



HAL
open science

Dispersion dans les milieux hétérogènes : une étude des effets hydrodynamiques et de la diffusion médiée par la surface.

Arthur Alexandre

► **To cite this version:**

Arthur Alexandre. Dispersion dans les milieux hétérogènes : une étude des effets hydrodynamiques et de la diffusion médiée par la surface.. Physique [physics]. Université de Bordeaux, 2022. Français. NNT : 2022BORD0248 . tel-03813782

HAL Id: tel-03813782

<https://theses.hal.science/tel-03813782v1>

Submitted on 13 Oct 2022

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.



université
de **BORDEAUX**

THÈSE PRÉSENTÉE
POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR
DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

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

Par **Arthur ALEXANDRE**

Dispersion dans les milieux hétérogènes :
une étude des effets hydrodynamiques
et de la diffusion médiée par la surface.

Sous la direction de : **David S. DEAN** et **Thomas GUÉRIN**

Soutenue le 15 septembre 2022

Membres du jury :

M. Thomas BICKEL
M. J. Miguel RUBÍ
M. Frédéric VAN WIJLAND
M. Raphaël VOITURIEZ
Mme. Manon MICHEL
M. David S. DEAN
M. Thomas GUÉRIN

Professeur, Université de Bordeaux
Professeur, Université de Barcelone
Professeur, Université de Paris
Directeur de Recherche CNRS, LPTMC
Chargée de Recherche CNRS, LMBP
Professeur, Université de Bordeaux
Chargé de Recherche CNRS, LOMA

Président du jury
Rapporteur
Rapporteur
Examinateur
Examinatrice
Directeur de thèse
Directeur de thèse

Dispersion dans les milieux hétérogènes : une étude des effets hydrodynamiques et de la diffusion médiée par la surface.

Résumé : Cette thèse a pour objet l'étude de la dispersion, c'est à dire la cinétique d'étalement de particules traceurs dans des milieux hétérogènes, présentant une périodicité spatiale. Ce processus se quantifie par un coefficient de diffusivité effective. Il est bien connu que la présence de parois ou d'obstacles diminue la dispersion, tandis qu'un écoulement hydrodynamique induit l'effet opposé. Cependant, la plupart des études considèrent des parois parfaitement réfléchissantes. Dans un premier chapitre, nous dérivons une expression générale de la diffusivité effective pour un modèle de diffusion médiée par la surface qui inclut la possibilité pour les particules d'adhérer et de diffuser sur les parois. En appliquant cette formule à deux systèmes (un réseau d'obstacles sphériques et un canal périodique), nous montrons que ce mécanisme d'adhésion permet d'augmenter la dispersion par rapport au cas de parois réfléchissantes et ce, même si la diffusion à la surface est plus lente que dans le volume. Dans un deuxième temps, nous examinons les effets combinés d'un écoulement visqueux et du confinement sur la dispersion dans un canal ondulé. Nous mettons en évidence, à l'aide d'expressions analytiques, la compétition entre ces deux effets antagonistes dans la limite de faibles ondulations des parois. Dans la limite opposée, les fortes ondulations des parois ont pour effet de piéger les particules traceurs. Nous mettons en évidence, à l'aide de l'expression de la diffusivité, une équivalence avec un problème de dispersion de Taylor dans un canal uniforme dont les parois sont partiellement adsorbantes. Dans un troisième temps, nous prenons en compte simultanément l'ondulation des parois, l'écoulement visqueux ainsi que la possibilité d'adhésion aux surfaces. En dérivant un formalisme général, nous montrons que la combinaison de ces trois paramètres induit des effets non-triviaux sur la dispersion. Dans un dernier chapitre, nous nous intéressons à la dynamique d'une particule Brownienne confinée dans un canal plat. Nous dérivons une expression généralisée de la diffusivité de Taylor en exprimant le deuxième cumulant. De même, nous quantifions la non-gaussianité de la distribution en position suivant l'axe du canal en étudiant analytiquement les cumulants d'ordres supérieurs.

Mots-clés : processus stochastique, dispersion, milieux hétérogènes, confinement, écoulement visqueux, diffusion médiée par la surface

Dispersion in heterogeneous media: a study of hydrodynamic effects and surface-mediated diffusion.

Abstract: The aim of this thesis is to study the dispersion, i.e. the spreading kinetics of tracer particles in heterogeneous media, presenting a spatial periodicity. This process is quantified by an effective diffusivity coefficient. It is well known that the presence of walls or obstacles decreases dispersion, while a hydrodynamic flow induces the opposite effect. However, most studies consider perfectly reflecting boundaries. In a first chapter, we derive a general expression for the effective diffusivity for a surface-mediated diffusion model that includes the possibility for particles to stick to and diffuse on walls. By applying this formula to two different systems (an array made of spherical obstacles and a periodic channel), we show that this adhesion mechanism increases dispersion compared to the case of reflecting walls, even if the diffusion at the surface is slower than in the volume. In a second step, we examine the combined effects of a viscous flow and confinement on dispersion for a corrugated channel. We put forward through analytical expressions the competition between these two antagonistic effects in the limit of small wall undulations. In the opposite limit, the strong corrugations of the walls induce a trapping effect of the tracer particles. Thanks to the expression of diffusivity, we show an equivalence with a Taylor dispersion problem in a uniform channel with partially adsorbing walls. In a third step, we take into account simultaneously the corrugation of the walls, the flow and the surface effects. By deriving a general formalism, we show that the combination of these three parameters triggers non-trivial effects on dispersion. In a final chapter, we focus on the dynamics of a Brownian particle confined in a flat channel. We derive a generalized expression for the Taylor diffusivity by expressing the second cumulant. Similarly, we quantify the non-Gaussianity of the distribution of position along the channel axis by analytically studying higher order cumulants.

Keywords: stochastic process, dispersion, heterogeneous media, confinement, viscous flow, surface-mediated diffusion

Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier sincèrement mes encadrants David Dean et Thomas Guérin qui m'ont accompagné tout au long de ces trois années de doctorat. Je leur suis très reconnaissant pour leur conseils, leur pédagogie, leur bienveillance, leur disponibilité, leur patience, ce qui m'a permis de mener à bien ce projet.

Je souhaite remercier également les membres du jury d'avoir accepté d'évaluer mon travail : Miguel Rubí, Frédéric Van Wijland, Raphaël Voituriez, Manon Michel et Thomas Bickel.

Je tiens aussi à remercier chaleureusement toute l'équipe EmetBrown pour la collaboration théorie, numérique, expérimental qui a pu aboutir à une belle publication. En particulier, je souhaite remercier le duo Thomas Salez et Yacine Amarouchene avec qui j'ai eu des discussions très intéressantes, qui m'ont permis d'appréhender des problèmes expérimentaux. Je suis aussi très reconnaissant envers mon camarade violoncelliste Mathias Perrin pour sa grande aide sur la partie numérique.

Je voudrais aussi remercier le directeur du LOMA Fabio Pistolesi ainsi que le service gestion, pour m'avoir accompagné dans toutes les démarches administratives.

Bien sûr, je remercie mes camarades de bureau Ahmad et Thibaut, mais aussi Elodie, Maxime et Toni pour leur conseils précieux en informatique, Louis, Maryam, Bhavesh, Sotiris, Vagharshak avec qui j'ai partagé de super moments et évidemment ce très cher Nicolas-Alexandre Goy, avec qui j'ai passé deux premières années de thèse formidables. Enfin, je remercie mes parents ainsi que mes frères et soeurs Clarisse, Pierre-Emmanuel et Louise qui m'ont beaucoup soutenu pendant ces trois ans.

Enfin, je vous remercie, vous tous qui lirez cette thèse. N'hésitez pas à m'envoyer vos questions, remarques, et commentaires. Je serai ravi de vous répondre !

Table des matières

1	Introduction	1
I.	Contexte de la thèse	1
A.	Quelques rappels historiques	1
B.	La dispersion dans les milieux hétérogènes	2
C.	Plan de la thèse	9
II.	Résumé des résultats	10
A.	Effet de la diffusion médiée par la surface sur la dispersion	10
B.	Dispersion de Taylor dans des canaux périodiques	11
C.	Effet de la diffusion médiée par la surface sur la dispersion de Taylor dans des canaux périodiques	13
D.	Dispersion dans un canal invariant par translation	15
2	Effet de la diffusion médiée par la surface sur la dispersion	19
I.	Contexte	19
II.	Dérivation du formalisme pour la diffusivité effective	20
A.	Équations de Fokker-Planck	20
B.	Expression de la dérive effective v_e	21
C.	Expression de la diffusivité effective	22
D.	Analyse tensorielle	23
III.	Dispersion pour un réseau d'obstacles circulaires et sphériques	24
A.	Étude du réseau 2D	24
B.	Diffusion surfacique critique	28
C.	Comparaison avec les résultats de la littérature	29
1.	Simulation Monte Carlo de la référence [52]	29
2.	Résultat analytique de la référence [64]	30
IV.	Dispersion dans des canaux périodiques	31
A.	Diffusivité effective pour des parois totalement absorbantes	31
B.	Diffusivité effective pour des parois semi-réfléchissantes, limite de Fick-Jacobs ($\epsilon = a/L \rightarrow 0$)	33
1.	Expression de la diffusivité effective	33
2.	Coefficients de diffusion critique à la surface	35
3.	Etude de la diffusion médiée par la surface dans le cas de canaux présentant de petites ouvertures	36
4.	Amélioration du résultat (2.91)	37
C.	Dispersion dans des canaux périodiques fortement ondulés ($\epsilon = a/L \rightarrow +\infty$)	38
V.	Conclusion sur la diffusion médiée par la surface	39

3	Dispersion de Taylor dans des canaux périodiques	41
I.	Contexte	41
II.	Dispersion de Taylor dans la limite de Fick-Jacobs ($a/L \rightarrow 0$)	43
A.	Étude de l'écoulement	43
1.	Équation de Stokes	43
2.	Conservation de l'énergie	44
3.	Résolution des équations hydrodynamiques	44
B.	Expression générale de la diffusivité	46
C.	Diffusivité effective pour $\Delta p \sim C^{\text{st}}$ dans la limite $\epsilon = a/L \rightarrow 0$	47
D.	Diffusivité effective pour $\Delta p/L \sim C^{\text{st}}$ dans la limite $a/L \rightarrow 0$	50
E.	Comparaison avec les résultats numériques	52
F.	Impact de l'asymétrie du canal sur l'écoulement	52
III.	Dispersion dans la limite fortement ondulée ($a/L \rightarrow +\infty$)	53
A.	Écoulement dans la limite $\epsilon = a/L \rightarrow +\infty$	53
1.	Équations du problème	53
2.	Résolution des équations dans la partie centrale	55
3.	Solution interne	56
B.	Expression de la diffusivité dans la limite $\epsilon \rightarrow +\infty$	57
1.	Équations à résoudre	57
2.	Région centrale	58
3.	Région périphérique	59
4.	Raccordement des solutions	62
5.	Solution interne	63
6.	Analogie électrostatique	64
7.	Calcul de la diffusivité effective	66
C.	Analogie avec un problème de diffusion médiée par la surface	67
D.	Temps de premier passage	68
1.	Équations sur le temps de premier passage	68
2.	Calcul du temps de premier passage avec l'approximation de Fick-Jacobs	70
IV.	Conclusion sur la dispersion de Taylor	71
4	Effet de la diffusion médiée par la surface sur la dispersion de Taylor dans des canaux périodiques	73
I.	Introduction	73
II.	Démonstration générale de la diffusivité effective	74
A.	Définition du tenseur de diffusivité effective	74
B.	Expression de $\Psi_{ij}(t)$	74
C.	Expression de D_{ij}	77
D.	Equations vérifiées par $f_{\alpha,i}$	78
E.	Condition aux limites sur f_i	78
1.	Première expression de M_i	78
2.	Seconde expression de M_i	79
F.	Conclusion	79
III.	Dispersion dans un canal périodique dans la limite $\epsilon \rightarrow 0$	80
A.	Première expression de la diffusivité effective	80
B.	Diffusion critique à la surface	83

1.	Limite $\xi \rightarrow 0$	83
2.	Limite $\xi \rightarrow \infty$	85
3.	Discussion des résultats obtenus	85
C.	Deuxième expression de la diffusivité effective	86
IV.	Dispersion dans un canal fortement ondulé ($\epsilon \rightarrow \infty$)	87
A.	Calcul de la diffusivité effective	87
B.	Temps de premier passage	91
V.	Conclusion	93
5	Dispersion et diffusion non-Gaussienne dans un canal invariant par translation	95
I.	Introduction	95
II.	Situation considérée, équations du problème	96
III.	Dispersion de Taylor généralisée	97
A.	Expression de $\langle X_t^2 \rangle_c$	97
B.	Limites asymptotiques	99
C.	Potentiel localisé à la surface	101
IV.	Asymétrie de la distribution de X_t	103
V.	Quatrième cumulant, expression sans écoulement	106
VI.	Conclusion du chapitre	109
6	Conclusion	110
	Bibliographie	113
A	Compléments pour la diffusion médiée par la surface	123
I.	Diffusivité dans un réseau d'obstacles sphériques ($d = 3$)	123
II.	Équivalence Langevin - Fokker-Planck	127
III.	Algorithme pour les simulations stochastiques (obstacles sphériques)	128
IV.	Inégalités de Cauchy-Schwarz	129
V.	Amélioration du résultat (2.91)	129
A.	Expression de la diffusivité effective	129
B.	Valeurs remarquables du coefficient de diffusion à la surface D_s	130
B	Compléments pour la démonstration du formalisme de la diffusivité effective	132
I.	Équation de Fokker-Planck " <i>Backward</i> "	132
II.	Formule de Bayes	133
C	Démonstration de la diffusivité pour un canal axisymétrique	134
I.	Expression dans le cas $\Delta p \sim C^{st}$, $\epsilon \rightarrow 0$	134
II.	Expression dans le cas $\Delta p/L \sim C^{st}$, $\epsilon \rightarrow 0$	136

Chapitre 1

Introduction

I. Contexte de la thèse

A. Quelques rappels historiques

L'histoire du mouvement Brownien remonte en 1827 avec les observations expérimentales de Robert Brown [1] portant sur le mouvement incessant et aléatoire de particules dans des grains de pollens. Ce phénomène était connu bien avant ses études, mais son origine faisait l'objet de plusieurs spéculations. Notamment, une hypothèse mettait en avant une origine biologique de ce mouvement incessant. Cependant, les observations de trajectoires irrégulières pour des particules inertes orienta les recherches vers une origine mécanique. Quelques années plus tard, les travaux d'Albert Einstein [2], publiés en 1905, permirent deux choses : de relier le mouvement Brownien à un processus de diffusion en obtenant une équation de Fourier sur la densité de particules p ayant une position x à l'instant t :

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

et de relier le coefficient de diffusion moléculaire D_0 aux propriétés du milieu tel que le coefficient de friction γ et la température T sous la forme :

$$D_0 = \frac{k_B T}{\gamma}, \quad (1.2)$$

k_B étant la constante de Boltzmann. Cette expression connue sous le nom de relation de Stokes-Einstein est similaire à celles obtenues par Sutherland un an plus tôt ainsi que par Smoluchowski en 1906. De même, le lien entre un processus diffusif et ce que nous appelons aujourd'hui le mouvement Brownien a été établi en 1900 par Bachelier dans sa thèse de doctorat intitulée *Théorie de la spéculation* [3] portant sur l'évolution des cours financiers. La vérification expérimentale de la relation (1.2) par Jean Perrin [4], qui détermina une valeur de la constante d'Avogadro à partir de la mesure de la constante de diffusion, permit de démontrer rigoureusement le caractère atomique de la matière. Cette relation a été plus tard généralisée [6] et est connue sous le nom de théorème de fluctuation-dissipation, où les fluctuations d'une observable à l'équilibre sont reliées à la réponse de cette observable à un champ faible. Le mouvement Brownien a été par la suite formalisé mathématiquement donnant ainsi un cadre à ce qu'on appelle plus généralement les processus stochastiques qui englobe les processus Browniens mais aussi d'autres processus comme par exemple celui d'Ornstein-Uhlenbeck qui correspond à un

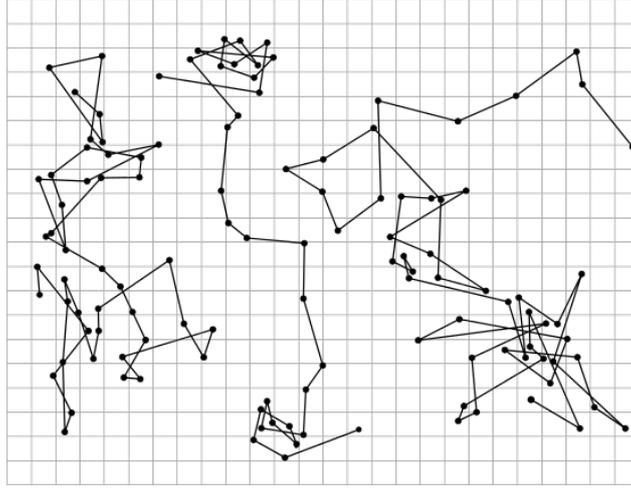


Figure 1.1 – *Mouvements browniens, image extraite du livre de Jean Perrin intitulé "les Atomes" [5].*

mouvement Brownien dans un potentiel harmonique.

B. La dispersion dans les milieux hétérogènes

La physique de la matière molle, terme popularisé par Pierre-Gilles de Gennes [7], est un domaine de la physique à l'intersection de la physique des fluides et des milieux continus, de la chimie, de la biologie, et s'intéresse de manière particulière aux états exotiques de la matière tels que les cristaux liquides, les polymères, les structures colloïdales, les fluides complexes, les structures poreuses etc. Ces systèmes physiques sont caractérisés principalement par leur complexité, où un grand nombre de degrés de liberté sont mis en jeu. C'est dans ce contexte que l'étude de propriété de transport s'avère particulièrement pertinente. Pour cela, nous pouvons étudier la dispersion, c'est-à-dire la vitesse d'étalement d'une espèce chimique, ou d'un nuage de particules traceurs au cours du temps, qui se quantifie par la vitesse de dérive effective v_e et un coefficient de diffusion effective D_e . L'étude de la dispersion est très utile pour comprendre des problèmes divers comme la dynamique de bactéries [8, 9], la diffusion anormale [10–13] ou la diffusion Brownienne non-gaussienne [14, 15] dans des systèmes biologiques, les problèmes de mélange [16–18], de tri [19], de réactions chimiques [16], de diffusion dans les milieux fracturés ou les zéolites [20] etc.

En notant x la direction suivant laquelle nous regardons le processus d'étalement du paquet de particules, les expressions de v_e de D_e sont données par :

$$v_e = \lim_{t \rightarrow +\infty} \frac{\overline{[x(t) - x(0)]}}{t}, \quad (1.3)$$

$$D_e = \lim_{t \rightarrow +\infty} \frac{1}{2t} \overline{[x(t) - x(0) - v_e t]^2}, \quad (1.4)$$

où la barre du dessus représente la moyenne statistique sur toutes les trajectoires stochastiques. Ce coefficient donne tout simplement D_0 (cf. Eq. (1.2)) dans le cas d'un processus brownien dans un milieu homogène. Cependant, le coefficient D_e peut être très différent de D_0 dans un milieu hétérogène présentant des obstacles. Prenons comme exemple le cas d'une particule brownienne diffusant dans un canal orienté suivant x , symétrique de hauteur notée $h(x)$ périodique. Nous supposons que le canal est suffisamment étroit ce qui permet à la particule d'atteindre très

rapidement l'équilibre dans la direction y orthogonale à x . L'équation sur l'évolution de la densité de probabilité de présence de la particule $p(x, y; t)$ à la position (x, y) à l'instant t est donnée par l'équation de Fokker-Planck :

$$\frac{\partial p}{\partial t} = D_0 \left[\frac{\partial^2 p}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 p}{\partial y^2} \right]. \quad (1.5)$$

La condition aux limites réfléchissante satisfaite par p au niveau des parois s'écrit :

$$D_0 \left[\frac{\partial p}{\partial y} - h'(x) \frac{\partial p}{\partial x} \right] [x, y = \pm h(x)] = 0. \quad (1.6)$$

En intégrant l'équation (1.5) suivant la direction y , et en utilisant la condition aux limites (1.6), nous obtenons :

$$\frac{\partial \tilde{p}}{\partial t} = D_0 \int_{-h(x)}^{h(x)} dy \frac{\partial^2 p}{\partial x^2}(x, y; t) + D_0 h'(x) \left[\frac{\partial p}{\partial x}(x, y = +h(x); t) + \frac{\partial p}{\partial x}(x, y = -h(x); t) \right], \quad (1.7)$$

avec la densité de probabilité marginale $\tilde{p}(x; t) = \int_{-h(x)}^{h(x)} dy p(x, y; t)$. En utilisant le fait que

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \tilde{p}}{\partial x^2} &= \int_{-h(x)}^{h(x)} dy \frac{\partial^2 p}{\partial x^2}(x, y; t) + h'(x) \left[\frac{\partial p}{\partial x}(x, y = +h(x); t) + \frac{\partial p}{\partial x}(x, y = -h(x); t) \right] \\ &+ \frac{\partial}{\partial x} \{ h'(x) [p(x, y = +h(x); t) + p(x, y = -h(x); t)] \}, \end{aligned} \quad (1.8)$$

l'équation de Fokker-Planck se réécrit :

$$\frac{\partial \tilde{p}}{\partial t} = D_0 \frac{\partial^2 \tilde{p}}{\partial x^2} - D_0 \frac{\partial}{\partial x} \{ h'(x) [p(x, y = +h(x); t) + p(x, y = -h(x); t)] \}. \quad (1.9)$$

Cette expression, qui est jusqu'à présent exacte, peut être approximée en considérant que la particule s'équilibre très rapidement suivant la direction y du fait du confinement. Cette approximation, valable si $h(x)$ varie suffisamment lentement, se traduit par :

$$p(x, y = +h(x); t) \simeq p(x, y = -h(x); t) \simeq \frac{\tilde{p}(x; t)}{2h(x)}, \quad (1.10)$$

ce qui donne finalement :

$$\frac{\partial \tilde{p}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D_0 \frac{\partial \tilde{p}}{\partial x} - D_0 \frac{h'(x)}{h(x)} \tilde{p} \right]. \quad (1.11)$$

Nous retrouvons l'équation de Fokker-Planck pour une particule brownienne dans un potentiel effectif $V(x)$ avec :

$$V(x) = -k_B T \log [h(x)], \quad (1.12)$$

avec $k_B T$ étant l'énergie thermique. Il est intéressant de constater que nous pouvons écrire $V(x) = -TS(x)$, avec $S(x) = k_B \log [h(x)]$ que l'on peut considérer comme une entropie effective. Nous pouvons donc voir ce potentiel effectif V comme un potentiel d'origine entropique. Ce type d'approximation se trouve dans la littérature sous le nom d'*approximation de Fick-Jacobs* [22, 23]. La démonstration que nous venons de détailler se trouve dans la référence [24]. Pour une particule brownienne diffusant dans un potentiel périodique $V(x)$, l'expression de

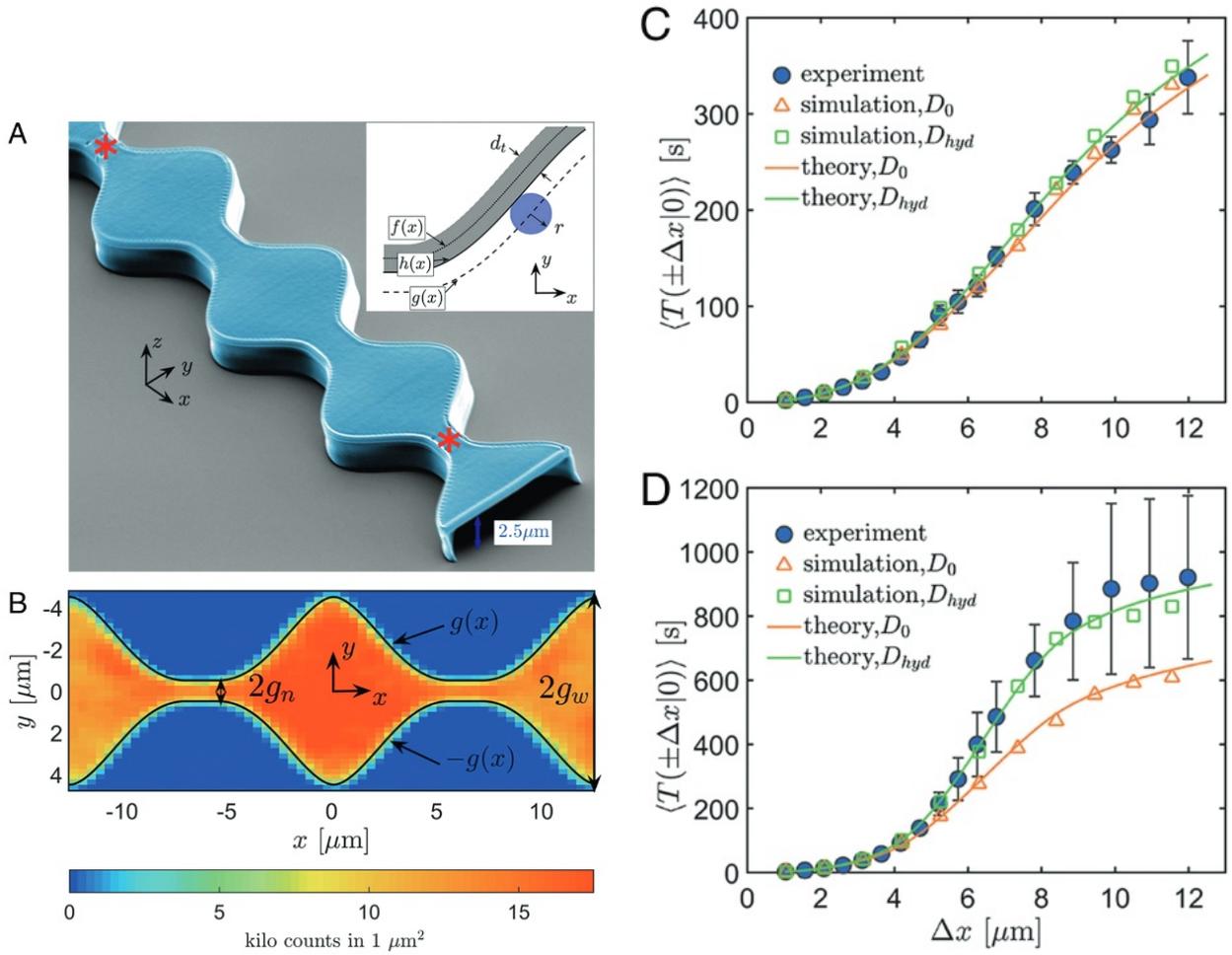


Figure 1.2 – *Dispersion dans un canal périodique. Images extraites de la référence [21] où l’approximation de Fick-Jacobs est testée expérimentalement. Figure A : image obtenue par microscopie électronique à balayage d’un canal microfluidique. Figure B : Distribution spatiale des positions de particules. Figures C et D : graphiques représentant la moyenne du temps de premier passage $\langle T(\pm\Delta x|0) \rangle$ (temps moyen que met une particule Brownienne à atteindre la distance $\pm\Delta x$ en partant de la position initiale $x = 0$) en fonction de Δx . Les figures C et D sont obtenues pour des canaux dont les sections minimales sont $3 \mu\text{m}$ et $1 \mu\text{m}$ respectivement. Ce temps moyen $\langle T(\pm\Delta x|0) \rangle$, qui est proportionnel à $1/D_e$, est calculé dans l’approximation de Fick-Jacobs (traits pleins) et est comparé à des données expérimentales et de simulation (cf. référence [21]).*

Lifson-Jackson [25] permet d’explicitier simplement la diffusivité effective :

$$D_e = \frac{D_0}{\langle e^{-\beta V} \rangle \langle e^{\beta V} \rangle}, \quad (1.13)$$

avec $\langle \rangle$ qui correspond à la moyenne spatiale sur une période. Cette expression se réécrit en incluant l’expression du potentiel V donnée par l’équation (1.12) :

$$D_e = \frac{D_0}{\langle h \rangle \langle h^{-1} \rangle}. \quad (1.14)$$

Nous pouvons montrer, en utilisant l’inégalité de Cauchy-Schwarz, que $\langle h \rangle \langle h^{-1} \rangle \geq 1$. Cela implique que la diffusivité effective est toujours plus petite que le coefficient de diffusion local,

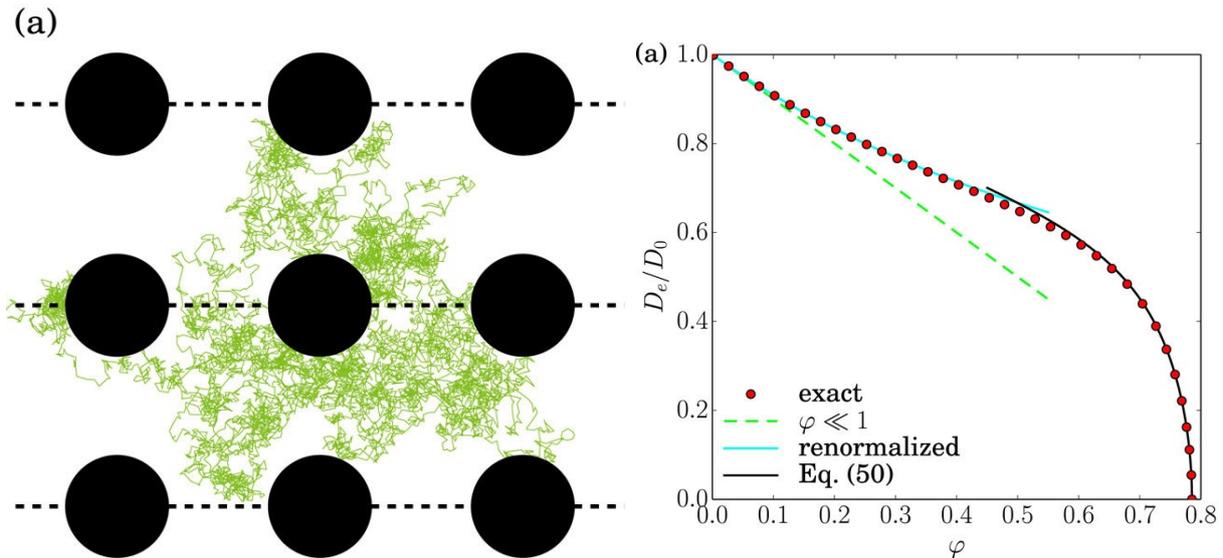


Figure 1.3 – *Dispersion dans un réseau d’obstacles circulaires, images extraites de la référence [32]. A gauche : schéma du problème étudié. A droite : données numériques de la diffusivité effective D_e en fonction de la fraction volumique des obstacles φ superposées à des résultats théoriques [32]. La courbe en bleu clair correspond à l’équation (1.15).*

et lui est seulement égal dans le cas d’un canal plat. L’approximation de Fick-Jacobs a été largement étudiée dans la littérature. Notamment, plusieurs études ont amélioré les résultats que nous venons de présenter [23, 24, 26–31]. Enfin, l’approximation de Fick-Jacobs a été vérifiée expérimentalement [21] (cf. Figure 1.2).

Le ralentissement de la diffusivité effective dû au confinement n’est pas limité aux canaux de hauteur lentement variable. Pour un système encombré tel qu’un réseau périodique d’obstacles circulaire (en deux dimensions, cf. Figure 1.3), le calcul de la diffusivité effective permet d’obtenir dans la limite de faibles fraction volumique φ des obstacles [32] :

$$\frac{D_e}{D_0} = \frac{1}{1 + \varphi} + o(\varphi^4). \quad (1.15)$$

De même que pour un canal ondulé, le confinement des particules traceurs, qui est ici dû à la présence des obstacles, diminue la diffusivité effective. Sur le graphique de la Figure 1.3, on observe que le coefficient de diffusivité effective D_e décroît en fonction de φ , jusqu’à atteindre la valeur 0 dans le cas où les obstacles se touchent (ce qui correspond à une fraction volumique $\varphi = \pi/4 \approx 0.79$).

En outre, les fluctuations temporelles de ce piégeage entropique (par exemple si l’on considère des parois déformables) peuvent aussi impacter le processus de dispersion via des effets de résonances ou d’anti-résonances stochastiques [33–36].

D’autres mécanismes peuvent modifier la dispersion. Par exemple, l’écoulement d’un fluide peut augmenter significativement la diffusivité effective, contrairement aux effets entropiques induits par des parois ou des obstacles. Les travaux fondateurs de Taylor et Aris dans les années 1950 [37–39] ont permis de montrer qu’un écoulement de cisaillement permet d’augmenter de manière conséquente la dispersion. Leurs travaux portent sur l’étalement d’espèces chimiques dans un tube dans lequel on applique un écoulement laminaire. Ils ont abouti au résultat

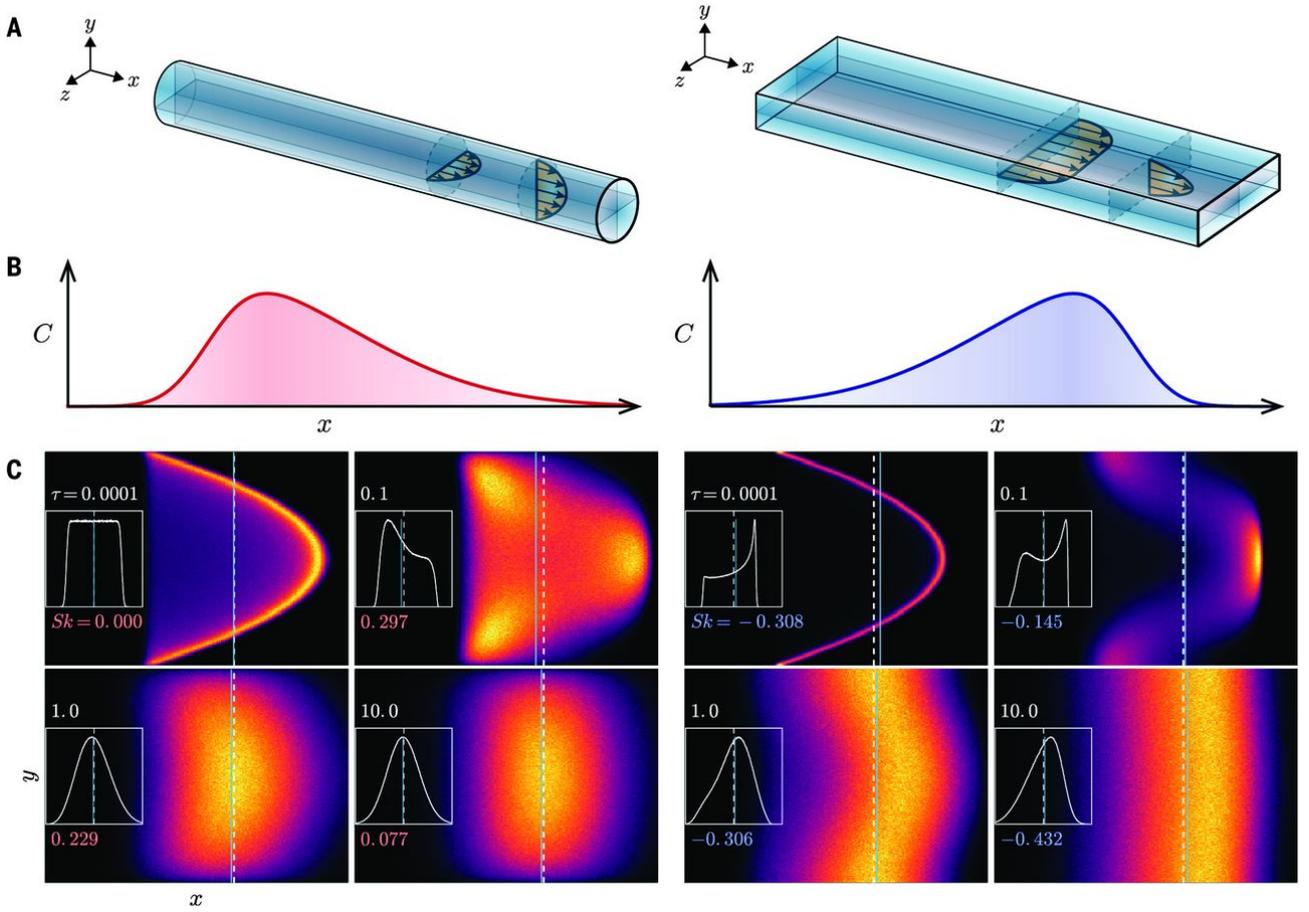


Figure 1.4 – Image issue de la référence [41] dans laquelle est étudiée l’influence de la section du canal microfluidique sur la dispersion. L’étude propose de comparer l’étalement de traceurs dans un canal cylindrique (à gauche) par rapport à une canal rectangulaire (à droite) dans lesquelles sont appliqués des écoulements laminaires. La Figure C montre des résultats numériques donnant pour les deux sections de canal la distribution de particules traceurs à différents instants. Tandis que la section circulaire induit une asymétrie de la distribution des traceurs dont la queue est étalée dans le sens de l’écoulement (soit un coefficient d’asymétrie positif (noté Sk sur la Figure C)), la queue de distribution pour un canal de section rectangulaire est orientée dans le sens opposé à l’écoulement (ce qui donne un coefficient d’asymétrie Sk négatif).

suivant :

$$D_e = D_0 \left(1 + \frac{Pe^2}{48} \right), \quad (1.16)$$

avec le nombre de Péclet $Pe = a\bar{V}/D_0$ qui est une grandeur hydrodynamique adimensionnée, a le rayon du tube et \bar{V} la vitesse du fluide moyennée sur une section du tube. Nous constatons alors immédiatement que la présence d’un écoulement de cisaillement augmente systématiquement la dispersion. Ce mécanisme de dispersion, portant le nom de dispersion de Taylor, a été étudié dans de nombreuses expériences de microfluidique [38, 40–44] mais aussi pour des systèmes biologiques comme des vaisseaux sanguins [45–47]. L’étalement induit par un écoulement visqueux est fortement dépendant de la géométrie du système étudié [41], comme on peut l’observer sur la Figure 1.4. On constate aussi clairement une asymétrie de la distribution suivant x qui est induite par l’écoulement. Cela permet de caractériser la non-gaussianité de la distribution en position suivant l’axe du canal.

