alors obtenue via

$$\Gamma^+(\omega) = \frac{\chi^+(\omega)W^+(\omega)}{K(2\pi)} = \frac{2\sqrt{1 - e^{i\omega}}}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} w_n e^{i\omega n} = \frac{e^{-i\omega/2}}{\pi} \arcsin(e^{i\omega/2}), \quad (\text{B.51})$$

permettant de calculer l'expression des γ_n définis comme les coefficients de Fourier de la fonction $\Gamma^+(\omega)$

$$\gamma_n = \int_0^{2\pi} \frac{d\omega}{2\pi} e^{-i\omega n} \Gamma^+(\omega) = \binom{-1/2}{n} \frac{(-1)^n}{\pi(2n+1)}. \quad (\text{B.52})$$

Nous venons alors d'obtenir la solution du système linéaire infini donnée par l'équation (B.22).

II-5 Détermination de la constante α

Dans ce paragraphe, nous revenons à la résolution du problème initial pour obtenir l'expression de la diffusivité effective. Nous obtenons alors l'expression de la constante α définie par l'équation (B.21)

$$\alpha = \frac{2}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\gamma_n}{2n+1} = \frac{2}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \binom{-1/2}{n} \frac{(-1)^n}{(2n+1)^2} = \frac{\ln 2}{\pi}. \quad (\text{B.53})$$

L'expression de la diffusivité effective donnée par l'équation (B.19) se réécrit alors

$$\frac{D_e}{D_0} = \frac{h_{\min}}{\langle h \rangle} \left(1 + \frac{\ln 2}{\pi \varepsilon} + \dots \right), \quad (\text{B.54})$$

qui correspond à l'expression (2.117) dérivée dans le texte principal avec une méthode basée sur l'analyse complexe, permettant une résolution beaucoup plus rapide.

ANNEXE C

DÉRIVATION DU RÉSULTAT DE MAXWELL AVEC LES FORMULES DE KUBO

Dans cette annexe, nous allons présenter des résultats valables dans la limite diluée mais contenant une resommation des ordres supérieurs de la fraction volumique φ . Ce résultat suit le raisonnement apporté par Maxwell [117] en transformant les conditions aux limites sur un cube par des conditions aux limites sur une sphère effective, pour vérifier la symétrie sphérique. Dans la section I, nous allons retrouver, à partir des formules de Kubo exactes, le résultat de Maxwell généralisé par Kalnin *et al.* [108] pour la dispersion. Puis dans la section II, nous allons utiliser cette méthode pour dériver l'expression de la diffusivité effective pour le puits de potentiel carré.

I Résultat de Maxwell en absence d'attraction

Dans cette section, nous allons dériver, à partir des formules de Kubo, le résultat de Maxwell (3.24) valable pour des fractions volumiques plus importantes que le résultat de la limite diluée. Nous considérons alors les formules de Kubo (3.8-3.10) que nous allons simplifier pour des fonctions radiales avec la densité de probabilité stationnaire $P_s = 1/|\Omega|$. Nous écrivons la fonction auxiliaire $g_i(\mathbf{x})$ sous la forme [184]

$$g_i(\mathbf{x}) = \frac{x_i}{r} g(r). \quad (\text{C.1})$$

La diffusivité effective satisfait, à partir de l'équation (3.8), l'expression

$$\begin{aligned} \frac{D_e}{D_0} &= \frac{1}{d} \sum_{i=1}^d \frac{D_{ii}}{D_0} = 1 - \frac{1}{d|\Omega|} \sum_{i=1}^d \int_{\Sigma} dS_i(\mathbf{x}) g_i(\mathbf{x}) = 1 + \frac{1}{d|\Omega|} \sum_{i=1}^d \int_{\Sigma} dS(\mathbf{x}) \frac{x_i^2}{R^2} g(R) \\ &= 1 + \frac{1}{d|\Omega|} S_d(R) g(R) = 1 + \frac{\varphi}{1-\varphi} \frac{g(R)}{R} \end{aligned} \quad (\text{C.2})$$

où nous rappelons que la normale est égale à $n_i = -x_i/R$, le volume à $|\Omega| = L^d(1-\varphi)$ et la fraction volumique à $\varphi = V_d(R)/L^d$ pour le volume de l'hypersphère $V_d(R) = S_d(R)R/d$. La fonction $g(r)$ vérifie l'équation différentielle provenant de l'équation de Laplace (3.9)

$$g''(r) + \frac{d-1}{r} g'(r) - \frac{d-1}{r^2} g(r) = 0. \quad (\text{C.3})$$

La condition aux bords (3.10) sur la surface de la sphère se réécrit pour $\mathbf{n} = -\mathbf{e}_r$

$$n_i = \mathbf{n} \cdot \nabla g_i(\mathbf{x}) = \mathbf{n} \cdot \nabla \left[\frac{x_i}{r} g(r) \right] \Big|_{r=R} = n_i g'(R), \quad (\text{C.4})$$

donnant la condition $g'(R) = 1$. Le point clé du résultat de Maxwell est de considérer que la fonction auxiliaire ne s'annule pas en $r = |\mathbf{x}| \rightarrow \infty$, considérée pour satisfaire la condition de périodicité dans la limite diluée, mais en $r = R^*$ tel que le volume de l'hypersphère $V_d(R^*) = L^d$ soit égal au volume du cube. Cela implique la condition sur la fonction $g : g(R^*) = 0$. Le rayon R^* est relié simplement à la fraction volumique par la relation

$$\varphi = \frac{V_d(R)}{V_d(R^*)} = \left(\frac{R}{R^*} \right)^d. \quad (\text{C.5})$$

Résolvons maintenant le problème ainsi posé. La fonction $g(r)$ est donc la solution de l'équation

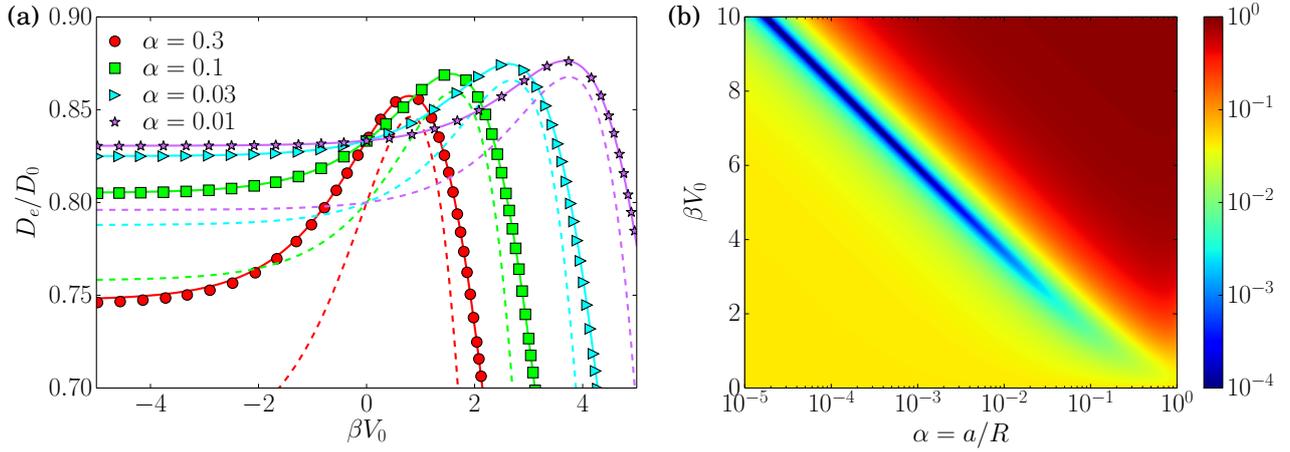


FIGURE C.1 – (a) Diffusivité effective du puits de potentiel carré en fonction de sa portée $\alpha = a/R$ et de son amplitude βV_0 , pour une fraction volumique $\varphi = 0.2$. Les valeurs numériques obtenues en intégrant les formules de Kubo (3.8-3.10) à l’aide un solveur d’équations aux dérivées partielles [48, 49] sont représentées par des points. En pointillés, nous avons tracé l’expression diluée donnée par l’équation (3.61) tandis qu’en trait plein, nous avons représenté l’expression (C.13) obtenue dans cette annexe. Nous remarquons que l’expression diluée n’est plus valide tandis que l’extension du résultat de Maxwell approxime parfaitement les valeurs numériques, qui sont exactes. (b) Courbe bidimensionnelle de l’écart de la diffusivité effective D_e/D_0 par rapport à son maximum pour $\varphi = 0.2$. Elle est tracée avec l’expression analytique (C.13). L’optimisation de la dispersion est donc réalisée pour $\alpha \ll 1$ avec la valeur $\xi = \alpha \exp(\beta V_0)$ fixée (dépendante de la fraction volumique φ).

différentielle homogène (C.3) s’écrivant

$$g(r) = Ar + \frac{BR^d}{r^{d-1}}. \quad (\text{C.6})$$

Les conditions aux limites $g'(R) = 1$ et $g(R^*) = 0$ impliquent alors le système linéaire pour les constantes A et B

$$A + (1-d)B = 1, \quad A + B\varphi = 0. \quad (\text{C.7})$$

En résolvant ce dernier système, nous obtenons l’expression de la diffusivité effective à partir de l’équation (C.2)

$$\frac{D_e}{D_0} = \frac{d-1}{d-1+\varphi}, \quad (\text{C.8})$$

réécrivant le résultat étendu de Maxwell (3.25) pour toutes dimensions d . Nous pouvons à partir de celui-ci obtenir l’expression de la diffusivité effective dans la limite diluée

$$\frac{D_e}{D_0} = 1 - \frac{\varphi}{d-1} + \mathcal{O}(\varphi^2), \quad (\text{C.9})$$

équivalent à celui trouver avec l’analyse complexe en dimension $d = 2$ et vérifiant l’équation (3.23).

II Résultat de Maxwell étendu pour le puits de potentiel carré

Dans cette section, nous allons suivre le même raisonnement pour accéder aux corrections supérieures de la diffusivité effective pour le puits de potentiel carré, valables pour les fractions volumiques plus importantes. Nous allons repartir ici des formules de Kubo (3.8-3.10). Nous considérons que la densité de probabilité stationnaire est encore donnée par la distribution de Gibbs-Boltzmann (3.3) que nous exprimons ici sous la forme

$$P_s(\mathbf{x}) = \frac{\exp[-\beta V(\mathbf{x})]}{|\Omega| \langle \exp[-\beta V(\mathbf{x})] \rangle}, \quad (\text{C.10})$$

où $\langle f(\mathbf{x}) \rangle$ représente la moyenne spatiale de la fonction f sur l’espace Ω . En considérant encore l’ansatz (3.48) introduisant la fonction radiale $g(r)$, l’expression de la diffusivité effective, donnée par l’équation

(3.50) dans la limite diluée, se réécrit

$$\frac{D_e}{D_0} = 1 - \frac{\varphi}{\langle \exp[-\beta V(\mathbf{x})] \rangle} \left[-\frac{g(R)}{R} \exp[-\beta V(R)] - \int_R^\infty dr \frac{r^{d-1}}{R^d} g(r) \frac{d}{dr} \exp[-\beta V(r)] \right]. \quad (\text{C.11})$$

La fonction $g(r)$ satisfait encore l'équation différentielle (3.51) et la condition aux bords $g'(R) = 1$ sur la surface de la sphère. La seule condition qui change est celle donnant le comportement loin de la sphère. Elle s'écrit, comme nous l'avons vu dans la section précédente $g(R^*) = 0$ avec R^* vérifiant la relation (C.5).

Pour résoudre le problème du puits de potentiel carré où $V(r) = -V_0 \Theta(R + a - r)$, nous pouvons suivre le même cheminement que dans le paragraphe III-2.a du chapitre 3. Seules les expressions de la diffusivité effective et de la condition loin de la sphère sont changées. La solution de la fonction $g(r)$ est donc donnée par les mêmes expressions, en remplaçant l'équation (3.59) par

$$A_2 + B_2 \varphi = 0. \quad (\text{C.12})$$

En résolvant le nouveau système linéaire, nous obtenons avec l'expression (C.11) de la diffusivité effective

$$\frac{D_e}{D_0} = \frac{1 - (1-d)F_1(\alpha, Z)\varphi}{[1 - F_2(\alpha, Z)\varphi][1 - F_1(\alpha, Z)\varphi]}, \quad (\text{C.13})$$

avec $\alpha = a/R$ la portée du potentiel et $Z = \exp(\beta V_0)$ la barrière de potentiel à franchir. Les fonctions F_1 et F_2 sont définies par

$$F_1(\alpha, Z) = \frac{(1+\alpha)^d (d-1)(1-Z)(1+\alpha)^d + (d-1)Z + 1}{1-d} \frac{(d-1+Z)(1+\alpha)^d + 1-Z}{(d-1+Z)(1+\alpha)^d + 1-Z}, \quad (\text{C.14})$$

$$F_2(\alpha, Z) = (1+\alpha)^d (1-Z) + Z. \quad (\text{C.15})$$

Dans la limite $\varphi \ll 1$, le résultat (3.61) est bien vérifié à l'ordre $\mathcal{O}(\varphi)$.

La dispersion est maximale quand le potentiel est concentré sur la surface des sphères pour $\alpha \ll 1$ avec le paramètre $\xi = \alpha Z$ fixé. La diffusivité effective s'écrit alors

$$\frac{D_e}{D_0} = \frac{1 - (1-d)f_1(\xi)\varphi}{[1 - f_2(\xi)\varphi][1 - f_1(\xi)\varphi]}, \quad (\text{C.16})$$

avec les fonctions f_1 et f_2 vérifiant les expressions

$$f_1(\xi) = \frac{1 + (1-d)\xi}{(1-d)(1+\xi)}, \quad f_2(\xi) = 1 - d\xi. \quad (\text{C.17})$$

L'optimisation obtenue dans le texte principal via l'équation (3.62) est bien vérifiée à l'ordre $\mathcal{O}(\varphi)$.

ANNEXE D

DISPERSION DANS LES RÉSEAUX D'OBSTACLES ATTRACTIFS - QUELQUES EXEMPLES DE POTENTIELS SUPPLÉMENTAIRES

Dans cette annexe, nous allons étudier la dispersion de particules dans des réseaux d'obstacles attractifs, pour quelques exemples supplémentaires de potentiels. Nous considérons ici des obstacles sphériques dilués et nous utiliserons les notations du paragraphe III-2 du chapitre 3. Dans la section I, nous allons étudier un potentiel à portée infinie dont la décroissance est en $1/r^2$. Puis dans la section II, nous étudierons le puits de potentiel triangulaire, qui appartient à la même classe de potentiel (purement attractif) que le puits de potentiel carré étudié dans le paragraphe III-2.a du chapitre 3.

I Potentiel en carré inverse

Dans cette section, nous allons étudier le potentiel $V(r)$ défini par

$$V(r) = -V_0 \frac{R^2}{r^2}, \quad (\text{D.1})$$

et possédant une interaction à longue portée. La solution générale de l'équation (3.51) en dimension $d = 3$ est donnée par

$$g(r) = r + C_1 r \exp\left(-\beta V_0 \frac{R^2}{r^2}\right) + 2\beta V_0 R C_2 \left[1 - E\left(\beta V_0 \frac{R^2}{r^2}\right) \exp\left(-\beta V_0 \frac{R^2}{r^2}\right)\right] \quad (\text{D.2})$$

avec la fonction $E(x)$ définie par

$$E(x) = \frac{\sqrt{\pi} \operatorname{erfi}(\sqrt{x})}{2\sqrt{x}} = \frac{1}{\sqrt{x}} \int_0^{\sqrt{x}} dz \exp(z^2). \quad (\text{D.3})$$

Les constantes C_1 et C_2 sont déterminées à partir des conditions aux bords $g'(R) = 1$ et $\lim_{r \rightarrow \infty} g(r) = 0$ ainsi que par la relation

$$E'(x) = \frac{\exp(x) - E(x)}{2x}. \quad (\text{D.4})$$

Après simplifications, $C_1 = -1$ et

$$C_2 = \frac{1 + 2\beta V_0}{2\beta V_0 [\exp(\beta V_0) - (1 + 2\beta V_0)E(\beta V_0)]}. \quad (\text{D.5})$$

L'expression de la diffusivité effective est alors calculée à partir de l'équation (3.50), donnant après simplifications

$$\frac{D_e}{D_0} = 1 - \varphi f(\beta V_0), \quad (\text{D.6})$$

avec la fonction $f(\beta V_0)$ vérifiant

$$f(\beta V_0) = -(1 + 2\beta V_0) \exp(\beta V_0) + 4(\beta V_0)^2 E(\beta V_0) - \frac{2\beta V_0(2\beta V_0 + 1)}{\exp(\beta V_0) - E(\beta V_0)(2\beta V_0 + 1)}. \quad (\text{D.7})$$

Elle est tracée sur la figure D.1a. Elle présente un minimum pour $\beta V_0^* \simeq 0.1603$ avec une valeur $f^* \simeq 0.4756$.

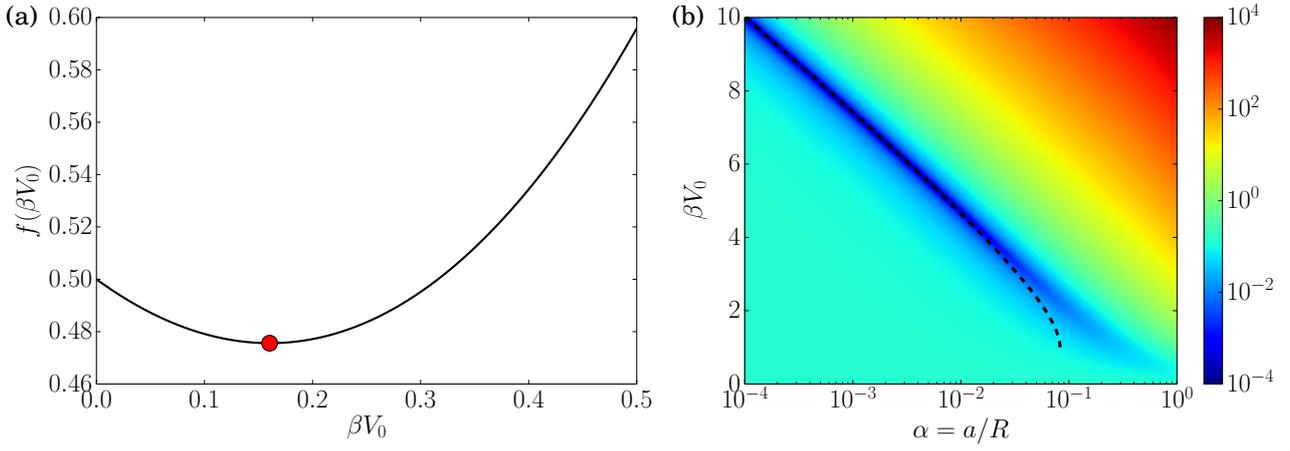


FIGURE D.1 – (a) Allure de la fonction $f(\beta V_0)$ dont l'expression est donnée par l'équation (D.7). Elle présente un minimum pour $\beta V_0^* \simeq 0.1603$ avec une valeur $f^* \simeq 0.4756$, impliquant que la diffusivité effective est maximale pour cette valeur du potentiel et vaut $D_e/D_0 = 1 - \varphi f^*$ dans la limite diluée. (b) Courbe bidimensionnelle de la fonction $f(\alpha, \beta V_0) - f^*$ avec l'expression de $f(\alpha, \beta V_0)$ donnée par l'équation (D.16) et de f^* donnée par l'équation (3.63), caractérisant la dispersion en présence du puits de potentiel triangulaire (D.8). L'optimisation est réalisée sur une ligne, tracée ici en pointillés, donnée par $\alpha \exp(\beta V_0) = \xi^* \beta V_0$ avec l'expression de ξ^* vérifiant l'équation (3.64).