La présence d’hétérogénéités, telle que dans des structures poreuses, modifie complètement

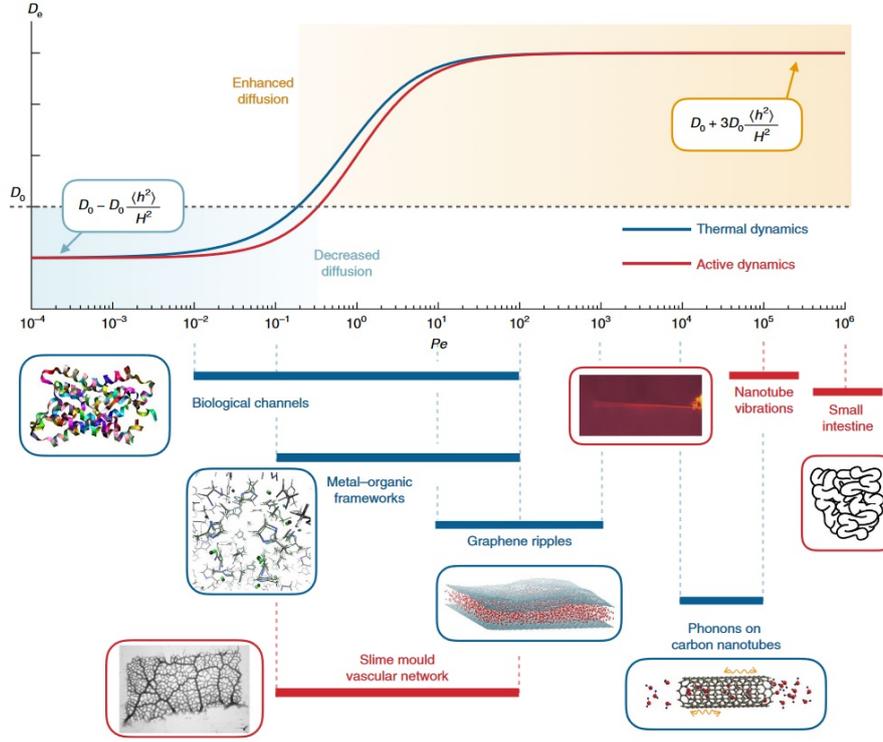


Figure 1.5 – Image issue de la référence [51]. En haut : graphique donnant la diffusivité effective D_e en fonction du nombre de Péclet Pe (cf. Eq. (1.17)) pour une dynamique de la paroi d'origine thermique (en bleu) et pour une dynamique d'origine active (en rouge). En bas : quelques exemples de systèmes passifs ou actifs avec leurs plages de nombre de Péclet associées.

le processus de dispersion induit par l'écoulement. En effet, contrairement au cas de canaux réguliers, le coefficient de diffusivité D_e n'a plus de comportement en Pe^2 mais évolue en Pe comme le montrent les données expérimentales des références [48–50].

Enfin, les seules fluctuations du milieu peuvent modifier la dispersion à cause des écoulements qu'elles induisent. Un formalisme très général a été développé par Marbach *et al.* [51] qui prend en compte les effets hydrodynamiques induits par les fluctuations temporelles des parois, sous l'hypothèse de faible amplitude. Ces fluctuations, qui peuvent être d'origine thermique ou active (par exemple par l'action d'un stimulus), ont pour effet d'augmenter la diffusivité à travers le mécanisme de dispersion de Taylor. Cependant, les pièges entropiques, créés par les ondulations des parois, réduisent la dispersion comme cela a été expliqué précédemment dans le cadre de l'approximation de Fick-Jacobs. Le formalisme développé dans cette référence permet d'identifier clairement deux régimes de la dispersion (cf. Figure 1.5) qui sont discriminés par un nombre de Péclet effectif :

$$Pe = \ell^2 / D_0 \tau, \quad (1.17)$$

avec respectivement ℓ et τ les longueurs et temps caractéristiques des fluctuations des parois. Nous pouvons distinguer un premier régime où $Pe \ll 1$ dans lequel les fluctuations réduisent la dispersion qui s'écrit dans cette limite

$$D_e \simeq D_0 \left[1 - \frac{\langle \delta h^2 \rangle}{H^2} \right], \quad (1.18)$$

avec H qui représente la hauteur moyenne de la paroi et δh qui correspond aux fluctuations autour de cette valeur moyenne (le symbole $\langle \cdot \rangle$ désigne la moyenne sur les fluctuations). Cette

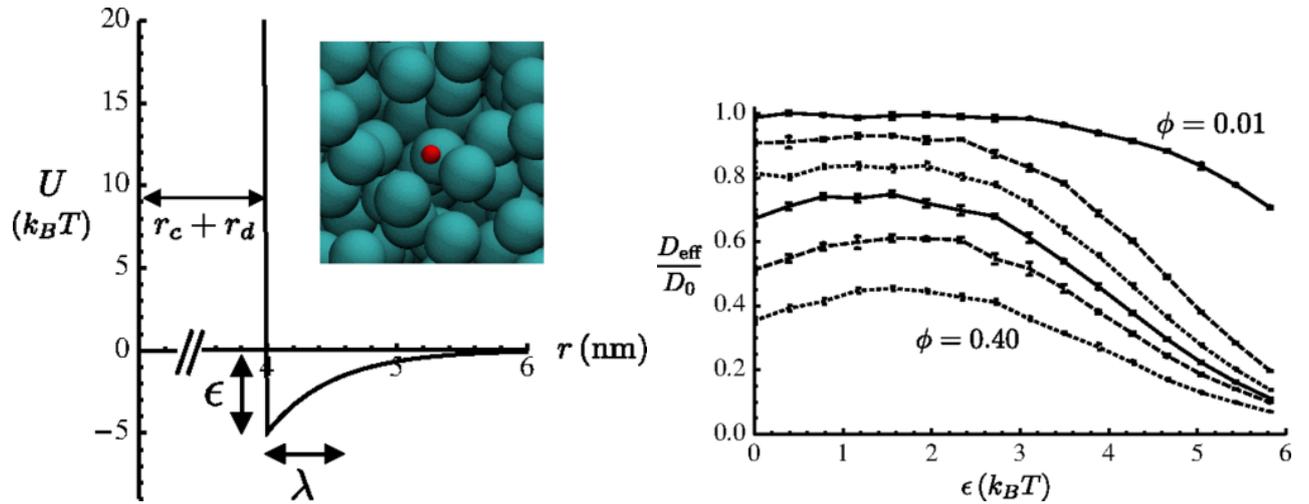


Figure 1.6 – Images extraites de la référence [52]. A gauche : graphique détaillant la forme du potentiel au niveau des sphères (Encart : représentation du système étudié). A droite : graphique reliant le coefficient de diffusivité effective D_e à la profondeur du potentiel pour différentes fractions volumiques d’obstacles ϕ .

équation est une réécriture de la diffusivité effective dans un canal ondulé dans l’approximation de Fick-Jacobs (1.14). Dans le deuxième régime où $Pe \gg 1$, les fluctuations ont pour effet d’augmenter la diffusivité effective, ce qui donne :

$$D_e \simeq D_0 \left[1 + 3 \frac{\langle \delta h^2 \rangle}{H^2} \right]. \quad (1.19)$$

Ces deux régimes mettent clairement en évidence la compétition entre les effets entropiques (induits par la variation spatiale des parois) qui réduisent la dispersion et les effets advectifs (induits par les écoulements hydrodynamiques) qui l’augmentent.

Enfin, la surface des parois peut jouer un rôle non-négligeable sur la dispersion, et ce d’autant plus que la taille caractéristique du système est petite. D’une part, la présence d’un potentiel localisé à la surface, par exemple de type van der Waals ou électrostatique [53,54], peut modifier drastiquement la dispersion en modifiant la dynamique de particules traceurs proches de la surface. D’autre part, la dispersion peut aussi être impactée par la variation spatiale du coefficient de diffusion local proche de la paroi [55] qui est due aux effets d’interactions hydrodynamiques entre la particule Brownienne et la paroi ainsi qu’à la condition de non-glissement du fluide à l’interface. Des modèles pour décrire les échanges à l’interface ont été utilisés pour des problèmes de dispersion aux interfaces solide-liquide [56–58] et ont été utilisés pour modéliser la recherche de séquence de gènes sur un brin d’ADN [59–61]. Dans la référence [52], Putzel *et al.* étudient numériquement la dispersion de particules traceurs dans un milieu désordonné composé d’obstacles sphériques. Pour prendre en compte la possibilité des traceurs de s’accrocher et de diffuser sur les obstacles, on considère sur chaque sphère un potentiel attractif de courte portée (cf. Figure 1.6). En simulant des trajectoires pour différentes profondeurs de potentiel, on observe que le coefficient de diffusivité effective augmente jusqu’à atteindre un maximum lorsque l’on augmente la profondeur du potentiel, puis diminue lorsque le piège devient trop profond. Cette étude montre donc que des interactions aux parois peuvent augmenter le processus de dispersion, ce qui est non-trivial car on pourrait s’attendre à ce que l’adhésion aux parois vienne ralentir la dispersion, du fait des multiples interactions entre la particule Brownienne

et les obstacles. Cependant, cette étude considère le même coefficient de diffusion locale pour la surface que celui pour le volume. Or, on sait que la diffusion d'une particule Brownienne diminue lorsqu'elle se situe près d'une paroi. Il serait donc intéressant de regarder, ce qui se passe dans le cas où la diffusion à la surface est plus faible que dans le volume. D'autres études ont considéré l'effet de la diffusion médiée par la surface dans la limite d'échanges rapides aux parois [62–64] dans le cas de surface non-planes, mais aucune augmentation de la dispersion due aux interactions aux parois n'a été reportée. De même, plusieurs études ont revisité le problème de la dispersion de Taylor [62,65–68] en incluant des interactions aux parois du tube dans lequel s'écoule le fluide. Cependant, l'adhésion aux parois pour ce problème ne donne aucun effet non-trivial sur la dispersion. En outre, la diffusion médiée par la surface a été étudiée dans les problèmes de recherche de cible [69–72], où il a été montré que l'alternance de phases de diffusion dans le volume et sur les parois permet de réduire les temps de premier passage de manière significative.

C. Plan de la thèse

Dans cette thèse, nous développerons une approche générale permettant d'exprimer la diffusivité effective D_e qui quantifie la dispersion. Nous nous intéressons principalement aux effets : 1) de la diffusion médiée par la surface, 2) d'un écoulement visqueux et 3) du confinement créé par les variations spatiales des parois, sur la dispersion. Tout d'abord, nous étudierons dans le chapitre 2 l'effet de la diffusion médiée par la surface pour des parois de hauteur variable. Pour cela, nous nous intéresserons à deux systèmes : un réseau d'obstacles sphériques et un canal de hauteur périodique. Nous utiliserons un modèle simple permettant de décrire le mécanisme de diffusion médiée par la surface. Nous donnerons une expression générale de la diffusivité effective pour ce modèle, en utilisant le théorème de fluctuation-dissipation. Pour des obstacles attractifs, nous calculerons cette quantité à l'aide d'une méthode multi-échelle. Nous nous intéresserons aussi à exprimer cette quantité pour des canaux attractifs, dans les limites faiblement et fortement ondulées. Nous comparerons ces résultats avec des données numériques et des données de la littérature. Ensuite, nous examinerons dans le chapitre 3 l'effet combiné de parois fluctuantes et d'un écoulement visqueux sur la dispersion dans un canal, dans les limites faiblement et fortement ondulées. Nous utiliserons des résultats de l'analyse complexe pour étudier le cas de fortes ondulations de la paroi. De même que pour le chapitre précédent, les résultats analytiques seront comparés avec des données numériques et des résultats de la littérature. Nous ferons aussi le lien entre les expressions obtenues et des temps de premier passage. Dans le chapitre 4, nous exprimerons la diffusivité effective pour un canal en prenant en compte les trois paramètres mentionnés : l'écoulement visqueux, les parois fluctuantes et la diffusion médiée par la surface. Nous mettrons en évidence les effets non-triviaux induits par la combinaison de ces paramètres. Dans un dernier chapitre, nous étudierons la dispersion dans un canal plat en présence d'écoulement. Nous prendrons en compte les effets hydrodynamiques induits par la paroi en considérant la variation spatiale de la diffusion locale et en prenant des coefficients différents pour la diffusion parallèle et perpendiculaire à l'axe du canal. Après avoir mis en évidence une expression de la dispersion de Taylor généralisée, nous irons au delà du déplacement quadratique moyen en étudiant les cumulants d'ordre supérieurs afin de mettre en évidence le caractère non-gaussien du processus étudié.

II. Résumé des résultats

Dans cette section, nous résumons les résultats principaux de ce manuscrit de thèse. La dérivation et l'analyse des résultats obtenus seront détaillées dans les chapitres concernés.

A. Effet de la diffusion médiée par la surface sur la dispersion

Le chapitre 2 est consacré principalement à la description de l'effet de la diffusion médiée par la surface sur la dispersion. Cette étude est motivée par le fait que la plupart des études de la dispersion dans les milieux hétérogènes considèrent des parois purement réfléchissantes [8, 9, 23, 26, 27, 29–32, 73–86]. Or, les effets des parois peuvent devenir non-négligeables, notamment pour des systèmes de petite dimension tels que des micro-canaux. De plus, le mécanisme d'adhésion au niveau d'interfaces a été observé expérimentalement dans plusieurs études [57, 58, 87–89]. Un modèle d'adsorption et de désorption est utilisé pour décrire ce processus. Les équations de Fokker-Planck associées à la densité de particules dans le volume (*bulk* en anglais) et sur la surface (notées respectivement p_b et p_s) s'écrivent [71] :

$$\frac{\partial p_b}{\partial t} = \nabla \cdot [D_b \nabla p_b - \mathbf{u}_b(\mathbf{r}) p_b], \quad (1.20)$$

$$\frac{\partial p_s}{\partial t} = \nabla_s \cdot [D_s \nabla_s p_s - \mathbf{u}_s(\mathbf{r}) p_s] - k_d p_s + k_a p_b, \quad (1.21)$$

avec ∇_s le gradient associé à la surface, ainsi que les taux d'adsorption et de désorption notés respectivement k_a et k_d . Nous avons aussi \mathbf{u}_b et \mathbf{u}_s les dérivées locales dans le volume et sur la surface, ainsi que D_b et D_s les coefficients de diffusion associés au volume et à la surface. La condition aux limites au niveau de l'interface entre le volume et la surface s'écrit :

$$\mathbf{n} \cdot [D_b \nabla p_b - \mathbf{u}_b(\mathbf{r}) p_b] = k_d p_s - k_a p_b, \quad (1.22)$$

avec \mathbf{n} le vecteur normal à la surface pointant vers l'extérieur du domaine. Nous considérons dans cette étude un système présentant une périodicité spatiale. Le théorème de fluctuation-dissipation permet d'obtenir l'expression générale de la diffusivité effective au temps long :

$$D_e = D_b \int_V d\mathbf{r} (\nabla x) \cdot \nabla [P_b^{\text{st}} x - f_b] + D_s \int_S dS (\nabla_s x) \cdot \nabla_s [P_s^{\text{st}} x - f_s], \quad (1.23)$$

avec V et S le volume et la surface d'une période du système, P_b^{st} , P_s^{st} les probabilités stationnaires dans le volume et sur la surface associées à ce même domaine restreint. Les fonctions auxiliaires f_b et f_s satisfont des équations aux dérivées partielles dont la résolution permet de déterminer le coefficient D_e . Nous appliquons cette formule à deux systèmes.

Premièrement, nous considérons un réseau carré d'obstacles circulaires (en dimension 2) ou sphériques (en dimension 3) de rayon R . Une analyse multi-échelle permet d'obtenir l'expression de la diffusivité effective [90] (valable en dimension $d = \{2, 3\}$) :

$$D_e = \frac{D_b}{1 + (d\xi - 1)\varphi} \frac{1 - \alpha\varphi}{1 + \alpha\varphi/(d-1)} + o(\varphi^4), \quad (1.24)$$

$$\alpha = \frac{D_b + D_s \xi (\gamma - 1)(d - 1)}{D_b + D_s \xi [\gamma (d - 1) + 1]}, \quad \gamma = \frac{D_b}{k_a R}, \quad \xi = \frac{\delta}{R},$$

avec φ la fraction volumique des obstacles. Cette expression est valable jusqu'à l'ordre 4 en

φ . Le fait de considérer des parois semi-réfléchissantes ($\xi > 0$) peut permettre d'augmenter le coefficient D_e par rapport au cas réfléchissant ($\xi = 0$) si $D_s \geq D_s^*$ avec :

$$D_s^* = D_b \left(1 - \frac{1 - \varphi}{d} \right). \quad (1.25)$$

Cette expression s'obtient en résolvant l'équation $[\partial D_e / \partial \xi]_{\xi=0} = 0$. Nous pouvons de plus montrer facilement que $D_s^* \leq D_b$, ce qui signifie que la dispersion peut prendre une valeur plus importante que dans le cas où les obstacles sont purement réfléchissants, et cela même si la diffusion à la surface des obstacles est plus lente que dans le volume. Nous observons cependant que cette augmentation est relativement faible.

Deuxièmement, nous nous intéressons à des canaux de hauteur périodique $h(x)$ (symétrique pour $d = 2$ ou axisymétrique pour $d = 3$) avec des parois semi-réfléchissantes. En définissant respectivement a et L la hauteur minimale et la période du canal, il est utile de considérer la quantité sans dimension $\epsilon = a/L$, qui permet de discriminer les canaux faiblement ondulés ($\epsilon \ll 1$) de canaux présentant de fortes ondulations ($\epsilon \gg 1$). Dans la limite $\epsilon \rightarrow 0$, qui correspond à de faibles ondulations du canal (aussi appelée approximation de Fick-Jacobs), nous trouvons [90] :

$$D_e = \frac{1}{\langle h^{d-2} [h + (d-1)\delta] \rangle \langle h^{2-d} [D_b h + (d-1)D_s \delta]^{-1} \rangle} + \mathcal{O}(\epsilon^2), \quad (1.26)$$

avec la longueur caractéristique $\delta = k_a/k_d$, qui peut être vue comme une longueur d'adsorption. De la même manière que pour l'exemple précédent, il est possible de mettre en évidence une expression de la diffusion critique à la surface :

$$D_s^* = D_b \frac{\langle h^{d-2} \rangle \langle h^{1-d} \rangle}{\langle h^{d-1} \rangle \langle h^{-d} \rangle}. \quad (1.27)$$

En faisant varier le paramètre d'interaction δ , l'augmentation de la dispersion est significative pour ce système.

Dans la limite fortement ondulée ($\epsilon \rightarrow +\infty$), l'adhésion à la surface ne donne pas d'effet non-trivial et nous obtenons tout simplement :

$$D_e \underset{\epsilon \rightarrow +\infty}{=} \frac{D_b V_c}{V + \delta S}, \quad (1.28)$$

avec V et S le volume et la surface d'une période du canal, ainsi que V_c le volume de la région centrale du canal ($V_c = 2aL$ en dimension $d = 2$ et $V_c = \pi a^2 L$ pour $d = 3$).

B. Dispersion de Taylor dans des canaux périodiques

La dispersion induite par un écoulement de cisaillement est connue depuis les années 1950 avec les travaux de Taylor et Aris [37–39]. Ce mécanisme bien connu des hydrodynamiciens porte le nom de dispersion de Taylor et est très bien caractérisé pour des parois planes [66–68, 91–93] ou sinusoïdales [94–96]. Cependant, les effets de l'ondulation des parois sur la dispersion de Taylor sont mal compris dans la littérature. Notamment, la compétition entre les effets de confinement, qui diminuent la diffusivité, et l'écoulement, qui induit l'effet inverse, n'a pas été étudiée dans sa globalité. En s'appuyant sur les résultats de Guérin et Dean [97, 98], nous avons

pu exprimer la diffusivité effective pour un canal en présence d'écoulement visqueux (avec la viscosité notée η et la différence de pression entre chaque période notée Δp) dans le cas de parois faiblement et fortement ondulées. Dans le premier cas, après avoir exprimé le champ de vitesse dans le canal dans la limite $\epsilon \rightarrow 0$, nous trouvons pour l'expression de la diffusivité effective :

$$\begin{aligned} \frac{D_e}{D_b} = \frac{\text{Pe}}{\langle \zeta \rangle^3} \frac{1}{1 - e^{-\text{Pe} \langle \zeta^{-1} \rangle}} & \left[\left\langle \zeta e^{\text{Pe}A} \int_{\tilde{x}}^1 du \zeta(u) e^{-\text{Pe}A(u)} \right\rangle \right. \\ & \left. + e^{-\text{Pe} \langle \zeta^{-1} \rangle} \left\langle \zeta e^{\text{Pe}A} \int_0^{\tilde{x}} du \zeta(u) e^{-\text{Pe}A(u)} \right\rangle \right] + \mathcal{O}(\epsilon^2), \end{aligned} \quad (1.29)$$

avec $h(x) = a\zeta(x/L)$, $\tilde{x} = x/L$, $A(\tilde{x}) = \int_0^{\tilde{x}} du \zeta^{-1}(u)$ et le nombre de Péclet $\text{Pe} = \Delta p a^2 / (3D_b \langle \zeta^{-3} \rangle \eta)$. Nous retrouvons le résultat obtenu dans la référence [99]. Nous retrouvons le résultat de Fick-Jacobs, en considérant le cas limite sans écoulement [22, 23] :

$$\lim_{\text{Pe} \rightarrow 0} D_e = \frac{D_b}{\langle \zeta \rangle \langle \zeta^{-1} \rangle}. \quad (1.30)$$

Dans la limite opposée, la diffusivité effective atteint un plateau :

$$\lim_{\text{Pe} \rightarrow +\infty} D_e = D_b \frac{\langle \zeta^3 \rangle}{\langle \zeta \rangle^3}, \quad (1.31)$$

où nous retrouvons un résultat de Smith [100]. En notant $h = H + \delta h$ avec H la hauteur moyenne de la paroi et δh une petite perturbation, il est intéressant de noter que les équations (1.30) et (1.31) permettent de retrouver les expressions asymptotiques respectives (1.18) et (1.19). Cependant, l'équation (1.29) ne donne pas de comportement $\propto \text{Pe}^2$ qui est pourtant la signature de la dispersion de Taylor. Pour résoudre cette ambiguïté, nous recalculons la diffusivité en considérant $\Delta p/L \sim C^{\text{st}}$ dans la limite $L \rightarrow +\infty$. Ainsi, nous obtenons :

$$\frac{D_e}{D_b} = \frac{\langle \zeta^3 \rangle}{\langle \zeta \rangle^3} \left(1 + \frac{2}{105} \text{Pe}'^2 \right) + \mathcal{O}(\epsilon^2), \quad (1.32)$$

avec $\text{Pe}' = \epsilon \text{Pe} = \Delta p a^3 / (3D_b \langle \zeta^{-3} \rangle \eta L)$. Nous pouvons alors différencier trois régimes : un premier où $\text{Pe} \ll 1$ et où les effets de confinement contrôlent le mécanisme de dispersion (cf. Eq. (1.29)). Un deuxième dans lequel $\text{Pe} \gg 1$ où l'effet de l'écoulement est dominant et où la dispersion s'apparente à une dispersion de Taylor (cf. Eq. (1.32)). Enfin, un dernier cas intermédiaire où les effets de confinement et de l'écoulement se compensent, où la diffusion effective atteint un plateau dont l'expression est donnée par l'équation (1.31). Nous examinons ensuite l'effet de l'asymétrie des parois sur la dispersion dans les régimes sans écoulement (Eq. (1.30)) et dans le régime intermédiaire (Eq. (1.31)).

Dans la limite de fortes ondulations des parois ($\epsilon \rightarrow +\infty$), le problème devient complètement différent car les lobes résultant des fortes ondulations du canal induisent des pièges entropiques. L'expression du champ de vitesse, noté \mathbf{u} , est totalement différente et s'écrit pour la région centrale ($-a \leq y \leq a$) :

$$u_x(x, y) = U_0 \left(1 - \frac{y^2}{a^2} \right) + \frac{\beta}{\epsilon} + \mathcal{O} \left(\frac{1}{\epsilon^2} \right), \quad u_y(x, y) = \mathcal{O} \left(\frac{1}{\epsilon^2} \right), \quad U_0 = \frac{a^2 \Delta p}{2\eta L}, \quad (1.33)$$

avec un terme de glissement du fluide au niveau de l'interface (pour $|y| = a$) obtenu à l'ordre

$1/\epsilon$ qui s'écrit [101] :

$$\beta = 0.1772 U_0. \quad (1.34)$$

En utilisant les résultats de l'analyse complexe et en faisant une analogie avec un problème d'électrostatique, nous avons calculé l'expression de la diffusivité à l'ordre 1 en $1/\epsilon$, ce qui donne :

$$\begin{aligned} \frac{D_e}{D_b} = \frac{1}{1 + \langle \eta \rangle} & \left\{ 1 + \frac{\text{Pe}_0^2}{(1 + \langle \eta \rangle)^2} \times \right. \\ & \left(\frac{2}{105} + \frac{6}{35} \langle \eta \rangle + \frac{17}{35} \langle \eta \rangle^2 + \left\langle \int_0^{\eta(\tilde{x})} d\tilde{y} \int_0^{\tilde{y}} d\tilde{y}' \langle \eta \rangle_{\tilde{y}'} \right\rangle - \frac{1}{6} \langle \eta^3 \rangle \right) \\ & + \frac{1}{\epsilon} \left[\frac{\ln(2)}{\pi} + \frac{2\text{Pe}_0\text{Pe}_1}{(1 + \langle \eta \rangle)^2} \left(\frac{1}{15} \langle \eta \rangle + \frac{2}{5} \langle \eta \rangle^2 + \left\langle \int_0^{\eta(\tilde{x})} d\tilde{y} \int_0^{\tilde{y}} d\tilde{y}' \langle \eta \rangle_{\tilde{y}'} \right\rangle - \frac{1}{6} \langle \eta^3 \rangle \right) \right] \\ & \left. + \mathcal{O}\left(\frac{1}{\epsilon^2}\right) \right\}, \end{aligned} \quad (1.35)$$

avec $\zeta(\tilde{x}) = 1 + \eta(\tilde{x})$, $\text{Pe}_0 = 2aU_0/(3D_b)$, $\text{Pe}_1 = a\beta/D_b$.

En utilisant comme nouvelles notations :

$$\xi = \langle \eta \rangle, \quad \gamma = \frac{1}{\langle \eta \rangle^2} \left[\left\langle \int_0^{\eta(\tilde{x})} d\tilde{y} \int_0^{\tilde{y}} d\tilde{y}' \langle \eta \rangle_{\tilde{y}'} \right\rangle - \frac{\langle \eta^3 \rangle}{6} \right], \quad (1.36)$$

l'équation (1.35), à l'ordre dominant en $1/\epsilon$, se réécrit :

$$\frac{D_e}{D_b} \underset{\epsilon \rightarrow +\infty}{=} \frac{1}{1 + \xi} \left[1 + \frac{\text{Pe}_0^2}{(1 + \xi)^2} \left(\frac{2}{105} + \frac{6}{35} \xi + \frac{17}{35} \xi^2 + \xi^2 \gamma \right) \right]. \quad (1.37)$$

Nous retrouvons exactement une formule dérivée dans le cas de la dispersion de Taylor pour un canal plat avec interactions aux parois. Or, dans le problème étudié ici, les parois sont parfaitement réfléchissantes. Ce sont donc les fortes ondulations des parois qui ont pour effet d'induire un piégeage d'origine entropique. Grâce à cette analogie, nous pouvons mettre en évidence un temps caractéristique pour notre problème correspondant au temps moyen de piégeage d'une particule dans un lobe :

$$\tau = \frac{a^2}{\langle \eta \rangle D_b} \left[\left\langle \int_0^{\eta(\tilde{x})} d\tilde{y} \int_0^{\tilde{y}} d\tilde{y}' \langle \eta \rangle_{\tilde{y}'} \right\rangle - \frac{\langle \eta^3 \rangle}{6} \right]. \quad (1.38)$$

Ce temps caractéristique correspond à la moyenne statistique d'un temps de premier passage. Il s'agit plus précisément du temps moyen que met une particule traceur pour sortir d'un lobe et rejoindre la région centrale du canal.

C. Effet de la diffusion médiée par la surface sur la dispersion de Taylor dans des canaux périodiques

Dans ce chapitre, nous reprenons le même système que pour le chapitre précédent, en considérant cette fois-ci des parois semi-réfléchissantes en utilisant le modèle de diffusion médiée par la surface, décrit au chapitre 2. Tout d'abord, nous dérivons une expression générale de la diffusivité effective qui prend en compte les interactions aux surfaces ainsi que les dérives locales. Cette expression est valide pour des géométries de parois quelconques, à condition que le

domaine considéré présente une périodicité spatiale. Puis, nous utilisons ce résultat pour établir une expression de la diffusivité effective, pour un canal dont les parois de hauteur lentement variable ($\epsilon \rightarrow 0$) sont partiellement réfléchissantes, dans lequel on considère un écoulement visqueux. Cela donne :

$$\frac{D_e}{D_b} = \frac{\text{Pe}}{\langle \zeta + \xi \rangle^3} \frac{1}{1 - e^{-\text{Pe} \langle (\zeta + \Delta\xi)^{-1} \rangle}} \left[\left\langle (\zeta + \xi) e^{\text{Pe}A} \int_{\tilde{x}}^1 du [\zeta(u) + \xi] e^{-\text{Pe}A(u)} \right\rangle + e^{-\text{Pe} \langle (\zeta + \Delta\xi)^{-1} \rangle} \left\langle (\zeta + \xi) e^{\text{Pe}A} \int_0^{\tilde{x}} du [\zeta(u) + \xi] e^{-\text{Pe}A(u)} \right\rangle \right] + \mathcal{O}(\epsilon^2), \quad (1.39)$$

avec $\xi = k_a/k_d a$, $\Delta = D_s/D_b$, $\text{Pe} = \Delta p a^2 / (3D_b \langle \zeta^{-3} \rangle \eta)$. Nous retrouvons le résultat dérivé au premier chapitre dans la limite sans écoulement :

$$\lim_{\text{Pe} \rightarrow 0} D_e = \frac{1}{\langle \zeta + \xi \rangle \langle (D_b \zeta + D_s \xi)^{-1} \rangle}. \quad (1.40)$$

Nous obtenons une nouvelle expression de la diffusivité effective pour le plateau intermédiaire dans le cas de parois semi-réfléchissantes :

$$\lim_{\text{Pe} \rightarrow +\infty} D_e = \frac{\langle (\zeta + \xi)^2 (D_b \zeta + D_s \xi) \rangle}{\langle \zeta + \xi \rangle^3}. \quad (1.41)$$

Ces résultats sont aussi détaillés dans le cas d'un canal axisymétrique. Nous pouvons dériver, à partir de l'équation (1.39), une expression du coefficient de diffusion à la surface critique $D_s^*(\text{Pe})$ pour de faibles interactions à la surface ($\xi \rightarrow 0$) qui dépend cette fois-ci du nombre de Péclet. Cette expression s'écrit dans les limites asymptotiques :

$$\lim_{\text{Pe} \rightarrow 0} D_s^*(\text{Pe}) = D_b \frac{\langle h^{d-2} \rangle \langle h^{1-d} \rangle}{\langle h^{d-1} \rangle \langle h^{-d} \rangle} \leq D_b, \quad (1.42)$$

$$\lim_{\text{Pe} \rightarrow +\infty} D_s^*(\text{Pe}) = D_b \left[3 \frac{\langle h^{d-2} \rangle \langle h^{3d-3} \rangle}{\langle h^{d-1} \rangle \langle h^{3d-4} \rangle} - 2 \right] \geq D_b, \quad (1.43)$$

avec d la dimension du canal. De plus, dans la limite de forte interactions à la surface ($\xi \rightarrow +\infty$), la dispersion est augmentée si l'on a $D_s \leq D_s^1$ avec

$$D_s^1 = D_b \frac{\langle h^{d-2} \rangle \langle h^{3-d} \rangle}{\langle h^{d-1} \rangle \langle h^{2-d} \rangle}, \quad \forall \text{Pe}, \quad (1.44)$$

où l'expression ne dépend pas dans ce cas du nombre de Péclet. En effet, nous nous plaçons dans la limite où $\xi \rightarrow \infty$, c'est-à-dire dans le cas où la dispersion est contrôlée essentiellement par les effets de surface, région dans laquelle la vitesse du fluide est nulle à cause de la condition de non-glissement. Enfin, nous pouvons montrer que

$$D_s^*(\text{Pe} \rightarrow 0) \leq D_s^1 \leq D_b \leq D_s^*(\text{Pe} \rightarrow +\infty). \quad (1.45)$$

Dans la limite d'écoulements faibles, en faisant varier le coefficient ξ , nous observons un maximum local de la diffusivité si nous choisissons un coefficient de diffusion à la surface tel que $D_s^*(\text{Pe} \rightarrow 0) \leq D_s \leq D_s^1$. Dans ce cas, l'alternance de phases de diffusion dans le volume

et à la surface augmente la dispersion. Dans la limite où la diffusivité atteint le plateau intermédiaire, nous observons cette fois-ci un minimum local de la diffusivité, lorsque l'on fait varier le paramètre d'interaction ξ , si l'on choisit un coefficient de diffusion à la surface tel que $D_s^1 \leq D_s \leq D_s^*(\text{Pe} \rightarrow +\infty)$. Contrairement au cas précédent, l'alternance de phase de diffusion dans le volume et à la surface diminue la dispersion.

En gardant maintenant le gradient de pression constant dans la limite $\epsilon \rightarrow 0$, nous obtenons directement le terme de Taylor :

$$\frac{D_e}{D_b} = \frac{1}{\langle \zeta + \xi \rangle^3} \left[\langle (\zeta + \xi)^2 (\zeta + \Delta\xi) \rangle + \text{Pe}^2 \left(\frac{2}{105} \langle \zeta^3 \rangle + \frac{6}{35} \xi \langle \zeta^2 \rangle + \frac{17}{35} \xi^2 \langle \zeta \rangle + \xi^2 \gamma \right) \right] + \mathcal{O}(\epsilon^2), \quad (1.46)$$

qui est une extension des expressions de la dispersion obtenue pour des parois planes [62,67,68] dans le cas de parois ondulées.

Dans la limite de fortes ondulations de la paroi ($\epsilon \rightarrow \infty$), en considérant des lobes symétriques de demi-largeur $w(y) = L\tilde{w}(y/a)$, nous trouvons :

$$\frac{D_e}{D_b} = \frac{1}{1 + \xi'} \left[1 + \frac{\text{Pe}^2}{(1 + \xi')^2} \left(\frac{2}{105} + \frac{6}{35} \xi' + \frac{17}{35} \xi'^2 + \xi'^2 \gamma' \right) \right] + \mathcal{O}(1/\epsilon), \quad (1.47)$$

avec $\text{Pe}_0 = 2aU_0/3D_b$ et les autres paramètres adimensionnés :

$$\xi' = 2 \int_1^{\tilde{y}_{\max}} d\tilde{y} [\tilde{w}(\tilde{y}) + \xi], \quad (1.48)$$

$$\gamma' = \frac{\int_1^{\tilde{y}_{\max}} d\tilde{y} [\tilde{w}(\tilde{y}) + \xi] \int_1^{\tilde{y}} \frac{d\tilde{y}'}{\tilde{w}(\tilde{y}') + \Delta_s \xi} \int_{\tilde{y}'}^{\tilde{y}_{\max}} d\tilde{y}'' [\tilde{w}(\tilde{y}'') + \xi]}{2 \left\{ \int_1^{\tilde{y}_{\max}} d\tilde{y} [\tilde{w}(\tilde{y}) + \xi] \right\}^2}. \quad (1.49)$$

avec $\xi = k_a/k_d L$, $\Delta_s = D_s/D_b$ et \tilde{y}_{\max} tel que $\tilde{w}(\tilde{y}_{\max}) = 0$. De même que pour le cas sans interactions à la surface, nous pouvons déterminer un temps caractéristique :

$$\tau' = \frac{a^2}{D_b} \xi' \gamma' = \frac{a^2}{D_b} \frac{\int_1^{\tilde{y}_{\max}} d\tilde{y} [\tilde{w}(\tilde{y}) + \xi] \int_1^{\tilde{y}} \frac{d\tilde{y}'}{\tilde{w}(\tilde{y}') + \Delta_s \xi} \int_{\tilde{y}'}^{\tilde{y}_{\max}} d\tilde{y}'' [\tilde{w}(\tilde{y}'') + \xi]}{\int_1^{\tilde{y}_{\max}} d\tilde{y} [\tilde{w}(\tilde{y}) + \xi]}, \quad (1.50)$$

qui prend en compte cette fois-ci, non seulement les effets géométriques, mais aussi les interactions à la surface.