II Puits de potentiel triangulaire localisé sur la surface

Dans cette section, nous étudierons la dispersion dans le puits de potentiel triangulaire $V(r)$ défini par

$$V(r) = -\frac{V_0}{a}(R + a - r)\Theta(R + a - r) \quad (\text{D.8})$$

localisé sur la surface de la sphère. La forme de ce potentiel est tracée sur la figure 3.4c. Les solutions de l'équation (3.51) sur les deux intervalles $I_1 =]R, R + a[$ et $I_2 =]R + a, \infty[$, sont notées respectivement $g_1(r)$ et $g_2(r)$. Ces deux solutions sont alors données par les expressions

$$g_1(r) = r + \frac{R^d}{r^{d-1}} \exp\left(\beta V_0 \frac{r}{a}\right) \left[A_1 \gamma\left(d, \beta V_0 \frac{r}{a}\right) + B_1 \right], \quad (\text{D.9})$$

$$g_2(r) = A_2 r + \frac{B_2 R^d}{r^{d-1}}, \quad (\text{D.10})$$

avec la fonction gamma incomplète $\gamma(d, x)$ définie par l'expression

$$\gamma(d, x) = \int_0^x dt t^{d-1} \exp(-t). \quad (\text{D.11})$$

Les constantes A_i et B_i sont déterminées à partir des conditions aux bords $g_1'(R) = 1$ et $\lim_{r \rightarrow \infty} g_2(r) = 0$ ainsi que par le raccord en $r = R + a$ donnant $g_1(R + a) = g_2(R + a)$ et $g_1'(R + a) = g_2'(R + a)$ dues à la continuité du potentiel $V(r)$. Après simplifications,

$$A_1 = -\left(\frac{\alpha}{\beta V_0}\right)^d \frac{d(1 + \alpha)^d [\beta V_0 + (1 - d)\alpha]}{(1 + \alpha) \exp(\beta V_0) [\beta V_0(G - 1) + G(1 - d)\alpha] + (1 + \alpha)^d [\beta V_0 + (1 - d)\alpha]}, \quad (\text{D.12})$$

$$B_1 = \frac{d(1 + \alpha)^d \left\{ \left(\frac{\alpha}{\beta V_0}\right)^d \gamma(d, \beta V_0/\alpha) [\beta V_0 + (1 - d)\alpha] + \alpha \exp(\beta V_0/\alpha) \right\}}{(1 + \alpha) \exp(\beta V_0) [\beta V_0(G - 1) + G(1 - d)\alpha] + (1 + \alpha)^d [\beta V_0 + (1 - d)\alpha]}, \quad (\text{D.13})$$

avec $\alpha = a/R$ et l'expression de la constante G définie par

$$G = \int_0^{\beta V_0} dt \left(1 + \frac{\alpha t}{\beta V_0}\right)^{d-1} e^{-t} = \sum_{k=0}^{d-1} \binom{d-1}{k} \left(\frac{\alpha}{\beta V_0}\right)^k \gamma(k+1, \beta V_0). \quad (\text{D.14})$$

En utilisant l'équation (3.50), l'expression de la diffusivité effective est donnée par

$$\frac{D_e}{D_0} = 1 - \varphi f(\alpha, \beta V_0), \quad (\text{D.15})$$

où la fonction $f(\alpha, V_0)$ vérifie l'expression

$$f(\alpha, \beta V_0) = -(1 + \alpha)^d (1 + d) + \frac{d\alpha}{\beta V_0} \exp(\beta V_0) G + \frac{\alpha}{\beta V_0} \frac{d^2 (1 + \alpha)^d \exp(\beta V_0) [\beta V_0 (G - 1) + G(1 - d)\alpha]}{(1 + \alpha) \exp(\beta V_0) [\beta V_0 (G - 1) + G(1 - d)\alpha] + (1 + \alpha)^d [\beta V_0 + (1 - d)\alpha]}. \quad (\text{D.16})$$

Dans les limites $\alpha \ll 1$ et $\beta V_0 \gg 1$, cette fonction se comporte comme

$$f(\alpha, V_0) \simeq -(1 + d) + \frac{d\alpha}{\beta V_0} \exp(\beta V_0) + \frac{d^2 \alpha}{(d - 1)\beta V_0} \frac{(\beta V_0)^2 + (d - 1)\alpha^2 \exp(\beta V_0)}{\beta V_0 + \alpha \exp(\beta V_0)}. \quad (\text{D.17})$$

Elle devient minimale quand $\alpha \exp(\beta V_0) = \xi \beta V_0$ définissant la fonction

$$f(\xi) = \frac{d(d - 1)\xi^2 - \xi(d - 1) + 1}{(d - 1)(\xi + 1)}, \quad (\text{D.18})$$

semblable à l'équation (3.62) obtenue dans le texte principal pour le puits de potentiel carré, dont l'optimisation est réalisée pour $\xi = \xi^*$ vérifiant l'équation (3.64) avec une valeur $f^* = f(\xi^*)$ satisfaisant l'équation (3.63).

La variable ξ est proportionnelle au ratio des temps de premier passage $\tau_{\text{esc}}/t_{\Sigma}^*$ dont l'expression est donnée par l'équation (3.75) telle que

$$\xi = \frac{t_{\text{esc}}}{t_{\Sigma}^*} \simeq \frac{\alpha}{\beta V_0} \exp(\beta V_0), \quad (\text{D.19})$$

dans la limite $\alpha \ll 1$, pour ce potentiel particulier.

ANNEXE E

OPÉRATEUR ASSOCIÉ AU PROCESSUS D'ORNSTEIN-UHLENBECK

Dans cette annexe, nous allons étudier les propriétés des processus vérifiés par le piège optique quand celui est supposé harmonique et en l'absence de la force de scattering. Quand le terme inertiel est négligé, le processus d'Ornstein-Uhlenbeck est vérifié. Il sera étudié dans la section I. Quand le terme inertiel n'est plus négligé, nous généraliserons les propriétés du processus d'Ornstein-Uhlenbeck dans la section II.

I Processus d'Ornstein-Uhlenbeck

Dans cette section, nous allons dériver les propriétés du processus d'Ornstein-Uhlenbeck décrit par l'équation de Langevin

$$\gamma \dot{x}(t) + \kappa x(t) = \sqrt{2k_B T \gamma} \xi_x(t). \quad (\text{E.1})$$

La distribution stationnaire de ce processus est donnée par la distribution de Gibbs-Boltzmann de variance $\sigma^2 = k_B T / \kappa$. Rappelons tout d'abord la définition du taux d'amortissement $\lambda = \kappa / \gamma$ et de la diffusivité microscopique $D_0 = k_B T / \gamma$ donnée par la relation d'Einstein. La relation $D_0 = \lambda \sigma^2$ est alors obtenue en fonction des paramètres λ et σ .

En intégrant l'équation de Langevin, l'évolution $x(t)$ est obtenue

$$x(t) = x_0 \exp(-\lambda t) + \sqrt{2D_0} \int_0^t dt' \exp[-\lambda(t-t')] \xi_x(t'), \quad (\text{E.2})$$

avec x_0 correspondant à la position initiale, que nous considérons distribuée avec la distribution d'équilibre de Gibbs-Boltzmann

$$p(x_0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{x_0^2}{2\sigma^2}\right). \quad (\text{E.3})$$

Nous obtenons alors la corrélation temporelle, en utilisant la relation $\overline{\xi_x(t)\xi_x(t')} = \delta(t-t')$,

$$\overline{x(t)x(t')} = \sigma^2 \exp(-\lambda|t-t'|) \equiv C(t-t'). \quad (\text{E.4})$$

La relation (4.124) donnée dans le texte principal est alors trouvée. La distribution $P[x(t)]$ du processus d'Ornstein-Uhlenbeck est alors donnée par l'expression

$$P[x(t)] \propto \exp\left(-\frac{1}{2} \int dt dt' x(t) C^{-1}(t, t') x(t')\right) \quad (\text{E.5})$$

où la fonction $C^{-1}(t, t')$ est définie par la relation, obtenue en supposant l'invariance par translation dans le temps,

$$\int dt' C(t') C^{-1}(t-t') = \delta(t). \quad (\text{E.6})$$

Cette relation se réécrit dans l'espace de Fourier comme $\widehat{C}(k) \widehat{C}^{-1}(k) = 1$, où la corrélation temporelle $C(t)$ s'écrit

$$\widehat{C}(k) = \sigma^2 \int_{-\infty}^{+\infty} dt \exp(-ikt - \lambda|t|) = \frac{2\lambda\sigma^2}{k^2 + \lambda^2}. \quad (\text{E.7})$$

La transformée de Fourier de la fonction $C^{-1}(t)$ est alors donnée par

$$\widehat{C}^{-1}(k) = \frac{k^2 + \lambda^2}{2\lambda\sigma^2}. \quad (\text{E.8})$$

Dans l'espace réel, elle s'écrit alors

$$C^{-1}(t) = \frac{-\delta''(t) + \lambda^2 \delta(t)}{2\lambda\sigma^2}, \quad (\text{E.9})$$

correspondant à l'équation (4.126) du texte principal. Cela définit alors la distribution

$$P[x(t)] \propto \exp \left[-\frac{1}{4\lambda\sigma^2} \int_0^T dt (-x(t)x''(t) + \lambda^2 x(t)^2) \right], \quad (\text{E.10})$$

se réécrivant alors sous la forme

$$P[x(t)] \propto \exp \left[-\frac{1}{2} \int_0^T dt x(t) \mathcal{L}_0(t) x(t) \right], \quad (\text{E.11})$$

avec l'opérateur $\mathcal{L}_0(t)$ défini par

$$\mathcal{L}_0(t) = \frac{1}{2\lambda\sigma^2} \left[-\frac{d^2}{dt^2} + \lambda^2 \right]. \quad (\text{E.12})$$

Nous cherchons maintenant les conditions aux limites pour $t = 0$ et $t = T$ nécessaires pour que cet opérateur corresponde réellement à un processus d'Ornstein-Uhlenbeck, c'est-à-dire que la corrélation temporelle soit égale à celle donnée par l'équation (E.4) à tous temps. Par définition, la corrélation temporelle doit satisfaire

$$\mathcal{L}_0(t)C(t, t') = \frac{1}{2\lambda\sigma^2} \left[-\frac{\partial^2 C}{\partial t^2}(t, t') + \lambda^2 C(t, t') \right] = \delta(t - t'). \quad (\text{E.13})$$

En résolvant cette équation, nous obtenons

$$C(t, t') = \begin{cases} A(t') \exp[-\lambda(t - t')] + B(t') \exp[\lambda(t - t')], & t < t' \\ C(t') \exp[-\lambda(t - t')] + D(t') \exp[\lambda(t - t')]. & t > t' \end{cases} \quad (\text{E.14})$$

Or, la corrélation temporelle du processus d'Ornstein-Uhlenbeck s'écrit $C(t, t') = \sigma^2 \exp(-\lambda|t - t'|)$, ce qui implique que $A(t') = D(t') = 0$ et $B(t') = C(t') = \sigma^2$. La condition initiale pour $t = 0$ est alors donnée par

$$\frac{\partial C}{\partial t}(0, t') = B(t')\lambda \exp(-\lambda t') = \lambda C(0, t') \quad (\text{E.15})$$

impliquant la condition initiale

$$\dot{x}(0) - \lambda x(0) = 0 \quad (\text{E.16})$$

sur le processus $x(t)$. La condition finale pour $t = T$ est, quant à elle, donnée par

$$\frac{\partial C}{\partial t}(T, t') = -C(t')\lambda \exp[-\lambda(T - t')] = -\lambda C(T, t') \quad (\text{E.17})$$

impliquant la condition finale

$$\dot{x}(T) + \lambda x(T) = 0 \quad (\text{E.18})$$

sur le processus $x(t)$. Nous retrouvons alors les conditions non triviales imposées dans le texte principal par l'équation (4.127) et associées à l'opérateur $\mathcal{L}_0(t)$.

II Généralisation avec un terme inertiel

Dans cette section, nous considérons le processus en présence du terme inertiel $m\ddot{x}$. Ce processus n'est plus à proprement parler d'un processus d'Ornstein-Uhlenbeck. Il satisfait l'équation de Langevin

$$\ddot{x}(t) + \Gamma \dot{x}(t) + \omega_0^2 x(t) = \sqrt{\frac{2k_B T \Gamma}{m}} \xi_x(t), \quad (\text{E.19})$$

avec $\Gamma = \gamma/m$ et $\omega_0^2 = \kappa/m$. La solution de cette équation est donnée par

$$x(t) = \left(x_0 \cos \Omega_0 t + \frac{2v_0 - x_0 \Gamma}{2\Omega_0} \sin \Omega_0 t \right) \exp \left(-\frac{\Gamma}{2} t \right) + \quad (\text{E.20})$$

$$\sqrt{\frac{2k_B T \Gamma}{m}} \int_0^t dt' \sin \Omega_0(t - t') \exp \left[-\frac{\Gamma}{2}(t - t') \right] \xi_x(t'), \quad (\text{E.21})$$

avec la pulsation $\Omega_0 = \sqrt{\omega_0^2 - \Gamma^2/4}$ et la position x_0 et la vitesse v_0 initiales. Ces dernières sont distribuées avec la distribution de Maxwell-Boltzmann

$$p(x_0, v_0) = \frac{1}{2\pi\sigma^2\omega_0} \exp\left(-\frac{x_0^2}{2\sigma^2} - \frac{v_0^2}{2\sigma^2\omega_0^2}\right). \quad (\text{E.22})$$

L'expression de la corrélation temporelle est alors obtenue

$$\overline{x(t)x(t')} = \sigma^2 \exp\left(-\frac{\Gamma}{2}|t-t'|\right) \left[\cos \Omega_0|t-t'| + \frac{\Gamma}{2\Omega_0} \sin \Omega_0|t-t'|\right] \equiv C(t-t'). \quad (\text{E.23})$$

Dans l'espace de Fourier, cette dernière expression s'écrit

$$\widehat{C}(k) = \frac{2\Gamma\omega_0^2\sigma^2}{k^4 + (\Gamma^2 - 2\omega_0^2)k^2 + \omega_0^4}. \quad (\text{E.24})$$

Son inverse est alors obtenue, s'écrivant dans l'espace de Fourier

$$\widehat{C^{-1}}(k) = \frac{k^4 + (\Gamma^2 - 2\omega_0^2)k^2 + \omega_0^4}{2\Gamma\omega_0^2\sigma^2}, \quad (\text{E.25})$$

devenant alors dans l'espace réel,

$$C^{-1}(t) = \frac{\delta^{(4)}(t) - (\Gamma^2 - 2\omega_0^2)\delta''(t) + \omega_0^4\delta(t)}{2\Gamma\omega_0^2\sigma^2}, \quad (\text{E.26})$$

donnée dans le texte principal par l'équation (4.190). Cela permet alors de définir la distribution

$$P[x(t)] \propto \exp\left[-\frac{1}{4\Gamma\omega_0^2\sigma^2} \int_0^T dt \left(x(t)x^{(4)}(t) - (\Gamma^2 - 2\omega_0^2)x(t)x''(t) + \omega_0^4x(t)^2\right)\right], \quad (\text{E.27})$$

se réécrivant alors sous la forme

$$P[x(t)] \propto \exp\left[-\frac{1}{2} \int_0^T dt x(t)\mathcal{L}_0(t)x(t)\right], \quad (\text{E.28})$$

avec l'opérateur $\mathcal{L}_0(t)$ défini par

$$\mathcal{L}_0(t) = \frac{1}{2\Gamma\omega_0^2\sigma^2} \left[\frac{d^4}{dt^4} - (\Gamma^2 - 2\omega_0^2)\frac{d^2}{dt^2} + \omega_0^4\right]. \quad (\text{E.29})$$

De même que précédemment, nous allons chercher les conditions initiales pour $t = 0$ et finales pour $t = T$ associées à cet opérateur pour retrouver le processus original. Par définition, la corrélation temporelle doit satisfaire

$$\mathcal{L}_0(t)C(t, t') = \frac{1}{2\Gamma\omega_0^2\sigma^2} \left[\frac{\partial^4 C}{\partial t^4}(t, t') - (\Gamma^2 - 2\omega_0^2)\frac{\partial^2 C}{\partial t^2}(t, t') + \omega_0^4 C(t, t')\right] = \delta(t - t'). \quad (\text{E.30})$$

En résolvant cette équation, cette fonction s'écrit

$$C(t, t') = \begin{cases} [A(t') \cos \Omega_0(t - t') + B(t') \sin \Omega_0(t - t')] \exp\left[\frac{\Gamma}{2}(t - t')\right], & t < t' \\ [C(t') \cos \Omega_0(t - t') + D(t') \sin \Omega_0(t - t')] \exp\left[-\frac{\Gamma}{2}(t - t')\right], & t > t' \end{cases} \quad (\text{E.31})$$

en ayant considéré l'équation (E.23) pour ne garder que les solutions convergentes. En comparant l'équation (E.31) avec (E.23), des conditions sur les fonctions $A(t')$, $B(t')$, $C(t')$ et $D(t')$ sont obtenues et donnent les conditions à imposer sur le processus $x(t)$. Les conditions initiales sont alors données par

$$\frac{\partial^2 C}{\partial t^2}(0, t') - \Gamma \frac{\partial C}{\partial t}(0, t') + \omega_0^2 C(0, t') = 0, \quad (\text{E.32})$$

$$\frac{\partial^3 C}{\partial t^3}(0, t') - \Gamma \frac{\partial^2 C}{\partial t^2}(0, t') + \omega_0^2 \frac{\partial C}{\partial t}(0, t') = 0. \quad (\text{E.33})$$

et les conditions finales sont, quant à elles, données par

$$\frac{\partial^2 C}{\partial t^2}(T, t') + \Gamma \frac{\partial C}{\partial t}(T, t') + \omega_0^2 C(T, t') = 0, \quad (\text{E.34})$$

$$\frac{\partial^3 C}{\partial t^3}(T, t') + \Gamma \frac{\partial^2 C}{\partial t^2}(T, t') + \omega_0^2 \frac{\partial C}{\partial t}(T, t') = 0. \quad (\text{E.35})$$

impliquant les conditions initiales et finales sur le processus $x(t)$ données par

$$x''(0) - \Gamma x'(0) + \omega_0^2 x(0) = 0, \quad x'''(0) - \Gamma x''(0) + \omega_0^2 x'(0) = 0; \quad (\text{E.36})$$

$$x''(T) + \Gamma x'(T) + \omega_0^2 x(T) = 0, \quad x'''(T) + \Gamma x''(T) + \omega_0^2 x'(T) = 0, \quad (\text{E.37})$$

correspondant aux équations (4.191) et (4.192) du texte principal.

ANNEXE F

DENSITÉ DE PROBABILITÉ STATIONNAIRE DANS LE RÉGIME SURAMORTI

Dans cette annexe, nous allons calculer la densité de probabilité stationnaire tridimensionnelle dans le régime suramorti. Les mêmes notations que celles utilisées dans le paragraphe III-1 du chapitre 4 seront considérées ici. Nous allons retrouver par deux méthodes alternatives le résultat que nous avons obtenu par l'équation (4.162) avec l'expression de $\widehat{P}_{\text{nc}}(s)$ donnée par l'équation (4.155) et en supposant une expression gaussienne de variance $\sigma^2 v(s)$, dont l'expression vérifie l'équation (4.167).