D. Dispersion dans un canal invariant par translation

Dans ce dernier chapitre, nous nous intéressons à la dynamique d'une particule Brownienne dans un canal plat bidimensionnel, orienté suivant x , dont les parois distantes de $2H_p$ sont parfaitement réfléchissantes. La particule de rayon a est soumise à l'effet d'un écoulement $u(z)$ suivant l'axe du canal et d'un potentiel $V(z)$, avec z la coordonnée indiquant la hauteur du centre de la particule tel que $z \in [-H, +H]$ avec $H = H_p - a$. De plus, nous prenons en compte l'effet des interactions hydrodynamiques, en considérant la dépendance spatiale des coefficients de diffusion suivant x et z , notés respectivement $D_{\parallel}(z)$ et $D_{\perp}(z)$. Les équations de Langevin

sur la position (X_t, Z_t) de la particule au cours du temps t s'écrivent donc :

$$\frac{dX_t}{dt} = u(Z_t) + \sqrt{2D_{\parallel}(Z_t)} \eta_x(t), \quad (1.51)$$

$$\frac{dZ_t}{dt} = -D_{\perp}(Z_t)\beta V'(Z_t) + D'_{\perp}(Z_t) + \sqrt{2D_{\perp}(Z_t)} \eta_z(t), \quad (1.52)$$

Nous cherchons à exprimer les différents cumulants, dont la formule générale à l'ordre n est donnée par :

$$\langle X_t^n \rangle_c \equiv \frac{d^n}{d\mu^n} \left\{ \ln \left[\langle e^{\mu X_t} \rangle \right] \right\}_{\mu=0}, \quad (1.53)$$

avec la notation $\langle \cdot \rangle$ qui désigne la moyenne sur toutes les trajectoires stochastiques. Dans la suite, les cumulants sont calculés en prenant comme distribution à l'instant initial pour $Z_{t=0}$ la distribution d'équilibre :

$$p_{\text{eq}}(z) = \frac{e^{-\beta V(z)}}{\mathcal{N}}, \quad \mathcal{N} = \int_{-H}^{+H} dz' e^{-\beta V(z')}. \quad (1.54)$$

La densité de probabilité de présence marginale $p(z, t|z_0)$ à la position z au temps t , sachant la position z_0 à l'instant initial, satisfait l'équation de Fokker-Planck :

$$\frac{\partial p}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left\{ D(z) \left[\frac{\partial p}{\partial z} + \beta V'(z)p \right] \right\} = -\mathcal{H}p, \quad (1.55)$$

ainsi que les conditions de bords :

$$D(z) \left[\frac{\partial p}{\partial z} + \beta V'(z)p \right]_{z=\pm H} = 0. \quad (1.56)$$

Dans ce qui suit, nous exprimons les cumulants en terme des fonctions propres droite et gauche $\psi_{R\lambda}$ et $\psi_{L\lambda}$ de l'opérateur de Fokker-Planck noté \mathcal{H} tel que :

$$\mathcal{H}\psi_{R\lambda} = \lambda\psi_{R\lambda}, \quad (1.57)$$

$$\mathcal{H}^{\dagger}\psi_{L\lambda} = \lambda\psi_{L\lambda}, \quad (1.58)$$

avec λ la valeur propre associée à cet opérateur. Cela permet d'écrire la densité de probabilité p comme :

$$p(z, t|z_0) = p_{\text{eq}}(z) + \sum_{\lambda>0} \psi_{R\lambda}(z)\psi_{L\lambda}(z_0)e^{-\lambda t}. \quad (1.59)$$

Le cumulant d'ordre 2 donne directement le déplacement quadratique moyen. Pour le processus X_t , cela permet de mettre en évidence la dispersion de Taylor généralisée [102] :

$$\langle X_t^2 \rangle_c = \langle X_t^2 \rangle - \langle X_t \rangle^2 \quad (1.60)$$

$$= 2 \langle D_{\parallel} \rangle_0 t + 2 \int_{-H}^H dz \int_{-H}^H dz' u(z)u(z') p_{\text{eq}}(z') \sum_{\lambda>0} \left[\frac{t}{\lambda} + \frac{e^{-\lambda t} - 1}{\lambda^2} \right] \psi_{R\lambda}(z)\psi_{L\lambda}(z'). \quad (1.61)$$

Cela donne dans la limite des temps longs :

$$\langle X_t^2 \rangle_c \underset{t \rightarrow +\infty}{=} 2D_{\parallel} e t - 2C_{\parallel e}, \quad (1.62)$$

avec le terme $D_{\parallel e}$ correspondant à la diffusivité effective :

$$D_{\parallel e} = \langle D_{\parallel} \rangle_0 + \left\langle \frac{(Je^{\beta V})^2}{D_{\perp}} \right\rangle_0. \quad (1.63)$$

Le terme de droite correspond au terme de Taylor dont la fonction J s'écrit :

$$J(z) = \int_{-H}^z dz' e^{-\beta V(z')} [u(z') - \langle u \rangle_0]. \quad (1.64)$$

La correction de la diffusivité a pour expression :

$$C_{\parallel e} = \langle R^2 \rangle_0 - \langle R \rangle_0^2, \quad (1.65)$$

avec

$$R(z) = \int_{-H}^z dz' \frac{J(z') e^{\beta V(z')}}{D_{\perp}(z')}. \quad (1.66)$$

Nous pouvons étudier les propriétés de non-gaussianité du processus X_t en étudiant les cumulants d'ordres supérieurs à 2. Pour le cumulants d'ordre 3, qui quantifie l'asymétrie de la distribution, nous trouvons aux temps longs :

$$\frac{\langle X_t^3 \rangle_c}{3!} \underset{t \rightarrow +\infty}{\simeq} A_3 t - B_3, \quad (1.67)$$

avec les coefficients :

$$A_3 = 2 \int_{-H}^H D_{\parallel}(z) f_0(z) dz + \int_{-H}^H \frac{[u(z) - \langle u \rangle_0] f_0^2(z)}{p_{\text{eq}}(z)} dz, \quad (1.68)$$

$$B_3 = 2 \int_{-H}^H \frac{f_0(z) g_0(z)}{p_{\text{eq}}(z)} dz + 2 \int_{-H}^H \frac{f_0(z) f_1(z)}{p_{\text{eq}}(z)} dz, \quad (1.69)$$

qui dépendent des fonctions :

$$f_0(z) = \int_{-H}^{+H} dz' G(z, z') u(z') p_{\text{eq}}(z') = p_{\text{eq}}(z) [\langle R \rangle_0 - R(z)], \quad (1.70)$$

et

$$g_0(z) = \int_{-H}^H dz' G(z, z') D_{\parallel}(z') p_{\text{eq}}(z'), \quad (1.71)$$

$$f_1(z) = \int_{-H}^H dz' G(z, z') [u(z') - \langle u \rangle_0] f_0(z'). \quad (1.72)$$

Celles-ci font intervenir la pseudo fonction de Green :

$$G(z, z') = \sum_{\lambda > 0} \frac{\psi_{R\lambda}(z) \psi_{L\lambda}(z')}{\lambda}, \quad (1.73)$$

telle que

$$\mathcal{H}G(z, z') = \delta(z - z') - p_{\text{eq}}(z). \quad (1.74)$$

Dans une problème sans écoulement [$u(z) = 0$], le quatrième cumulants, qui quantifie le degré

d'aplatissement de la gaussienne, s'écrit :

$$\frac{\langle X_t^4 \rangle_c}{4!} = \int_{-H}^{+H} dz \int_{-H}^{+H} dz' D_{\parallel}(z) D_{\parallel}(z') p_{\text{eq}}(z') \sum_{\lambda > 0} \left[\frac{t}{\lambda} + \frac{e^{-\lambda t} - 1}{\lambda^2} \right] \psi_{R\lambda}(z) \psi_{L\lambda}(z'). \quad (1.75)$$

Nous pouvons faire le lien avec la dispersion de Taylor car nous retrouvons la même forme de solution que celle dérivée pour le deuxième cumulant, en substituant D_{\parallel} à u dans l'équation (1.61) dans la partie de Taylor. Le système considéré ici réalise le mécanisme de diffusion de la diffusivité [103–105] proposé pour expliquer le phénomène de *diffusion Brownienne non-Gaussienne* qui a été observé expérimentalement [14, 15]. Dans la limite de temps long, nous obtenons :

$$\frac{\langle X_t^4 \rangle_c}{4!} \underset{t \rightarrow +\infty}{=} D_4 t - C_4, \quad (1.76)$$

avec

$$D_4 = \left\langle \frac{(K e^{\beta V})^2}{D_{\perp}} \right\rangle_0, \quad C_4 = \langle Q^2 \rangle_0 - \langle Q \rangle_0^2, \quad (1.77)$$

et les fonctions

$$K(z) = \int_{-H}^z dz' e^{-\beta V(z')} [D_{\parallel}(z') - \langle D_{\parallel} \rangle_0], \quad Q(z) = \int_{-H}^z dz' \frac{K(z') e^{\beta V(z')}}{D_{\perp}(z')}. \quad (1.78)$$

Nous pouvons montrer qu'il s'agit d'une propriété générale pour tous les cumulants. Ces résultats ont fait l'objet d'une publication [106] (en collaboration avec l'équipe EmetBrown du laboratoire LOMA, Université de Bordeaux) dans laquelle est étudiée la dynamique stochastique d'une particule colloïdale diffusant proche d'une paroi rigide. Nous obtenons un bon accord entre les données expérimentales et numériques du quatrième cumulant et nos expressions analytiques.

De manière générale, nous remarquons que les cumulants $\langle X_t \rangle_c$ calculés ont tous un comportement linéaire en t dans la limite des temps longs.

Chapitre 2

Effet de la diffusion médiée par la surface sur la dispersion

I. Contexte

Déterminer les propriétés de transport de milieux hétérogènes a de nombreuses applications incluant différents domaines de recherche comme la mécanique des fluides, l'hydrologie, la chimie ou bien encore la matière molle [41, 51, 53, 62]. Le coefficient de diffusion effective D_e est une quantité importante à déterminer dans différentes situations comme par exemple des problèmes de mélange [16–18], de tri [19], de transport de réactifs chimiques [41, 107], de réactions chimiques [16, 62] etc. L'effet du milieu joue un rôle important sur le processus de dispersion. En effet, les fluctuations spatiales des parois induisent un piégeage des particules, qui est d'origine entropique et qui réduit drastiquement la diffusivité. Dans la littérature concernant l'influence de parois ou d'obstacles sur la dispersion, la plupart des études considèrent principalement des conditions aux limites réfléchissantes [8, 9, 23, 26, 27, 29–32, 73–86].

Cependant, nous pouvons nous attendre à ce que le mouvement de particules proches d'une surface soit plus compliqué qu'une trajectoire Brownienne classique. En effet, la présence de potentiel surfacique de type van der Waals ou électrostatique [54] vient modifier ces trajectoires [108]. Pour cela, un modèle de diffusion médiée par la surface [71] est une façon simple de décrire ce phénomène d'interaction aux parois. Dans ce modèle, la particule traceur peut s'attacher ou se détacher de la paroi via des taux de transitions et ainsi alterner des phases de diffusion dans le volume ou sur la surface. Ce mécanisme, où s'alternent adsorption et désorption, a été observé expérimentalement [57, 58, 87–89]. Il a été utilisé pour décrire le phénomène de diffusion au niveau d'interfaces liquide-liquide [56] et pour décrire un certain nombre de phénomènes comme la recherche de cibles [69, 70, 109], le transport de protons à travers des membranes biologiques [110], ou l'optimisation du taux de transcription de l'ADN [59–61]. La possibilité d'alternance entre deux modes de diffusion donne lieu à des effets non-triviaux, comme la diminution du temps de premier passage pour les problèmes de recherche aléatoire de cibles [69, 70]. Or, ce genre d'optimisation n'est pas connu pour des problèmes de transport.

Dans la référence [52], le processus de diffusion de particules traceurs, dans un milieu encombré d'obstacles sphériques, est étudié numériquement. Ces obstacles sont dotés d'un potentiel surfacique attractif de courte portée. De façon singulière, la possibilité aux particules de s'accrocher et de diffuser sur les sphères permet d'augmenter la diffusivité effective. Cependant, cette étude néglige le fait que la diffusion à la surface est souvent plus faible que dans le volume. Cela nous invite à nous poser la question si une telle optimisation de la dispersion peut être observée

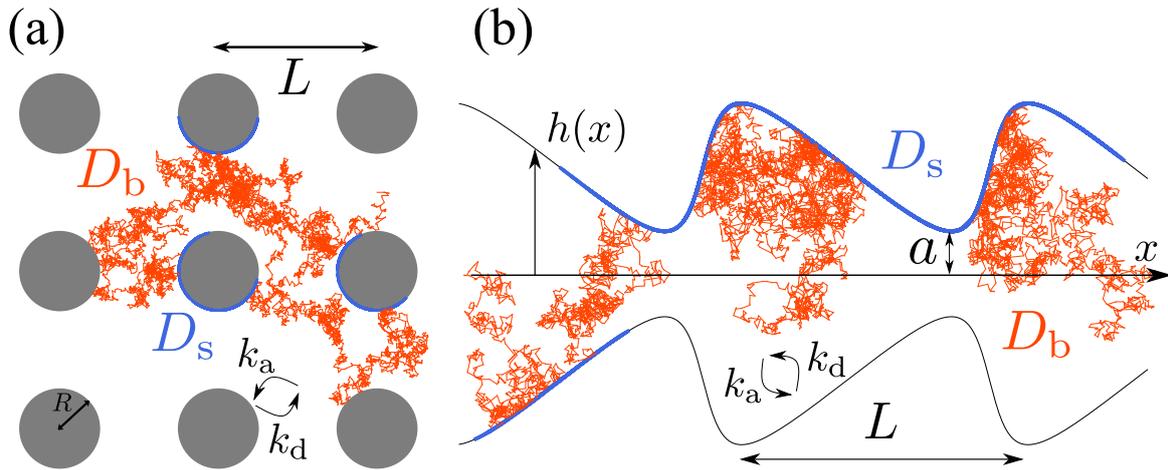


Figure 2.1 – Exemple de trajectoires stochastiques d’une particule diffusant dans le volume et sur la surface des parois dans un réseau d’obstacles (a) et dans un canal de hauteur périodique (b).

si la diffusion au niveau de la surface est plus faible. De plus, il n’existe pas de théorie prédisant ce phénomène pour des géométries de parois quelconques. La plupart des approches prédisant la dispersion considèrent des canaux de hauteur constante [67, 68], ou des systèmes dans la limite d’échanges rapides à la surface [62, 63, 111] où cet effet d’optimisation de la diffusivité effective n’est pas observé.

Dans ce chapitre, nous établissons tout d’abord l’expression générale de la diffusivité effective dans le cas d’un modèle de diffusion médiée par la surface (en absence d’écoulement dans le milieu). Puis, nous nous intéressons à deux systèmes : le premier constitué d’obstacles sphériques périodiquement espacés, le deuxième étant un canal symétrique de hauteur périodique quelconque. Nous dérivons ensuite à l’aide de l’expression générale des résultats analytiques dans la limite de faible densité pour les obstacles sphériques et pour le deuxième système dans les limites où la hauteur des parois varie faiblement et fortement. Nous comparons ensuite ces résultats avec des résultats numériques et des données de la littérature.

II. Dérivation du formalisme pour la diffusivité effective

A. Équations de Fokker-Planck

Nous proposons dans cette section de dériver l’expression générale de la diffusivité effective, notée D_e , de particules traceurs pour un milieu présentant une période spatiale notée L en présence de parois partiellement réfléchissantes. Les traceurs peuvent diffuser soit dans le volume (*bulk* en anglais) avec un coefficient de diffusion D_b constant ou soit sur la surface avec un coefficient D_s (voir Figure 2.1). Ce modèle néglige les effets d’interactions hydrodynamiques qui impliquent que la diffusion locale dépend de la distance par rapport aux parois. Même si nous nous intéressons dans ce chapitre à la dispersion en l’absence d’écoulement, nous supposons pour l’instant l’existence de dérives locales dans le volume et sur la surface notées respectivement \mathbf{u}_b et \mathbf{u}_s . Aussi, les traceurs peuvent s’accrocher ou se décrocher des parois avec des taux d’adsorption et de désorption notés respectivement k_a et k_d . Nous nous plaçons dans la limite suramortie où la masse de la particule traceur peut être négligée. De plus, nous considérons que la taille caractéristique des traceurs est nulle, et ce, sans perte de généralité puisque cela équivaut à considérer des traceurs de taille finie dans un domaine où la hauteur des parois est

renormalisée.

Les densités de probabilités $p_b(\mathbf{r}, t)$ et $p_s(\mathbf{r}, t)$ pour qu'une particule soit à la position \mathbf{r} à l'instant t , respectivement dans le volume et à la surface, sont régies par les équations suivantes (cf. référence [71]) :

$$\frac{\partial p_b}{\partial t} = \nabla \cdot [D_b \nabla p_b - \mathbf{u}_b(\mathbf{r}) p_b], \quad (2.1)$$

$$\frac{\partial p_s}{\partial t} = \nabla_s \cdot [D_s \nabla_s p_s - \mathbf{u}_s(\mathbf{r}) p_s] - k_d p_s + k_a p_b, \quad (2.2)$$

où ∇_s est l'opérateur nabla à la surface. La condition aux limites se détermine en écrivant la conservation de la probabilité :

$$\int_{\Omega} d\mathbf{r} p_b(\mathbf{r}, t) + \int_{\Sigma} d\mathbf{r} p_s(\mathbf{r}, t) = 1, \quad \forall t. \quad (2.3)$$

avec Ω qui désigne le volume du domaine et Σ sa surface. En différenciant cette équation par rapport au temps et en utilisant les équations précédentes (2.1, 2.2), on obtient :

$$\int_{\Omega} d\mathbf{r} \nabla \cdot [D_b \nabla p_b - \mathbf{u}_b(\mathbf{r}) p_b] + \int_{\Sigma} d\mathbf{r} \{ \nabla_s \cdot [D_s \nabla_s p_s - \mathbf{u}_s(\mathbf{r}) p_s] - k_d p_s + k_a p_b \} = 0. \quad (2.4)$$

Après intégration par parties, nous obtenons une équation qui est valide quelle que soit la surface Σ . La condition aux limites s'écrit finalement :

$$\mathbf{n} \cdot [D_b \nabla p_b - \mathbf{u}_b(\mathbf{r}) p_b] = k_d p_s - k_a p_b, \quad (2.5)$$

où \mathbf{n} est le vecteur normal à la surface, pointant vers l'extérieur du volume. Aussi, nous considérons que la géométrie du problème ainsi que tous les champs $\mathbf{u}_b(\mathbf{r})$, $\mathbf{u}_s(\mathbf{r})$ présentent une périodicité spatiale. Dans la limite où t tend vers $+\infty$, les propriétés de transport dans une direction (par exemple la direction x) sont décrites principalement par la dérive effective v_e et la diffusivité effective D_e . Ces quantités ont été mentionnées dans le chapitre introductif et nous redonnons leurs expressions ici :

$$v_e = \frac{\overline{x(t) - x(0)}}{t}, \quad D_e = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\overline{[x(t) - x(0) - v_e t]^2}}{2t}, \quad (2.6)$$

où la barre du dessus signifie une moyenne sur toutes les trajectoires stochastiques. Cherchons tout d'abord à exprimer v_e .

B. Expression de la dérive effective v_e

Nous calculons dans cette section la dérive effective définie par l'équation (2.6). Pour l'instant, nous considérons une position initiale fixe de la particule traceur notée \mathbf{r}_0 et un état initial i_0 (qui vaut soit b ou s selon que la particule se trouve soit dans le volume ou à la surface). Le déplacement dans la direction x après un instant t s'écrit :

$$\overline{x(t) - x(0)} = \int_{\Omega} d\mathbf{r} (x - x_0) p_b(\mathbf{r}, t | \mathbf{r}_0 \in i_0) + \int_{\Sigma} dS(\mathbf{r}) (x - x_0) p_s(\mathbf{r}, t | \mathbf{r}_0 \in i_0), \quad (2.7)$$

où p_b et p_s sont les densités de probabilité stationnaires satisfaisant les équations (2.1, 2.2, 2.5), et où Ω et Σ représentent respectivement le volume et la surface du milieu total. En prenant la dérivée temporelle de cette équation et en utilisant les équations (2.1, 2.2, 2.5), cela donne

après une intégration par parties :

$$\begin{aligned} \partial_t \left[\overline{x(t) - x(0)} \right] &= \int_{\Omega} d\mathbf{r} (\nabla x) \cdot (\mathbf{u}_b - D_b \nabla) p_b(\mathbf{r}, t | \mathbf{r}_0 \in i_0) \\ &+ \int_{\Sigma} dS(\mathbf{r}) (\nabla_s x) \cdot (\mathbf{u}_s - D_s \nabla_s) p_s(\mathbf{r}, t | \mathbf{r}_0 \in i_0). \end{aligned} \quad (2.8)$$

Nous introduisons à présent les quantités $P_b(\mathbf{r}, t)$ et $P_s(\mathbf{r}, t)$, qui sont respectivement les densités de probabilités au temps t d'être dans le volume et sur la surface, à la position \mathbf{r} *modulo une période*, i.e. :

$$P_b(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{L}} p_b(\mathbf{r} + \mathbf{L}, t), \quad P_s(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{L}} p_s(\mathbf{r} + \mathbf{L}, t), \quad (2.9)$$

où \mathbf{L} représente tous les vecteurs associés à chaque période du milieu (par exemple, dans le cas des canaux périodiques orientés suivant x , $\mathbf{L} = nL\mathbf{e}_x$ avec n entier). Dans l'équation (2.8), ∇x , $\nabla_s x$, \mathbf{u}_b et \mathbf{u}_s sont périodiques par rapport à \mathbf{r} . Ainsi, nous pouvons séparer les intégrales en plusieurs intégrales, chacune recouvrant une période. Cela donne :

$$\begin{aligned} \partial_t \left[\overline{x(t) - x(0)} \right] &= \int_V d\mathbf{r} (\nabla x) \cdot (\mathbf{u}_b - D_b \nabla) P_b(\mathbf{r}, t | \mathbf{r}_0 \in i_0) \\ &+ \int_S dS(\mathbf{r}) (\nabla_s x) \cdot (\mathbf{u}_s - D_s \nabla_s) P_s(\mathbf{r}, t | \mathbf{r}_0 \in i_0), \end{aligned} \quad (2.10)$$

avec V et S le volume et la surface d'une période. Ce résultat est obtenu en considérant une position initiale fixe. Nous pouvons étendre ce résultat en considérant que \mathbf{r}_0 et i_0 sont tirés à partir de la distribution stationnaire de la dynamique du problème. Dans ce cas, il est utile de noter que

$$P_i^{\text{st}}(\mathbf{r}) = \int_V d\mathbf{r}_0 P_i(\mathbf{r}, t | \mathbf{r}_0 \in b) P_b^{\text{st}}(\mathbf{r}_0) + \int_S dS(\mathbf{r}_0) P_i(\mathbf{r}, t | \mathbf{r}_0 \in s) P_s^{\text{st}}(\mathbf{r}_0) \quad \forall t, (i \in \{b, s\}), \quad (2.11)$$

ce qui donne, en moyennant l'Eq. (2.10) sur les positions initiales et en intégrant par rapport à t :

$$v_e = \partial_t \left[\overline{x(t) - x(0)} \right] = \frac{\overline{x(t) - x(0)}}{t} \quad (2.12)$$

$$= \int_V d\mathbf{r} (\nabla x) \cdot (\mathbf{u}_b - D_b \nabla) P_b^{\text{st}}(\mathbf{r}) + \int_S dS(\mathbf{r}) (\nabla_s x) \cdot (\mathbf{u}_s - D_s \nabla_s) P_s^{\text{st}}(\mathbf{r}), \quad (2.13)$$

avec fonctions $P_b^{\text{st}}(\mathbf{r})$ et $P_s^{\text{st}}(\mathbf{r})$ correspondant aux densités de probabilités stationnaires respectivement dans le volume V et sur la surface S modulo la période. Ces fonctions sont des solutions stationnaires des équations (2.1) et (2.2) en choisissant des conditions aux limites périodiques sur les bords de la période. Nous obtenons aussi cette expression (2.13), au temps longs seulement, pour n'importe quel choix de distribution initiale. Il suffit pour cela de considérer l'Eq. (2.10) dans la limite $t \rightarrow +\infty$.

C. Expression de la diffusivité effective

Pour déterminer D_e en l'absence de dérive locale, nous pouvons utiliser le théorème de fluctuation-dissipation qui est une extension de la formule de Stokes-Einstein (1.2) :

$$D_e = k_B T \times \left[\frac{d}{dF} v_e(F) \right]_{F=0}, \quad (2.14)$$

où F est une force agissant sur la particule, $k_B T$ correspondant à l'énergie thermique. Dans notre problème, nous considérons que la force F est appliquée dans la direction x ce qui donne les dérivées suivantes :

$$\mathbf{u}_b(\mathbf{r}) = \beta D_b F(\nabla x), \quad \mathbf{u}_s(\mathbf{r}) = \beta D_s F(\nabla_s x), \quad (2.15)$$

où $\beta = 1/k_B T$. Dans la limite où la force F est nulle, on note $P_b^{\text{st},0}, P_s^{\text{st},0}$ les densités de probabilités stationnaires. Dans notre cas, celles-ci sont uniformes et s'écrivent :

$$P_b^{\text{st},0}(\mathbf{r}) = \frac{1}{V + \delta S}, \quad P_s^{\text{st},0}(\mathbf{r}) = \delta P_b^{\text{st},0}, \quad (2.16)$$

où $\delta = k_a/k_d$ est une longueur caractéristique d'adsorption à la paroi. Nous introduisons à présent deux fonctions f_b et f_s qui quantifient la déviation des probabilités stationnaires par rapport aux distributions uniformes dans la limite $F \rightarrow 0$:

$$P_b^{\text{st}} = P_b^{\text{st},0} + \beta F f_b(\mathbf{r}) + o(F), \quad P_s^{\text{st}} = P_s^{\text{st},0} + \beta F f_s(\mathbf{r}) + o(F). \quad (2.17)$$

En introduisant ces solutions dans les équations (2.13) et (2.14), nous obtenons l'expression de la diffusivité effective :

$$D_e = D_b \int_V d\mathbf{r} (\nabla x) \cdot \nabla [P_b^{\text{st},0} x - f_b] + D_s \int_S dS (\nabla_s x) \cdot \nabla_s [P_s^{\text{st},0} x - f_s]. \quad (2.18)$$

Les équations satisfaites par f_b et f_s sont obtenues en injectant les ansatz (2.17) dans les équations (2.1, 2.2, 2.5). En identifiant les termes linéaires en F , il en découle :

$$\nabla^2 f_b = 0, \quad (2.19)$$

$$D_s \nabla_s^2 [f_s - P_s^{\text{st},0} x] = k_d f_s - k_a f_b, \quad (2.20)$$

ainsi que la condition aux limites :

$$D_b \mathbf{n} \cdot \nabla f_b = k_d f_s - k_a f_b + D_b P_b^{\text{st},0} (\nabla x) \cdot \mathbf{n}. \quad (2.21)$$

Ces équations, avec les conditions aux limites périodiques, définissent f_b et f_s à une constante près, qui n'est pas utile de déterminer ici. Nous pouvons retrouver ce genre de formulation dans la littérature comme dans la théorie de macro-transport de Brenner [62], ou dans des formulations de type Kubo [97,98]. Dans la limite d'échange rapide aux parois (i.e. $k_d, k_a \rightarrow +\infty$ en gardant k_a/k_d constant), les équations reproduisent les résultats donnés dans [62,63,111]. Notons que la courbure de la surface intervient dans l'équation (2.20) avec le terme $\nabla_s^2 x$ qui n'est pas nul (contrairement dans le volume où l'on a $\nabla^2 x = 0$). Nous pouvons résoudre numériquement les expressions, en utilisant des solveurs d'équations différentielles qui utilisent des méthodes d'éléments finis. Nous nous concentrons à présent sur deux géométries de surface, un réseau d'obstacles sphériques et un canal périodique de hauteur quelconque dans les limites faiblement et fortement ondulées. Nous utilisons les équations que nous venons de dériver pour déterminer des expressions analytiques de D_e .

D. Analyse tensorielle

Pour compléter et rendre plus explicite le formalisme, nous rappelons dans cette partie des résultats élémentaires de calcul tensoriel qui seront utiles pour expliciter correctement

des quantités comme $\nabla_s^2 x$. Nous considérons une surface dans un espace en d dimensions, paramétrée par les coordonnées y^i ($1 \leq i \leq d-1$). Si \mathbf{r}_s représente le vecteur position sur cette surface, alors la métrique s'écrit :

$$g_{ij} = \mathbf{e}_{s,i} \cdot \mathbf{e}_{s,j}, \quad \mathbf{e}_{s,i} = \frac{\partial \mathbf{r}_s}{\partial y^i}, \quad (2.22)$$

où l'indice s rappelle qu'il s'agit de la position sur la surface. Nous utilisons par ailleurs la notation $|g| = \det(g_{ij})$ et g^{ij} qui correspond à l'inverse du tenseur métrique (i.e. $g^{ij}g_{jk} = \delta_{ik}$, en utilisant la convention d'Einstein). Dans notre formalisme, nous avons besoin des expressions de l'élément différentiel de surface, des opérateurs gradient et Laplacien d'une fonction scalaire ϕ . Ces quantités s'écrivent :

$$dS = dy^1 dy^2 \dots dy^{d-1} \sqrt{|g|}, \quad \nabla_s \phi = g^{ij} \frac{\partial \phi}{\partial y^j} \mathbf{e}_{s,i}, \quad \nabla_s^2 \phi = \frac{1}{\sqrt{|g|}} \frac{\partial}{\partial y^i} \left(\sqrt{|g|} g^{ij} \frac{\partial \phi}{\partial y^j} \right). \quad (2.23)$$

III. Dispersion pour un réseau d'obstacles circulaires et sphériques

Nous cherchons dans cette section à exprimer la diffusivité effective pour un réseau d'obstacles sphériques attractifs, dans la limite où ces derniers sont de petite taille. Nous utilisons pour cela le formalisme dérivé dans la section précédente. Nous dériverons explicitement l'expression de la diffusivité effective pour un réseau à deux dimensions. La démonstration du résultat en dimension 3 étant similaire, nous invitons le lecteur à se reporter à l'Annexe A, I. Nous étudierons ensuite l'expression de la diffusivité en fonction des paramètres du problème.

A. Étude du réseau 2D

Le réseau périodique de sphères est un modèle standard de milieu encombré que l'on retrouve souvent dans la littérature [52, 62]. Ici, nous considérons un réseau carré bidimensionnel d'obstacles circulaires de rayon R , espacés d'une distance L . On note φ la fraction volumique qui vaut pour ce réseau 2D : $\varphi = \pi R^2/L^2$ avec L que nous prendrons égal à 1 dans la suite sans perte de généralité. Nous utilisons les coordonnées polaires (r, θ) pour décrire ce problème, avec r la distance par rapport au centre de l'obstacle et θ , l'angle par rapport à la direction x . La surface est paramétrée uniquement par la coordonnée θ . En utilisant les résultats de la section II.D., on obtient $\nabla_s^2 x = -\cos \theta/R$. Après avoir effectué une intégration par parties de l'équation (2.18), la diffusivité effective devient :

$$D_e = D_b(1 - \varphi)P_b^{\text{st},0} + D_s \varphi \frac{\delta}{R} P_b^{\text{st},0} + D_b R \int_0^{2\pi} d\theta \cos(\theta) f_b(r = R, \theta) - D_s \int_0^{2\pi} d\theta \cos(\theta) f_s(\theta), \quad (2.24)$$

et les équations de Kubo (2.19, 2.20, 2.21) s'écrivent :

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial f_b}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 f_b}{\partial \theta^2} = 0, \quad (r > R) \quad (2.25)$$

$$\frac{D_s}{R^2} \frac{\partial^2 f_s}{\partial \theta^2} = k_d f_s - k_a f_b(r = R, \theta) - D_s P_s^{\text{st},0} \frac{\cos \theta}{R}, \quad (r = R) \quad (2.26)$$

$$-D_b \frac{\partial f_b}{\partial r}(r = R, \theta) = k_d f_s - k_a f_b(r = R, \theta) - D_b P_b^{\text{st},0} \cos \theta, \quad (r = R) \quad (2.27)$$

avec la longueur caractéristique $\delta = k_a/k_d$ et les densités de probabilité stationnaires $P_b^{\text{st},0} = 1/(1 + (2\delta/R - 1)\varphi)$ et $P_s^{\text{st},0} = \delta P_b^{\text{st},0}$.

Nous introduisons à présent les quantités adimensionnées $\xi = \delta/R$ et $\gamma = D_b/(k_a R)$. Dans la limite où $\varphi \rightarrow 0$, nous pouvons utiliser la méthode des développements asymptotiques raccordés [112] (aussi appelé méthode multi-échelle) en considérant deux échelles de longueur $r \sim R$ et $r \sim L = 1$ pour la fonction $f_b(\mathbf{r})$. Pour cela, nous introduisons une solution dite *interne* qui est valide proche de l'obstacle, qui dépend de $\tilde{r} = r/R$ et dont nous anticipons la forme des solutions perturbatives dans la limite $R \rightarrow 0$:

$$f_b(\mathbf{r}) = P_b^{\text{st},0} R \left[f_b^0(\tilde{r}, \theta) + R^2 f_b^1(\tilde{r}, \theta) + R^4 f_b^2(\tilde{r}, \theta) + \dots \right], \quad (2.28)$$

$$f_s(\mathbf{r}) = P_b^{\text{st},0} R^2 \left[f_s^0(\theta) + R^2 f_s^1(\theta) + R^4 f_s^2(\theta) + \dots \right]. \quad (2.29)$$

Les solutions sont proportionnelles à $P_b^{\text{st},0}$ comme nous l'observons dans les équations (2.25, 2.26, 2.27). Nous introduisons de même une solution dite *externe* qui est valide loin de l'obstacle, qui admet comme développement asymptotique dans la limite $R \rightarrow 0$:

$$f_b(\mathbf{r}) = P_b^{\text{st},0} R^2 \left[F_b^0(r, \theta) + R^2 F_b^1(r, \theta) + R^4 F_b^2(r, \theta) + \dots \right]. \quad (2.30)$$

D'après l'équation (2.25), nous obtenons que les fonctions $f_b^i(\tilde{r}, \theta)$ et $F_b^i(r, \theta)$ sont harmoniques à tous les ordres i . De plus, les fonctions $F_b^i(r, \theta)$ satisfont les conditions périodiques sur les bords du domaine carré. Les équations pour f_b^i et f_s^i sont déterminées en insérant les ansatz (2.28, 2.29) dans les équations (2.26, 2.27), ce qui permet d'écrire à tous les ordres :

$$D_s \gamma \xi \frac{\partial^2 f_s^i}{\partial \theta^2} = D_b (f_s^i - \xi f_b^i) - \delta_{i,0} \xi^2 D_s \gamma \cos \theta, \quad (2.31)$$

$$-\xi \gamma \frac{\partial f_b^i}{\partial \tilde{r}}(\tilde{r} = 1, \theta) = f_s^i - \xi f_b^i - \delta_{i,0} \xi \gamma \cos \theta, \quad (2.32)$$

où $\delta_{i,0}$ est le symbole de Kronecker. Enfin, puisque l'on doit obtenir *in fine* la même expression de $f_b(\mathbf{r})$ avec la solution interne ou externe, les solutions f_b^i et F_b^i doivent coïncider à chaque ordre i , de sorte que la limite de f_b^i quand $\tilde{r} \rightarrow \infty$ coïncide avec la limite de F_b^i quand $\tilde{r} \rightarrow 0$. A l'ordre dominant en R , f_b^0 doit s'exprimer comme une fonction harmonique de \tilde{r} , qui doit être convergente dans la limite $\tilde{r} \rightarrow +\infty$. Les solutions des équations (2.31, 2.32) sont, à l'ordre $i = 0$:

$$f_b^0(\tilde{r}, \theta) = \underbrace{\frac{A_0}{\tilde{r}} \cos(\theta)}_{\text{doit coïncider avec } F_b^0}, \quad f_s^0(\theta) = \tilde{f}_s^0 \cos(\theta), \quad (2.33)$$

avec les constantes :

$$A_0 = -\alpha, \quad \tilde{f}_s^0 = \xi \frac{D_s \xi(\gamma + 1) - D_b}{D_s \xi(\gamma + 1) + D_b}, \quad \alpha = \frac{D_b + D_s \xi(\gamma - 1)}{D_b + D_s \xi(\gamma + 1)}. \quad (2.34)$$

Nous observons alors que $f_b(r) = A_0 \cos \theta R^2 / r$ dans la région $R \ll r \ll 1$. Cela implique que la solution externe doit être proportionnelle à R^2 et que $F_b^0(r \rightarrow 0, \theta) = A_0 \cos \theta / r$. Puisque F_b^0 doit être une fonction harmonique et doit satisfaire des conditions aux limites périodiques, nous pouvons l'exprimer comme :

$$F_b^0(r, \theta) = -2\pi A_0 \mathbf{e}_x \cdot \nabla G, \quad (2.35)$$

où G est la pseudo-fonction de Green pour le carré unité qui satisfait les conditions aux limites périodiques et est solution de l'équation :

$$-\nabla^2 G = \delta(x)\delta(y) - 1, \quad G(x \pm 1, y) = G(x, y \pm 1) = G(x, y). \quad (2.36)$$

Cette fonction peut s'exprimer sous forme analytique [113]. Dans la limite $r \rightarrow 0$, cette fonction s'écrit :

$$G(r, \theta) = -\frac{\log r}{2\pi} + \frac{r^2}{4} + C - \frac{K_0}{8\pi} r^4 \cos(4\theta) + \mathcal{O}(r^8), \quad (2.37)$$

avec K_0 et C des constantes qu'il ne sera pas nécessaire de déterminer dans ce calcul. L'expression (2.35) devient

$$F_b^0(r, \theta) = \underbrace{\frac{A_0}{r} \cos(\theta)}_{\text{coïncide avec } f_b^0} - \underbrace{\pi A_0 \cos(\theta) r}_{\text{doit coïncider avec } f_b^1} + \underbrace{\frac{K_0 \cos(3\theta) r^3}{8\pi}}_{\text{doit coïncider avec } f_b^2} + \mathcal{O}(r^7), \quad (2.38)$$

où nous obtenons un terme en $1/r$ qui coïncide correctement avec f_b^0 . Les autres termes doivent coïncider avec les f_b^i d'ordre supérieur. En particulier, $f_b^1(\tilde{r}, \theta) = -\pi A_0 \tilde{r} \cos \theta$ pour $\tilde{r} \rightarrow +\infty$. Puisque f_b^1 est une fonction harmonique, nous avons

$$f_b^1(\tilde{r}, \theta) = \underbrace{\frac{A_1}{\tilde{r}} \cos(\theta)}_{\text{doit coïncider avec } F_b^1} + \underbrace{B_1 \tilde{r} \cos(\theta)}_{\text{coïncide avec } F_b^0}, \quad B_1 = -\pi A_0, \quad (2.39)$$

$$f_s^1(\theta) = \tilde{f}_s^{10} \cos(\theta). \quad (2.40)$$

En résolvant les équations (2.31, 2.32) pour $i = 1$, nous obtenons :

$$A_1 = \alpha B_1, \quad \tilde{f}_s^{10} = \frac{2\xi D_b B_1}{D_s \xi(\gamma + 1) + D_b}. \quad (2.41)$$

La solution externe à l'ordre suivant F_b^1 s'écrit :

$$F_b^1(r, \theta) = -2\pi A_1 \mathbf{e}_x \cdot \nabla G = \underbrace{\frac{A_1}{r} \cos(\theta)}_{\text{coïncide avec } f_b^1} - \underbrace{\pi A_1 \cos(\theta) r}_{\text{doit coïncider avec } f_b^2} + \underbrace{\frac{K_1 \cos(3\theta) r^3}{8\pi}}_{\text{doit coïncider avec } f_b^3} + \mathcal{O}(r^7). \quad (2.42)$$

A l'ordre 2, nous continuons l'itération en calculant les expressions de f_b^2 et f_s^2 :

$$f_b^2(\tilde{r}, \theta) = \underbrace{\frac{A_2}{\tilde{r}} \cos(\theta)}_{\text{doit coïncider avec } F_b^2} + \underbrace{B_2 \tilde{r} \cos(\theta)}_{\text{coïncide avec } F_b^1} + \underbrace{\frac{J_0}{\tilde{r}^3} \cos(3\theta)}_{\text{doit coïncider avec } F_b^3} + \underbrace{K_0 \tilde{r}^3 \cos(3\theta)}_{\text{coïncide avec } F_b^0}, \quad (2.43)$$

$$f_s^2(\theta) = \tilde{f}_s^{20} \cos(\theta) + \tilde{f}_s^{21} \cos(3\theta), \quad (2.44)$$

avec les constantes :

$$B_2 = -\pi A_1, \quad A_2 = \alpha B_2, \quad \tilde{f}_s^{20} = \frac{2\xi D_b B_2}{D_s \xi(\gamma + 1) + D_b}. \quad (2.45)$$

Nous observons des récurrences apparaître : $A_n = -\alpha\pi A_{n-1}$ et $B_n = -\pi A_{n-1}$. Les expressions de J_0 et de \tilde{f}_s^{21} ne sont pas utiles ici car les termes associés ne contribueront pas dans l'expression de D_e . Pour la solution externe, il vient :

$$F_b^2(r, \theta) = -2\pi A_2 \mathbf{e}_x \cdot \nabla G = \underbrace{\frac{A_2}{r} \cos(\theta)}_{\text{coïncide avec } f_b^2} - \underbrace{\pi A_2 \cos(\theta) r}_{\text{doit coïncider avec } f_b^3} + \underbrace{K_2 \cos(3\theta) r^3}_{\text{doit coïncider avec } f_b^4} + \mathcal{O}(r^7). \quad (2.46)$$

A l'ordre 3, la solution interne s'écrit :

$$f_b^3(\tilde{r}, \theta) = \underbrace{\frac{A_3}{\tilde{r}} \cos(\theta)}_{\text{doit coïncider avec } F_b^3} + \underbrace{B_3 \tilde{r} \cos(\theta)}_{\text{coïncide avec } F_b^2} + \underbrace{\frac{J_3}{\tilde{r}^3} \cos(3\theta)}_{\text{doit coïncider avec } F_b^4} + \underbrace{K_1 \tilde{r}^3 \cos(3\theta)}_{\text{coïncide avec } F_b^1}, \quad (2.47)$$

$$f_s^3(\theta) = \tilde{f}_s^{30} \cos(\theta) + \tilde{f}_s^{31} \cos(3\theta), \quad (2.48)$$

avec

$$B_3 = -\pi A_2, \quad A_3 = \alpha B_3, \quad \tilde{f}_s^{30} = \frac{2\xi D_b B_3}{D_s \xi(\gamma + 1) + D_b}. \quad (2.49)$$

Le calcul de la solution externe devient plus complexe ici car il faut faire correspondre un terme dans f_b^2 . Calculons pour cela :

$$(\mathbf{e}_x \cdot \nabla)^2 F_b^0 = \frac{\partial^2 F_b^0}{\partial x^2} = \frac{2A_0}{r^3} \cos(3\theta) + 6K_0 r \cos(\theta). \quad (2.50)$$

Nous pouvons ainsi construire la solution externe :

$$F_b^3(r, \theta) = \frac{J_0}{2A_0} \frac{\partial^2 F_b^0}{\partial x^2} - 2\pi A_3 \mathbf{e}_x \cdot \nabla G \quad (2.51)$$

$$= \underbrace{\frac{J_0}{r^3} \cos(3\theta)}_{\text{coïncide avec } f_b^3} + \underbrace{\frac{A_3}{r} \cos(\theta)}_{\text{coïncide avec } f_b^3} + \underbrace{\left(\frac{3K_0 J_0}{A_0} - \pi A_3\right) \cos(\theta) r}_{\text{doit coïncider avec } f_b^4} + \underbrace{K_3 \cos(3\theta) r^3}_{\text{doit coïncider avec } f_b^5}. \quad (2.52)$$

A l'ordre 4, nous obtenons pour la solution interne :

$$f_b^4(\tilde{r}, \theta) = \underbrace{\frac{A_4}{\tilde{r}} \cos(\theta)}_{\text{doit coïncider avec } F_b^4} + \underbrace{B_4 \tilde{r} \cos(\theta)}_{\text{coïncide avec } F_b^3} + \underbrace{\frac{J_4}{\tilde{r}^3} \cos(3\theta)}_{\text{doit coïncider avec } F_b^5} + \underbrace{K_2 \tilde{r}^3 \cos(3\theta)}_{\text{coïncide avec } F_b^2}, \quad (2.53)$$

$$f_s^4(\theta) = \tilde{f}_s^{40} \cos(\theta) + \tilde{f}_s^{41} \cos(3\theta), \quad (2.54)$$

avec

$$B_4 = -\pi A_3 + \frac{3K_0 J_0}{A_0}, \quad A_4 = \alpha B_4, \quad \tilde{f}_s^{40} = \frac{2\xi D_b B_4}{D_s \xi (\gamma + 1) + D_b}. \quad (2.55)$$

La récurrence, qui était observée jusqu'à présent pour l'expression $B_n = -\pi A_{n-1}$, n'est plus exacte à cause du terme supplémentaire dans B_4 . En s'arrêtant donc à l'ordre 3, l'équation (2.24) donne :

$$D_e = P_b^{\text{st},0} \left\{ D_b(1 - \varphi) + D_s \xi \varphi + D_b \varphi \left[A_0 + \sum_{i=1}^3 R^{2i} (A_i + B_i) \right] - D_s \varphi \sum_{i=0}^3 R^{2i} \tilde{f}_s^i \right\} + o(R^8). \quad (2.56)$$

Après resommation, nous obtenons l'expression de la diffusivité effective pour un réseau d'obstacles circulaires attractifs :

$$\begin{aligned} D_e &= D_b P_b^{\text{st},0} \left(1 - 2\alpha\varphi + 2\alpha^2\varphi^2 - 2\alpha^3\varphi^3 + 2\alpha^4\varphi^4 \right) + o(\varphi^4) \\ &= \frac{D_b}{1 + (2\xi - 1)\varphi} \frac{1 - \alpha\varphi}{1 + \alpha\varphi} + o(\varphi^4). \end{aligned} \quad (2.57)$$

B. Diffusion surfacique critique

A l'ordre φ^4 , la diffusivité effective pour un réseau d'obstacles circulaires ($d = 2$) ou sphériques ($d = 3$) attractifs s'écrit de manière générale [90] :

$$\begin{aligned} D_e &= \frac{D_b}{1 + (d\xi - 1)\varphi} \frac{1 - \alpha\varphi}{1 + \alpha\varphi/(d-1)} + o(\varphi^4), \\ \alpha &= \frac{D_b + D_s \xi (\gamma - 1)(d-1)}{D_b + D_s \xi [\gamma(d-1) + 1]}, \quad \gamma = \frac{D_b}{k_a R}, \quad \xi = \frac{\delta}{R}. \end{aligned} \quad (2.58)$$

Cette expression est exacte dans la limite de petite fraction volumique, jusqu'à l'ordre φ^4 inclus. Nous pouvons vérifier que l'on retrouve l'expression calculée par Kalnin *et al.* [114] pour des obstacles réfléchissants en prenant $\xi = 0$. Nous vérifions la cohérence de notre résultat avec des données numériques obtenues par simulation numérique Monte Carlo (cf. Annexe A III.) et par résolution numérique des équations différentielles (2.19, 2.20, 2.21) avec le logiciel Comsol©. En traçant cette expression de D_e en fonction de δ/R pour un réseau d'obstacles sphériques ($d = 3$) (cf. Figure 2.2), nous constatons un très bon accord avec les données numériques, et ce même pour des fractions volumiques importantes (pour indication, la fraction volumique maximale pour un réseau en 3 dimensions est $\varphi_{\text{max}} = \frac{\pi}{6} = 0.52$). De plus, nous observons une augmentation de la dispersion pour des valeurs de δ/R faibles. En faisant varier cette fois-ci le coefficient de diffusion à la surface pour une valeur de fraction volumique fixée, nous constatons qu'il existe une valeur critique de diffusion à la surface, que l'on notera par la suite D_s^* pour laquelle $[\partial D_e / \partial \delta]_{\delta \rightarrow 0} = 0$. En prenant une valeur de coefficient D_s supérieure à D_s^* , nous observons une augmentation de la diffusivité effective lorsque δ augmente jusqu'à atteindre un maximum, puis décroître jusqu'à 0. Nous pouvons calculer facilement l'expression du coefficient de diffusion critique à la surface, ce qui donne :

$$D_s^* = D_b \left(1 - \frac{1 - \varphi}{d} \right). \quad (2.59)$$

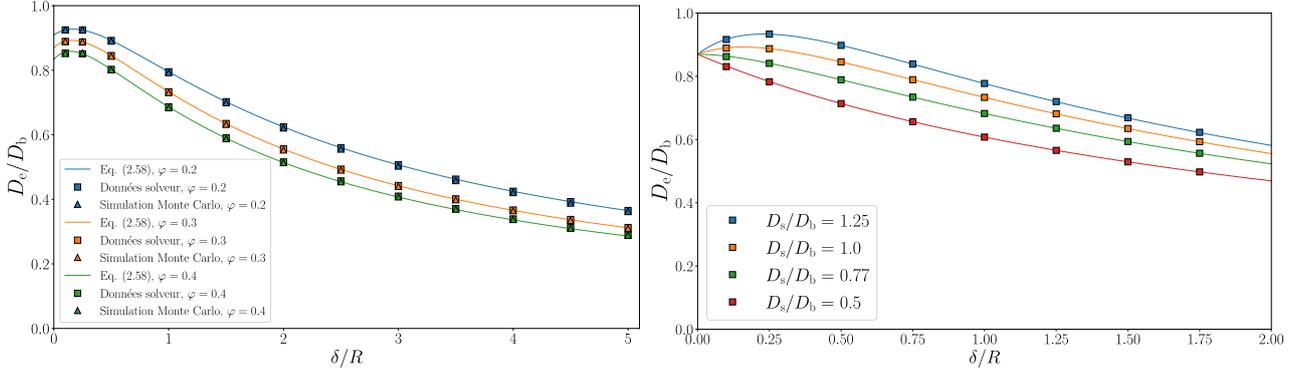


Figure 2.2 – Comparaison entre l’expression analytique de la diffusivité effective (équation 2.58) pour un réseau d’obstacles sphériques ($d = 3$) et les données issues de simulations stochastiques et de l’intégration numérique des équations (2.19, 2.20, 2.21) pour ce même réseau. Gauche : diffusivité en fonction de δ/R pour différentes valeurs de φ , $D_s = D_b$, $\gamma = 0.1$ et avec pour pas de temps pour les simulations stochastiques $dt = 10^{-6}L^2/D_b$. Droite : diffusivité en fonction de δ/R pour différentes valeurs de D_s , $\varphi = 0.3$, $\gamma = 0.1$.

Il est intéressant de noter que D_s^* ne dépend pas de γ , mais uniquement de paramètres géométriques, comme la fraction volumique φ ou la dimension d . En outre, nous pouvons montrer que D_s^* est toujours inférieur à D_b , quelles que soient les valeurs de paramètres choisies. Cela signifie physiquement qu’il est possible d’augmenter la diffusivité effective en considérant des interactions aux parois, même pour un coefficient de diffusion pour la surface plus petit que celui pour le volume. Néanmoins, cette augmentation de la diffusion est assez faible comme nous pouvons le constater sur les figures 2.2.

C. Comparaison avec les résultats de la littérature

1. Simulation Monte Carlo de la référence [52]

Dans la référence [52], Putzel *et al.* ont réalisé une simulation Monte Carlo pour des particules traceurs dans un milieu encombré de sphères désordonnées faiblement attractives. Cette attractivité des obstacles est modélisée pour chaque sphère par un potentiel exponentiellement décroissant de courte portée $U(D)$ avec D la distance du traceur par rapport au centre de la sphère. Le coefficient de diffusion n’est ici pas modifié lorsque qu’un traceur est collé à la sphère, nous avons donc : $D_s = D_b$. La diffusivité effective est calculée à partir des trajectoires stochastiques. Dans l’Annexe de [52], des valeurs de D_e sont tracées en fonction de la profondeur du potentiel attractif pour un réseau périodique de sphères. Nous souhaitons comparer notre résultat analytique avec ces données numériques. Pour cela, nous devons trouver une relation entre notre longueur effective δ et le potentiel $U(D)$. Considérons pour cela un problème unidimensionnel où une particule diffuse entre les positions $x = 0$ et $x = H$ et est soumise à un potentiel $U(x)$, que l’on considère de courte portée (on note λ la longueur caractéristique de ce potentiel, avec comme hypothèse $\lambda \ll H$), localisé en $x = 0$ et tel que $U(\infty) = 0$. Dans ce cas, la probabilité p_s de trouver la particule entre les positions $x = 0$ et $x = \epsilon$ (avec ϵ tel que $\lambda \ll \epsilon \ll H$) est :

$$p_s = \frac{\int_0^\epsilon e^{-\beta U(x)} dx}{\int_0^H e^{-\beta U(x)} dx} = \frac{\int_0^\epsilon [e^{-\beta U(x)} - 1] dx + \epsilon}{\int_0^H [e^{-\beta U(x)} - 1] dx + H} \approx \frac{\int_0^\infty [e^{-\beta U(x)} - 1] dx}{\int_0^\infty [e^{-\beta U(x)} - 1] dx + H}, \quad (2.60)$$

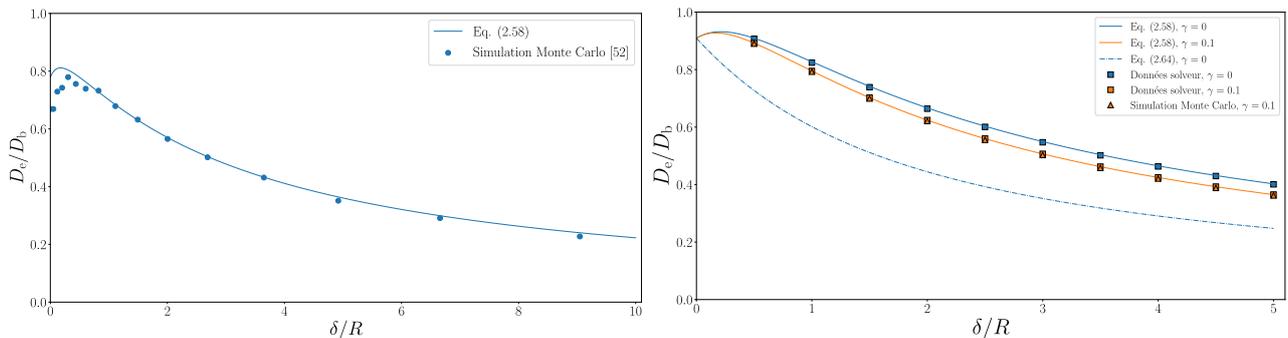


Figure 2.3 – Diffusivité effective (équation 2.58) en fonction de δ/R pour un réseau d'obstacles sphériques. Gauche : comparaison entre les données de diffusivité obtenues à partir des simulations stochastiques de la référence [52] et le résultat (2.58) pour $\varphi = 0.57$, $D_s = D_b$, $\gamma = 0$. Droite : comparaison entre d'une part les données obtenues par simulation stochastique et par intégration numérique des équations de Kubo (2.19, 2.20, 2.21) et d'autre part, les résultats (2.64) et (2.58) pour $\varphi = 0.2$, $D_s = D_b$, $\gamma = 0$ (bleu) et $\gamma = 0.1$ (orange) avec comme pas de temps $dt = 10^{-6} L^2 / D_b$ pour les simulations stochastiques.

avec $\beta = 1/k_B T$ et $k_B T$ l'énergie thermique. Dans notre modèle de réaction-diffusion, nous avons tout simplement pour ce problème unidimensionnel (en considérant que la particule peut adsorber au mur en $x = 0$ et réfléchir en $x = H$) :

$$p_s = \frac{\delta}{\delta + H}. \quad (2.61)$$

On peut ainsi établir, en identifiant ces deux dernières équations, une expression effective de la longueur caractéristique :

$$\delta = \int_0^\infty [e^{-\beta U(D)} - 1] dD. \quad (2.62)$$

À présent, il suffit de tracer les données de diffusivité de [52] en fonction de ce nouveau paramètre δ et de les comparer avec notre expression analytique (2.58). Dans la référence [52], on se place dans la limite d'échange rapide ce qui correspond à prendre $k_a, k_d \rightarrow +\infty$ (tel que δ est constant) et $\gamma = 0$. Enfin, on note respectivement le rayon des obstacles et des traceurs r_c et r_d (ces derniers ont une taille finie) et ϕ la fraction volumique des obstacles. Cela donne une fraction volumique effective $\varphi = \phi \left(1 + \frac{r_d}{r_c}\right)^3 = 0.57$. En superposant les données numériques ainsi que l'expression (2.58), nous obtenons un bon accord (cf. Figure 2.3), ce qui est remarquable car on se place dans le cas où les sphères voisines se chevauchent ($\varphi = 0.57 > \varphi_{\max} = \frac{\pi}{6}$).

2. Résultat analytique de la référence [64]

Dans la référence [64], un calcul de la diffusivité effective est détaillé pour des obstacles sphériques attractifs. Dans ce problème, les traceurs peuvent diffuser entre les sphères, à la surface ainsi qu'à l'intérieur des sphères. Pour cela, un modèle de réaction-diffusion est utilisé. Les conditions au limites à l'état stationnaire s'écrivent : $p_s(\mathbf{r}_s) = k' p_b(\mathbf{r}_s)$ et $p_{\text{inside}}(\mathbf{r}_s) = K' p_b(\mathbf{r}_s)$ où p_b , p_s , p_{inside} désignent respectivement les densités de probabilités stationnaires associées au volume, à la surface et à l'intérieur des obstacles. Les paramètres k' et K' désignent les constantes de Henry. En principe, si nous choisissons $K' = 0$, nous devrions retrouver en principe le résultat (2.58) avec $\gamma = 0$ car nous nous situons ici dans la limite d'échange rapide à l'interface. L'expression de la diffusivité est donnée dans l'équation (4.23) dans la référence [64].

En réécrivant cette équation avec nos notations, nous obtenons :

$$D_e = \frac{D_b}{1 + (3\xi - 1)\varphi} \left[1 - \frac{3\varphi}{2 + 2\frac{D_s}{D_b}\xi + \varphi \left(1 - 2\frac{D_s}{D_b}\xi\right)} \right] + o(\varphi^4), \quad (2.63)$$

avec $K' = 0$, $\gamma' = 0$, $k'\alpha' = 3\xi\varphi$ (le symbole ' signifie qu'il s'agit des notations de la référence [64]). En simplifiant cette équation, nous obtenons :

$$D_e = \frac{D_b}{1 + (3\xi - 1)\varphi} \frac{1 - \varphi}{1 + \frac{\alpha\varphi}{2}} + o(\varphi^4), \quad \alpha = \frac{D_b - 2D_s\xi}{D_b + D_s\xi}. \quad (2.64)$$

Or, cette dernière équation n'est pas compatible avec (2.58) à cause du facteur α manquant au numérateur. Sur la Figure 2.3, nous comparons les résultats (2.58, 2.64) avec les données obtenues par simulation numérique et par intégration numérique des équations de Kubo (2.19, 2.20, 2.21) avec le logiciel Comsol©. Notre expression analytique (2.58) est en accord avec ces données, contrairement à l'expression obtenue dans [64] qui ne présente pas de non-monotonie de D_e en fonction de δ . Le bon accord entre les données numériques et notre résultat analytique confirme la validité de notre formalisme.

IV. Dispersion dans des canaux périodiques

Nous cherchons dans cette section à quantifier la dispersion pour des canaux symétriques (en deux dimensions ou asymétriques en dimension 3) sans écoulement. On note $h(x) = a\zeta(x/L)$ la hauteur des parois qui varie périodiquement suivant x (on note L cette période spatiale). Enfin, nous considérons dans cette section la limite de faible ondulation ($a/L \rightarrow 0$) aussi appelée approximation de Fick-Jacobs (cf. chapitre 1) ainsi que dans la limite opposée ($a/L \rightarrow \infty$). Ce genre de géométrie est standard pour étudier la dispersion dans des milieux hétérogènes et l'on retrouve de nombreux exemples dans la littérature qui traitent ce genre de problème. La grande majorité de ces études se concentrent principalement sur les effets entropiques induits par la variation de la hauteur des parois [23, 26, 27, 29–31, 73–86], et négligent les effets induits par les interactions à la surface. Nous souhaitons dans cette section caractériser la dispersion pour des parois partiellement réfléchissantes, où les traceurs peuvent s'accrocher à celles-ci, diffuser le long de la surface et se décrocher. Nous réutilisons le modèle de diffusion médiée par la surface et le formalisme dérivé précédemment (cf. Section II.) pour exprimer la diffusivité.

A. Diffusivité effective pour des parois totalement absorbantes

Dans la limite où la particule traceur est constamment accrochée à la surface $k_a/k_d \rightarrow +\infty$, il est possible de déterminer analytiquement l'expression de la diffusivité, pour une valeur quelconque de rapport a/L . A l'aide du paragraphe II. D., nous pouvons exprimer l'opérateur Laplacien ∇_s^2 pour un canal de hauteur $h(x)$ en dimension d (symétrique pour $d = 2$ ou axisymétrique pour $d = 3$). Nous obtenons l'équation de Fokker-Planck pour la densité de probabilité $p_s(x, t)$ pour une particule diffusant sur la surface :

$$\frac{\partial p_s}{\partial t} = D_s \nabla_s^2 p_s = \frac{D_s}{h^{d-2}(x) \sqrt{1 + h'^2(x)}} \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{h^{d-2}(x)}{\sqrt{1 + h'^2(x)}} \frac{\partial p_s}{\partial x} \right], \quad (2.65)$$

La condition de normalisation est :

$$\int dx c\sqrt{1+h'^2(x)}h^{d-2}(x)p_s(x,t) = 1, \quad \forall t, \quad (2.66)$$

avec $c = 2$ pour un canal en dimension 2 (car il y a deux surfaces) et $c = 2\pi$ pour un canal axisymétrique (en dimension 3).

Nous souhaitons déterminer l'équation de Langevin suivant x pour ce problème. Pour cela, en reprenant les formules du paragraphe II. D., nous calculons l'équation pour la nouvelle variable $q_s(x,t)$ telle que $q_s(x,t)dx = c\sqrt{1+h'^2(x)}h^{d-2}(x)p_s(x,t)dx$ est la probabilité de trouver la particule dans l'intervalle de position $[x, x+dx]$ à l'instant t . La nouvelle densité q_s vérifie la condition de normalisation :

$$\int dx q_s(x,t) = 1, \quad \forall t. \quad (2.67)$$

Nous obtenons alors :

$$\frac{\partial q_s}{\partial t} = D_s \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \frac{h^{d-2}(x)}{\sqrt{1+h'^2(x)}} \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{q_s}{h^{d-2}(x)\sqrt{1+h'^2(x)}} \right] \right\}. \quad (2.68)$$

Enfin, nous réécrivons cette équation en la mettant sous la forme donnée par l'équation (A.40), cela donne :

$$\frac{\partial q_s}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \frac{\partial}{\partial x} [D_\Sigma(x)q_s] - u_\Sigma(x)q_s \right\}, \quad (2.69)$$

avec

$$D_\Sigma(x) = \frac{D_s}{1+h'^2(x)}, \quad u_\Sigma(x) = \frac{D_s}{1+h'^2(x)} \left[(d-2) \frac{h'(x)}{h(x)} - \frac{h'(x)h''(x)}{1+h'^2(x)} \right]. \quad (2.70)$$

Le processus stochastique selon x s'écrit donc (dans la version Itô) :

$$dx_t = u_\Sigma(x_t)dt + \sqrt{2D_\Sigma(x_t)}dW_t, \quad (2.71)$$

avec dW_t un bruit blanc gaussien tel que $\langle dW_t \rangle = 0$ et $\langle dW_t^2 \rangle = dt$. Nous observons que le coefficient de diffusion locale est plus petit à cause des ondulations de la surface et qu'une dérive effective apparaît résultant de la variation de la hauteur de la surface.

Nous souhaitons à présent utiliser la formule de Lifson-Jackson [25, 115] (qui exprime la diffusivité effective en fonction du coefficient de diffusion local et du potentiel) pour déterminer l'expression de la diffusivité effective. Pour cela, nous devons mettre en évidence un potentiel effectif V_Σ que nous déduisons de l'expression de u_Σ par la relation [116] :

$$u_\Sigma(x) = -D_\Sigma(x)\beta V'_\Sigma(x) + D'_\Sigma(x), \quad (2.72)$$

avec $D'_\Sigma(x)$ le *spurious drift* (en anglais), ce qui donne (à une constante près) :

$$\beta V_\Sigma(x) = -\ln \left[h^{d-2}(x)\sqrt{1+h'^2(x)} \right]. \quad (2.73)$$

En utilisant l'expression de Lifson-Jackson [25, 115], nous établissons l'expression de la diffusivité effective pour une particule traceur diffusant uniquement sur la surface d'un canal en dimension

d :

$$D_e = \frac{1}{\langle e^{-\beta V_\Sigma} \rangle \langle D_\Sigma^{-1} e^{\beta V_\Sigma} \rangle} = \frac{D_s}{\langle h^{d-2} \sqrt{1+h'^2} \rangle \langle h^{2-d} \sqrt{1+h'^2} \rangle}, \quad (2.74)$$

avec $\langle \cdot \rangle = \frac{1}{L} \int_0^L dx \cdot$ la moyenne spatiale sur une période du canal. Cette expression est vérifiée quelle que soit la paroi considérée et notamment le rapport a/L . En dimension 2, il est intéressant de noter que la diffusivité s'écrit simplement $D_e = (L/S)^2$ avec $S = \int_0^L dx \sqrt{1+h'^2(x)}$ la longueur d'une période de la paroi. Dans la limite de faible ondulation de la paroi ($a/L \rightarrow 0$),

$$\lim_{a/L \rightarrow 0} D_e = \frac{D_s}{\langle h^{d-2} \rangle \langle h^{2-d} \rangle}, \quad (2.75)$$

nous retrouvons l'expression de la diffusivité de Fick-Jacobs [22, 23] (cf. Section I.), mais pour une dimension inférieure puisque nous considérons ici que la particule diffuse uniquement sur la surface. Dans la limite opposée, nous obtenons tout simplement :

$$\lim_{a/L \rightarrow +\infty} D_e = 0, \quad (2.76)$$

puisque dans cette limite, la particule traceur diffuse principalement dans une direction orthogonale à la direction x et donne ainsi aucune contribution à la diffusion suivant l'axe du canal.

B. Diffusivité effective pour des parois semi-réfléchissantes, limite de Fick-Jacobs ($\epsilon = a/L \rightarrow 0$)

1. Expression de la diffusivité effective

Nous souhaitons à présent calculer la diffusivité effective dans le cas où les parois sont semi-réfléchissantes dans la limite de faible ondulation de la paroi ($\epsilon \rightarrow 0$). Pour cela, nous reprenons les équations de Kubo (2.19, 2.20, 2.21), et nous utilisons les formules du paragraphe II. D. pour calculer les différents opérateurs de la surface. Nous avons notamment :

$$\nabla_s^2 x = \frac{1}{h^{d-2}(x) \sqrt{1+h'^2(x)}} \frac{d}{dx} \left[\frac{h^{d-2}(x)}{\sqrt{1+h'^2(x)}} \right]. \quad (2.77)$$

En considérant les variables adimensionnées : $\tilde{x} = x/L$, $\tilde{y} = y/a$, les équations se réécrivent :

$$\epsilon^2 \frac{\partial^2 f_b}{\partial \tilde{x}^2} + \frac{1}{\tilde{y}^{d-2}} \frac{\partial}{\partial \tilde{y}} \left(\tilde{y}^{d-2} \frac{\partial f_b}{\partial \tilde{y}} \right) = 0, \quad (2.78)$$

$$\frac{D_s}{a^2 \zeta(\tilde{x})^{d-2} \sqrt{1+\epsilon^2 \zeta'(\tilde{x})^2}} \frac{\partial}{\partial \tilde{x}} \left\{ \frac{\zeta(\tilde{x})^{d-2}}{\sqrt{1+\epsilon^2 \zeta'(\tilde{x})^2}} \left[\epsilon^2 \frac{\partial f_s}{\partial \tilde{x}} - a \epsilon P_s^{\text{st},0} \right] \right\} = k_d f_s - k_a f_b [x, h(x)], \quad (2.79)$$

$$\frac{D_b}{a \sqrt{1+\epsilon^2 \zeta'(\tilde{x})^2}} \left[\frac{\partial f_b}{\partial \tilde{y}} - \epsilon^2 \zeta'(\tilde{x}) \frac{\partial f_b}{\partial \tilde{x}} \right] [x, h(x)] = k_d f_s - k_a f_b [x, h(x)] - \epsilon \frac{D_b P_b^{\text{st},0} \zeta'(\tilde{x})}{\sqrt{1+\epsilon^2 \zeta'(\tilde{x})^2}}, \quad (2.80)$$

avec les densités de probabilités stationnaires :

$$P_b^{\text{st},0} = \frac{\epsilon}{Ca} [1 + \mathcal{O}(\epsilon^2)], \quad P_s^{\text{st},0} = \frac{\delta \epsilon}{Ca} [1 + \mathcal{O}(\epsilon^2)], \quad (2.81)$$

et les constantes de normalisation :

$$C = 2 \langle h \rangle + 2\delta, \quad (d = 2), \quad (2.82)$$

$$C = \pi \langle h^2 \rangle + 2\pi\delta \langle h \rangle, \quad (d = 3). \quad (2.83)$$

Dans la limite $\epsilon \rightarrow 0$, nous pouvons résoudre les équations par une méthode perturbative en considérant les ansatz suivants :

$$f_b(x, y) = \sum_{n \geq 0} f_b^n(\tilde{x}, \tilde{y}) \epsilon^n, \quad f_s(x) = \sum_{n \geq 0} f_s^n(\tilde{x}) \epsilon^n. \quad (2.84)$$

Nous pouvons déterminer les ordres successifs en identifiant les termes de même ordre en ϵ^n dans les équations (2.78, 2.79, 2.80). A l'ordre dominant et au premier ordre en ϵ , nous trouvons :

$$f_b^0(\tilde{x}, \tilde{y}) = f_b^0(\tilde{x}), \quad f_s^0(\tilde{x}) = \delta f_b^0(\tilde{x}), \quad f_b^1(\tilde{x}, \tilde{y}) = f_b^1(\tilde{x}), \quad f_s^1(\tilde{x}) = \delta f_b^1(\tilde{x}). \quad (2.85)$$

A l'ordre 2, il vient :

$$\frac{1}{\tilde{y}^{d-2}} \frac{\partial}{\partial \tilde{y}} \left(\tilde{y}^{d-2} \frac{\partial f_b^2}{\partial \tilde{y}} \right) + \frac{\partial^2 f_b^0}{\partial \tilde{x}^2} = 0, \quad (2.86)$$

$$\frac{D_s}{a^2 \zeta(\tilde{x})^{d-2}} \frac{\partial}{\partial \tilde{x}} \left\{ \zeta(\tilde{x})^{d-2} \left[\frac{\partial f_s^0}{\partial \tilde{x}} - \frac{\delta}{C} \right] \right\} = k_d f_s^2 - k_a f_b^2[\tilde{x}, \zeta(\tilde{x})], \quad (2.87)$$

$$\frac{D_b}{a} \left[\frac{\partial f_b^2}{\partial y} - \zeta'(\tilde{x}) \frac{\partial f_b^0}{\partial \tilde{x}} \right] [\tilde{x}, \zeta(\tilde{x})] = k_d f_s^2 - k_a f_b^2[\tilde{x}, \zeta(\tilde{x})] - \frac{D_b \zeta'(\tilde{x})}{Ca}. \quad (2.88)$$

L'intégration de l'équation (2.86) donne $\partial_{\tilde{y}} f_b^2 = -\frac{\tilde{y} f_b^{0''}(\tilde{x})}{d-1}$ que l'on peut combiner avec les équations (2.87, 2.88) pour donner :

$$\frac{d}{d\tilde{x}} \left\{ f_b^{0'}(\tilde{x}) \left[\frac{D_b a \zeta^{d-1}(\tilde{x})}{d-1} + D_s \delta \zeta^{d-2}(\tilde{x}) \right] \right\} = \frac{1}{C} \frac{d}{d\tilde{x}} \left[\frac{D_b a \zeta^{d-1}(\tilde{x})}{d-1} + D_s \delta \zeta^{d-2}(\tilde{x}) \right]. \quad (2.89)$$

Après intégration de l'équation différentielle, et en utilisant la propriété de périodicité de f_b , nous obtenons :

$$f_b^{0'}(\tilde{x}) = \frac{1}{C} \left\{ 1 - \frac{1}{a^{d-2} \zeta^{d-2}(\tilde{x}) [D_b a \zeta(\tilde{x}) + (d-1) D_s \delta] \langle h^{2-d} [D_b h + (d-1) D_s \delta]^{-1} \rangle} \right\}. \quad (2.90)$$

En insérant cette expression dans celle de D_e , nous déterminons l'expression de la diffusivité effective à l'ordre dominant en ϵ [90] :

$$D_e = \frac{1}{\langle h^{d-2} [h + (d-1)\delta] \rangle \langle h^{2-d} [D_b h + (d-1) D_s \delta]^{-1} \rangle} + \mathcal{O}(\epsilon^2). \quad (2.91)$$

On peut s'assurer que dans la limite $\delta \rightarrow 0$ (parois réfléchissantes), nous retrouvons la diffusivité de Fick-Jacobs (cf. Section I.) :

$$D_e \underset{\delta \rightarrow 0}{=} \frac{D_b}{\langle h^{d-1} \rangle \langle h^{1-d} \rangle}, \quad (2.92)$$

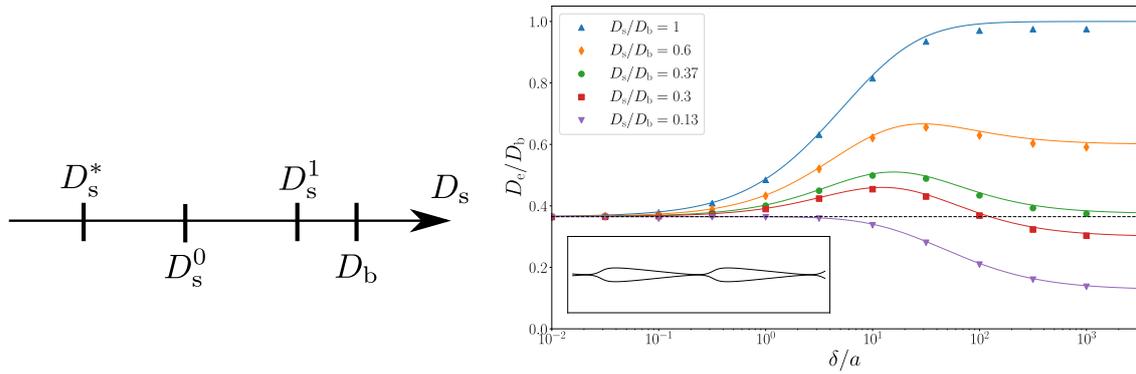


Figure 2.4 – Gauche : récapitulatif des différentes expressions de coefficient de diffusion D_s calculées. Droite : Diffusivité effective en fonction de δ/a pour différentes valeurs de D_s/D_b pour un canal bidimensionnel dont la forme est donnée par l'équation $h(x)/a = 16 + 15 \arctan[\cos(2\pi x/L)/(\sin(2\pi x/L) + 3/2)] / \arctan(2/\sqrt{5})$ avec $L/a = 500$ (forme donnée dans l'encart), $k_a a/D_b = 1$. Traits pleins : prédiction théorique donnée par l'équation (2.91). Traits en pointillé : $D_e(\delta = 0)$. Points : données obtenues par intégration numérique des équations de Kubo.

et dans la limite opposée $\delta \rightarrow +\infty$ (parois totalement adsorbantes), nous retrouvons l'équation (2.75) :

$$D_e \underset{\delta \rightarrow +\infty}{=} \frac{D_s}{\langle h^{d-2} \rangle \langle h^{2-d} \rangle}. \quad (2.93)$$

2. Coefficients de diffusion critique à la surface

De la même manière que pour les sphères, il est possible de mettre en évidence une expression de la diffusion à la surface notée D_s^* tel que $[\partial D_e / \partial \delta]_{\delta \rightarrow 0} = 0$, ce qui donne :

$$D_s^* = D_b \frac{\langle h^{d-2} \rangle \langle h^{1-d} \rangle}{\langle h^{d-1} \rangle \langle h^{-d} \rangle}. \quad (2.94)$$

De même que pour le cas précédent, ce coefficient ne dépend que de la géométrie du problème. En outre, nous pouvons mettre en évidence d'autres quantités notées D_s^0 telle que $D_e(\delta = 0) = D_e(\delta \rightarrow +\infty)$ et D_s^1 telle que $[\partial D_e / \partial \delta]_{\delta \rightarrow +\infty} = 0$. Nous obtenons :

$$D_s^0 = D_b \frac{\langle h^{d-2} \rangle \langle h^{2-d} \rangle}{\langle h^{d-1} \rangle \langle h^{1-d} \rangle}, \quad (2.95)$$

$$D_s^1 = D_b \frac{\langle h^{d-2} \rangle \langle h^{3-d} \rangle}{\langle h^{d-1} \rangle \langle h^{2-d} \rangle}. \quad (2.96)$$

Nous pouvons montrer (cf. Annexe A IV.) que :

$$D_s^* \leq D_s^0 \leq D_s^1 \leq D_b. \quad (2.97)$$

Dans la Figure 2.91, on trace la diffusivité effective en fonction du paramètre d'interaction à la surface δ pour différentes valeurs de D_s (avec notamment $D_s = D_s^*$ (violet), $D_s = D_s^0$ (vert), $D_s = D_s^1$ en bleu). Nous observons que pour des valeurs de $D_s^* < D_s < D_s^1$, il existe un optimum de la diffusivité pour une valeur particulière de coefficient δ . Ce maximum de

la dispersion existe malgré le fait que $D_s \leq D_b$. Nous pouvons expliquer ce résultat par le fait que les effets entropiques, créés par la variation de la hauteur de la paroi, sont moindres lorsque la particule est attachée à la surface du canal. Ainsi, la particule peut éviter les barrières entropiques (ou la hauteur du canal est minimal) en s'attachant à la paroi et en diffusant sur celle-ci. Ce mécanisme reste néanmoins assez subtil, comme le montre la Figure 2.4 où l'on constate une augmentation de la dispersion, même pour un coefficient de diffusion $D_s < D_s^0$ (cf. tracé en rouge sur la Figure). Dans le cas où $D_s = D_s^0$ (tracé en vert sur la Figure), il est intéressant de noter que la diffusivité effective, induite par des phases de diffusion alternant le volume et la surface, est toujours supérieure à la diffusivité résultant d'une diffusion pure dans le volume ou sur la surface. Notons aussi que l'augmentation de la diffusivité est plus marquée pour des micro-canaux que pour un réseau de sphères.