Ces deux approches alternatives permettent de déterminer directement dans le régime suramorti la densité de probabilité $P_{\text{nc}}(x, y, z_{\text{nc}})$, à partir de l'équation (4.120), comme la moyenne stochastique sur les trajectoires $x(t)$ et $y(t)$ via

$$P_{\text{nc}}(x, y, z_{\text{nc}}) = \left\langle \delta(x(T) - x) \delta(y(T) - y) \delta \left(z_{\text{nc}} + \frac{\varepsilon \lambda}{a} \int_0^T dt e^{-\eta \lambda (T-t)} [x(t)^2 + y(t)^2] \right) \right\rangle_{x(t), y(t)}. \quad (\text{F.1})$$

En effectuant une transformée de Laplace de variable s notée $\widehat{P}_{\text{nc}}(x, y, s)$, la fonction $P_{\text{nc}}(x, y, z_{\text{nc}})$ s'écrit sous la forme $\widehat{P}_{\text{nc}}(x, y, s) = \widehat{P}_{\text{nc}}^{(1)}(x, s) \widehat{P}_{\text{nc}}^{(1)}(y, s)$ vu que les processus $x(t)$ et $y(t)$ sont indépendants, avec

$$\widehat{P}_{\text{nc}}^{(1)}(x, s) = \left\langle \delta(x(T) - x) \exp \left(-\frac{\varepsilon \lambda s}{a} \int_0^T dt e^{-\eta \lambda (T-t)} x(t)^2 \right) \right\rangle_{x(t)}. \quad (\text{F.2})$$

Dans la section I, nous allons suivre une approche similaire à la résolution du texte principal basée sur la méthode du déterminant mais cette fois-ci pour la densité de probabilité $\widehat{P}_{\text{nc}}^{(1)}(x, s)$ et non $\widehat{P}_{\text{nc}}(s)$. Puis dans la section II, nous appliquerons la méthode de Feynman-Kac pour obtenir ce résultat avec une toute autre approche.

I Par la méthode du déterminant

Dans cette section, nous allons donc calculer la densité de probabilité $\widehat{P}_{\text{nc}}^{(1)}(x, s)$ par la méthode du déterminant. En utilisant l'expression de $P[x(t)]$ définie par l'équation (4.125), la densité de probabilité $\widehat{P}_{\text{nc}}^{(1)}(x, s)$ s'écrit alors

$$\widehat{P}_{\text{nc}}^{(1)}(x, s) \propto \int \mathcal{D}[x(t)] \delta(x(T) - x) \exp \left(-\frac{1}{2} \int_0^T dt x(t) \mathcal{L}_s(t) x(t) \right). \quad (\text{F.3})$$

avec l'opérateur \mathcal{L}_s défini par l'équation (4.131). Rappelons alors le résultat de l'intégrale gaussienne dans un espace vectoriel

$$\int dX \delta(x - {}^t b X) \exp \left(-\frac{1}{2} X L X \right) = \sqrt{\frac{2\pi}{{}^t b L^{-1} b \det L}} \exp \left(-\frac{1}{2} \frac{x^2}{{}^t b L^{-1} b} \right) \quad (\text{F.4})$$

avec des vecteurs X_i et b_i et une matrice L_{ij} . Ce résultat se généralise à des opérateurs continus $x(t)$, $b(t)$ et $\mathcal{L}(t, t')$ par

$$\int \mathcal{D}[x(t)] \delta \left(x - \int dt b(t) x(t) \right) \exp \left(-\frac{1}{2} \int dt dt' x(t) \mathcal{L}(t, t') x(t') \right) = \sqrt{\frac{2\pi}{\det \mathcal{L} \int dt dt' b(t) \mathcal{L}^{-1}(t, t') b(t')}} \exp \left(-\frac{1}{2} \frac{x^2}{\int dt dt' b(t) \mathcal{L}^{-1}(t, t') b(t')} \right), \quad (\text{F.5})$$

avec $\mathcal{L}^{-1}(t, t')$ vérifiant

$$\int dt' \mathcal{L}(t, t') \mathcal{L}^{-1}(t', t'') = \delta(t - t''). \quad (\text{F.6})$$

En prenant $b(t) = \delta(T)$, $\mathcal{L}(t, t') = \mathcal{L}_s(t) \delta(t - t')$ et $\mathcal{L}^{-1}(t, t') = C_s(t, t')$, l'expression de l'équation (F.3) est alors donnée, après normalisation, par

$$\widehat{P}_{\text{nc}}^{(1)}(x, s) = \sqrt{\frac{\det \mathcal{L}_0}{2\pi C_s(T, T) \det \mathcal{L}_s}} \exp\left(-\frac{x^2}{2C_s(T, T)}\right) \quad (\text{F.7})$$

où $C_s(t, t')$ est la fonction de Green de l'opérateur \mathcal{L}_s . Nous obtenons alors l'expression de $\widehat{P}_{\text{nc}}(x, y, s)$

$$\widehat{P}_{\text{nc}}(x, y, s) = \frac{\det \mathcal{L}_0}{2\pi C_s(T, T) \det \mathcal{L}_s} \exp\left(-\frac{x^2 + y^2}{2C_s(T, T)}\right) \quad (\text{F.8})$$

cohérente avec l'équation (4.162) supposée dans le texte principal. Il ne reste plus qu'à déterminer les expressions du déterminant et de la fonction de Green de l'opérateur \mathcal{L}_s , ce qui sera fait dans les paragraphes suivants.

I-1 Détermination du déterminant de l'opérateur \mathcal{L}_s

Dans ce paragraphe, nous cherchons à déterminer le déterminant de l'opérateur \mathcal{L}_s . À partir de la méthode de Kirsten et McKane [200], deux solutions indépendantes $y_1(\tau, s)$ et $y_2(\tau, s)$ de l'équation différentielle $\mathcal{L}_s(\tau) y_i(\tau, s) = 0$ sont cherchées avec l'opérateur $\mathcal{L}_s(\tau)$ défini par l'équation (4.133). Cette équation différentielle se réécrit

$$-y_i''(\tau, s) + \lambda^2 T^2 \left(1 + \frac{4\varepsilon s \sigma^2}{a} e^{-\eta\lambda T(1-\tau)}\right) y_i(\tau, s) = 0. \quad (\text{F.9})$$

Une base de solution de cette équation homogène est donnée en fonction des fonctions de Bessel modifiées I_ν et K_ν via

$$y_i(\tau, s) = C_i I_\alpha(X_s e^{-\eta\lambda T(1-\tau)/2}) + D_i K_\alpha(X_s e^{-\eta\lambda T(1-\tau)/2}), \quad (\text{F.10})$$

avec $\alpha = 2/\eta$ et X_s défini par l'équation (4.148). Les conditions initiales données par $Y(0, s) = 1$ avec Y défini par l'équation (4.138), se réécrivent $y_1(0) = 1$ et $y_1'(0, s) = 0$ pour $y_1(\tau, s)$ donnant alors les constantes C_1 et D_1 telles que

$$C_1 = X_s e^{-\eta\lambda T/2} K_{\alpha-1}(X_s e^{-\eta\lambda T/2}) + \alpha K_\alpha(X_s e^{-\eta\lambda T/2}), \quad (\text{F.11})$$

$$D_1 = X_s e^{-\eta\lambda T/2} I_{\alpha-1}(X_s e^{-\eta\lambda T/2}) - \alpha I_\alpha(X_s e^{-\eta\lambda T/2}) \quad (\text{F.12})$$

et $y_2(0) = 0$ et $y_2'(0, s) = 1$ pour $y_2(\tau, s)$ donnant alors les constantes C_2 et D_2 telles que

$$C_2 = \frac{\alpha}{\lambda T} K_\alpha(X_s e^{-\eta\lambda T/2}), \quad (\text{F.13})$$

$$D_2 = -\frac{\alpha}{\lambda T} I_\alpha(X_s e^{-\eta\lambda T/2}). \quad (\text{F.14})$$

L'équation (4.139) du déterminant de $M + NY(1, s)$ donne après simplifications

$$\det[M + NY(1, s)] = \frac{\lambda T}{\alpha} X_s^2 e^{-\eta\lambda T/2} \left[I_{\alpha+1}(X_s e^{-\eta\lambda T/2}) K_{\alpha-1}(X_s) - I_{\alpha-1}(X_s) K_{\alpha+1}(X_s e^{-\eta\lambda T/2}) \right] \quad (\text{F.15})$$

impliquant alors à partir de l'expression (4.137), l'expression du déterminant de \mathcal{L}_s

$$\frac{\det \mathcal{L}_s}{\det \mathcal{L}_0} = \frac{X_s^2}{2\alpha} e^{-(\eta+2)\lambda T/2} \left[I_{\alpha-1}(X_s) K_{\alpha+1}(X_s e^{-\eta\lambda T/2}) - I_{\alpha+1}(X_s e^{-\eta\lambda T/2}) K_{\alpha-1}(X_s) \right]. \quad (\text{F.16})$$

Nous obtenons alors l'expression de $\widehat{P}_{\text{nc}}(s)$ à partir de l'équation (4.132) dans la limite $T \rightarrow \infty$,

$$\widehat{P}_{\text{nc}}(s) = \frac{(X_s/2)^{\alpha-1}}{\Gamma(\alpha) I_{\alpha-1}(X_s)}, \quad (\text{F.17})$$

donnée par l'équation (4.155) dans le texte principal.