Cependant, nous observons malgré tout une différence entre les résultats numériques et la prédiction théorique, particulièrement dans la limite où $\delta \gg a$. Cette différence sera discutée dans la suite.

3. Etude de la diffusion médiée par la surface dans le cas de canaux présentant de petites ouvertures

Nous notons à présent $h(x) = a(1 + \nu g(x/L))$ et nous étudions le résultat (2.91) pour $d = 3$ et dans la limite où $\nu \rightarrow +\infty$, c'est à dire où la taille du cou (ou ouverture minimale) du canal est négligeable devant la hauteur maximum de la paroi. Pour un canal tridimensionnel, la diffusivité s'écrit d'après le résultat obtenu précédemment :

$$\frac{D_e}{D_b} = \frac{1}{\langle (1 + \nu g)^2 \rangle + 2\xi\nu \langle g \rangle} \frac{1}{\int_{-1/2}^{1/2} \frac{d\tilde{x}}{[1 + \nu g(\tilde{x})][1 + \nu g(\tilde{x}) + 2\xi\Delta_s]}}, \quad (2.98)$$

avec les notations $\tilde{x} = x/L$, $\xi = \delta/a$, $\Delta_s = D_s/D_b$. Dans cette limite, cette expression dépend de l'existence de l'intégrale qui peut être divergente lorsque $\nu \rightarrow +\infty$ (c'est-à-dire lorsque la taille de l'ouverture minimale est négligeable devant la hauteur maximale des parois). Au voisinage du col du canal (choisi en $\tilde{x} = 0$), nous pouvons écrire l'approximation : $g(\tilde{x}) \xrightarrow{\tilde{x} \rightarrow 0} A|\tilde{x}|^c$ où A et c sont deux paramètres qui caractérisent la courbure de la paroi au niveau du col. Nous pouvons montrer que dans les configurations où $c > 1/2$, l'intégrale est divergente dans la limite $\nu \rightarrow +\infty$. Dans ce cas, sans perte de généralité, cela donne en remplaçant l'expression de g par sa formule proche de l'origine et en faisant tendre les bornes de l'intégrale vers l'infini :

$$\frac{D_e}{D_b} \underset{\nu \rightarrow +\infty}{\sim} \frac{1}{\nu^2 \langle g^2 \rangle + 2\nu(\xi + 1) \langle g \rangle} \frac{(\nu A)^{1/c}}{\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\tilde{x}}{(1 + |\tilde{x}|^c)(1 + 2\xi\Delta_s + |\tilde{x}|^c)}}. \quad (2.99)$$

Après décomposition de la fraction dans l'intégrale en éléments simples, nous trouvons :

$$\frac{D_e}{D_b} \underset{\nu \rightarrow +\infty}{\sim} \frac{1}{\nu^2 \langle g^2 \rangle + 2\nu(\xi + 1) \langle g \rangle} \frac{(\nu A)^{1/c}}{\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\tilde{x}}{1 + |\tilde{x}|^c}} \frac{2\xi\Delta_s}{1 - (1 + 2\xi\Delta_s)^{1/c-1}} \quad (2.100)$$

$$\sim \frac{c \sin\left(\frac{\pi}{c}\right)}{2\pi} \frac{(\nu A)^{1/c}}{\nu^2 \langle g^2 \rangle + 2\nu(\xi + 1) \langle g \rangle} \frac{2\xi\Delta_s}{1 - (1 + 2\xi\Delta_s)^{1/c-1}}. \quad (2.101)$$

Dans les limites où $\xi \rightarrow 0$ et $\xi \rightarrow +\infty$, nous retrouvons les résultats obtenus par Mangeat

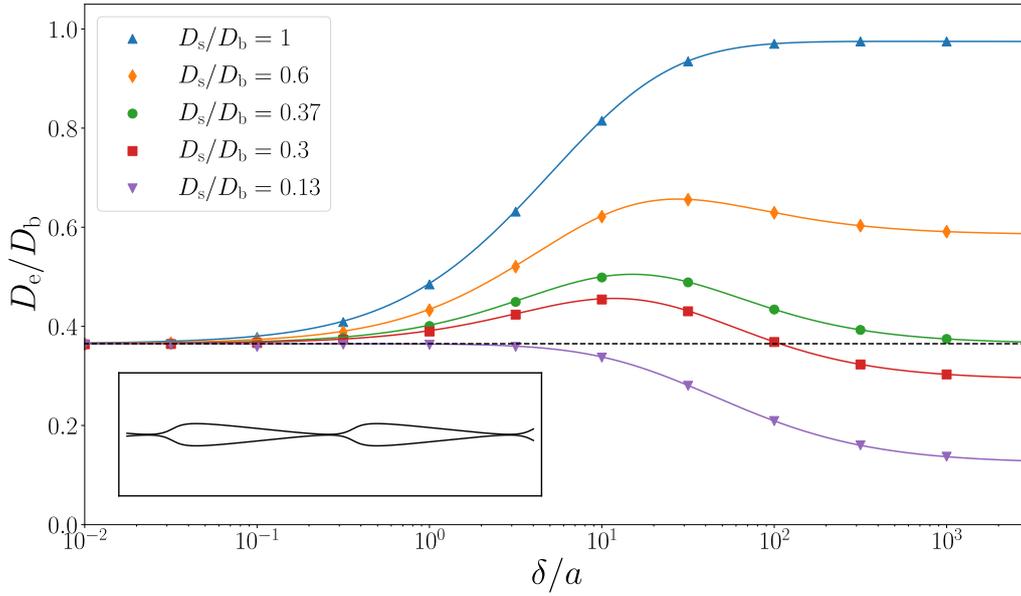


Figure 2.5 – Diffusivité effective en fonction de δ/a pour différentes valeurs de D_s/D_b pour un canal bidimensionnel dont la forme est donnée par l'équation $h(x)/a = 16 + 15 \arctan[\cos(2\pi x/L)/(\sin(2\pi x/L) + 3/2)] / \arctan(2/\sqrt{5})$ avec $L/a = 500$ (cf. encart), $k_a a/D_b = 1$. Traits pleins : prédiction théorique donnée par l'équation (2.104). Traits en pointillé : $D_e(\delta = 0)$. Points : données obtenues par intégration numérique des équations de Kubo.

et al. [86] pour un canal réfléchissant en dimension $d = 3$ et $d = 2$:

$$\frac{D_e}{D_b} \underset{\xi \rightarrow 0}{\sim} \frac{c \sin\left(\frac{\pi}{c}\right)}{2\pi} \frac{A^{1/c} \nu^{1/c-2}}{\langle g^2 \rangle} \frac{c}{c-1}, \quad \frac{D_e}{D_s} \underset{\xi \rightarrow +\infty}{\sim} \frac{c \sin\left(\frac{\pi}{c}\right)}{2\pi} \frac{A^{1/c} \nu^{1/c-1}}{\langle g \rangle}. \quad (2.102)$$

Dans ces configurations particulières, le processus de dispersion est entièrement contrôlé par la zone du canal où la hauteur est minimale. La diffusivité effective décroît comme $1/\nu^{d-1-1/c}$ dans la limite $\nu \rightarrow +\infty$.

En prenant par exemple un canal sinusoïdal, on a $c = 2$ et l'expression (2.101) se réécrit :

$$\frac{D_e}{D_b} \underset{\nu \rightarrow +\infty}{\sim} \frac{1}{\pi} \frac{V_c}{V + \delta S} \sqrt{\frac{2}{\tilde{R}_c}} f(2\xi\Delta), \quad (2.103)$$

avec les quantités $V = \pi a^2 L (\nu^2 \langle g^2 \rangle + 2\nu \langle g \rangle)$ et $S = 2\pi a L \nu \langle g \rangle$ qui correspondent respectivement au volume et la surface d'une période du canal dans la limite $\nu \rightarrow \infty$. De plus, cette expression fait intervenir le volume de la zone centrale $V_c = \pi a^2 L$, le rayon de courbure adimensionné $\tilde{R}_c = 1/2\nu A$ calculé au niveau du col ainsi que la fonction $f(x) = 1 + x + \sqrt{1+x}$.

4. Amélioration du résultat (2.91)

En reprenant les calculs de la diffusivité, cette fois-ci sans développer les termes en $\sqrt{1+h^2}$ dans les équations (2.79) et (2.80), il est possible de dériver le résultat suivant (cf. Annexe A, V.) :

$$D_e = \frac{1}{\left\langle h^{d-2} \left[h + (d-1)\delta\sqrt{1+h^2} \right] \right\rangle \left\langle h^{2-d} \left[D_b h + \frac{(d-1)D_s\delta}{\sqrt{1+h^2}} \right]^{-1} \right\rangle} + \mathcal{O}(\epsilon^2), \quad (2.104)$$

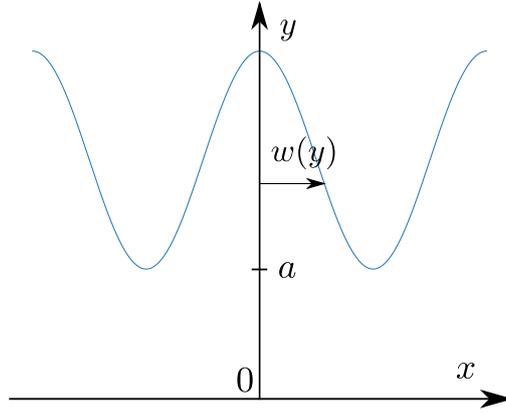


Figure 2.6 – Schéma d'un canal où est représenté la demi-largeur w (limite fortement ondulée).

dont nous retrouvons l'équation (2.91) en écrivant $\sqrt{1+h'^2} = 1 + \mathcal{O}(\epsilon^2)$. De manière remarquable, dans la limite $\delta \rightarrow +\infty$, nous retrouvons l'expression exacte de la diffusivité effective, pour des parois totalement adsorbantes, dérivée en début de cette section (cf. Eq. (2.74)) :

$$\lim_{\delta \rightarrow +\infty} D_e = \frac{D_s}{\langle h^{d-2} \sqrt{1+h'^2} \rangle \langle h^{2-d} \sqrt{1+h'^2} \rangle}. \quad (2.105)$$

En traçant cette nouvelle expression de D_e en fonction de δ pour la même configuration de canal que pour la Figure 2.4, un très bon accord avec les données numériques est cette fois-ci obtenu (cf. Figure 2.5). Ceci s'explique par le fait que l'on a une expression de la diffusivité qui est exacte dans la limite $\delta \rightarrow +\infty$. L'expression précédente (2.91) est vérifiée dans la limite $a/L \rightarrow 0$, or, pour le canal étudié ici, nous avons seulement $a \ll L$, d'où la différence entre les résultats théoriques et numériques de la Figure 2.4.

C. Dispersion dans des canaux périodiques fortement ondulés

($\epsilon = a/L \rightarrow +\infty$)

Dans cette dernière partie, nous souhaitons exprimer la diffusivité effective pour un canal dans la limite fortement ondulée ($a/L \rightarrow +\infty$) avec des parois semi-réfléchissantes. Nous notons y la distance orthogonale à l'axe du canal et $w(y)$ la demi-largeur des lobes des parois du canal (voir Figure 2.5). Pour simplifier, nous considérons des canaux dont les parois sont symétriques par rapport à l'axe $x = 0$ (comme sur la Figure 2.5). Cette hypothèse peut être relâchée en adaptant les calculs qui vont suivre, mais cela ne change pas le résultat final. En 2D, la métrique (2.22) est simplement un scalaire et s'écrit $g_{yy} = 1 + w'^2(y)$ et en 3D, les composantes du tenseur métrique s'écrivent $g_{yy} = 1 + w'^2(y)$, $g_{y\theta} = 0$ et $g_{\theta\theta} = y^2$. Pour étudier la limite fortement ondulée, nous effectuons un développement perturbatif en $1/\epsilon$ et nous choisissons les nouvelles variables $\tilde{x} = x/L$, $\tilde{y} = y/a$ ainsi que $w(y) = L\tilde{w}(\tilde{y}/a)$. Les équations de Kubo (2.19, 2.20, 2.21) s'écrivent dans cette configuration :

$$\frac{\partial^2 \tilde{f}_b}{\partial \tilde{x}^2} + \frac{1}{\epsilon^2 \tilde{y}^{d-2}} \frac{\partial}{\partial \tilde{y}} \left(\tilde{y}^{d-2} \frac{\partial \tilde{f}_b}{\partial \tilde{y}} \right) = 0, \quad (2.106)$$

$$\frac{D_s}{\epsilon^2 L^2 \tilde{y}^{d-2} \sqrt{1 + \frac{\tilde{w}'^2(\tilde{y})}{\epsilon^2}}} \frac{d}{d\tilde{y}} \left\{ \frac{\tilde{y}^{d-2}}{\sqrt{1 + \frac{\tilde{w}'^2(\tilde{y})}{\epsilon^2}}} \frac{d}{d\tilde{y}} [\tilde{f}_s - \delta L \tilde{w}(\tilde{y})] \right\} = k_d \tilde{f}_s(\tilde{y}) - k_a \tilde{f}_b[\tilde{w}(\tilde{y}), \tilde{y}], \quad (2.107)$$

$$\frac{D_b}{L\sqrt{1+\frac{\tilde{w}'^2(\tilde{y})}{\epsilon^2}}}\left[-\frac{\tilde{w}'(\tilde{y})}{\epsilon^2}\frac{\partial\tilde{f}_b}{\partial\tilde{y}}+\frac{\partial\tilde{f}_b}{\partial\tilde{x}}\right][\tilde{w}(\tilde{y}),\tilde{y}]=k_d\tilde{f}_s(\tilde{y})-k_a\tilde{f}_b[\tilde{w}(\tilde{y}),\tilde{y}]+\frac{D_b}{\sqrt{1+\frac{\tilde{w}'^2(\tilde{y})}{\epsilon^2}}}, \quad (2.108)$$

avec les notations $\tilde{f}_b = f_b/P_b^{\text{st},0}$ et $\tilde{f}_s = f_s/P_b^{\text{st},0}$. A l'ordre dominant en $1/\epsilon$, nous trouvons :

$$\frac{\partial^2\tilde{f}_b^0}{\partial\tilde{x}^2}=0, \quad k_d\tilde{f}_s^0(\tilde{y})-k_a\tilde{f}_b^0[\tilde{w}(\tilde{y}),\tilde{y}]=0, \quad (2.109)$$

$$\frac{D_b}{L}\frac{\partial\tilde{f}_b^0}{\partial\tilde{x}}[\tilde{w}(\tilde{y}),\tilde{y}]=k_d\tilde{f}_s^0(\tilde{y})-k_a\tilde{f}_b^0[\tilde{w}(\tilde{y}),\tilde{y}]+D_b. \quad (2.110)$$

La résolution de ces équations donne :

$$f_b^0(\tilde{x},\tilde{y})=\begin{cases} A^C(\tilde{y}) & , \text{ si } |\tilde{y}|\leq 1, \\ A^P(\tilde{y})+\tilde{x}L & , \text{ si } |\tilde{y}|> 1, \end{cases} \quad (2.111)$$

avec A^C et A^P des fonctions de \tilde{y} . La première solution correspond à la solution dans l'espace central du canal et satisfait les conditions aux limites périodiques du problème. La deuxième solution correspond à la solution périphérique et satisfait la condition aux limites donnée en (2.110). Cette dernière équation donne une contribution dans l'expression de la diffusivité effective, qui s'écrit :

$$D_e \underset{\epsilon\rightarrow+\infty}{=} D_b P_b^{\text{st},0} (V - V_p) = \frac{D_b V_c}{V + \delta S}, \quad (2.112)$$

avec V_c et V_p les volumes des zones centrales et périphériques respectivement et la densité de probabilité stationnaire $P_b^{\text{st},0} = (V + \delta S)^{-1}$. Le volume central a pour expression $V_c = 2aL$ en 2 dimensions et $V_c = \pi a^2 L$ en dimension 3. Cette expression peut se déterminer à l'aide d'un argument ergodique simple. Dans la région centrale, la particule traceur diffuse normalement. Dans les régions périphériques, elle diffuse essentiellement dans une direction orthogonale à l'axe du canal et donc ne contribue pas à la diffusivité globale. Le coefficient D_e est donc proportionnel au temps passé dans la région, ce qui donne l'équation (2.112). Dans cette limite, introduire des interactions aux parois a pour seul effet de diminuer la diffusivité effective. Dans la limite où les parois sont fortement attractives, on obtient :

$$\lim_{\delta\rightarrow+\infty} D_e = 0, \quad (2.113)$$

et l'on retrouve le résultat donné dans l'équation (2.76).

V. Conclusion sur la diffusion médiée par la surface

Dans ce chapitre, nous avons étudié le processus de diffusion médiée par la surface pour des milieux périodiques. Nous avons dérivé une expression formelle de la diffusivité effective (équation 2.18) que nous avons utilisé pour obtenir des expressions de D_e pour deux géométries : des réseaux périodiques de sphères ainsi que des canaux de hauteur périodique. Pour les obstacles sphériques attractifs, nous avons pu résoudre les équations de Kubo (2.19, 2.20, 2.21) et exprimer la diffusivité effective à l'aide d'une approche multi-échelle. Nous avons montré l'existence d'une valeur de diffusion à la surface notée D_s^* au delà de laquelle le fait d'ajouter de faibles interactions à la surface augmente la dispersion. L'expression analytique de la diffusivité obtenue à été comparée avec des données numériques. Nous l'avons aussi comparée avec des résultats

analytiques et numériques de la littérature [52, 64]. Ensuite, nous nous sommes penchés sur le cas de canaux de hauteur périodique dont les parois sont attractives. Nous avons de même mis en évidence une expression de D_s^* pour ce type de géométrie. L'effet de l'augmentation de la diffusivité effective par la diffusion médiée par la surface est beaucoup plus important dans le cas des canaux que dans celui des obstacles. Quelle que soit la géométrie considérée, nous avons montré l'inégalité : $D_s^* \leq D_b$. Tant que l'on a $D_s \geq D_s^*$, il est donc possible d'observer une augmentation de la dispersion lorsque les parois sont faiblement attractives même pour une faible diffusion à la surface $D_s \leq D_b$. A notre connaissance, il n'existait pas, jusqu'à présent, de théorie générale décrivant quantitativement ce mécanisme. Le formalisme dérivé ici est général et peut être appliqué à n'importe quel type de géométrie pour un problème de diffusion médiée par la surface.

Chapitre 3

Dispersion de Taylor dans des canaux périodiques

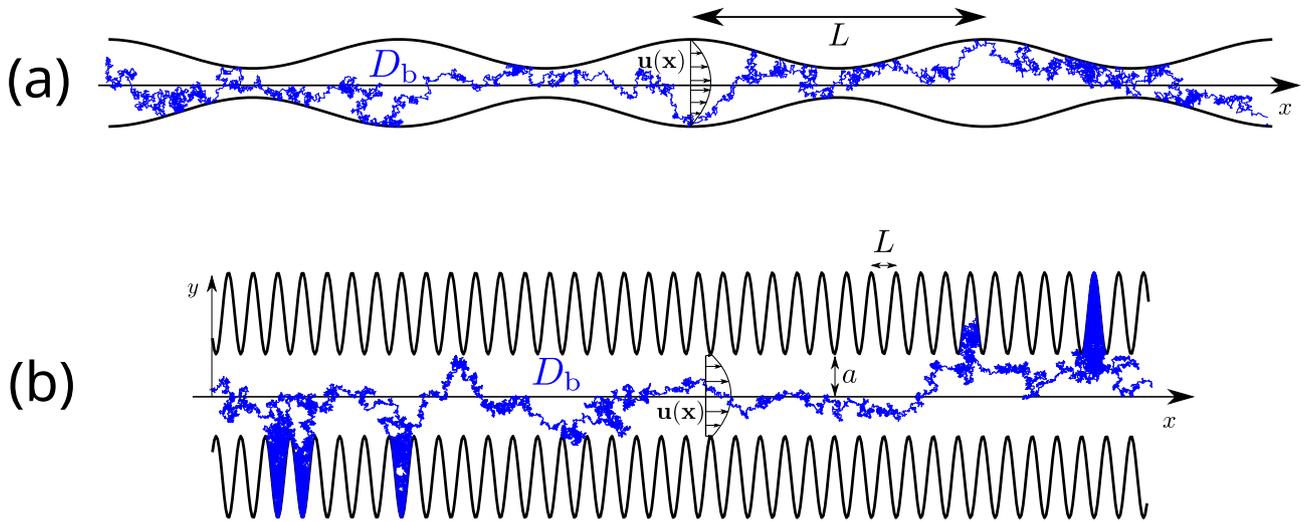


Figure 3.1 – Schéma illustrant des trajectoires stochastiques dans des canaux périodiques faiblement (a) et fortement ondulés (b) dans lesquels on considère un écoulement laminaire.

I. Contexte

La dispersion de Taylor décrit est un problème standard en hydrodynamique décrivant l'augmentation de la vitesse d'étalement d'un nuage de particules traceurs dû à un gradient de vitesse d'un fluide en écoulement. Ce gradient peut être obtenu en considérant un écoulement avec condition de non-glissement au niveau des parois du système. Ce mécanisme d'augmentation de la dispersion a d'abord été mis en évidence par Taylor et Aris [37–39] qui ont calculé la diffusivité effective résultante d'un écoulement laminaire dans un tube, en résolvant l'équation de diffusion. Ils obtiennent une expression de la diffusivité effective :

$$\frac{D_e}{D_b} = 1 + \frac{Pe^2}{48}, \quad (3.1)$$

avec $Pe = a\bar{V}/D_b$, \bar{V} la vitesse moyenne dans le tube, a le rayon du tube et D_b le coefficient de diffusion local. Le nombre de Péclet Pe est une quantité adimensionnée qui représente le

rapport des effets advectifs dus à l'écoulement sur les effets diffusifs induits par le mouvement Brownien. Ce mécanisme de dispersion peut être expliqué à l'aide de modèles discrets (voir les références [117, 118]). La dispersion de Taylor a largement été observée expérimentalement notamment en micro-fluidique [41, 43, 119]. Parmi les techniques pour calculer la diffusivité effective induite par un écoulement visqueux, on peut citer la méthode des moments [39, 92, 93, 120, 121], similaire à la théorie de macro-transport de Brenner [62, 94, 96], ou encore la méthode de variétés invariantes [122–124]. Le coefficient de diffusivité obtenu dépend de la géométrie des parois (comme par exemple la section des parois d'un canal micro-fluidique [41, 93]) et peut être drastiquement modifié si l'on considère par exemple un écoulement oscillant dans le temps [51, 66, 67, 93, 125]. Pour des milieux poreux, la présence d'hétérogénéités spatiales modifie complètement la dispersion par rapport à un milieu présentant une périodicité spatiale et donne un comportement pour la diffusivité $D_e \propto Pe$ dans la limite $Pe \gg 1$ [48, 49].

Dans le cas de milieux périodiques tels que des canaux avec écoulement, la plupart des études considèrent d'une part des parois essentiellement planes [66–68, 91–93], ou de hauteur sinusoïdale lentement variable [94–96]. D'autre part, la bibliographie concernant le phénomène de dispersion de Taylor dans des canaux périodiques est assez dispersée, la plupart des études se focalisant seulement sur des cas limites. Par exemple, pour des canaux avec écoulement de Stokes dans la limite de faibles ondulations, Martens *et al.* ont développé une expression de la diffusivité effective [99] qui est cohérente avec l'expression de Fick-Jacobs dans la limite $Pe \rightarrow 0$ mais qui tend vers une constante dans la limite $Pe \rightarrow +\infty$, ne retrouvant pas le terme de Taylor proportionnel à Pe^2 . Au contraire, Hoagland *et al.* [94] ont obtenu une expression modifiée de celle de Taylor et Aris en considérant un tube de rayon sinusoïdal dans la limite de Fick-Jacobs, de même pour Bolster *et al.* [95] qui ont considéré un canal sinusoïdal bidimensionnel dans la limite de faible ondulations. Or ces derniers ne retrouvent pas l'expression de Fick-Jacobs en prenant la limite sans écoulement. De plus, Adrover *et al.* [96] ont montré l'existence d'un plateau intermédiaire de D_e lorsque l'on augmente Pe . Enfin, nous pouvons citer les travaux de Smith [100] qui détermine une expression de la diffusivité cette fois-ci pour un canal de section A périodique en présence d'écoulement. Il obtient l'expression suivante :

$$\frac{D_e}{D_b} = \left\langle \left(\frac{A}{\langle A \rangle} \right)^3 \right\rangle, \quad (3.2)$$

avec $\langle \rangle$ la moyenne spatiale sur une période du canal. Cette expression ne comprend ni le terme de Taylor en Pe^2 , obtenu pour un canal plat, ni ne contient la limite de Fick-Jacobs.

Dans ce chapitre, nous allons essayer de clarifier cette situation en dérivant des expressions analytiques de la diffusivité effective, en utilisant une formulation de type *Kubo* [97, 98]. Nous nous concentrerons essentiellement sur des systèmes tels que des canaux symétriques de hauteur h quelconque de période L en présence d'écoulement laminaire. Nous examinerons dans le détail les limites de faibles ondulations (limite de Fick-Jacobs) et la limite opposée où les parois du canal présentent de fortes ondulations. Pour chacun de ces cas, nous calculerons en premier lieu le champ de vitesse. Puis, nous comparerons les expressions de la diffusivité obtenues avec celles de la littérature.

II. Dispersion de Taylor dans la limite de Fick-Jacobs ($a/L \rightarrow 0$)

A. Étude de l'écoulement

1. Équation de Stokes

Nous souhaitons dériver l'expression de l'écoulement dans un canal bidimensionnel ($d = 2$) symétrique de hauteur $h(x) = a\zeta(x/L)$, avec L la période du canal et a la hauteur minimale. Nous nous plaçons dans la limite de Fick-Jacobs (soit $a/L \rightarrow 0$, cf. Figure 3.1(a)). De plus, on considère un canal périodique tel que $h(x + L) = h(x)$. Sur chaque période, nous considérons une différence de pression constante notée $\Delta p = p(x, y) - p(x + L, y)$. L'équation de Stokes s'écrit :

$$\eta \nabla^2 \mathbf{u} = \nabla p, \quad (3.3)$$

avec $\mathbf{u}(\mathbf{x})$ et $p(\mathbf{x})$ les champs respectifs de vitesses et de pression et η la viscosité du fluide. L'incompressibilité de l'écoulement se traduit par l'équation :

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0. \quad (3.4)$$

Enfin, nous imposons une condition de non-glissement à la paroi :

$$\mathbf{u}[x, \pm h(x)] = 0, \quad (3.5)$$

et une condition périodique :

$$\mathbf{u}(x + L, y) = \mathbf{u}(x, y). \quad (3.6)$$

Une technique standard pour résoudre ce jeu d'équations consiste à introduire une fonction de courant [126] $\boldsymbol{\psi}(x, y) = \psi(x, y)\mathbf{e}_z$ telle que

$$\mathbf{u} = \nabla \times \boldsymbol{\psi}. \quad (3.7)$$

Nous pouvons vérifier que cette expression est cohérente avec l'équation (3.4) et que $\nabla \cdot \boldsymbol{\psi} = 0$. Nous avons ainsi :

$$u_x(x, y) = \frac{\partial \psi}{\partial y}, \quad u_y(x, y) = -\frac{\partial \psi}{\partial x}. \quad (3.8)$$

En prenant le rotationnel de l'équation (3.3) et en utilisant les propriétés des opérateurs $\nabla \times$ et ∇ , nous obtenons l'équation biharmonique suivante :

$$\nabla^4 \psi = 0, \quad (3.9)$$

qui s'écrit en coordonnées cartésiennes :

$$\frac{\partial^4 \psi}{\partial x^4} + 2\frac{\partial^4 \psi}{\partial x^2 \partial y^2} + \frac{\partial^4 \psi}{\partial y^4} = 0. \quad (3.10)$$

2. Conservation de l'énergie

Dans le cas où aucune force extérieure n'est appliquée au fluide, la conservation de l'énergie en hydrodynamique s'écrit de façon générale [127] :

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\int_V \frac{\rho u^2}{2} dV \right) = - \int_S \frac{\rho u^2}{2} \mathbf{u} \mathbf{n} dS + \int_S (\bar{\sigma} \mathbf{u}) \mathbf{n} dS - \int_V (\bar{\sigma} \nabla) \mathbf{u} dV, \quad (3.11)$$

avec V le volume de contrôle, S la surface, \mathbf{n} le vecteur normal à la surface pointant à l'extérieur du domaine, ρ la densité du fluide, et $\bar{\sigma}$ le tenseur de contraintes. Appliquons cette formule au canal périodique en se plaçant dans le cas d'un écoulement stationnaire. En prenant comme volume de contrôle V une période du canal (pour $0 \leq x \leq L$), nous obtenons, en utilisant les propriétés (3.5, 3.6) :

$$\int_S (\bar{\sigma} \mathbf{u}) \mathbf{n} dS = \int_V (\bar{\sigma} \nabla) \mathbf{u} dV. \quad (3.12)$$

Exprimons dans un premier temps le membre de gauche. Le tenseur des contraintes s'écrit :

$$\bar{\sigma} = \begin{pmatrix} -p + 2\eta \frac{\partial u_x}{\partial x} & \eta \left(\frac{\partial u_x}{\partial y} + \frac{\partial u_y}{\partial x} \right) \\ \eta \left(\frac{\partial u_x}{\partial y} + \frac{\partial u_y}{\partial x} \right) & -p + 2\eta \frac{\partial u_y}{\partial y} \end{pmatrix}. \quad (3.13)$$

A l'aide de cette expression, nous obtenons :

$$\begin{aligned} \int_S (\bar{\sigma} \mathbf{u}) \cdot \mathbf{n} dS &= -\mathbf{e}_x \cdot \int_{S, x=0} \bar{\sigma} \mathbf{u} dS + \mathbf{e}_x \cdot \int_{S, x=L} \bar{\sigma} \mathbf{u} dS \\ &= -[-p(0)] Q + [-p(L)] Q = \Delta p Q, \end{aligned} \quad (3.14)$$

avec le débit volumique :

$$Q = \mathbf{e}_x \cdot \int_S \mathbf{u} dS. \quad (3.15)$$

Dans un deuxième temps, examinons le membre de droite de l'équation (3.12) :

$$\int_V (\bar{\sigma} \nabla) \mathbf{u} dV = \eta \int_V dV \left\{ 2 \left[\left(\frac{\partial u_x}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial u_y}{\partial y} \right)^2 \right] + \left(\frac{\partial u_x}{\partial y} + \frac{\partial u_y}{\partial x} \right)^2 \right\}. \quad (3.16)$$

En utilisant la fonction de courant ψ , et en égalisant les deux membres de l'équation (3.12), on obtient :

$$\frac{\Delta p Q}{\eta} = \int_V dV \left[4 \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} - \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \right)^2 \right], \quad (3.17)$$

qui est une réécriture de la conservation de l'énergie.

3. Résolution des équations hydrodynamiques

Nous résolvons les équations précédentes (3.10, 3.15, 3.17) dans la limite où $a/L \rightarrow 0$. Pour cela, nous considérons à présent les nouvelles notations adimensionnées : $\tilde{x} = x/L$, $\tilde{y} = y/a$, $\epsilon = a/L$. Ces équations se réécrivent :

$$\epsilon^4 \frac{\partial^4 \psi}{\partial \tilde{x}^4} + 2\epsilon^2 \frac{\partial^4 \psi}{\partial \tilde{x}^2 \partial \tilde{y}^2} + \frac{\partial^4 \psi}{\partial \tilde{y}^4} = 0, \quad (3.18)$$

$$Q = \int_{-\zeta(\tilde{x})}^{\zeta(\tilde{x})} d\tilde{y} \frac{\partial \psi}{\partial \tilde{y}} = \psi[\zeta(\tilde{x})] - \psi[-\zeta(\tilde{x})], \quad (3.19)$$

$$\bar{Q}Q = \frac{2}{3} \int_0^1 d\tilde{x} \int_{-\zeta(\tilde{x})}^{\zeta(\tilde{x})} d\tilde{y} \left[4\epsilon^2 \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial \tilde{x} \partial \tilde{y}} \right)^2 + \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial \tilde{y}^2} - \epsilon^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial \tilde{x}^2} \right)^2 \right], \quad (3.20)$$

avec

$$\bar{Q} = \frac{2\Delta p a^3}{3\eta L}, \quad (3.21)$$

le débit pour un canal plat de hauteur a (cf. référence [128]). Nous résolvons ces équations dans la limite $\epsilon \rightarrow 0$, en considérant les ansatz suivants, et en identifiant les termes de même puissance en ϵ :

$$Q = Q_0 + \epsilon Q_1 + \mathcal{O}(\epsilon^2), \quad \psi = \psi_0(\tilde{x}, \tilde{y}) + \epsilon \psi_1(\tilde{x}, \tilde{y}) + \mathcal{O}(\epsilon^2). \quad (3.22)$$

A l'ordre dominant, nous avons :

$$\frac{\partial^4 \psi_0}{\partial \tilde{y}^4} = 0, \quad (3.23)$$

$$Q_0 = \psi_0[\zeta(\tilde{x})] - \psi_0[-\zeta(\tilde{x})], \quad (3.24)$$

$$\bar{Q}Q_0 = \frac{2}{3} \int_0^1 d\tilde{x} \int_{-\zeta(\tilde{x})}^{\zeta(\tilde{x})} d\tilde{y} \left(\frac{\partial^2 \psi_0}{\partial \tilde{y}^2} \right)^2. \quad (3.25)$$

D'une part, l'intégration de l'équation (3.23) donne :

$$\psi_0(\tilde{x}, \tilde{y}) = C_0(\tilde{x}) + C_1(\tilde{x})\tilde{y} + C_2(\tilde{x})\tilde{y}^2 + C_3(\tilde{x})\tilde{y}^3, \quad (3.26)$$

soit :

$$u_{x,0}(\tilde{x}, \tilde{y}) = \frac{\partial \psi_0}{\partial \tilde{y}}(\tilde{x}, \tilde{y}) = C_1(\tilde{x}) + 2C_2(\tilde{x})\tilde{y} + 3C_3(\tilde{x})\tilde{y}^2. \quad (3.27)$$

La condition de non-glissement en $\tilde{y} = \zeta(\tilde{x})$ et $\tilde{y} = -\zeta(\tilde{x})$ permet d'obtenir :

$$C_2(\tilde{x}) = 0, \quad (3.28)$$

$$C_1(\tilde{x}) + 3C_3(\tilde{x})\zeta^2(\tilde{x}) = 0. \quad (3.29)$$

D'autre part, la symétrie de l'écoulement impose que :

$$\psi_0[\zeta(\tilde{x})] = -\psi_0[-\zeta(\tilde{x})], \quad (3.30)$$

ce qui implique, en utilisant l'équation (3.24) :

$$C_0(\tilde{x}) = 0, \quad (3.31)$$

$$C_1(\tilde{x})\zeta(\tilde{x}) + C_3(\tilde{x})\zeta^3(\tilde{x}) = \frac{Q_0}{2}. \quad (3.32)$$

En combinant les équations (3.29, 3.32), nous trouvons :

$$\psi_0(\tilde{x}, \tilde{y}) = \frac{Q_0 \tilde{y}}{4\zeta^3(\tilde{x})} [3\zeta^2(\tilde{x}) - \tilde{y}^2]. \quad (3.33)$$

En injectant cette solution dans l'équation (3.25), nous obtenons :

$$\bar{Q}Q_0 = Q_0^2 \langle \zeta^{-3} \rangle, \quad (3.34)$$

soit :

$$Q_0 = \frac{\bar{Q}}{\langle \zeta^{-3} \rangle}. \quad (3.35)$$

On remarque dans cette équation que Q_0 est plus grand que \bar{Q} . En effet, étant donné que $\zeta(x) \geq 1$, $\forall x$, on a alors $\zeta^{-3}(x) \leq 1$, $\forall x$. L'intégration conserve le sens de l'inégalité, ce qui donne $\langle \zeta^{-3} \rangle \leq 1$. Le fait que $Q_0 \geq \bar{Q}$ découle directement de la variation de la hauteur du canal. On peut maintenant donner l'expression de l'écoulement de Poiseuille à l'ordre dominant en ϵ :

$$u_x(x, y) = \frac{\Delta p}{2\eta a} \epsilon \left[\frac{h(x)^2 - y^2}{h(x)^3 \langle h^{-3} \rangle} \right] + \mathcal{O}(\epsilon^3), \quad (3.36)$$

$$u_y(x, y) = \frac{\Delta p}{2\eta a} \epsilon \frac{h'(x)y}{h(x)} \left[\frac{h(x)^2 - y^2}{h(x)^3 \langle h^{-3} \rangle} \right] + \mathcal{O}(\epsilon^3). \quad (3.37)$$

Nous retrouvons l'expression standard pour un flot de Poiseuille dans un canal plat en prenant $h(x) = a$. La technique employée ici permet de calculer les ordres supérieurs en ϵ , mais nous pourrions nous contenter simplement de l'expression de l'ordre dominant pour la suite des calculs. Pour un canal cylindrique de rayon $h(x)$, un calcul similaire [129] donne :

$$u_x(x, r) = \frac{\Delta p}{4\eta a} \epsilon \left[\frac{h^2(x) - r^2}{h^4(x) \langle h^{-4} \rangle} \right] + \mathcal{O}(\epsilon^3), \quad (3.38)$$

$$u_r(x, r) = \frac{\Delta p}{4\eta a} \epsilon \frac{h'(x)r}{h(x)} \left[\frac{h^2(x) - r^2}{h^4(x) \langle h^{-4} \rangle} \right] + \mathcal{O}(\epsilon^3), \quad (3.39)$$

avec (x, r) les coordonnées cylindriques.