I-2 Détermination de la fonction de Green de l'opérateur \mathcal{L}_s

Dans ce paragraphe, nous cherchons la fonction de Green $C_s(\tau, \tau')$ de l'opérateur \mathcal{L}_s . Après renormalisation du temps via $\tau = t/T$, l'opérateur $\mathcal{L}_s(\tau)$ est défini par l'équation (4.133). Pour obtenir la fonction de Green, il faut résoudre l'équation

$$-\frac{\partial^2 C_s}{\partial \tau^2}(\tau, \tau') + \lambda^2 T^2 \left(1 + \frac{4\varepsilon s \sigma^2}{a} e^{-\eta \lambda T(1-\tau)}\right) C_s(\tau, \tau') = 2\lambda T \sigma^2 \delta(\tau - \tau'). \quad (\text{F.18})$$

La solution générale est donnée à l'aide des fonctions de Bessel sous la forme

$$C_s(\tau, \tau') = \begin{cases} A(\tau') I_\alpha(X_s e^{-\eta \lambda T(1-\tau)/2}) + B(\tau') K_\alpha(X_s e^{-\eta \lambda T(1-\tau)/2}), & \tau > \tau' \\ C(\tau') I_\alpha(X_s e^{-\eta \lambda T(1-\tau)/2}) + D(\tau') K_\alpha(X_s e^{-\eta \lambda T(1-\tau)/2}), & \tau < \tau' \end{cases} \quad (\text{F.19})$$

avec $\alpha = 2/\eta$ et X_s défini par l'équation (4.148). Comme seul le comportement de $C_s(1, 1)$ est important, nous allons déterminer les constantes $A(1)$, $B(1)$, $C(1)$ et $D(1)$ à partir des conditions de continuité, ainsi que des conditions en $\tau = 0$ et $\tau = 1$. Tout d'abord, la fonction de Green est continue, ce qui implique la relation

$$C_s(1, 1) = A(1)I_\alpha(X_s) + B(1)K_\alpha(X_s) = C(1)I_\alpha(X_s) + D(1)K_\alpha(X_s). \quad (\text{F.20})$$

En intégrant l'équation (F.18) sur un petit intervalle autour de $\tau - \tau' = 0$, la condition sur la dérivée s'écrit

$$\frac{\partial C_s}{\partial \tau}(\tau, \tau^+) - \frac{\partial C_s}{\partial \tau}(\tau, \tau^-) = -2\lambda T \sigma^2, \quad (\text{F.21})$$

donnant, après simplifications, la relation

$$-A(1)I_{\alpha-1}(X_s) + B(1)K_{\alpha-1}(X_s) = -C(1)I_{\alpha-1}(X_s) + D(1)K_{\alpha-1}(X_s) + \frac{2\sigma^2 \alpha}{X_s}. \quad (\text{F.22})$$

La condition finale en $\tau = 1$ s'écrit

$$\frac{\partial C_s}{\partial \tau}(1, \tau') + \lambda T C_s(1, \tau') = 0, \quad (\text{F.23})$$

impliquant que $\tau' < \tau = 1$ au vu de l'intervalle de temps considéré et donc la relation

$$A(1)I_{\alpha-1}(X_s) - B(1)K_{\alpha-1}(X_s) = 0. \quad (\text{F.24})$$

La condition initiale en $\tau = 0$ s'écrit

$$\frac{\partial C_s}{\partial \tau}(0, \tau') - \lambda T C_s(0, \tau') = 0, \quad (\text{F.25})$$

impliquant que $\tau' > \tau = 0$ au vu de l'intervalle de temps considéré et donc la relation

$$C(1)I_{\alpha+1}(X_s e^{-\eta \lambda T/2}) - D(1)K_{\alpha+1}(X_s e^{-\eta \lambda T/2}) = 0. \quad (\text{F.26})$$

En utilisant les relations (F.22), (F.24) et (F.26), l'expression des constantes $C(1)$ et $D(1)$ sont obtenues. Elles donnent alors l'expression de $C_s(1, 1)$ via la seconde partie de l'expression (F.20)

$$C_s(1, 1) = \frac{2\sigma^2 \alpha}{X_s} \frac{I_\alpha(X_s) K_{\alpha+1}(X_s e^{-\eta \lambda T/2}) + I_{\alpha+1}(X_s e^{-\eta \lambda T/2}) K_\alpha(X_s)}{I_{\alpha-1}(X_s) K_{\alpha+1}(X_s e^{-\eta \lambda T/2}) - I_{\alpha+1}(X_s e^{-\eta \lambda T/2}) K_{\alpha-1}(X_s)}. \quad (\text{F.27})$$

Dans la limite $T \rightarrow \infty$, nous trouvons grâce à la limite $I_{\alpha+1}(X_s e^{-\eta \lambda T/2}) \rightarrow 0$, la relation

$$C_s(1, 1) = \frac{2\sigma^2 \alpha}{X_s} \frac{I_\alpha(X_s)}{I_{\alpha-1}(X_s)} = \sigma^2 v(s). \quad (\text{F.28})$$

Nous retrouvons donc l'expression de la fonction $v(s)$ donnée dans le texte principal par l'équation (4.167).

II Par la méthode de Feynman-Kac

Dans cette section, nous allons calculer l'expression (F.2) en utilisant la méthode de Feynman-Kac en suivant le travail de Boyer et Dean [203]. Pour cela, la fonction $\Psi(x, t)$ est introduite telle que

$$\Psi(x, t) = \left\langle \delta(x_t - x) \exp \left(-s \int_0^t dt' R(t') x(t')^2 \right) \right\rangle_{x(t)}, \quad (\text{F.29})$$

où le processus d'Ornstein-Uhlenbeck x_t se termine à la position x au temps t , avec la fonction positive $R(t)$ définie par

$$R(t) = \frac{\varepsilon\lambda}{a} \exp[-\eta\lambda(T - t)]. \quad (\text{F.30})$$

La densité de probabilité est donc obtenue pour la valeur particulière $\Psi(x, T)$, tandis que la valeur en $t = 0$ est donnée par

$$\Psi(x, 0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp \left(-\frac{x^2}{2\sigma^2} \right). \quad (\text{F.31})$$

Nous aurions pu poser une fonction $\tilde{\Psi}(x, t|y, t')$

$$\tilde{\Psi}(x, t|y, t') = \left\langle \delta(x_t - x) \delta(x_{t'} - y) \exp \left(-s \int_{t'}^t d\tau R(\tau) x(\tau)^2 \right) \right\rangle_{x(t)}, \quad (\text{F.32})$$

pour dériver une formule de type Feynman-Kac vers le passé pour les variables y et t' en suivant [203]. Mais la dépendance sur la position initiale est ici peu importante.

Ici, nous écrivons alors une formule de type Feynman-Kac pour la fonction $\Psi(x, t)$ en considérant son évolution dans l'intervalle $[t, t + dt]$,

$$\begin{aligned} \Psi(x, t + dt) = & \left\langle \left[\delta(x_t - x) + dx_t \delta'(x_t - x) + \frac{dx_t^2}{2} \delta''(x_t - x) \right] \times \right. \\ & \left. [1 - s dt R(t) x_t^2] \exp \left(-s \int_0^t dt' R(t') x(t')^2 \right) \right\rangle_{x_t}. \end{aligned} \quad (\text{F.33})$$

Sur cet intervalle de temps, les premier et second moments du processus d'Ornstein-Uhlenbeck x_t valent à l'ordre $\mathcal{O}(dt)$, $\langle dx_t \rangle = -\lambda x_t dt$ et $\langle dx_t^2 \rangle = 2D_0 dt$, ce qui donne

$$\begin{aligned} \Psi(x, t + dt) = & \left\langle [\delta(x_t - x) (1 - s dt R(t) x_t^2) - \lambda x_t \delta'(x_t - x) dt + D_0 \delta''(x_t - x) dt] \times \right. \\ & \left. \exp \left(-s \int_0^t dt' R(t') x(t')^2 \right) \right\rangle_{x_t}. \end{aligned} \quad (\text{F.34})$$

En remarquant les relations $x\delta'(x) = -\delta(x)$ et pour tout n entier,

$$\frac{\partial^n \Psi}{\partial x^n}(x, t) = (-1)^n \left\langle \delta^{(n)}(x_t - x) \exp \left(-s \int_0^t dt' R(t') x(t')^2 \right) \right\rangle_{x_t}, \quad (\text{F.35})$$

l'équation d'évolution de $\Psi(x, t)$ est obtenue remplaçant $R(t)$ par sa valeur (F.30)

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t}(x, t) = D_0 \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2}(x, t) + \lambda \frac{\partial}{\partial x} [x \Psi(x, t)] - \frac{\varepsilon\lambda s}{a} \exp[-\eta\lambda(T - t)] \Psi(x, t). \quad (\text{F.36})$$

Cette équation correspond à une équation de Fokker-Planck vers le futur. La solution de cette équation peut être trouvée sous la forme gaussienne

$$\Psi(x, t) = f(t) \exp \left(-g(t) \frac{x^2}{2} \right), \quad (\text{F.37})$$

où $f(t)$ et $g(t)$ satisfont les équations

$$f'(t) = -D_0 f(t) g(t) + \lambda f(t), \quad (\text{F.38})$$

$$g'(t) = -2D_0 g(t)^2 + 2\lambda g(t) + \frac{2\varepsilon\lambda s}{a} \exp[-\eta\lambda(T - t)]. \quad (\text{F.39})$$

Pour résoudre cette seconde équation, non linéaire, nous introduisons la fonction $h(t)$ telle que $g(t) = \alpha h'(t)/h(t)$. Ces termes non linéaires disparaissent alors pour $\alpha = 1/2D_0$. Les équations suivantes sont

alors obtenues

$$f'(t) = -\frac{h'(t)}{2h(t)}f(t) + \lambda f(t), \quad (\text{F.40})$$

$$h''(t) = 2\lambda h'(t) + \frac{4\varepsilon D_0 \lambda s}{a} \exp[-\eta\lambda(T-t)]h(t). \quad (\text{F.41})$$

La solution de la première équation est donnée par

$$f(t) = \frac{\exp(\lambda t)}{\sqrt{2\pi\sigma^2 h(t)}}. \quad (\text{F.42})$$

À partir de la condition initiale (F.31), cette solution implique les conditions $h(0) = 1$ et $h'(0) = 2\lambda$ sur la fonction $h(t)$. La solution de la fonction $h(t)$ est alors donnée, en terme des fonctions de Bessel modifiées I_ν et K_ν , par

$$h(t) = X_s e^{-\eta\lambda T/2} e^{\lambda t} \left[I_\alpha(X_s e^{-\eta\lambda(T-t)/2}) K_{\alpha+1}(X_s e^{-\eta\lambda T/2}) + I_{\alpha+1}(X_s e^{-\eta\lambda T/2}) K_\alpha(X_s e^{-\eta\lambda(T-t)/2}) \right] \quad (\text{F.43})$$

où $\alpha = 2/\eta$ et X_s est défini par l'équation (4.148).

La densité de probabilité est alors donnée en terme de la fonction $\Psi(x, t)$ via

$$\hat{P}_{\text{nc}}(x, y, s) = \Psi(x, T)\Psi(y, T) = f(T)^2 \exp\left(-g(T) \frac{x^2 + y^2}{2}\right), \quad (\text{F.44})$$

cohérente avec l'équation (4.162) supposée dans le texte principal. Pour obtenir les expressions de $f(T)$ et $g(T)$, il faut connaître les expressions de $h(T)$ et $h'(T)$, données par

$$h(T) = X_s e^{-(\eta-2)\lambda T/2} \left[I_\alpha(X_s) K_{\alpha+1}(X_s e^{-\eta\lambda T/2}) + I_{\alpha+1}(X_s e^{-\eta\lambda T/2}) K_\alpha(X_s) \right], \quad (\text{F.45})$$

$$h'(T) = \frac{\lambda X_s^2}{\alpha} e^{-(\eta-2)\lambda T/2} \left[I_{\alpha-1}(X_s) K_{\alpha+1}(X_s e^{-\eta\lambda T/2}) - I_{\alpha+1}(X_s e^{-\eta\lambda T/2}) K_{\alpha-1}(X_s) \right]. \quad (\text{F.46})$$

Nous obtenons alors les expressions

$$g(T) = \frac{X_s}{2\sigma^2\alpha} \frac{I_{\alpha-1}(X_s) K_{\alpha+1}(X_s e^{-\eta\lambda T/2}) - I_{\alpha+1}(X_s e^{-\eta\lambda T/2}) K_{\alpha-1}(X_s)}{I_\alpha(X_s) K_{\alpha+1}(X_s e^{-\eta\lambda T/2}) + I_{\alpha+1}(X_s e^{-\eta\lambda T/2}) K_\alpha(X_s)}, \quad (\text{F.47})$$

$$f(T)^{-2} = 2\pi\sigma^2 X_s e^{-(\eta+2)\lambda T/2} \left[I_\alpha(X_s) K_{\alpha+1}(X_s e^{-\eta\lambda T/2}) + I_{\alpha+1}(X_s e^{-\eta\lambda T/2}) K_\alpha(X_s) \right]. \quad (\text{F.48})$$

Nous remarquons alors, à partir des équations (F.16) et (F.27), les relations

$$g(T) = C_s(T, T)^{-1} \quad (\text{F.49})$$

$$f(T)^{-2} = \frac{2\pi \det \mathcal{L}_s}{\det \mathcal{L}_0} C_s(T, T) \quad (\text{F.50})$$

impliquant que les limites $T \rightarrow \infty$, données par les équations (4.155) et (4.167) du texte principal, sont bien retrouvées par ce formalisme.

ANNEXE G

ANHARMONICITÉS DU PIÈGE OPTIQUE

Dans cette annexe, nous allons faire un résumé des expressions de la densité spectrale de puissance obtenues dans la littérature en présence d'un piège anharmonique. Ici, la partie non conservative du piège optique est négligée. Le potentiel anharmonique est dérivé de la force conservative $\mathbf{F}_{\text{grad}}(\mathbf{x})$ donnée par l'équation (4.13). Les effets de ces anharmonicités sont d'autant plus importantes que la pression du milieu est faible, soit pour un facteur de qualité élevé. L'équation de Langevin (4.1) est obtenue pour la force $\mathbf{F}(\mathbf{x}) = \mathbf{F}_{\text{grad}}(\mathbf{x})$, se réécrivant pour un processus unidimensionnel comme

$$m\ddot{x}(t) + \gamma\dot{x}(t) + \kappa x(t) \left[1 - \Lambda \frac{x(t)^2}{\sigma^2} \right] = \sqrt{2\gamma k_B T} \xi(t), \quad (\text{G.1})$$

avec $\sigma^2 = k_B T / \kappa$ et $\Lambda = 2\sigma^2 / w_x^2$ qui est considéré dans la suite comme un paramètre petit. Il s'agit d'un processus stochastique caractérisant le mouvement brownien dans un oscillateur de Duffing, tout comme le processus d'Ornstein-Uhlenbeck décrit le mouvement brownien dans un oscillateur harmonique. En réalisant l'adimensionnement des longueurs par σ en notant $\mathcal{X} = x/\sigma$ et du temps par $\omega_0 = \sqrt{\kappa/m}$ en notant $\tau = \omega_0 t$, l'équation de Langevin adimensionnée s'écrit

$$\mathcal{X}''(\tau) + Q^{-1}\mathcal{X}'(\tau) + \mathcal{X}(\tau) [1 - \Lambda\mathcal{X}^2(\tau)] = \sqrt{2Q^{-1}}\xi(\tau), \quad (\text{G.2})$$

avec $\mathcal{X}'(\tau) = d\mathcal{X}/d\tau$ et le facteur de qualité $Q = \sqrt{\kappa m}/\gamma$.

La densité spectrale de puissance de $x(t)$ ainsi que les paramètres ω_e et Γ_e , correspondant respectivement à la pulsation la plus probable (maximum du spectre) et le taux d'amortissement effectif (largeur du spectre), ont été étudiés par Dykman et Krivoglaz [216,218,219]. En suivant leurs notations, les paramètres α et β sont définis tels que

$$\alpha = -\frac{3}{4}\Lambda Q, \quad \beta = \Lambda. \quad (\text{G.3})$$

Les résultats obtenus ne sont valables que dans les limites $\Lambda \ll 1$ et $Q \gg 1$. Cela laisse le paramètre $|\alpha|$ non contraint, pouvant être à la fois petit ou grand devant 1. Dans la limite $|\alpha| \ll 1$, la théorie de perturbation effectuée à $\Lambda \ll 1$ est applicable. La densité spectrale $S_{xx}(\omega)$ définie pour l'oscillateur harmonique par l'équation (4.218) lorsque $\Lambda = 0$, garde une forme lorentzienne telle que

$$S_{xx}(\omega) = \frac{k_B T}{m} \frac{2\Gamma_e}{(\omega_e^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \Gamma_e^2}, \quad (\text{G.4})$$

avec la pulsation la plus probable ω_e et le taux d'amortissement effectif Γ_e s'écrivant perturbativement pour $\alpha \ll 1$ sous la forme

$$\omega_e \simeq \omega_0 + 2\alpha\Gamma = \omega_0 \left(1 - \frac{3}{2}\Lambda \right), \quad \Gamma_e \simeq \Gamma(1 + 4\alpha^2) = \Gamma + \frac{9\Lambda^2}{4} \frac{\omega_0^2}{\Gamma}, \quad (\text{G.5})$$

avec $\omega_0^2 = \kappa/m$ et $\Gamma = \gamma/m$. Cette dernière expression est donnée par Renz et Marchesoni [220].

Cependant, dans la limite $|\alpha| \gtrsim 1$, cette théorie de perturbation n'est plus applicable. La corrélation temporelle est alors développée par Dykman et Krivoglaz [216] sous la forme

$$C_{xx}(t) = \sigma^2 \exp\left(-\frac{\Gamma}{2}t\right) \psi(t)^{-2} \quad (\text{G.6})$$

avec la fonction $\psi(t)$ définie par

$$\psi(t) = \text{ch}\left(\frac{\Gamma}{2}qt\right) + \frac{1 - 2i\alpha}{q} \text{sh}\left(\frac{\Gamma}{2}qt\right), \quad \text{avec } q = \sqrt{1 - 4i\alpha}. \quad (\text{G.7})$$

Cette forme n'est valable que pour des temps proches de la période de l'oscillateur harmonique, soit

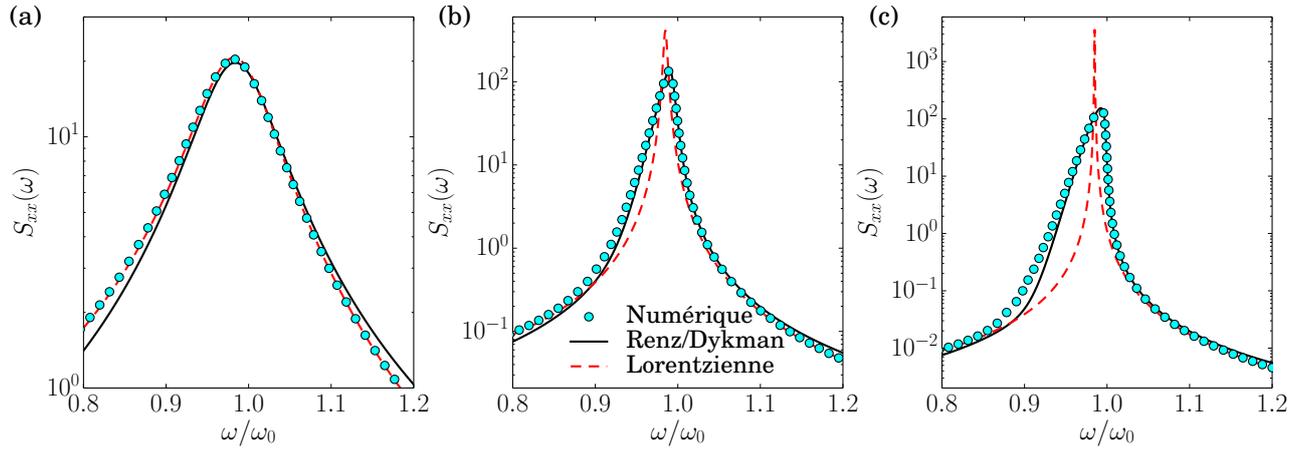


FIGURE G.1 – Densité spectrale $S_{xx}(\omega)$ en fonction de la pulsation ω , du processus unidimensionnel décrit par l'équation de Langevin (G.1). L'amplitude de l'anharmonicité est prise égale à $\Lambda = 0.01$. Les points correspondent aux simulations numériques, en utilisant l'algorithme de Sivak *et al.* [157]. Les courbes en trait plein correspondent aux équations (G.6) de Dykman et Krivoglaz [216] et (G.10) de Renz [217], qui sont identiques. Les courbes en traits pointillés correspondent à la forme lorentzienne (G.4) obtenue avec la théorie de perturbation pour $\Lambda \ll 1$. **(a)** Courbes pour un facteur de qualité $Q = 10$, correspondant à $|\alpha| = 0.075$. La théorie de perturbation donne parfaitement la densité spectrale. **(b)** et **(c)** Courbes pour un facteur de qualité respectif $Q = 200$ et $Q = 2000$, correspondant à $|\alpha| = 1.5$ et $|\alpha| = 15$. Le théorème de perturbation ne fonctionne plus au niveau du maximum, tandis que les expressions (G.6) et (G.10) superposent parfaitement les résultats numériques. Nous remarquons également la forte asymétrie en ω justifiant l'équation (G.8) dans la limite $|\alpha| \gg 1$.