B. Expression générale de la diffusivité

Dans les références [97, 98], une expression générale de la diffusivité effective est dérivée pour des systèmes hors-équilibre. Dans le cas que nous étudions ici, cette quantité s'écrit :

$$D_e = D_b - \int_V d\mathbf{x} \nabla_{\mathbf{x}}(x) \cdot (D_b \nabla_{\mathbf{x}} - \mathbf{u}) f_b(\mathbf{x}), \quad (3.40)$$

avec V le volume d'une période du canal. Cette expression fait intervenir une fonction f_b qui satisfait l'équation :

$$\nabla_{\mathbf{x}} \cdot [D_b \nabla_{\mathbf{x}} f_b(\mathbf{x}) - \mathbf{u}(\mathbf{x}) f_b(\mathbf{x})] = P_b^{\text{st}}(\mathbf{x}) [\mathcal{V} - \nabla_{\mathbf{x}}(x) \cdot \mathbf{u}(\mathbf{x})], \quad (3.41)$$

ainsi que la condition aux limites :

$$\mathbf{n} \cdot \nabla_{\mathbf{x}} f_b(\mathbf{x}) = P_b^{\text{st}}(\mathbf{x}) \nabla_{\mathbf{x}}(x) \cdot \mathbf{n}, \quad (3.42)$$

et la propriété :

$$\int_V d\mathbf{x} f_b(\mathbf{x}) = 0. \quad (3.43)$$

Aussi, la symétrie du problème impose que :

$$\frac{\partial f_b}{\partial y}(x, y = 0) = 0. \quad (3.44)$$

Nous avons aussi dans ces équations le champ de vitesse \mathbf{u} satisfaisant l'équation de Stokes (3.3) ainsi que la vitesse moyenne :

$$\mathcal{V} = \int_V d\mathbf{x} P_b^{\text{st}}(\mathbf{x}) \nabla_{\mathbf{x}}(x) \cdot \mathbf{u}(\mathbf{x}). \quad (3.45)$$

Enfin, la densité de probabilité stationnaire P_b^{st} est solution de l'équation de Fokker-Planck :

$$\nabla_{\mathbf{x}} \cdot [D_b \nabla_{\mathbf{x}} P_b^{\text{st}}(\mathbf{x}) - \mathbf{u}(\mathbf{x}) P_b^{\text{st}}(\mathbf{x})] = 0, \quad (3.46)$$

et satisfait la condition aux limites :

$$\mathbf{n} \cdot \nabla_{\mathbf{x}} P_b^{\text{st}}(\mathbf{x}) = 0. \quad (3.47)$$

Dans le cas d'un écoulement incompressible, la densité de probabilité stationnaire, qui vérifie les conditions aux limites périodiques, s'écrit tout simplement :

$$P_b^{\text{st}}(\mathbf{x}) = \frac{1}{V} = \frac{\epsilon}{2a^2 \langle \zeta \rangle}. \quad (3.48)$$

C. Diffusivité effective pour $\Delta p \sim C^{\text{st}}$ dans la limite $\epsilon = a/L \rightarrow 0$

Nous souhaitons résoudre ces équations dans la limite $a/L \rightarrow 0$. Pour cela, nous utilisons dans la suite les variables adimensionnées \tilde{x} , \tilde{y} , ϵ utilisées dans la section précédente. Nous avons déterminé précédemment (cf. équations (3.36), (3.37)) l'expression du flot dans la limite $\epsilon \rightarrow 0$. En notant $h(x) = a\zeta(x/L)$ la hauteur périodique du canal, l'ordre dominant s'écrit :

$$u_x(\tilde{x}, \tilde{y}) = U_0 \epsilon g(\tilde{x}, \tilde{y}) + \mathcal{O}(\epsilon^3), \quad u_y(\tilde{x}, \tilde{y}) = U_0 \epsilon^2 \frac{\zeta'(\tilde{x}) \tilde{y}}{\zeta(\tilde{x})} g(\tilde{x}, \tilde{y}) + \mathcal{O}(\epsilon^4), \quad (3.49)$$

avec :

$$U_0 = \frac{\Delta p}{2\eta a^2 \langle h^{-3} \rangle}, \quad g(\tilde{x}, \tilde{y}) = \frac{\zeta^2(\tilde{x}) - \tilde{y}^2}{\zeta^3(\tilde{x})}, \quad (3.50)$$

ce qui donne pour la vitesse moyenne :

$$\mathcal{V} = \frac{2U_0}{3 \langle \zeta \rangle} \epsilon + \mathcal{O}(\epsilon^3). \quad (3.51)$$

Nous utiliserons dans la suite le nombre de Péclet :

$$\text{Pe} = \frac{2aU_0}{3D_b}. \quad (3.52)$$

Avec les notations adimensionnées, les équations (3.46, 3.47) se réécrivent :

$$D_b \left[\epsilon^2 \frac{\partial^2 f_b}{\partial \tilde{x}^2} + \frac{\partial^2 f_b}{\partial \tilde{y}^2} \right] - a\epsilon u_x \frac{\partial f_b}{\partial \tilde{x}} - a u_y \frac{\partial f_b}{\partial \tilde{y}} = a^2 P_b^{\text{st}} [\mathcal{V} - u_x(x, y)], \quad (3.53)$$

$$\left[\frac{\partial f_b}{\partial \tilde{y}} - \epsilon^2 \zeta'(\tilde{x}) \frac{\partial f_b}{\partial \tilde{x}} \right] [\tilde{x}, \zeta(\tilde{x})] = -P_b^{\text{st}} \zeta'(\tilde{x}) a \epsilon. \quad (3.54)$$

Nous allons résoudre ces équations en utilisant l'ansatz :

$$f_b(x, y) = f_b^0(\tilde{x}, \tilde{y}) + \epsilon f_b^1(\tilde{x}, \tilde{y}) + \epsilon^2 f_b^2(\tilde{x}, \tilde{y}) + (\epsilon^3) \quad (3.55)$$

A l'ordre dominant et à l'ordre 1 en ϵ , nous obtenons simplement :

$$f_b^0(\tilde{x}, \tilde{y}) = f_b^0(\tilde{x}), \quad f_b^1(\tilde{x}, \tilde{y}) = f_b^1(\tilde{x}). \quad (3.56)$$

A l'ordre 2, les équations sont plus intéressantes car elles font intervenir les termes de l'écoulement :

$$\frac{\partial^2 f_b^0}{\partial \tilde{x}^2} + \frac{\partial^2 f_b^2}{\partial \tilde{y}^2} - \frac{3\text{Pe}}{2} g(\tilde{x}, \tilde{y}) \left[\frac{\partial f_b^0}{\partial \tilde{x}} + \frac{\zeta'(\tilde{x}) \tilde{y}}{\zeta(\tilde{x})} \frac{\partial f_b^0}{\partial \tilde{y}} \right] = \frac{\text{Pe}}{2a \langle \zeta \rangle} \left[\frac{1}{\langle \zeta \rangle} - \frac{3}{2} g(\tilde{x}, \tilde{y}) \right], \quad (3.57)$$

$$\left[\frac{\partial f_b^2}{\partial \tilde{y}} - \zeta'(\tilde{x}) \frac{\partial f_b^0}{\partial \tilde{x}} \right] [\tilde{x}, \zeta(\tilde{x})] = -\frac{\zeta'(\tilde{x})}{2a \langle \zeta \rangle}, \quad (3.58)$$

ce qui donne après simplification :

$$\frac{\partial^2 f_b^2}{\partial \tilde{y}^2} = -\frac{d^2 f_b^0}{d\tilde{x}^2} + \frac{\text{Pe}}{2a \langle \zeta \rangle} \left[\frac{1}{\langle \zeta \rangle} - \frac{3}{2} g(\tilde{x}, \tilde{y}) \right] + \frac{3\text{Pe}}{2} g(\tilde{x}, \tilde{y}) \frac{df_b^0}{d\tilde{x}}, \quad (3.59)$$

$$\frac{\partial f_b^2}{\partial \tilde{y}} [\tilde{x}, \zeta(\tilde{x})] = \zeta'(\tilde{x}) \frac{df_b^0}{d\tilde{x}}(\tilde{x}) - \frac{\zeta'(\tilde{x})}{2a \langle \zeta \rangle}. \quad (3.60)$$

Après intégration et en utilisant la propriété de symétrie (3.44), nous obtenons une équation différentielle que vérifie f_b^0 :

$$\zeta(\tilde{x}) \frac{d^2 f_b^0}{d\tilde{x}^2} + [\zeta'(\tilde{x}) - \text{Pe}] \frac{df_b^0}{d\tilde{x}} = \frac{\text{Pe}}{2a \langle \zeta \rangle^2} \zeta(\tilde{x}) + \frac{\zeta'(\tilde{x}) - \text{Pe}}{2a \langle \zeta \rangle}. \quad (3.61)$$

La solution de cette équation est :

$$\frac{df_b^0}{d\tilde{x}}(\tilde{x}) = \frac{1}{2a \langle \zeta \rangle} + \frac{\text{Pe}}{2a \langle \zeta \rangle^2} \frac{e^{\text{Pe}A_1(\tilde{x})}}{\zeta(\tilde{x})} \left[\int_0^{\tilde{x}} du \zeta(u) e^{-\text{Pe}A_1(u)} - B_0 \right], \quad (3.62)$$

avec

$$A_n(\tilde{x}) = \int_0^{\tilde{x}} \frac{du}{\zeta^n(u)}, \quad (3.63)$$

et B_0 une constante d'intégration. En utilisant la propriété de périodicité de f_b , on détermine la constante :

$$B_0 = \frac{\langle \zeta e^{-\text{Pe}A_1} \rangle}{1 - e^{-\text{Pe} \langle \zeta^{-1} \rangle}}. \quad (3.64)$$

Puis en intégrant une deuxième fois, il vient :

$$f_b^0(\tilde{x}) = \frac{1}{2a \langle \zeta \rangle^2} \left\{ e^{\text{Pe}A_1(\tilde{x})} \int_0^{\tilde{x}} du \zeta(u) e^{-\text{Pe}A_1(u)} - \int_0^{\tilde{x}} du \zeta(u) - B_0 e^{\text{Pe}A_1(\tilde{x})} \right\} + \frac{\tilde{x}}{2a \langle \zeta \rangle} + B_1. \quad (3.65)$$

La constante B_1 est obtenue en utilisant la propriété (3.43), ce qui donne :

$$B_1 = -\frac{1}{4a \langle \zeta \rangle} + \frac{1}{2a \langle \zeta \rangle^2} \left\langle \int_0^{\tilde{x}} du \zeta(u) \right\rangle + \frac{1}{2a \langle \zeta \rangle^3} \frac{\langle \zeta e^{\text{Pe}A_1} \rangle \langle \zeta e^{-\text{Pe}A_1} \rangle}{1 - e^{-\text{Pe} \langle \zeta^{-1} \rangle}} - \frac{1}{2a \langle \zeta \rangle^3} \left\langle \zeta e^{\text{Pe}A_1} \int_0^{\tilde{x}} du \zeta(u) e^{-\text{Pe}A_1(u)} \right\rangle. \quad (3.66)$$

En injectant la solution dans l'équation générale (3.40), nous obtenons finalement l'expression de la diffusivité effective à l'ordre dominant en ϵ :

$$\frac{D_e}{D_b} = \frac{\text{Pe}}{\langle \zeta \rangle^3} \frac{1}{1 - e^{-\text{Pe} \langle \zeta^{-1} \rangle}} \left[\left\langle \zeta e^{\text{Pe}A_1} \int_{\tilde{x}}^1 du \zeta(u) e^{-\text{Pe}A_1(u)} \right\rangle + e^{-\text{Pe} \langle \zeta^{-1} \rangle} \left\langle \zeta e^{\text{Pe}A_1} \int_0^{\tilde{x}} du \zeta(u) e^{-\text{Pe}A_1(u)} \right\rangle \right] + \mathcal{O}(\epsilon^2), \quad \text{Pe} = \frac{\Delta p a^2}{3D_b \langle \zeta^{-3} \rangle \eta}. \quad (3.67)$$

où nous retrouvons le résultat dérivé par Martens *et al.* [99]. On peut s'assurer que nous retrouvons bien le résultat de Fick-Jacobs dans la limite sans écoulement :

$$\lim_{\text{Pe} \rightarrow 0} D_e = \frac{D_b}{\langle h \rangle \langle h^{-1} \rangle}. \quad (3.68)$$

Dans la limite opposée, en utilisant le fait que

$$\lim_{\text{Pe} \rightarrow +\infty} \text{Pe} e^{\text{Pe}[A_n(\tilde{x}) - A_n(u)]} \underset{u > \tilde{x}}{=} \frac{\delta(\tilde{x} - u)}{A'_n(u)}, \quad (3.69)$$

cela donne :

$$\lim_{\text{Pe} \rightarrow +\infty} D_e = D_b \frac{\langle h^3 \rangle}{\langle h \rangle^3}, \quad (3.70)$$

où nous obtenons le résultat dérivé par Smith [100].

En notant $h(x) = H + \delta h(x)$ avec H la hauteur moyenne du canal et δh une faible perturbation telle que $\langle \delta h \rangle = 0$, les équations (3.68) et (3.70) se réécrivent respectivement :

$$\lim_{\text{Pe} \rightarrow 0} D_e = D_b \left\{ 1 - \frac{\langle \delta h^2 \rangle}{H^2} + o\left[\langle \delta h^2 \rangle\right] \right\}, \quad \lim_{\text{Pe} \rightarrow \infty} D_e = D_b \left\{ 1 + 3 \frac{\langle \delta h^2 \rangle}{H^2} + o\left[\langle \delta h^2 \rangle\right] \right\}. \quad (3.71)$$

Il est intéressant de constater que nous retrouvons exactement les expressions asymptotiques dérivées dans la référence [51] dans laquelle Marbach *et al.* s'intéressent à identifier les mécanismes de dispersion induits par des surfaces fluctuantes.

En outre, nous pouvons montrer que $D_e(\text{Pe} \rightarrow 0) \leq D_e(\text{Pe} \rightarrow +\infty)$ en utilisant l'inégalité de Cauchy-Schwarz (cf. équation (A.47) en Annexe) suivante :

$$\langle \zeta \rangle^2 \leq \langle \zeta^3 \rangle \langle \zeta^{-1} \rangle. \quad (3.72)$$

Dans le cas d'un canal plat [$\zeta(\tilde{x}) = 1$], nous obtenons tout simplement : $D_e = D_b$, $\forall \text{Pe}$. En effet, le résultat devient trivial dans ce cas car il n'y a pas d'effet entropique. Dans le cas d'un

canal cylindrique faiblement ondulé, nous obtenons (cf. Annexe C. I.) :

$$\frac{D_e}{D_b} = \frac{\text{Pe}}{\langle \zeta^2 \rangle^3} \frac{1}{1 - e^{-\text{Pe}\langle \zeta^{-2} \rangle}} \left[\left\langle \zeta^2 e^{\text{Pe}A_2} \int_{\tilde{x}}^1 du \zeta^2(u) e^{-\text{Pe}A_2(u)} \right\rangle + e^{-\text{Pe}\langle \zeta^{-2} \rangle} \left\langle \zeta^2 e^{\text{Pe}A_2} \int_0^{\tilde{x}} du \zeta^2(u) e^{-\text{Pe}A_2(u)} \right\rangle \right] + \mathcal{O}(\epsilon^2), \quad \text{Pe} = \frac{\Delta p a^2}{8D_b \langle \zeta^{-4} \rangle \eta}. \quad (3.73)$$

Il est cependant surprenant de constater que la diffusivité atteint un plateau dans la limite $\text{Pe} \rightarrow +\infty$. En effet, nous devrions nous attendre à obtenir que la diffusivité $D_e \propto \text{Pe}^2$ comme c'est le cas pour un écoulement de Taylor. Il serait donc intéressant de poursuivre l'analyse perturbative et de déterminer la correction en ϵ^2 de la diffusivité effective. Dans la section suivante, nous proposons une autre méthode pour déterminer le terme de Taylor proportionnel à Pe^2 .

D. Diffusivité effective pour $\Delta p/L \sim C^{\text{st}}$ dans la limite $a/L \rightarrow 0$

Au lieu de poursuivre l'analyse perturbative de la section précédente et de déterminer les ordres suivants, nous prenons cette fois-ci $\Delta p/L \sim C^{\text{st}}$ en prenant la limite $\epsilon \rightarrow 0$. Le champ de vitesse se réécrit donc à l'ordre dominant :

$$u_x(\tilde{x}, \tilde{y}) = U'_0 g(\tilde{x}, \tilde{y}) + \mathcal{O}(\epsilon^2), \quad u_y(\tilde{x}, \tilde{y}) = U'_0 \epsilon \frac{\zeta'(\tilde{x}) \tilde{y}}{\zeta(\tilde{x})} g(\tilde{x}, \tilde{y}) + \mathcal{O}(\epsilon^3), \quad (3.74)$$

avec

$$U'_0 = \frac{\Delta p a^2}{2 \langle \zeta^{-3} \rangle \eta L}, \quad \text{Pe}' = \frac{2U'_0 a}{3D_b}, \quad (3.75)$$

et la vitesse moyenne :

$$\mathcal{V}' = \frac{2U'_0}{3 \langle \zeta \rangle} + \mathcal{O}(\epsilon^2). \quad (3.76)$$

Nous reprenons la même analyse perturbative des équations précédentes (3.53, 3.54) avec la nouvelle expression du champ de vitesse. A l'ordre dominant en ϵ , on trouve :

$$f_b^0(\tilde{x}, \tilde{y}) = f_b^0(\tilde{x}). \quad (3.77)$$

Au premier ordre, les équations s'écrivent :

$$\frac{\partial^2 f_b^1}{\partial \tilde{y}^2} - \frac{3\text{Pe}'}{2} g(\tilde{x}, \tilde{y}) \left[\frac{\partial f_b^0}{\partial \tilde{x}} + \frac{\zeta'(\tilde{x}) \tilde{y}}{\zeta(\tilde{x})} \frac{\partial f_b^0}{\partial \tilde{y}} \right] = \frac{\text{Pe}'}{2a \langle \zeta \rangle} \left[\frac{1}{\langle \zeta \rangle} - \frac{3}{2} g(\tilde{x}, \tilde{y}) \right], \quad (3.78)$$

$$\frac{\partial f_b^1}{\partial \tilde{y}} [\tilde{x}, \zeta(\tilde{x})] = 0. \quad (3.79)$$

En combinant ces deux équations, nous en déduisons :

$$\frac{df_b^0}{d\tilde{x}}(\tilde{x}) = \frac{1}{2a \langle \zeta \rangle} \left[1 - \frac{\zeta(\tilde{x})}{\langle \zeta \rangle} \right], \quad (3.80)$$

$$f_b^1(\tilde{x}, \tilde{y}) = -\frac{3\text{Pe}' \zeta(\tilde{x})}{4a \langle \zeta \rangle^2} \left[\frac{\zeta^2(\tilde{x}) \tilde{y}^2 / 2 - \tilde{y}^4 / 12}{\zeta^3(\tilde{x})} \right] + \frac{\text{Pe}' \tilde{y}^2}{4a \langle \zeta \rangle^2} + \text{Pe}' G(\tilde{x}). \quad (3.81)$$

Pour déterminer l'expression de D_e à l'ordre dominant, il ne nous reste plus qu'à déterminer la fonction $G(\tilde{x})$. Pour cela, poursuivons l'itération à l'ordre 2 :

$$\frac{\partial^2 f_b^0}{\partial \tilde{x}^2} + \frac{\partial^2 f_b^2}{\partial \tilde{y}^2} - \frac{3\text{Pe}'}{2} g(\tilde{x}, \tilde{y}) \left[\frac{\partial f_b^1}{\partial \tilde{x}} + \frac{\zeta'(\tilde{x}) \tilde{y}}{\zeta(\tilde{x})} \frac{\partial f_b^1}{\partial \tilde{y}} \right] = 0, \quad (3.82)$$

$$\left[\frac{\partial f_b^2}{\partial \tilde{y}} - \frac{\zeta'(\tilde{x})^2}{2} \frac{\partial f_b^0}{\partial \tilde{y}} - \zeta'(\tilde{x}) \frac{\partial f_b^0}{\partial \tilde{x}} \right] [\tilde{x}, \zeta(\tilde{x})] = -\frac{\zeta'(\tilde{x})}{2a \langle \zeta \rangle}, \quad (3.83)$$

ce qui donne, après regroupement des équations :

$$\zeta(\tilde{x}) \frac{d^2 f_b^0}{d\tilde{x}^2} + \zeta'(\tilde{x}) \frac{df_b^0}{d\tilde{x}} - \frac{\zeta'(\tilde{x})}{aC} = \text{Pe}'^2 \left[G'(\tilde{x}) - \frac{11}{280} \frac{\zeta(\tilde{x}) \zeta'(\tilde{x})}{a \langle \zeta \rangle^2} \right]. \quad (3.84)$$

Après intégration, nous obtenons à l'aide de la condition (3.43) :

$$G(\tilde{x}) = \frac{\zeta^2(\tilde{x})}{a \langle \zeta \rangle^2} \left(\frac{11}{560} - \frac{1}{2\text{Pe}'^2} \right) + \frac{\langle \zeta^3 \rangle}{2a \langle \zeta \rangle^3} \left(\frac{2}{105} + \frac{1}{\text{Pe}'^2} \right). \quad (3.85)$$

Finalement, la diffusivité effective dans le cas où $\Delta p/L \sim C^{\text{st}}$ s'écrit à l'ordre dominant en ϵ :

$$\frac{D_e}{D_b} = \frac{\langle \zeta^3 \rangle}{\langle \zeta \rangle^3} \left(1 + \frac{2}{105} \text{Pe}'^2 \right) + \mathcal{O}(\epsilon^2), \quad \text{Pe}' = \frac{\Delta p a^3}{3D_b \langle \zeta^{-3} \rangle \eta L}, \quad (3.86)$$

où nous retrouvons le terme correspondant à la dispersion de Taylor en Pe^2 ainsi que le préfacteur $2/105$ obtenu dans le cas d'un canal plat [130].

Comparons cette formule avec un résultat de la littérature [95]. Dans cette étude, Bolster *et al.* considèrent un canal sinusoïdal symétrique de hauteur : $h(x) = \bar{h} [1 + 2a \sin(2\pi x/L)]$. Leur résultat s'écrit pour la partie de Taylor de la diffusivité (notée D_e^{T}) avec nos notations :

$$\frac{D_e^{\text{T}}}{D_b} = \left(\frac{2}{105} + \frac{2a^2}{5} \right) \text{Pe}'^2. \quad (3.87)$$

Or, avec l'expression (3.86), nous obtenons :

$$\frac{D_e^{\text{T}}}{D_b} = \left(\frac{2}{105} + \frac{4a^2}{35} \right) \text{Pe}'^2. \quad (3.88)$$

Nous pouvons vérifier que notre expression (3.86) est correcte, et qu'elle est en accord avec les simulations numériques (cf. Figure 3.2). Nous pouvons supposer que l'erreur dans le résultat (3.87) vient de l'approximation faite à l'équation (24) dans la référence [95], qui est appelée approximation de Taylor.

Dans le cas d'un tube ondulé, un calcul similaire permet d'obtenir (cf. Annexe C. II.) :

$$\frac{D_e}{D_b} = \frac{1}{\langle \zeta^2 \rangle^3} \left(\langle \zeta^6 \rangle + \frac{1}{48} \text{Pe}'^2 \langle \zeta^4 \rangle \right) + \mathcal{O}(\epsilon^2), \quad \text{Pe}' = \frac{\Delta p a^3}{8D_b \langle \zeta^{-4} \rangle \eta L}, \quad (3.89)$$

où l'on retrouve l'expression de Taylor-Aris [37–39] dans le cas où on considère un canal plat (*i.e.* $\zeta(\tilde{x}) = 1$). Dans le cas d'un canal sinusoïdal, nous retrouvons l'expression dérivée par Hoagland et Prud'Homme [94]. Ces formules générales (3.86, 3.89) sont cohérentes avec l'expression de la diffusivité effective déterminée dans la référence [100] en prenant la limite $\text{Pe}' \rightarrow 0$.

E. Comparaison avec les résultats numériques

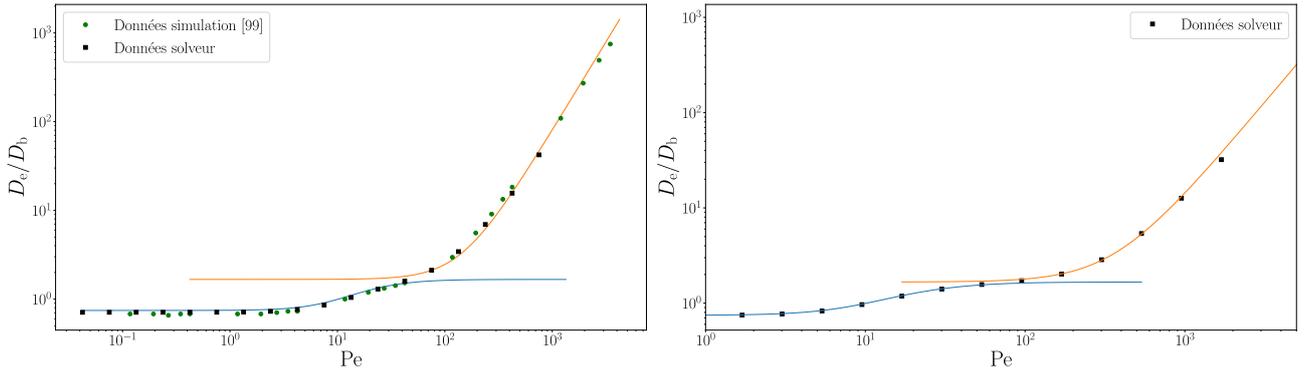


Figure 3.2 – Diffusivité effective pour un canal sinusoïdal : $h(x)/a = [1 + 2(1 - \cos(2\pi x/L))]$. Comparaison entre les résultats analytiques (eq. (3.67) en bleu et eq. (3.86) en jaune) et les données numériques de la référence [99] en vert ainsi que des données issues de Comsol© en noir. Gauche : $\epsilon = 0.05$; Droite : $\epsilon = 0.02$.

Nous avons obtenu deux expressions de la diffusivité effective, l'une en prenant $\Delta p \sim C^{\text{st}}$ et l'autre en prenant $\Delta p/L \sim C^{\text{st}}$. La première équation (3.67) décrit la modification de l'expression de Lifson-Jackson (eq. 2.91) en présence d'écoulement visqueux mais pas la dispersion de Taylor. Au contraire, nous obtenons un régime intermédiaire lorsque $Pe \rightarrow +\infty$, noté D_e^{int} :

$$D_e^{\text{int}} = D_b \frac{\langle \zeta^{3(d-1)} \rangle}{\langle \zeta^{(d-1)} \rangle^3}, \quad (3.90)$$

avec d la dimension du canal. Il serait intéressant de poursuivre les calculs aux ordres suivants et de déterminer la correction de la diffusivité à l'ordre ϵ^2 , pour vérifier notamment si l'on obtient bien le terme de Taylor en Pe^2 . Pour l'autre équation (3.86), nous trouvons l'inverse c'est à dire que nous obtenons l'expression de Taylor mais pas le résultat de Lifson-Jackson. En effet, nous retrouvons l'expression donnée par l'équation (3.90) en prenant la limite $Pe' \rightarrow 0$. Cela vient du fait que l'on a choisi $\Delta p/L \sim C^{\text{st}}$, ce qui vient écranter l'effet du piégeage entropique dû à la variation de la hauteur des parois pour donner directement le régime intermédiaire donné par l'équation (3.90) dans la limite d'écoulement faible. Dans ce régime, la diffusivité est indépendante du nombre de Péclet. Nous notons aussi l'importance du choix de la mise à l'échelle des grandeurs physiques. Nous observons un bon accord entre les données issues de simulations numériques et les expressions analytiques asymptotiques de la diffusivité (cf. Figure 3.2). De plus, ces graphiques montrent clairement une compétition entre deux régimes : un régime dominé par les effets entropiques ($Pe \ll 1$) et un autre où les effets advectifs sont dominants ($Pe \gg 1$).

F. Impact de l'asymétrie du canal sur l'écoulement

Nous souhaitons étudier l'impact de l'asymétrie du canal sur la diffusivité. Pour cela, nous considérons un canal bidimensionnel de hauteur :

$$\frac{h(x)}{a} = 1 + b \left\{ \frac{\arctan \left[\frac{\cos\left(\frac{2\pi x}{L}\right)}{\sin\left(\frac{2\pi x}{L}\right) + c} \right]}{\arctan\left(\frac{1}{\sqrt{c^2 - 1}}\right)} + 1 \right\}, \quad (3.91)$$

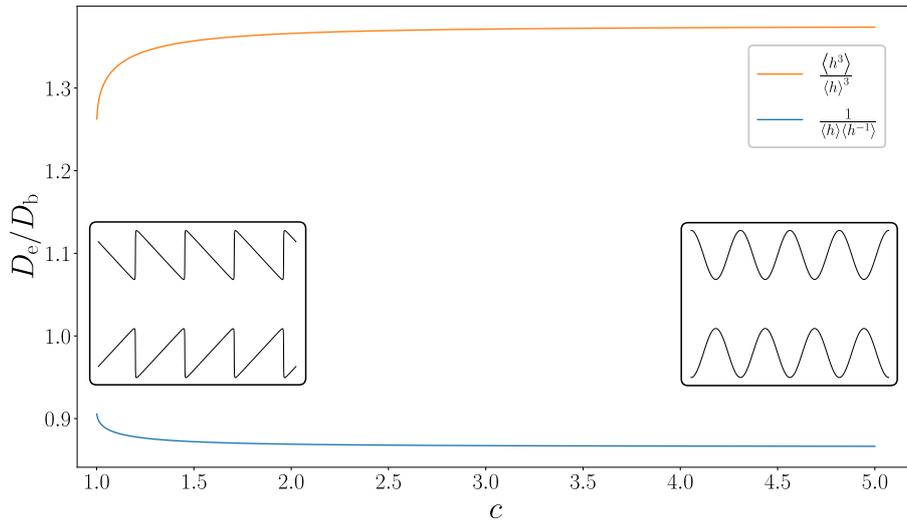


Figure 3.3 – Expressions asymptotiques (3.68, 3.90) de la diffusivité en fonction du paramètre d’asymétrie c pour un canal dont la hauteur est donnée par l’équation 3.91.

qui a une forme intéressante puisque dans la limite $c \rightarrow +\infty$,

$$\frac{h(x)}{a} \underset{c \rightarrow +\infty}{=} 1 + b \left[\cos \left(\frac{2\pi x}{L} \right) + 1 \right], \quad (3.92)$$

cela donne un canal sinusoïdal symétrique. Dans la limite $c \rightarrow 1$:

$$\frac{h(x)}{a} \underset{c \rightarrow 1}{=} 1 + b \left\{ \frac{2}{\pi} \arctan \left[\frac{\cos \left(\frac{2\pi x}{L} \right)}{\sin \left(\frac{2\pi x}{L} \right) + 1} \right] + 1 \right\}, \quad (3.93)$$

nous obtenons un canal en forme de cliquet (ou *ratchet* en anglais) asymétrique (cf. encarts de la Figure 3.3). Nous nous concentrons à présent sur les expressions asymptotiques de la diffusivité obtenues précédemment dans le cas sans écoulement (Eq. (3.68)) et dans le régime intermédiaire décrit précédemment (Eq. (3.70)) que nous traçons en fonction du paramètre d’asymétrie du canal c (cf. Figure 3.3). Nous observons que les deux fonctions n’ont pas la même monotonie lorsque l’on fait varier ce paramètre. D’une part, nous observons que la diffusivité donnée par l’équation (3.68) diminue quand l’asymétrie du canal augmente. D’autre part, la diffusivité donnée par l’équation (3.70) augmente lorsque c augmente. Enfin, il est possible de vérifier que le sens de l’asymétrie du canal (vers la gauche ou vers la droite) ne modifie pas la tendance de ces courbes.

III. Dispersion dans la limite fortement ondulée ($a/L \rightarrow +\infty$)

A. Écoulement dans la limite $\epsilon = a/L \rightarrow +\infty$

1. Équations du problème

Nous étudions maintenant la limite opposée à celle de Fick-Jacobs. Nous considérons à présent un canal dans la limite fortement ondulée (cf. Figure 3.1(b)). Tout d’abord, nous déterminons dans cette section l’expression du flot dans un canal périodique dans la limite où

$\epsilon = a/L \rightarrow +\infty$. Pour cela, nous reprenons l'équation de Stokes (3.3) que nous réécrivons :

$$\eta \nabla^2 \mathbf{u} = \nabla p, \quad (3.94)$$

ainsi que l'équation (3.4) qui traduit l'incompressibilité de l'écoulement :

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0. \quad (3.95)$$

En combinant ces deux équations, nous pouvons en déduire une troisième :

$$\nabla^2 p = 0. \quad (3.96)$$

Nous devons résoudre ces équations (3.94, 3.95, 3.96) avec les conditions aux limites :

$$\mathbf{u}[x, h(x)] = 0, \quad (3.97)$$

$$u_y(x, 0) = 0, \quad (3.98)$$

ainsi que les propriétés :

$$\mathbf{u}(x + L, y) = \mathbf{u}(x, y), \quad (3.99)$$

$$p(x + L, y) = p(x, y) - \Delta p = p(x, y) - \frac{a \nabla p}{\epsilon}, \quad (3.100)$$

$$u_x(x, y) = u_x(x, -y), \quad (3.101)$$

$$u_y(x, y) = -u_y(x, -y), \quad (3.102)$$

avec $\nabla p = \Delta p/L$ qui est fixé comme constante du problème.