pour des pulsations proches de ω_0 dans l'espace de Fourier. Dans la limite $\alpha \gg 1$, la densité spectrale est alors donnée dans [216] telle que

$$S_{xx}(\omega) = \frac{16\pi k_B T}{9m\omega_0^4 \Lambda^2} |\omega - \omega_0| \exp\left[-\frac{4(\omega_0 - \omega)}{3\Lambda}\right] \Theta(\omega_0 - \omega), \quad (\text{G.8})$$

où Θ représente la fonction de Heaviside. La densité spectrale est alors fortement asymétrique et éloignée de la forme lorentzienne de l'oscillateur harmonique. La pulsation la plus probable est alors donnée par la relation

$$\omega_e = \omega_0 + \alpha\Gamma = \omega_0 \left(1 - \frac{3}{4}\Lambda\right). \quad (\text{G.9})$$

Plus récemment, Renz et Marchesoni [217, 220] ont dérivé une expression de la densité spectrale équivalente à l'équation (G.6), sous les mêmes conditions de validité, vérifiant

$$S_{xx}(\omega) = \frac{k_B T}{m} \sum_{l=\pm 1} \text{Re} \left[\frac{16q}{\Gamma(1+q)^4 [\kappa_l(\omega) + 1]} {}_2F_1(2, \kappa_l(\omega) + 1; \kappa_l(\omega) + 2; \xi) \right] \quad (\text{G.10})$$

avec la fonction hypergéométrique ${}_2F_1$ et les paramètres q , ξ et κ_l (correspondant aux notations de [217]) définis par

$$q = \sqrt{1 + 4i\alpha}, \quad \xi = -\frac{(1-q)^4}{16\alpha^2} \quad \text{et} \quad \kappa_l(\omega) = -\frac{1}{2q} + \frac{i}{q} \left[\frac{l\omega + \omega_0}{\Gamma} - \frac{\Gamma}{8\omega_0} \right]. \quad (\text{G.11})$$

Une remarque importante est à noter dans [220], la pulsation moyenne

$$\langle \omega \rangle = \frac{\int_0^\infty d\omega \omega S_{xx}(\omega)}{\int_0^\infty d\omega S_{xx}(\omega)} = \omega_0 + 2\alpha\Gamma = \omega_0 \left(1 - \frac{3}{2}\Lambda\right), \quad (\text{G.12})$$

est indépendante du paramètre α , contrairement à la pulsation la plus probable ω_e .

Ces différentes approches semblent caractériser parfaitement la densité spectrale $S_{xx}(\omega)$ proche de son maximum, comme le montre les comparaisons effectuées avec les simulations numériques, présentées sur la figure G.1. La densité spectrale semble se comporter sous la forme lorentzienne (G.4) développée perturbativement à $\Lambda \ll 1$ loin du maximum.

Ces résultats peuvent être appliqués pour le cas trimensionnel en supposant que l'anharmonicité

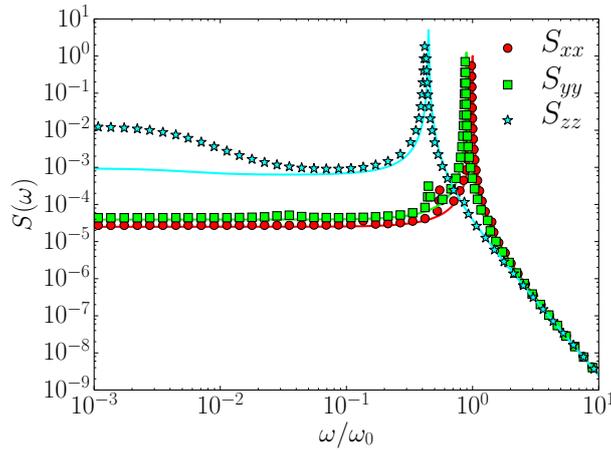


FIGURE G.2 – Densités spectrales de puissance $S(\omega)$ pour x , y et z en fonction de la pulsation ω pour les paramètres $\sigma/a = 0.05$, $\varepsilon = 0.05$, $Q = 2000$ et $\eta_y = 0.8$ et $\eta_z = 0.2$. Les symboles correspondent aux simulations numériques en présence des anharmonicités tandis que les courbes en trait plein correspondent aux résultats harmoniques. Le maximum est bien déplacé tandis que la valeur en $\omega = 0$ est augmentée par les anharmonicités du potentiel. Des pics secondaires pour les densités spectrales en x et y sont présents.

nicité n'implique qu'un changement via Γ_e et ω_e , selon les trois axes pour des coefficients α_x , α_y et α_z . Pour cela, le découplage des variables x , y et z donné par Yoneda et Aikawa [221] est utilisé pour le mouvement brownien dans un oscillateur de Duffing tridimensionnel, avec la force $\mathbf{F}_{\text{grad}}(\mathbf{x})$. L'équation de Langevin s'écrit alors

$$\ddot{x}_i(t) + \Gamma \dot{x}_i(t) + \Omega_i(\mathbf{x})^2 x_i(t) = \sqrt{\frac{2k_B T \Gamma}{m}} \xi_i(t), \quad (\text{G.13})$$

pour les coordonnées $(x_1, x_2, x_3) = (x, y, z)$ et les pulsations

$$\Omega_x(\mathbf{x})^2 = \omega_0^2 \left(1 - \frac{2x^2}{w_x^2} - \frac{2y^2}{w_y^2} - \frac{2z^2}{z_0^2} \right), \quad (\text{G.14})$$

$$\Omega_y(\mathbf{x})^2 = \omega_0^2 \left(1 - \frac{2x^2}{w_x^2} - \frac{2y^2}{w_y^2} - \frac{2z^2}{z_0^2} \right), \quad (\text{G.15})$$

$$\Omega_z(\mathbf{x})^2 = \omega_0^2 \left(1 - \frac{4x^2}{w_x^2} - \frac{4y^2}{w_y^2} - \frac{2z^2}{z_0^2} \right). \quad (\text{G.16})$$

En suivant le découplage démontré par Yoneda et Aikawa [221] et en utilisant le théorème d'équipartition, les pulsations se réécrivent

$$\Omega_x(x) = \omega_0 \left(1 - \frac{9x^2}{4w_x^2} \right), \quad \Omega_y(y) = \omega_0 \left(1 - \frac{9y^2}{4w_y^2} \right), \quad \Omega_z(z) = \omega_0 \left(1 - \frac{7z^2}{4z_0^2} \right). \quad (\text{G.17})$$

Ces expressions permettent de définir les coefficients $\Lambda_x = 9\sigma^2/2w_x^2$, $\Lambda_y = 9\sigma^2/2w_y^2$ et $\Lambda_z = 7\sigma^2/2z_0^2$ et donc d'obtenir l'expression de la densité spectrale. Cependant, en insérant la force non conservative, le découplage et donc l'expression de la densité spectrale sont plus difficiles à obtenir. Il fera l'objet d'une étude future. Des résultats numériques sont présentés sur la figure G.2.

ANNEXE H

PUBLICATIONS

Cette thèse a fait l'objet de trois publications [222–224]. Elles se rapportent toutes à l'étude de la dispersion dans les canaux périodiques, réalisée dans le chapitre 2. Deux autres articles portant sur les résultats du chapitre 4 viennent d'être soumis, en collaboration avec Y. Louyer et Y. Amarouchene.

- M. Mangeat, T. Guérin, et D. S. Dean, *Geometry controlled dispersion in periodic corrugated channels*, EPL (Europhysics Letters) **118**, 40004 (2017). Cette lettre montre la classification des différents régimes de dispersion effectuée dans la section V-3 du chapitre 2. Les résultats des canaux larges et de tailles intermédiaires y sont dérivés.
- M. Mangeat, T. Guérin, et D. S. Dean, *Dispersion in two dimensional channels—the Fick–Jacobs approximation revisited*, Journal of Statistical Mechanics : Theory and Experiment **2017**, 123205 (2017). Dans cet article, nous dérivons le formalisme basé sur l'analyse complexe développé dans la section II du chapitre 2. Les résultats des canaux étroits et des canaux larges y sont dérivés.
- M. Mangeat, T. Guérin, et D. S. Dean, *Dispersion in two-dimensional periodic channels with discontinuous profiles*, The Journal of Chemical Physics **149**, 124105 (2018). Dans cet article, nous dérivons les résultats des canaux avec des discontinuités de profils étudiés dans la section VI du chapitre 2.
- Y. Amarouchene, M. Mangeat, B. Vidal Montes, L. Ondic, T. Guérin, D. S. Dean, et Y. Louyer, *Nonequilibrium dynamics induced by scattering forces for optically trapped nanoparticles in strongly inertial regimes*, soumis à Physical Review Letters (2018). Cette lettre résume les résultats analytiques, numériques et expérimentaux obtenus par le groupe.
- M. Mangeat, Y. Amarouchene, Y. Louyer, T. Guérin, et D. S. Dean, *The role of non-conservative scattering forces and damping on Brownian particles in optical traps*, soumis à Physical Review E (2018). Cet article théorique développe les résultats perturbatifs obtenus dans la section II du chapitre 4 et l'expression de la densité spectrale obtenue dans la section IV du chapitre 4.