En utilisant les notations adimensionnées, les équations (3.94, 3.95, 3.96) se réécrivent :

$$\eta \left(\frac{\partial^2 u_x}{\partial \tilde{x}^2} + \frac{1}{\epsilon^2} \frac{\partial^2 u_x}{\partial \tilde{y}^2} \right) = \frac{a}{\epsilon} \frac{\partial p}{\partial \tilde{x}}, \quad (3.103)$$

$$\eta \left(\frac{\partial^2 u_y}{\partial \tilde{x}^2} + \frac{1}{\epsilon^2} \frac{\partial^2 u_y}{\partial \tilde{y}^2} \right) = \frac{a}{\epsilon^2} \frac{\partial p}{\partial \tilde{y}}, \quad (3.104)$$

$$\frac{\partial u_x}{\partial \tilde{x}} + \frac{1}{\epsilon} \frac{\partial u_y}{\partial \tilde{y}} = 0, \quad (3.105)$$

$$\frac{\partial^2 p}{\partial \tilde{x}^2} + \frac{1}{\epsilon^2} \frac{\partial^2 p}{\partial \tilde{y}^2} = 0. \quad (3.106)$$

Nous souhaitons déterminer l'expression du flot dans la région centrale du canal ($-a \leq y \leq a$) que nous noterons \mathbf{u}^c . Dans la région dite *périphérique* ($|y| > a$), le champ de vitesse, noté \mathbf{u}^p , est nul aux premiers ordres en $1/\epsilon$ à cause de la condition de non-glissement :

$$\mathbf{u}^p(\mathbf{x}) = \mathcal{O}\left(\frac{1}{\epsilon^2}\right). \quad (3.107)$$

Entre ces deux régions, nous avons une zone intermédiaire de taille proportionnelle à L dans laquelle nous définissons le flot \mathbf{u}^l . Dans la limite $\epsilon \rightarrow \infty$, le calcul du flot dans cette zone est équivalent à résoudre l'équation de Stokes pour un système composé de plaques semi-infinies parallèles les unes aux autres. L'expression du champ de vitesse dans cette configuration a été

déterminée par Luchini [131] et Jeong [101]. Nous résolvons ces équations en identifiant les termes de même puissance en $1/\epsilon$ et en assumant l'existence des ansatz suivants :

$$p(x, y) = \sum_{i=0}^{\infty} \frac{p_i(\tilde{x}, \tilde{y})}{\epsilon^i}, \quad u_{\alpha}(x, y) = \sum_{i=0}^{\infty} \frac{u_{\alpha,i}(\tilde{x}, \tilde{y})}{\epsilon^i}, \quad \alpha \in (x, y). \quad (3.108)$$

2. Résolution des équations dans la partie centrale

A l'ordre dominant en $1/\epsilon$, les équations s'écrivent :

$$\frac{\partial^2 u_{x,0}^c}{\partial \tilde{x}^2} = 0, \quad \frac{\partial^2 u_{y,0}^c}{\partial \tilde{x}^2} = 0, \quad \frac{\partial u_{x,0}^c}{\partial \tilde{x}} = 0, \quad \frac{\partial^2 p_0^c}{\partial \tilde{x}^2} = 0. \quad (3.109)$$

En utilisant les conditions aux limites et les propriétés de l'écoulement détaillées plus haut, nous obtenons :

$$u_{x,0}^c(\tilde{x}, \tilde{y}) = u_{x,0}^c(\tilde{y}), \quad u_{y,0}^c(\tilde{x}, \tilde{y}) = u_{y,0}^c(\tilde{y}), \quad p_0^c(\tilde{x}, \tilde{y}) = p_0^c(\tilde{y}), \quad (3.110)$$

avec $p_0^c(\tilde{y}) = 0$ car le premier terme qui intervient dans l'expression du champ de pression est ∇p et ce terme intervient à l'ordre 1. A l'ordre suivant, nous avons :

$$\frac{\partial^2 u_{x,1}^c}{\partial \tilde{x}^2} = 0, \quad \frac{\partial^2 u_{y,1}^c}{\partial \tilde{x}^2} = 0, \quad \frac{\partial u_{x,1}^c}{\partial \tilde{x}} + \frac{\partial u_{y,0}^c}{\partial \tilde{y}}(\tilde{y}) = 0, \quad \frac{\partial^2 p_1^c}{\partial \tilde{x}^2} = 0. \quad (3.111)$$

En utilisant les conditions aux limites, nous en déduisons :

$$u_{y,0}^c(\tilde{y}) = 0, \quad u_{x,1}^c(\tilde{x}, \tilde{y}) = u_{x,1}^c(\tilde{y}), \quad u_{y,1}^c(\tilde{x}, \tilde{y}) = u_{y,1}^c(\tilde{y}), \quad p_1^c(\tilde{x}, \tilde{y}) = -a\nabla p\tilde{x} + p_1(\tilde{y}). \quad (3.112)$$

Nous continuons l'itération à l'ordre 2 :

$$\frac{\partial^2 u_{x,2}^c}{\partial \tilde{x}^2} + u_{x,0}^c''(\tilde{y}) = -\frac{a^2 \nabla p}{\eta}, \quad (3.113)$$

$$\frac{\partial^2 u_{y,2}^c}{\partial \tilde{x}^2} = 0, \quad (3.114)$$

$$\frac{\partial u_{x,2}^c}{\partial \tilde{x}} + u_{y,1}^c'(\tilde{y}) = 0, \quad (3.115)$$

$$\frac{\partial^2 p_2^c}{\partial \tilde{x}^2} = 0, \quad (3.116)$$

avec la notation $'$ qui désigne la dérivée par rapport à \tilde{y} . En combinant les équations (3.113) et (3.115), nous trouvons :

$$u_{x,0}^c''(\tilde{y}) = -\frac{a^2 \nabla p}{\eta}. \quad (3.117)$$

La résolution de cette équation avec les conditions aux limites donne :

$$u_{x,0}^c(\tilde{y}) = \frac{a^2 \nabla p}{2\eta} (1 - \tilde{y}^2) = U_0 (1 - \tilde{y}^2), \quad |\tilde{y}| < 1, \quad (3.118)$$

$$u_{y,1}^c(\tilde{x}, \tilde{y}) = 0, \quad u_{x,2}^c(\tilde{x}, \tilde{y}) = u_{x,2}^c(\tilde{y}), \quad u_{y,2}^c(\tilde{x}, \tilde{y}) = u_{y,2}^c(\tilde{y}), \quad p_2^c(\tilde{x}, \tilde{y}) = p_2^c(\tilde{y}). \quad (3.119)$$

A l'ordre 3, nous obtenons

$$\frac{\partial^2 u_{x,3}^c}{\partial \tilde{x}^2} + u_{x,1}^c{}''(\tilde{y}) = 0, \quad (3.120)$$

$$\frac{\partial^2 u_{y,3}^c}{\partial \tilde{x}^2} = \frac{a}{\eta} p_1'(\tilde{y}), \quad (3.121)$$

$$\frac{\partial u_{x,3}^c}{\partial \tilde{x}} + u_{y,2}^c{}'(\tilde{y}) = 0, \quad (3.122)$$

$$\frac{\partial^2 p_3}{\partial \tilde{x}^2} + p_1''(\tilde{y}) = 0, \quad (3.123)$$

avec les équations (3.120) et (3.122), nous trouvons :

$$u_{x,1}^c{}''(\tilde{y}) = 0, \quad (3.124)$$

soit :

$$u_{x,1}^c(\tilde{y}) = A\tilde{y} + B, \quad (3.125)$$

avec (A, B) des constantes d'intégration. A cause de la propriété de symétrie de l'écoulement (3.101), nous devons prendre $A = 0$. Finalement,

$$u_{x,1}^c(\tilde{y}) = B, \quad (3.126)$$

dont nous déterminons la constante B à l'aide d'une analyse multi-échelle.

3. Solution interne

A l'ordre dominant, nous avons obtenu le terme correspondant à un écoulement de Poiseuille classique (cf. Eq. (3.118)). Cependant, cette solution donne une discontinuité de la contrainte en $y = \pm a$. Nous devons donc considérer l'expression du flot dans la couche limite. Pour cela, redimensionnons y avec L en introduisons une nouvelle variable $\tilde{Y} = (y - a)/L$. Dans la limite $y \rightarrow a$, le flot dans la région centrale s'écrit à l'ordre dominant :

$$u_{x,0}^c(\tilde{Y}) = U_0 \left[1 - \left(1 - \frac{\tilde{Y}}{\epsilon} \right)^2 \right] = -\frac{2U_0\tilde{Y}}{\epsilon} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{\epsilon^2}\right). \quad (3.127)$$

Ce terme doit coïncider avec $u_{x,1}^I$. Les équations de Stokes dans la couche limite s'écrivent :

$$\eta \left(\frac{\partial^2 u_x}{\partial \tilde{x}^2} + \frac{\partial^2 u_x}{\partial \tilde{Y}^2} \right) = \frac{a}{\epsilon} \frac{\partial p}{\partial \tilde{x}}, \quad (3.128)$$

$$\eta \left(\frac{\partial^2 u_y}{\partial \tilde{x}^2} + \frac{\partial^2 u_y}{\partial \tilde{Y}^2} \right) = \frac{a}{\epsilon} \frac{\partial p}{\partial \tilde{Y}}, \quad (3.129)$$

$$\frac{\partial u_x}{\partial \tilde{x}} + \frac{\partial u_y}{\partial \tilde{Y}} = 0. \quad (3.130)$$

Ces équations ont été résolues séparément par Luchini [131] et Jeong [101] pour un système composé de plaques semi-infinies qui est équivalent à la configuration étudiée dans la couche

limite. Pour $\tilde{Y} \leq 0$, cela donne :

$$u_{x,1}^I(\tilde{x}, \tilde{Y}) = -\alpha\tilde{Y} + \beta + f(\tilde{x}, \tilde{Y}), \quad (3.131)$$

avec f une fonction telle que $f(\tilde{x}, \tilde{Y} \rightarrow -\infty) = 0$ et $\beta = 0.1772 \alpha/2$ (le facteur 2 vient du fait qu'une période de canal de longueur égale à 2 est considérée dans la référence [101]). Pour que cette expression coïncide avec $u_{x,0}^c$ dans la région centrale, nous devons choisir $\alpha = 2U_0$, soit :

$$u_{x,1}^I(\tilde{x}, \tilde{Y}) = -2U_0\tilde{Y} + \beta + f(\tilde{x}, \tilde{Y}), \quad (3.132)$$

avec la vitesse de glissement $\beta = 0.1772 U_0$ à l'interface en $\tilde{y} = 1$. Ce dernier terme doit correspondre à $u_{x,1}^c$ soit :

$$B = \beta. \quad (3.133)$$

En conclusion, le flot dans la région centrale s'écrit :

$$u_x^c(x, y) = U_0 \left(1 - \frac{y^2}{a^2} \right) + \frac{\beta}{\epsilon} + \mathcal{O} \left(\frac{1}{\epsilon^2} \right), \quad u_y^c(x, y) = \mathcal{O} \left(\frac{1}{\epsilon^2} \right), \quad (3.134)$$

avec

$$U_0 = \frac{a^2 \Delta p}{2\eta L}, \quad \beta = 0.1772 U_0. \quad (3.135)$$

B. Expression de la diffusivité dans la limite $\epsilon \rightarrow +\infty$

1. Équations à résoudre

Nous souhaitons calculer la diffusivité effective pour des particules traceurs diffusant dans un canal périodique dans la limite $\epsilon = a/L \rightarrow +\infty$ avec écoulement incompressible dont le champ de vitesse $\mathbf{u} = (u_x, u_y)$ a été calculé précédemment (cf. Eq. (3.134)). La diffusivité effective est donnée par l'expression :

$$D_e = D_b - \frac{1}{V} \int_V \nabla_{\mathbf{x}}(x) \cdot (D_b \nabla_{\mathbf{x}} - \mathbf{u}) f, \quad (3.136)$$

où V représente le volume d'une période du canal et $f = f_b/P_b^{\text{st}} = f_b V$ avec la densité de probabilité stationnaire qui est uniforme. Nous considérons toujours un problème bidimensionnel. Avec la nouvelle notation, l'équation de Kubo (3.41) s'écrit :

$$D_b \nabla_{\mathbf{x}}^2 f - \mathbf{u} \cdot \nabla_{\mathbf{x}} f = \mathcal{V} - u_x, \quad (3.137)$$

avec

$$\mathcal{V} = \frac{1}{V} \int_V d\mathbf{x} u_x(\mathbf{x}) = v_0 + \frac{1}{\epsilon} v_1 + \mathcal{O} \left(\frac{1}{\epsilon^2} \right), \quad (3.138)$$

$$v_0 = \frac{2aU_0}{3 \langle \zeta \rangle}, \quad v_1 = \frac{\beta}{\langle \zeta \rangle}. \quad (3.139)$$

La condition aux limites est :

$$\mathbf{n} \cdot \nabla_{\mathbf{x}} f = \mathbf{n} \cdot \nabla_{\mathbf{x}}(x). \quad (3.140)$$

Les différentes propriétés de f sont :

$$f(x + L, y) = f(x, y), \quad (3.141)$$

$$\frac{\partial f}{\partial y}(x, y = 0) = 0, \quad (3.142)$$

$$\int_V d\mathbf{x} f(\mathbf{x}) = 0. \quad (3.143)$$

Nous séparons le domaine en trois zones : une région centrale ($0 \leq y \leq a$) une région périphérique ($y \geq a$) et une couche limite ou région intermédiaire dont la taille est proportionnelle à L . Dans chacune de ces zones, nous associons une expression de f dont les ansatz s'écrivent (pour les zones centrales, périphériques et intermédiaires respectivement) :

$$f^c(x, y) = f_0^c(\tilde{x}, \tilde{y}) + \frac{1}{\epsilon} f_1^c(\tilde{x}, \tilde{y}) + \frac{1}{\epsilon^2} f_2^c(\tilde{x}, \tilde{y}) + \dots, \quad (3.144)$$

$$f^p(x, y) = f_0^p(\tilde{x}, \tilde{y}) + \frac{1}{\epsilon} f_1^p(\tilde{x}, \tilde{y}) + \frac{1}{\epsilon^2} f_2^p(\tilde{x}, \tilde{y}) + \dots, \quad (3.145)$$

$$f^I(x, y) = f_0^I\left(\tilde{x}, \tilde{Y} = \frac{y-a}{L}\right) + \frac{1}{\epsilon} f_1^I\left(\tilde{x}, \tilde{Y} = \frac{y-a}{L}\right) + \dots. \quad (3.146)$$

Nous résolvons l'équation (3.137) dans chacun des domaines.

2. Région centrale

En utilisant les coordonnées adimensionnées (\tilde{x}, \tilde{y}) , l'équation (3.137) s'écrit dans la région centrale :

$$D_b \left(\frac{\partial^2 f^c}{\partial \tilde{x}^2} + \frac{1}{\epsilon^2} \frac{\partial^2 f^c}{\partial \tilde{y}^2} \right) - \frac{a}{\epsilon} u_x^c \frac{\partial f^c}{\partial \tilde{x}} - \frac{a}{\epsilon^2} u_y^c \frac{\partial f^c}{\partial \tilde{y}} = \frac{a^2}{\epsilon^2} (\mathcal{V} - u_x^c), \quad (3.147)$$

avec (u_x^c, u_y^c) les composantes du champs de vitesse dans la région centrale (cf. Eq. (3.134)). A l'ordre dominant en $1/\epsilon$, l'équation (3.147) devient :

$$\frac{\partial^2 f_0^c}{\partial \tilde{x}^2} = 0, \quad (3.148)$$

ce qui signifie que f_0^c est de la forme :

$$f_0^c(\tilde{x}, \tilde{y}) = a_0^c(\tilde{y})\tilde{x} + b_0^c(\tilde{y}). \quad (3.149)$$

La propriété de périodicité (3.141) impose que $a_0^c = 0$, soit à ce stade :

$$f_0^c(\tilde{x}, \tilde{y}) = b_0^c(\tilde{y}). \quad (3.150)$$

De même, à l'ordre suivant :

$$f_1^c(\tilde{x}, \tilde{y}) = b_1^c(\tilde{y}). \quad (3.151)$$

A l'ordre 2, le calcul devient plus intéressant, car les termes correspondant à l'écoulement interviennent :

$$D_b \left[\frac{\partial^2 f_2^c}{\partial \tilde{x}^2} + b_0^{c''}(\tilde{y}) \right] = a^2 [v_0 - u_{x,0}^c(\tilde{y})]. \quad (3.152)$$

Après intégration, nous obtenons :

$$f_2^c(\tilde{x}, \tilde{y}) = \left\{ -b_0^{c''}(\tilde{y}) + \frac{a^2}{D_b} [v_0 - u_{x,0}^c(\tilde{y})] \right\} \frac{\tilde{x}^2}{2} + a_2^c(\tilde{y})\tilde{x} + b_2^c(\tilde{y}). \quad (3.153)$$

La périodicité de la solution impose $a_2^c(\tilde{y}) = 0$ ainsi que :

$$b_0^{c''}(\tilde{y}) = \frac{a^2}{D_b} [v_0 - u_{x,0}^c(\tilde{y})]. \quad (3.154)$$

Nous remarquons ici que nous obtenons une solution pour f similaire à celle que nous obtiendrions pour un canal plat. La seule différence vient du terme v_0 , qui est la vitesse moyenne intégrée sur toute la hauteur du canal et pas seulement dans la zone centrale. La solution s'écrit :

$$b_0^c(\tilde{y}) = \frac{a^2 v_0}{D_b} \left[\frac{\tilde{y}^2}{2} - \frac{3\langle\zeta\rangle}{2} \left(\frac{\tilde{y}^2}{2} - \frac{\tilde{y}^4}{12} \right) + C_0^c \right], \quad (3.155)$$

avec C_0^c une constante à déterminer. Nous anticipons le fait que nous aurons besoin ultérieurement de la dérivée de b_0 au niveau de la séparation entre la région centrale et la région périphérique :

$$\frac{\partial f_0^c}{\partial \tilde{y}}(\tilde{y} = 1) = b_0^{c'}(1) = \frac{a^2 v_0}{D_b} (1 - \langle\zeta\rangle). \quad (3.156)$$

Nous poursuivons l'itération en exprimant l'équation (3.147) à l'ordre $1/\epsilon^3$:

$$D_b \left[\frac{\partial^2 f_3^c}{\partial \tilde{x}^2} + b_1^{c''}(\tilde{y}) \right] = a^2 [v_1 - u_{x,1}^c(\tilde{y})], \quad (3.157)$$

soit, après intégration :

$$f_3^c(\tilde{x}, \tilde{y}) = \left\{ -b_1^{c''}(\tilde{y}) + \frac{a^2}{D_b} [v_1 - u_{x,1}^c(\tilde{y})] \right\} \frac{\tilde{x}^2}{2} + a_3^c(\tilde{y})\tilde{x} + b_3^c(\tilde{y}). \quad (3.158)$$

Encore une fois, la périodicité impose que $a_3^c(\tilde{y}) = 0$ et que

$$b_1^{c''}(\tilde{y}) = \frac{a^2 v_1}{D_b} (1 - \langle\zeta\rangle). \quad (3.159)$$

Nous intégrons cette équation et nous trouvons :

$$b_1^c(\tilde{y}) = \frac{a^2 v_1}{D_b} \left[(1 - \langle\zeta\rangle) \frac{\tilde{y}^2}{2} + C_1^c \right], \quad (3.160)$$

avec C_1^c une constante que nous déterminerons ultérieurement.

3. Région périphérique

Dans la région périphérique, l'équation à résoudre est :

$$D_b \left(\frac{\partial^2 f^p}{\partial \tilde{x}^2} + \frac{1}{\epsilon^2} \frac{\partial^2 f^p}{\partial \tilde{y}^2} \right) - \frac{a}{\epsilon} u_x^p \frac{\partial f^p}{\partial \tilde{x}} - \frac{a}{\epsilon^2} u_y^p \frac{\partial f^p}{\partial \tilde{y}} = \frac{a^2}{\epsilon^2} (\mathcal{V} - u_x^p), \quad (3.161)$$

avec $\mathbf{u}^p(\mathbf{x}) = \mathcal{O}(1/\epsilon^2)$. Dans cette région, nous devons prendre en compte la condition aux limites (3.140) :

$$-\zeta'(\tilde{x}) \frac{\partial f^p}{\partial \tilde{x}} [\tilde{y} = \zeta(\tilde{x})] + \frac{1}{\epsilon^2} \frac{\partial f^p}{\partial \tilde{y}} [\tilde{y} = \zeta(\tilde{x})] = -\frac{a\zeta'(\tilde{x})}{\epsilon}. \quad (3.162)$$

A l'ordre dominant, l'équation (3.161) donne seulement :

$$\frac{\partial^2 f_0^p}{\partial \tilde{x}^2} = 0, \quad (3.163)$$

soit :

$$f_0^p(\tilde{x}, \tilde{y}) = a_0^p(\tilde{y})\tilde{x} + b_0^p(\tilde{y}). \quad (3.164)$$

La condition aux limites (3.162) s'écrit

$$-\zeta'(\tilde{x}) \frac{\partial f_0^p}{\partial \tilde{x}} [\tilde{y} = \zeta(\tilde{x})] = 0, \quad (3.165)$$

soit $a_0^p(\tilde{y}) = 0$, ce qui donne à ce stade :

$$f_0^p(\tilde{x}, \tilde{y}) = b_0^p(\tilde{y}). \quad (3.166)$$

Au premier ordre en $1/\epsilon$, nous avons :

$$\frac{\partial^2 f_1^p}{\partial \tilde{x}^2} = 0, \quad (3.167)$$

ce qui donne après intégration :

$$f_1^p(\tilde{x}, \tilde{y}) = a_1^p(\tilde{y})\tilde{x} + b_1^p(\tilde{y}). \quad (3.168)$$

La condition aux limites s'écrit à cette ordre :

$$-\zeta'(\tilde{x}) \frac{\partial f_1^p}{\partial \tilde{x}} [\tilde{y} = \zeta(\tilde{x})] = -a\zeta'(\tilde{x}), \quad (3.169)$$

soit $a_1^p(\tilde{y}) = a$, et il vient ainsi :

$$f_1^p(\tilde{x}, \tilde{y}) = a\tilde{x} + b_1^p(\tilde{y}). \quad (3.170)$$

En continuant à l'ordre suivant, nous obtenons :

$$\frac{\partial^2 f_2^p}{\partial \tilde{x}^2} = -b_0^{p''}(\tilde{y}) + \frac{a^2 v_0}{D_b}, \quad (3.171)$$

soit :

$$f_2^p(\tilde{x}, \tilde{y}) = \left[\frac{a^2 v_0}{D_b} - b_0^{p''}(\tilde{y}) \right] \frac{\tilde{x}^2}{2} + a_2^p(\tilde{y})\tilde{x} + b_2^p(\tilde{y}). \quad (3.172)$$

La condition aux limites donne à cet ordre :

$$-\zeta'(\tilde{x}) \frac{\partial f_2^p}{\partial \tilde{x}} [\tilde{y} = \zeta(\tilde{x})] + \frac{\partial f_0^p}{\partial \tilde{y}} [\tilde{y} = \zeta(\tilde{x})] = 0 \quad (3.173)$$

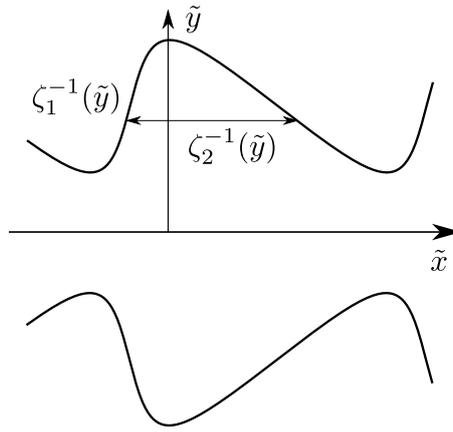


Figure 3.4 – Schéma illustrant les fonctions ζ_1^{-1} et ζ_2^{-1} .

permet d'obtenir l'équation :

$$b_0^{p'}[\zeta(\tilde{x})] + \tilde{x}\zeta'(\tilde{x})b_0^{p''}[\zeta(\tilde{x})] = \tilde{x}\zeta'(\tilde{x})\frac{a^2v_0}{D_b} + \zeta'(\tilde{x})a_2^p[\zeta(\tilde{x})]. \quad (3.174)$$

En intégrant cette équation, il vient :

$$\tilde{x} b_0^{p'}[\zeta(\tilde{x})] = \frac{a^2v_0}{D_b} \int^{\tilde{x}} u\zeta'(u)du + A_2^p[\zeta(\tilde{x})] + C_2, \quad (3.175)$$

avec C_2 une constante. Posons $\tilde{x}_1 = \tilde{x}_2$ tel que $\zeta(\tilde{x}_1) = \zeta(\tilde{x}_2) = \tilde{y}$ et $\zeta'(\tilde{x}_1) \neq \zeta'(\tilde{x}_2)$, on a ainsi :

$$b_0^{p'}(\tilde{y}) = \frac{a^2v_0}{D_b(\tilde{x}_2 - \tilde{x}_1)} \int_{\tilde{x}_1}^{\tilde{x}_2} u\zeta'(u)du. \quad (3.176)$$

Considérons une période du canal, c'est-à-dire $\tilde{x}_2 - \tilde{x}_1 = 1$ et $\zeta(\tilde{x}_1) = \zeta(\tilde{x}_2) = 1$, cela donne :

$$b_0^{p'}(1) = \frac{a^2v_0}{D_b} (1 - \langle \zeta \rangle) = b_0^{c'}(1). \quad (3.177)$$

Après intégration de l'équation (3.176), nous trouvons :

$$b_0^p(\tilde{y}) = \frac{a^2v_0}{D_b} \left(\frac{\tilde{y}^2}{2} - \int_1^{\tilde{y}} d\tilde{y}' \langle \zeta \rangle_{\tilde{y}'} + C_0^p \right), \quad (3.178)$$

avec C_0^p une constante d'intégration à déterminer et

$$\langle \zeta \rangle_{\tilde{y}} = \frac{1}{\zeta_2^{-1}(\tilde{y}) - \zeta_1^{-1}(\tilde{y})} \int_{\zeta_1^{-1}(\tilde{y})}^{\zeta_2^{-1}(\tilde{y})} du \zeta(u), \quad (3.179)$$

avec ζ_1^{-1} et ζ_2^{-1} les fonctions inverses de ζ associées aux deux branches du canal (cf. Figure 3.4). Dans le cas particulier où ζ est symétrique par rapport à $x = 0$, on a $\zeta_2^{-1}(\tilde{y}) = -\zeta_1^{-1}(\tilde{y}) = \zeta^{-1}(\tilde{y})$ et

$$\langle \zeta \rangle_{\tilde{y}} = \frac{1}{2\zeta^{-1}(\tilde{y})} \int_{-\zeta^{-1}(\tilde{y})}^{\zeta^{-1}(\tilde{y})} du \zeta(u). \quad (3.180)$$

A l'ordre 3, nous obtenons :

$$f_3^p(\tilde{x}, \tilde{y}) = \left[\frac{a^2 v_1}{D_b} - b_1^{p''}(\tilde{y}) \right] \frac{\tilde{x}^2}{2} + a_3^p(\tilde{y})\tilde{x} + b_3^p(\tilde{y}). \quad (3.181)$$

Avec la condition aux limites :

$$-\zeta'(\tilde{x}) \frac{\partial f_3^p}{\partial \tilde{x}} [\tilde{y} = \zeta(\tilde{x})] + \frac{\partial f_1^p}{\partial \tilde{y}} [\tilde{y} = \zeta(\tilde{x})] = 0, \quad (3.182)$$

nous trouvons :

$$b_1^{p'}[\zeta(\tilde{x})] + \tilde{x}\zeta'(\tilde{x})b_1^{p''}[\zeta(\tilde{x})] = \tilde{x}\zeta'(\tilde{x})\frac{a^2 v_1}{D_b} + \zeta'(\tilde{x})a_3^p[\zeta(\tilde{x})]. \quad (3.183)$$

De la même manière que pour l'ordre précédent, cela donne après intégration :

$$b_1^p(\tilde{y}) = \frac{a^2 v_1}{D_b} \left[\frac{\tilde{y}^2}{2} - \int_1^{\tilde{y}} d\tilde{y}' \langle \zeta \rangle_{\tilde{y}'} + C_1^p \right], \quad (3.184)$$

avec C_1^p une constante que nous déterminerons ultérieurement.

4. Raccordement des solutions

Jusqu'à présent, nous avons montré que :

$$f^c(\mathbf{x}) = b_0^c(\tilde{y}) + \frac{1}{\epsilon} [b_1^c(\tilde{y})] + \mathcal{O}\left(\frac{1}{\epsilon^2}\right), \quad (3.185)$$

$$f^p(\mathbf{x}) = b_0^p(\tilde{y}) + \frac{1}{\epsilon} [a\tilde{x} + b_1^p(\tilde{y})] + \mathcal{O}\left(\frac{1}{\epsilon^2}\right). \quad (3.186)$$

Ces fonctions s'écrivent au voisinage de $\tilde{y} = 1$:

$$f^c(\tilde{x}, \tilde{y} \rightarrow 1) = b_0^c(1) + b_0^{c'}(1)(\tilde{y} - 1) + \dots + \frac{1}{\epsilon} [b_1^c(1) + \dots] + \dots \quad (3.187)$$

$$= b_0^c(1) + \frac{1}{\epsilon} [b_1^c(1) + b_0^{c'}(1)\tilde{Y}] + \mathcal{O}\left(\frac{1}{\epsilon^2}\right), \quad (3.188)$$

$$f^p(\tilde{x}, \tilde{y} \rightarrow 1) = b_0^p(1) + b_0^{p'}(1)(\tilde{y} - 1) + \dots + \frac{1}{\epsilon} [a\tilde{x} + b_1^p(1) + \dots] + \dots \quad (3.189)$$

$$= b_0^p(1) + \frac{1}{\epsilon} [b_1^p(1) + b_0^{p'}(1)\tilde{Y} + a\tilde{x}] + \mathcal{O}\left(\frac{1}{\epsilon^2}\right), \quad (3.190)$$

où nous avons utilisé le fait que $b_0^{c'}(1) = b_0^p(1)$ (cf. Eq. (3.177)). Nous en déduisons donc que la façon correcte de faire correspondre les solutions externes (dans les régions centrales et périphériques) avec la solution interne (dans la zone intermédiaire) donne à l'ordre dominant :

$$f_0^1(\tilde{x}, \tilde{Y} \rightarrow +\infty) = b_0^p(1), \quad (3.191)$$

$$f_0^1(\tilde{x}, \tilde{Y} \rightarrow -\infty) = b_0^c(1), \quad (3.192)$$

et à l'ordre 1 :

$$f_1^I(\tilde{x}, \tilde{Y} \rightarrow +\infty) = b_1^p(1) + b_0^c(1)\tilde{Y} + a\tilde{x}, \quad (3.193)$$

$$f_1^I(\tilde{x}, \tilde{Y} \rightarrow -\infty) = b_1^c(1) + b_0^c(1)\tilde{Y}. \quad (3.194)$$

5. Solution interne

Intéressons-nous maintenant à la solution interne f^I qui connecte les solutions externes f^c et f^p . L'équation (3.137), ainsi que la condition aux limites (3.162), s'écrivent dans la zone intermédiaire :

$$D_b \left(\frac{\partial^2 f^I}{\partial \tilde{x}^2} + \frac{\partial^2 f^I}{\partial \tilde{Y}^2} \right) - \frac{a}{\epsilon} \left(u_x^I \frac{\partial f^I}{\partial \tilde{x}} + u_y^I \frac{\partial f^I}{\partial \tilde{Y}} \right) = \frac{a^2}{\epsilon^2} (v - u_x^I), \quad (3.195)$$

$$\left[-\zeta'(\tilde{x}) \frac{\partial f^I}{\partial \tilde{x}} + \frac{a}{\epsilon} \frac{\partial f^I}{\partial \tilde{Y}} \right] \left[\tilde{x}, \tilde{Y} = \frac{h(\tilde{x}) - a}{L} \right] = -\frac{a\zeta'(\tilde{x})}{\epsilon}. \quad (3.196)$$

A l'ordre dominant, nous avons :

$$\frac{\partial^2 f_0^I}{\partial \tilde{x}^2} + \frac{\partial^2 f_0^I}{\partial \tilde{Y}^2} = 0. \quad (3.197)$$

Nous devons trouver une solution qui satisfait les conditions de branchement :

$$f_0^I(\tilde{x}, \tilde{Y} \rightarrow +\infty) = b_0^p(1), \quad f_0^I(\tilde{x}, \tilde{Y} \rightarrow -\infty) = b_0^c(1). \quad (3.198)$$

De plus, si $\zeta(\tilde{x})$ est suffisamment lisse, la condition aux limites (3.196) devient :

$$\frac{\partial f_0^I}{\partial \tilde{x}} \left(\tilde{x} = -\frac{1}{2}, \tilde{Y} > 0 \right) = \frac{\partial f_0^I}{\partial \tilde{x}} \left(\tilde{x} = \frac{1}{2}, \tilde{Y} > 0 \right) = 0, \quad (3.199)$$

et nous devons de plus prendre en compte la périodicité de f_0^I pour $\tilde{Y} < 0$. Il est possible de fixer $b_0^c(1) = b_0^p(1)$, dans ce cas il n'y a pas de discontinuité et $f_0^I = b_0^c(1) = b_0^p(1)$ est une solution acceptable qui satisfait toutes les conditions. Ainsi, nous obtenons :

$$C_0^p = C_0^c - \frac{5}{8} \langle \zeta \rangle. \quad (3.200)$$

Nous pouvons ensuite exprimer C_0^c grâce à la propriété (3.143) :

$$C_0^c = \frac{5}{8} \langle \zeta \rangle - \frac{2}{5} - \frac{\langle \zeta^3 \rangle}{6 \langle \zeta \rangle} + \frac{1}{\langle \zeta \rangle} \left\langle \int_1^{\zeta(X)} dY \int_1^Y dY' \langle \zeta \rangle_{Y'} \right\rangle. \quad (3.201)$$

A l'ordre suivant, nous avons

$$\frac{\partial^2 f_1^I}{\partial \tilde{x}^2} + \frac{\partial^2 f_1^I}{\partial \tilde{Y}^2} = 0, \quad (3.202)$$

ainsi que les conditions de branchement :

$$f_1^I(\tilde{x}, \tilde{Y} \rightarrow +\infty) = b_1^p(1) + \tilde{Y}(b_0^c)'(1) + a\tilde{x}, \quad (3.203)$$

$$f_1^I(\tilde{x}, \tilde{Y} \rightarrow -\infty) = b_1^c(1) + \tilde{Y}(b_0^c)'(1). \quad (3.204)$$

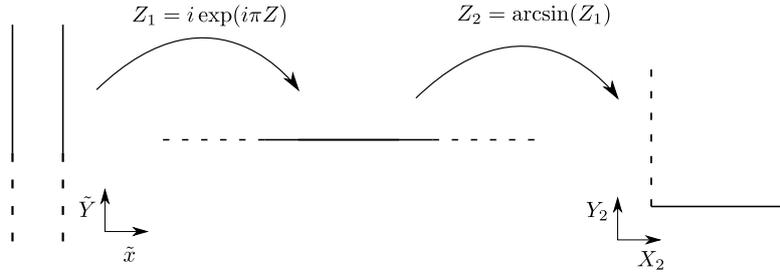


Figure 3.5 – Schéma illustrant les transformations conformes (3.213) et (3.214).

Pour $\tilde{Y} > 0$, la condition aux limites (3.196) donne à cet ordre :

$$\frac{\partial f_1^I}{\partial \tilde{x}} \left(\tilde{x} = -\frac{1}{2}, \tilde{Y} > 0 \right) = \frac{\partial f_1^I}{\partial \tilde{x}} \left(\tilde{x} = \frac{1}{2}, \tilde{Y} > 0 \right) = a, \quad (3.205)$$

tandis que pour $\tilde{Y} < 0$, nous avons la condition périodique :

$$f_1^I \left(\tilde{x} = -\frac{1}{2}, \tilde{Y} < 0 \right) = f_1^I \left(\tilde{x} = \frac{1}{2}, \tilde{Y} < 0 \right), \quad (3.206)$$

$$\frac{\partial f_1^I}{\partial \tilde{x}} \left(\tilde{x} = -\frac{1}{2}, \tilde{Y} < 0 \right) = \frac{\partial f_1^I}{\partial \tilde{x}} \left(\tilde{x} = \frac{1}{2}, \tilde{Y} < 0 \right). \quad (3.207)$$

Nous résolvons ces équations à l'aide de résultats de l'analyse complexe et d'une analogie avec un problème d'électrostatique.

6. Analogie électrostatique

Dans la limite où $a \gg L$, nous pouvons résoudre le problème dans la couche limite en utilisant l'analyse complexe. Considérons la fonction $\phi = f_1^I - a\tilde{x}$. Nous constatons que ϕ est harmonique, et qu'elle satisfait les conditions de Neumann $\mathbf{n} \cdot \nabla \phi = \partial_{\tilde{x}} \phi = 0$ pour chaque plaque semi-infinie (cf. Figure 3.5). La condition de périodicité se réécrit :

$$\phi(\tilde{x} + 1, \tilde{Y}) = \phi(\tilde{x}, \tilde{Y}) - a, \quad \tilde{Y} < 0. \quad (3.208)$$

Les conditions de branchement se réécrivent :

$$\phi(\tilde{x}, \tilde{Y} \rightarrow +\infty) = b_1^p(1) + \tilde{Y} b_0^c(1), \quad (3.209)$$

$$\phi(\tilde{x}, \tilde{Y} \rightarrow -\infty) = b_1^c(1) + \tilde{Y} b_0^c(1) - a\tilde{x}. \quad (3.210)$$

On peut voir ϕ comme un potentiel électrostatique lorsque l'on applique une différence de potentiel entre deux plaques semi-infinies. Nous pouvons regarder un problème *dual* en définissant la nouvelle fonction analytique :

$$F(Z = \tilde{x} + i\tilde{Y}) = \phi(\tilde{x}, \tilde{Y}) + i\psi(\tilde{x}, \tilde{Y}), \quad (3.211)$$

avec ψ une fonction harmonique. Les conditions de Cauchy-Riemann imposent que $\partial_{\tilde{Y}} \psi = 0$ et donc que ψ est constant le long de chaque plaque. Puisque ψ est tend vers une constante dans la limite $\tilde{Y} \rightarrow +\infty$, nous devons avoir que ψ prend la même valeur sur chaque plaque. Loin des

plaques, nous devons avoir :

$$\psi(\tilde{x}, \tilde{Y} \rightarrow -\infty) = -\tilde{x}b_0^{c'}(1) - \tilde{Y}, \quad (3.212)$$

car $\phi + i\psi$ est une fonction analytique. Nous remarquons que le terme $b_0^{c'}(1)$ dû à l'écoulement crée une modification de l'orientation de ce champ appliqué par rapport au cas où il est absent. Aussi, nous pouvons utiliser le principe de superposition de solutions, de sorte que nous considérons la solution comme la somme de solutions où le champ électrique appliqué est normal et parallèle aux plaques.

Considérons à présent les transformations conformes suivantes (cf. Figure 3.5) :

$$Z_1 = i \exp(i\pi Z) = X_1 + iY_1, \quad (3.213)$$

$$Z_2 = \arcsin(Z_1) = X_2 + iY_2, \quad (3.214)$$

ce qui donne donc :

$$\tilde{x} = -\frac{1}{\pi} \arctan \left[\frac{\tan(X_2)}{\tanh(Y_2)} \right], \quad (3.215)$$

$$\tilde{Y} = -\frac{1}{2\pi} \log \left[\cos^2(X_2) \sinh^2(Y_2) + \cosh^2(Y_2) \sin^2(X_2) \right]. \quad (3.216)$$

Ces transformations ne modifient pas l'opérateur Laplacien. On a donc :

$$\frac{\partial^2 F}{\partial X_2^2} + \frac{\partial^2 F}{\partial Y_2^2} = 0. \quad (3.217)$$

Les conditions aux limites sur F sont :

$$\frac{\partial F}{\partial X_2} \left(X_2 = -\frac{\pi}{2}, Y_2 \right) = \frac{\partial F}{\partial X_2} \left(X_2 = +\frac{\pi}{2}, Y_2 \right), \quad (3.218)$$

$$\frac{\partial F}{\partial Y_2} (X_2, Y_2 = 0) = 0. \quad (3.219)$$

Les conditions de branchement et de périodicité sont :

$$F(X_2, Y_2 \rightarrow +\infty) = b_1^c(1) + \frac{aX_2}{\pi} - \frac{b_0^{c'}(1)}{\pi} \ln [\sinh(Y_2)], \quad (3.220)$$

$$F(X_2 \rightarrow 0, Y_2 \rightarrow 0) = b_1^p(1) - \frac{b_0^{c'}(1)}{\pi} \ln [|\sin(X_2)|], \quad (3.221)$$

$$F(X_2 + \pi, Y_2) = F(X_2, Y_2) + a. \quad (3.222)$$

La solution de ce problème est (voir la référence [132]) :

$$F(X_2, Y_2) = -\frac{b_0^{c'}(1)}{2\pi} \ln \left[\cos^2(X_2) \sinh^2(Y_2) + \cosh^2(Y_2) \sin^2(X_2) \right] + \frac{aX_2}{\pi} + C, \quad (3.223)$$

avec C une constante à déterminer. Par conséquent,

$$\phi(\tilde{x}, \tilde{Y}) = \operatorname{Re}[F] = \frac{a}{\pi} \operatorname{Re} [W(\tilde{x}, \tilde{Y})] + \tilde{Y}b_0^{c'}(1) + C, \quad (3.224)$$

avec

$$W(\tilde{x}, \tilde{Y}) = \arcsin \left[i e^{i\pi(\tilde{x}+i\tilde{Y})} \right] = i \ln \left[e^{i\pi(\tilde{x}+i\tilde{Y})} + \sqrt{1 + e^{2i\pi(\tilde{x}+i\tilde{Y})}} \right] \quad (3.225)$$

$$= -\pi(\tilde{x} + i\tilde{Y}) + i \ln \left[1 + \sqrt{1 + e^{-2i\pi(\tilde{x}+i\tilde{Y})}} \right]. \quad (3.226)$$

Finalement,

$$f_1^I(\tilde{x}, \tilde{Y}) = \frac{a}{\pi} \operatorname{Re} [W(\tilde{x}, \tilde{Y})] + \tilde{Y} b_0^c(1) + a\tilde{x} + C. \quad (3.227)$$

La constante C se détermine grâce aux conditions de branchement (3.203, 3.204). En prenant les limites $\tilde{Y} \rightarrow \pm\infty$ de l'équation précédente, nous obtenons :

$$f_1^I(\tilde{x}, \tilde{Y} \rightarrow +\infty) = C + \tilde{Y} b_0^c(1) + a\tilde{x}, \quad (3.228)$$

$$f_1^I(\tilde{x}, \tilde{Y} \rightarrow -\infty) = C + \tilde{Y} b_0^c(1), \quad (3.229)$$

que l'on identifie avec les conditions (3.209, 3.210), pour trouver :

$$C = b_1^c(1) = b_1^p(1), \quad (3.230)$$

soit :

$$C_1^p = C_1^c - \frac{\langle \zeta \rangle}{2}. \quad (3.231)$$

Il ne nous reste plus qu'à déterminer l'expression de C_1^c en utilisant la condition (3.143) :

$$C_1^c = \frac{1}{2} \langle \zeta \rangle - \frac{1}{3} - \frac{\langle \zeta^3 \rangle}{6 \langle \zeta \rangle} + \frac{1}{\langle \zeta \rangle} \left\langle \int_1^{\zeta(\tilde{x})} d\tilde{y} \int_1^{\tilde{y}} d\tilde{y}' \langle \zeta \rangle_{\tilde{y}'} \right\rangle. \quad (3.232)$$

7. Calcul de la diffusivité effective

En réunissant, tous les termes calculés, nous obtenons l'expression de la diffusivité effective :

$$D_e = D_b + \frac{D_b}{\langle \zeta \rangle aL} \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} dx \frac{h'(x) f^I[x, h(x)]}{\sqrt{1 + h'^2(x)}} + \frac{1}{\langle \zeta \rangle aL} \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} dx \int_0^a dy u^c(x, y) f^c(x, y), \quad (3.233)$$

ce qui donne à l'ordre 1 :

$$\begin{aligned} \frac{D_e}{D_b} &= \frac{1}{1 + \langle \eta \rangle} \left\{ 1 + \frac{\operatorname{Pe}_0^2}{(1 + \langle \eta \rangle)^2} \times \right. \\ &\quad \left(\frac{2}{105} + \frac{6}{35} \langle \eta \rangle + \frac{17}{35} \langle \eta \rangle^2 + \left\langle \int_0^{\eta(\tilde{x})} d\tilde{y} \int_0^{\tilde{y}} d\tilde{y}' \langle \eta \rangle_{\tilde{y}'} \right\rangle - \frac{1}{6} \langle \eta^3 \rangle \right) \\ &\quad \left. + \frac{1}{\epsilon} \left[\frac{\ln(2)}{\pi} + \frac{2\operatorname{Pe}_0\operatorname{Pe}_1}{(1 + \langle \eta \rangle)^2} \left(\frac{1}{15} \langle \eta \rangle + \frac{2}{5} \langle \eta \rangle^2 + \left\langle \int_0^{\eta(\tilde{x})} d\tilde{y} \int_0^{\tilde{y}} d\tilde{y}' \langle \eta \rangle_{\tilde{y}'} \right\rangle - \frac{1}{6} \langle \eta^3 \rangle \right) \right] \right. \\ &\quad \left. + \mathcal{O}\left(\frac{1}{\epsilon^2}\right) \right\}, \end{aligned} \quad (3.234)$$

avec $\zeta(\tilde{x}) = 1 + \eta(\tilde{x})$, $\operatorname{Pe}_0 = \frac{2aU_0}{3D_b}$, $\operatorname{Pe}_1 = \frac{a\beta}{D_b}$. Dans la limite sans écoulement, nous retrouvons

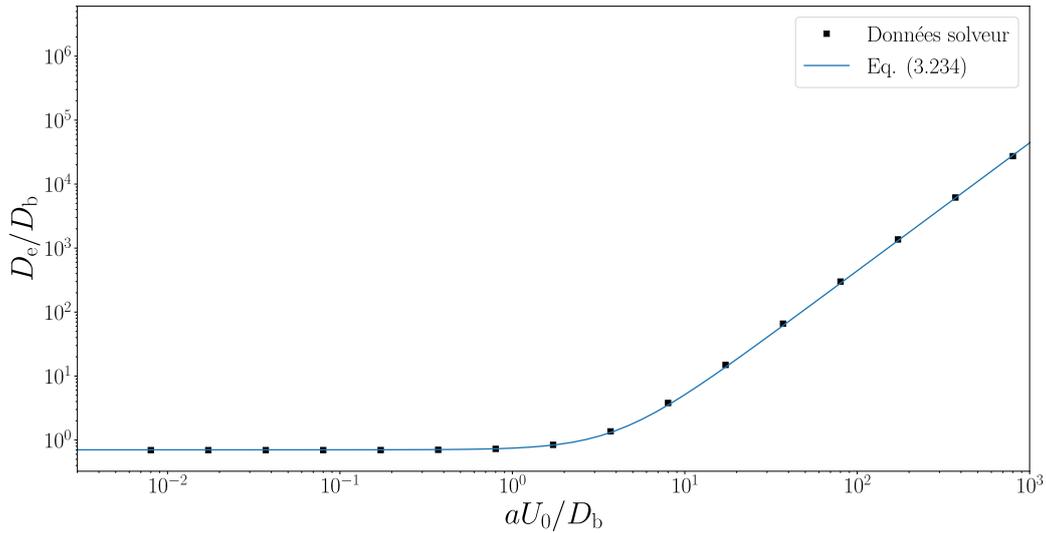


Figure 3.6 – Comparaison entre le résultat analytique (3.234) et les données numériques issues de Comsol© pour un canal de hauteur $h(x)/a = 1 + 0.5 [1 + \cos(2\pi x/L)]$ avec $a/L = 4$.

le résultat de Matthieu Mangeat [86] :

$$\frac{D_e}{D_b} = \frac{1}{\langle \zeta \rangle} \left[1 + \frac{\ln(2)}{\pi \epsilon} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{\epsilon^2}\right) \right], \quad (3.235)$$

avec le préfacteur universel $\ln(2)/\pi$ qui est obtenu par l'intégration de la fonction f^I . Dans la limite où le canal est plat (*i.e.* $\eta = 0$, $\epsilon \rightarrow +\infty$), nous retrouvons le résultat standard de la dispersion de Taylor :

$$\frac{D_e}{D_b} = 1 + \frac{2\text{Pe}_0^2}{105}. \quad (3.236)$$

En traçant la diffusivité effective D_e en fonction du nombre de Péclet (cf. Figure 3.6), nous n'observons pas de régime correspondant au cas de Fick-Jacobs dans la limite $\text{Pe} \rightarrow 0$ comme c'est le cas pour des canaux faiblement ondulés. En effet, dans la limite $L \ll a$, il n'y a pas de piègeage entropique.

Pour une géométrie axisymétrique, nous obtenons un résultat similaire :

$$\begin{aligned} \frac{D_e}{D_b} = & \frac{1}{\langle \zeta^2 \rangle} \left\{ 1 + \frac{\text{Pe}_0^2}{\langle \zeta^2 \rangle^2} \left(\frac{11}{48} \langle \zeta^2 \rangle^2 - \frac{1}{12} \langle \zeta^2 \rangle - \frac{1}{8} \langle \zeta^4 \rangle + \left\langle \int_1^{\zeta(\tilde{x})} d\tilde{y}\tilde{y} \int_1^{\tilde{y}} \frac{d\tilde{y}'}{\tilde{y}'} \langle \zeta^2 \rangle_{\tilde{y}'} \right\rangle \right) \right. \\ & + \frac{1}{\epsilon} \left[\frac{2 \ln(2)}{\pi} + \frac{2\text{Pe}_0\text{Pe}_1}{\langle \zeta^2 \rangle^2} \left(\frac{1}{6} \langle \zeta^2 \rangle^2 - \frac{1}{24} \langle \zeta^2 \rangle - \frac{1}{8} \langle \zeta^4 \rangle + \left\langle \int_1^{\zeta(\tilde{x})} d\tilde{y}\tilde{y} \int_1^{\tilde{y}} \frac{d\tilde{y}'}{\tilde{y}'} \langle \zeta^2 \rangle_{\tilde{y}'} \right\rangle \right) \right] \\ & \left. + \mathcal{O}\left(\frac{1}{\epsilon^2}\right) \right\}, \end{aligned} \quad (3.237)$$

avec $\text{Pe}_0 = \frac{aU_0}{2D_b}$, $\text{Pe}_1 = \frac{a\beta}{D_b}$.

C. Analogie avec un problème de diffusion médiée par la surface

En choisissant comme notations :

$$\xi = \langle \eta \rangle, \quad \gamma = \frac{1}{\langle \eta \rangle^2} \left[\left\langle \int_0^{\eta(\tilde{x})} d\tilde{y} \int_0^{\tilde{y}} d\tilde{y}' \langle \eta \rangle_{\tilde{y}'} \right\rangle - \frac{\langle \eta^3 \rangle}{6} \right], \quad (3.238)$$

l'équation (3.234) à l'ordre dominant en $1/\epsilon$ se réécrit :

$$\frac{D_e}{D_b} = \frac{1}{1 + \xi} \left[1 + \frac{\text{Pe}_0^2}{(1 + \xi)^2} \left(\frac{2}{105} + \frac{6}{35}\xi + \frac{17}{35}\xi^2 + \xi^2\gamma \right) \right]. \quad (3.239)$$

Nous retrouvons exactement le même résultat que celui obtenu pour la dispersion de Taylor dans un canal plat avec des interactions aux parois et sans diffusion à la surface [62, 67] :

$$\xi = \frac{k_a}{k_d a}, \quad \gamma = \frac{D_b}{k_a a}, \quad D_s = 0. \quad (3.240)$$

Du fait de leurs ondulations importantes, les parois du canal agissent comme des pièges pour les particules traceurs. Lorsque celles-ci se trouvent dans les lobes du canal, elles ne peuvent plus diffuser suivant l'axe x du canal. Il s'agit de l'un des principaux résultats de cette thèse.

De la même manière que le temps caractéristique de détachement des particules traceurs peut s'écrire dans un modèle de diffusion médiée par la surface :

$$\tau = \frac{1}{k_d} = \frac{a^2}{D_b} \xi \gamma, \quad (3.241)$$

nous pouvons en déduire un temps caractéristique pour notre problème :

$$\tau = \frac{a^2}{D_b} \xi \gamma = \frac{a^2}{\langle \eta \rangle D_b} \left[\left\langle \int_0^{\eta(\tilde{x})} d\tilde{y} \int_0^{\tilde{y}} d\tilde{y}' \langle \eta \rangle_{\tilde{y}'} \right\rangle - \frac{\langle \eta^3 \rangle}{6} \right]. \quad (3.242)$$

Ce paramètre dépend essentiellement de la géométrie des parois. Nous allons voir dans ce qui suit qu'il s'agit directement d'un temps de premier passage.

Pour un canal axisymétrique, nous retrouvons aussi un résultat semblable à la dispersion de Taylor avec interactions à la surface [62, 65–68] :

$$\frac{D_e}{D_b} = \frac{1}{1 + 2\xi} \left[1 + \frac{\text{Pe}_0^2}{(1 + 2\xi)^2} \left(\frac{1}{48} + \frac{1}{4}\xi + \frac{11}{12}\xi^2 + 2\xi^2\gamma \right) \right], \quad \text{Pe}_0 = \frac{aU_0}{2D_b \langle \zeta^2 \rangle}, \quad (3.243)$$

avec les coefficients qui s'écrivent cette fois-ci :

$$\xi = \langle \eta \rangle + \frac{\langle \eta^2 \rangle}{2}, \quad (3.244)$$

$$\gamma = \frac{1}{2 \left(\langle \eta \rangle + \frac{\langle \eta^2 \rangle}{2} \right)^2} \left[\left\langle \int_0^{\eta(\tilde{x})} d\tilde{y} (1 + \tilde{y}) \int_0^{\tilde{y}} d\tilde{y}' \frac{\langle (1 + \eta)^2 \rangle_{\tilde{y}'}}{1 + \tilde{y}'} \right\rangle - \frac{\langle \eta^2 \rangle}{2} - \frac{\langle \eta^3 \rangle}{2} - \frac{\langle \eta^4 \rangle}{8} \right]. \quad (3.245)$$

D. Temps de premier passage

1. Équations sur le temps de premier passage

Le but de cette section est de déterminer si τ peut être interprété comme un temps de premier passage. Par simplicité, nous notons $h(x) = a\eta(x/L)$ la hauteur du canal bidimensionnel (cf. Figure 3.7). Soit $T(x, y)$ le temps moyen écoulé pour qu'une particule brownienne piégée dans un lobe du canal partant de la position (x, y) à $t = 0$ (avec $y > 0$) atteigne pour la première

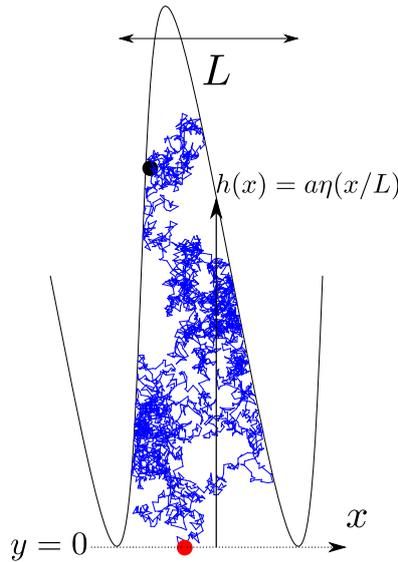


Figure 3.7 – Schéma représentant la situation considérée pour le problème de temps de premier passage.

fois le bord du canal (*i.e.* $y = 0$). L'équation sur le temps de premier passage s'écrit :

$$D_b \nabla_{\mathbf{x}}^2 T = -1. \quad (3.246)$$

Nous nous situons dans la partie périphérique. L'écoulement dans cette région ne donne pas de contribution aux premiers ordres en $1/\epsilon$. Nous choisissons de négliger directement le terme dû à l'écoulement dans l'équation (3.246), soit $\mathbf{u}^p = 0$. Les conditions aux limites sont :

$$\mathbf{n} \cdot \nabla_{\mathbf{x}} T [x, h(x)] = 0, \quad (3.247)$$

$$T(x, y = 0) = 0. \quad (3.248)$$

Nous souhaitons résoudre ces équations dans la limite $\epsilon \rightarrow +\infty$. Pour cela, nous considérons l'ansatz suivant :

$$T(x, y) = T_0(\tilde{x}, \tilde{y}) + \frac{1}{\epsilon} T_1(\tilde{x}, \tilde{y}) + \frac{1}{\epsilon^2} T_2(\tilde{x}, \tilde{y}) + \mathcal{O}\left(\frac{1}{\epsilon^3}\right), \quad (3.249)$$

avec (\tilde{x}, \tilde{y}) les variables adimensionnées utilisées précédemment. Les équations (3.246, 3.247, 3.248) deviennent :

$$\frac{\partial^2 T}{\partial \tilde{x}^2} + \frac{1}{\epsilon^2} \frac{\partial^2 T}{\partial \tilde{y}^2} = -\frac{a^2}{D_b \epsilon^2}, \quad (3.250)$$

$$-\eta'(\tilde{x}) \frac{\partial T}{\partial \tilde{x}} [\tilde{x}, \eta(\tilde{x})] + \frac{1}{\epsilon^2} \frac{\partial T}{\partial \tilde{y}} [\tilde{x}, \eta(\tilde{x})] = 0, \quad (3.251)$$

$$T(\tilde{x}, \tilde{y} = 0) = 0. \quad (3.252)$$

A l'ordre dominant et au premier ordre en $1/\epsilon$, la résolution de ces équations donne simplement :

$$T_0(\tilde{x}, \tilde{y}) = T_0(\tilde{y}), \quad T_1(\tilde{x}, \tilde{y}) = T_1(\tilde{y}). \quad (3.253)$$

Au second ordre, nous avons

$$\frac{\partial^2 T_2}{\partial \tilde{x}^2} + \frac{\partial^2 T_0}{\partial \tilde{y}^2} = -\frac{a^2}{D_b}, \quad (3.254)$$

$$-\eta'(\tilde{x}) \frac{\partial T_2}{\partial \tilde{x}} [\tilde{x}, \eta(\tilde{x})] + \frac{\partial T_0}{\partial \tilde{y}} [\tilde{x}, \eta(\tilde{x})] = 0. \quad (3.255)$$

La première équation donne :

$$T_2(\tilde{x}, \tilde{y}) = -\left[\frac{a^2}{D_b} + T_0''(\tilde{y}) \right] \frac{\tilde{x}^2}{2} + A_2(\tilde{y})\tilde{x} + B_2(\tilde{y}). \quad (3.256)$$

En utilisant la deuxième équation donnant la condition aux limites, nous trouvons l'équation suivante

$$T_0''[\eta(\tilde{x})] \tilde{x} \eta'(\tilde{x}) + T_0'[\eta(\tilde{x})] + \frac{a^2}{D_b} \tilde{x} \eta'(\tilde{x}) = \eta'(\tilde{x}) A_2[\eta(\tilde{x})]. \quad (3.257)$$

En intégrant cette équation et en prenant $\tilde{x}_1 \neq \tilde{x}_2$ tel que $\eta(\tilde{x}_1) = \eta(\tilde{x}_2) = \tilde{y}$, nous obtenons :

$$T_0'(\tilde{y}) = \frac{a^2}{D_b} \left[\frac{1}{\tilde{x}_2 - \tilde{x}_1} \int_{\tilde{x}_1}^{\tilde{x}_2} \eta(\tilde{x}') d\tilde{x}' - \tilde{y} \right]. \quad (3.258)$$

Après une deuxième intégration et en utilisant la condition (3.248), nous trouvons :

$$T_0(\tilde{y}) = \frac{a^2}{D_b} \left[\int_0^{\tilde{y}} \langle \eta \rangle_{\tilde{y}'} d\tilde{y}' - \frac{\tilde{y}^2}{2} \right], \quad (3.259)$$

avec

$$\langle \eta \rangle_{\tilde{y}} = \frac{1}{\eta_2^{-1}(\tilde{y}) - \eta_1^{-1}(\tilde{y})} \int_{\eta_1^{-1}(\tilde{y})}^{\eta_2^{-1}(\tilde{y})} \eta(\tilde{x}') d\tilde{x}', \quad (3.260)$$

η_1^{-1} et η_2^{-1} étant les deux fonctions inverses de η (similaire aux notations ζ_1^{-1} et ζ_2^{-1} , cf. Figure 3.6). Exprimons maintenant :

$$\langle T_0 \rangle_0 = \frac{\int_V d\mathbf{x} T_0(\mathbf{x})}{\int_V d\mathbf{x}}, \quad (3.261)$$

où V correspond au volume d'un lobe. En utilisant l'expression de T_0 , nous obtenons :

$$\langle T_0 \rangle_0 = \frac{a^2}{D_b \langle \eta \rangle} \left[\left\langle \int_0^{\eta(\tilde{x})} d\tilde{y} \int_0^{\tilde{y}} d\tilde{y}' \langle \eta \rangle_{\tilde{y}'} \right\rangle - \frac{\langle \eta^3 \rangle}{6} \right]. \quad (3.262)$$

Nous retrouvons l'expression du temps caractéristique $\tilde{\tau}$ obtenu à l'équation (3.242) qui s'écrit donc comme la moyenne statistique du temps de premier passage dans la limite $\epsilon \rightarrow +\infty$.

2. Calcul du temps de premier passage avec l'approximation de Fick-Jacobs

Dans la limite où $\epsilon \rightarrow +\infty$, il est possible de considérer que la particule piégée dans un lobe du canal s'équilibre rapidement suivant x . Considérons un lobe symétrique par rapport à $x = 0$, *i.e.* $\eta_2^{-1}(\tilde{y}) = -\eta_1^{-1}(\tilde{y}) = w(\tilde{y})$. Dans l'approximation de Fick-Jacobs, la particule est soumise à un potentiel effectif V d'origine entropique :

$$V(\tilde{y}) = -k_B T \log [w(\tilde{y})]. \quad (3.263)$$

Nous pouvons alors réécrire l'équation sur le temps de premier passage T_0 :

$$T_0''(\tilde{y}) - \beta V'(\tilde{y})T_0'(\tilde{y}) = -\frac{a^2}{D_b}, \quad (3.264)$$

$$T_0'[w(\tilde{y})] = 0, \quad (3.265)$$

$$T_0(\tilde{y} = 0) = 0. \quad (3.266)$$

Ce qui donne l'équation différentielle sur T_0 :

$$w(\tilde{y})T_0''(\tilde{y}) + w'(\tilde{y})T_0'(\tilde{y}) = -\frac{a^2 w(\tilde{y})}{D_b}. \quad (3.267)$$

La solution de cette équation qui respecte les conditions aux limites est :

$$T_0(\tilde{y}) = \frac{a^2}{D_b} \int_0^{\tilde{y}} \frac{d\tilde{y}'}{w(\tilde{y}')} \int_{\tilde{y}'}^{\tilde{y}_{\max}} d\tilde{y}'' w(\tilde{y}''), \quad (3.268)$$

avec \tilde{y}_{\max} tel que $w(\tilde{y}_{\max}) = 0$. En utilisant le changement de variable : $\tilde{y} = \eta(\tilde{x})$, nous pouvons montrer que :

$$\frac{1}{w(\tilde{y})} \int_{\tilde{y}}^{\tilde{y}_{\max}} d\tilde{y}' w(\tilde{y}') = \frac{1}{w(\tilde{y})} \int_0^{w(\tilde{y})} d\tilde{x}' \eta(\tilde{x}') - \tilde{y} = \langle \eta \rangle_{\tilde{y}} - \tilde{y}. \quad (3.269)$$

Finalement,

$$T_0(\tilde{y}) = \frac{a^2}{D_b} \left[\int_0^{\tilde{y}} d\tilde{y}' \langle \eta \rangle_{\tilde{y}'} - \frac{\tilde{y}^2}{2} \right]. \quad (3.270)$$

Nous obtenons le même résultat que celui donné par l'équation (3.259). Les deux approches de calcul sont donc équivalentes.

IV. Conclusion sur la dispersion de Taylor

Dans ce chapitre, nous avons revisité le problème de la dispersion de Taylor. Nous avons considéré comme système un canal constitué de parois réfléchissantes dont la hauteur varie périodiquement dans l'espace, dans lequel nous appliquons un écoulement laminaire. En utilisant un formalisme de type *Kubo* [97, 98], nous avons pu établir des expressions de la diffusivité effective D_e dans les limites faiblement et fortement ondulées. Dans le premier cas, nous avons mis en évidence une compétition entre deux régimes : un premier régime dominé par les effets entropiques induits par la variation de la hauteur des parois et un deuxième dominé par l'advection. Nous avons mis en évidence un régime intermédiaire où ces deux effets se compensent. En exprimant la diffusivité dans les cas où la différence de pression et le gradient de pression sont considérés constants, nous avons pu ainsi clarifier les résultats existants dans la littérature. Pour le canal fortement ondulé, nous avons exprimé la diffusivité effective à l'ordre 1 en $1/\epsilon$, étendant le résultat de Mangeat [86] pour le cas d'un écoulement laminaire. Avec ce résultat, nous avons pu faire une analogie avec un problème de dispersion de Taylor avec interactions aux parois. Dans notre problème où les murs sont purement réfléchissants, ce sont les très fortes ondulations des parois qui induisent un effet de piégeage entropique des particules traceurs, les empêchant de diffuser suivant l'axe du canal lorsque celles-ci explorent la région périphérique du canal. En utilisant l'analogie avec le modèle d'interactions aux parois, nous avons pu mettre

en évidence un temps caractéristique qui s'exprime comme la moyenne statistique du temps de premier passage. Cette grandeur caractérise le temps que met une particule traceur piégée dans un lobe du canal pour quitter le piège et rejoindre la zone centrale.

Chapitre 4

Effet de la diffusion médiée par la surface sur la dispersion de Taylor dans des canaux périodiques

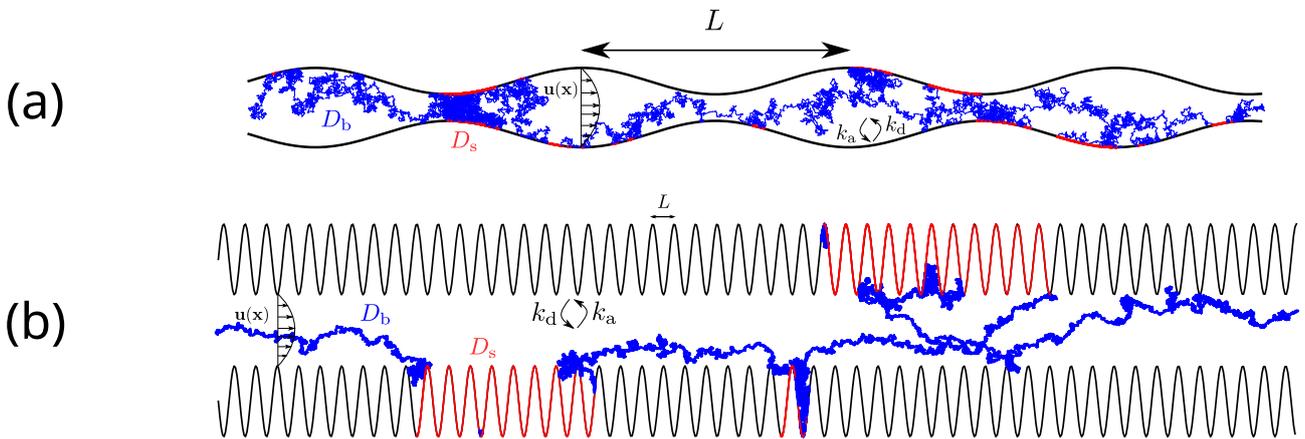


Figure 4.1 – Schéma d'un canal avec écoulement visqueux et diffusion médiée par la surface dans les limites (a) faiblement et (b) fortement ondulées.

I. Introduction

Dans les chapitres précédents, nous avons étudié séparément les effets hydrodynamiques d'une part et les interactions des particules traceurs avec la surface d'autre part sur la dispersion. Cherchons à présent à comprendre comment ces deux mécanismes modifient la dispersion lorsqu'ils sont combinés ensemble. Le problème de la dispersion de Taylor en présence d'adsorptions ou de réactions aux parois a fait l'objet de plusieurs études [65, 124, 133–137]. D'autres études reprenant un modèle de diffusion médiée par la surface [62, 66–68, 102] ont permis de quantifier la diffusivité effective. Cependant, toutes ces études considèrent des systèmes où les parois sont parfaitement planes. Or, on peut s'attendre, comme nous l'avons remarqué dans les chapitres précédents, que des inhomogénéités spatiales (par exemple la présence d'obstacles) viennent naturellement modifier la dispersion. Dans un premier temps, nous dériverons l'expression générale de la diffusivité effective qui prend en compte les effets hydrodynamiques ainsi que l'adhésion à la surface. Le formalisme développé est une extension de celui détaillé dans les références [86, 97, 98] pour des parois totalement réfléchissantes. Puis, nous appliquerons les

formules obtenues au cas particulier d'un canal symétrique périodique, comme étudié dans les chapitres précédents, dans les limites faiblement et fortement ondulées.

II. Démonstration générale de la diffusivité effective

A. Définition du tenseur de diffusivité effective

Dans cette section, nous dérivons une expression générale du tenseur de diffusion effective pour le modèle de diffusion médiée par la surface et avec écoulement arbitraire (pas forcément incompressible). Le fait de considérer un écoulement nous place automatiquement dans un régime hors-équilibre, nous ne pouvons pas utiliser le théorème de fluctuation dissipation (2.14) dans ce cas. Nous utiliserons donc une méthode plus générale. Nous reprenons les notations du chapitre 2 pour la diffusion médiée par la surface et nous notons dans la suite les dérivées locales $\mathbf{u}_b(\mathbf{x})$ et $\mathbf{u}_s(\mathbf{x})$ respectivement pour le volume et pour la surface. Le tenseur de diffusivité effective s'écrit :

$$D_{ij} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\sigma_{ij}(t)}{2t}, \quad (4.1)$$

avec

$$\begin{aligned} \sigma_{ij}(t) &= \langle [x_i(t) - x_i(0)] [x_j(t) - x_j(0)] \rangle_{\mathbf{x}} - \langle [x_i(t) - x_i(0)] \rangle_{\mathbf{x}} \langle [x_j(t) - x_j(0)] \rangle_{\mathbf{x}} \\ &= \Psi_{ij}(t) - \mu_i(t)\mu_j(t), \end{aligned} \quad (4.2)$$

où la notation $\langle \cdot \rangle_{\mathbf{x}}$ désigne une moyenne statistique et où

$$\Psi_{ij}(t) = \langle [x_i(t) - x_i(0)] [x_j(t) - x_j(0)] \rangle_{\mathbf{x}}, \quad (4.3)$$

$$\mu_i(t) = \langle [x_i(t) - x_i(0)] \rangle_{\mathbf{x}}. \quad (4.4)$$

Le théorème de fluctuation-dissipation (utilisé au chapitre 2) n'étant pas applicable ici à cause des dérivées locales $\mathbf{u}_b(\mathbf{x})$ et $\mathbf{u}_s(\mathbf{x})$. Nous allons plutôt utiliser une méthode détaillée dans les références [97, 98, 138]. On peut déjà établir (voir chapitre 2, section II. B.) l'expression de $\mu_i(t)$:

$$\mu_i(t) = \langle [x_i(t) - x_i(0)] \rangle_{\mathbf{x}} = \mathcal{V}_i t, \quad (4.5)$$

avec

$$\mathcal{V}_i = \int_V d\mathbf{x} \nabla x_i \cdot (\mathbf{u}_b - D_b \nabla) P_b^{\text{st}}(\mathbf{x}) + \int_S dS(\mathbf{x}) \nabla_s x_i \cdot (\mathbf{u}_s - D_s \nabla_s) P_s^{\text{st}}(\mathbf{x}), \quad (4.6)$$

avec V et S le volume et la surface d'une période du problème et $P_b^{\text{st}}(\mathbf{x})$, $P_s^{\text{st}}(\mathbf{x})$ les densités de probabilités stationnaires modulo la période du problème. A présent, il ne nous reste plus qu'à exprimer $\Psi_{ij}(t)$.

B. Expression de $\Psi_{ij}(t)$

Calculons maintenant la quantité :

$$\begin{aligned} \Psi_{ij}(t) &= \langle [x_i(t) - x_i(0)] [x_j(t) - x_j(0)] \rangle_{\mathbf{x}} \\ &= \int_V d\mathbf{y} P_b^{\text{st}}(\mathbf{y}) \Phi_{ij}^b(\mathbf{y}, t) + \int_S dS(\mathbf{y}) P_s^{\text{st}}(\mathbf{y}) \Phi_{ij}^s(\mathbf{y}, t), \end{aligned} \quad (4.7)$$

avec

$$\begin{aligned} \Phi_{ij}^\alpha(\mathbf{y}, t) &= \int_{\Omega} d\mathbf{x} p(\mathbf{x} \in \Omega, t | \mathbf{y} \in \alpha) (x_i - y_i) (x_j - y_j) \\ &+ \int_{\Sigma} dS(\mathbf{x}) p(\mathbf{x} \in \Sigma, t | \mathbf{y} \in \alpha) (x_i - y_i) (x_j - y_j), \end{aligned} \quad (4.8)$$

où Ω et Σ représentent le volume et la surface du domaine tout entier. Les densités de probabilités p satisfont les équations de Fokker-Planck (2.1, 2.2, 2.5).

La transformée de Laplace d'une fonction $f(t)$ est définie par :

$$\hat{f}(s) = \int_0^\infty dt f(t) e^{-st}. \quad (4.9)$$

Les équations de Fokker-Planck s'écrivent dans le domaine de Laplace :

$$s\hat{p}(\mathbf{x} \in \Omega, s | \mathbf{y}) - \delta(\mathbf{x} - \mathbf{y}) = \nabla_{\mathbf{x}} \cdot [D_b \nabla_{\mathbf{x}} \hat{p}(\mathbf{x} \in \Omega, s | \mathbf{y}) - \mathbf{u}_b \hat{p}(\mathbf{x} \in \Omega, s | \mathbf{y})], \quad (4.10)$$

$$\begin{aligned} s\hat{p}(\mathbf{x} \in \Sigma, s | \mathbf{y}) - \delta(\mathbf{x} - \mathbf{y}) &= \nabla_{s,\mathbf{x}} \cdot [D_s \nabla_{s,\mathbf{x}} \hat{p}(\mathbf{x} \in \Sigma, s | \mathbf{y}) - \mathbf{u}_s \hat{p}(\mathbf{x} \in \Sigma, s | \mathbf{y})] \\ &- k_d \hat{p}(\mathbf{x} \in \Sigma, s | \mathbf{y}) + k_a \hat{p}(\mathbf{x} \in \Omega, s | \mathbf{y}). \end{aligned} \quad (4.11)$$

En différenciant l'équation (4.8) par rapport à t , puis en prenant sa transformée de Laplace, on obtient en utilisant les équations (2.1, 2.2) :

$$\begin{aligned} s\hat{\Phi}_{ij}^\alpha(\mathbf{y}, s) &= \int_{\Sigma} dS(\mathbf{x}) \{ \nabla_{s,\mathbf{x}} \cdot [D_s \nabla_{s,\mathbf{x}} \hat{p}(\mathbf{x} \in \Sigma, s | \mathbf{y} \in \alpha) - \mathbf{u}_s \hat{p}(\mathbf{x} \in \Sigma, s | \mathbf{y} \in \alpha)] \\ &- k_d \hat{p}(\mathbf{x} \in \Sigma, s | \mathbf{y} \in \alpha) + k_a \hat{p}(\mathbf{x} \in \Omega, s | \mathbf{y} \in \alpha) \} \times (x_i - y_i) (x_j - y_j) \\ &+ \int_{\Omega} d\mathbf{x} \nabla_{\mathbf{x}} \cdot [D_b \nabla_{\mathbf{x}} \hat{p}(\mathbf{x} \in \Omega, s | \mathbf{y} \in \alpha) - \mathbf{u}_b \hat{p}(\mathbf{x} \in \Omega, s | \mathbf{y} \in \alpha)] (x_i - y_i) (x_j - y_j). \end{aligned} \quad (4.12)$$

Après une intégration par partie et en utilisant la condition aux limites donnée par l'équation (2.5), nous trouvons :

$$\begin{aligned} s\hat{\Phi}_{ij}^\alpha(\mathbf{y}, s) &= 2 \int_{\Omega} d\mathbf{x} D_b \delta_{ij} \hat{p}(\mathbf{x} \in \Omega, s | \mathbf{y} \in \alpha) \\ &+ 2 \int_{\Sigma} d\mathbf{x} D_s \nabla_{s,\mathbf{x}}(x_i) \cdot \nabla_{s,\mathbf{x}}(x_j) \hat{p}(\mathbf{x} \in \Sigma, s | \mathbf{y} \in \alpha) \\ &- \int_{\Omega} d\mathbf{x} \nabla_{\mathbf{x}}(x_i) (D_b \nabla_{\mathbf{x}} - \mathbf{u}_b) [\hat{p}(\mathbf{x} \in \Omega, s | \mathbf{y} \in \alpha) (x_j - y_j)] \\ &- \int_{\Omega} d\mathbf{x} \nabla_{\mathbf{x}}(x_j) (D_b \nabla_{\mathbf{x}} - \mathbf{u}_b) [\hat{p}(\mathbf{x} \in \Omega, s | \mathbf{y} \in \alpha) (x_i - y_i)] \\ &- \int_{\Sigma} dS(\mathbf{x}) \nabla_{s,\mathbf{x}}(x_i) (D_s \nabla_{s,\mathbf{x}} - \mathbf{u}_s) [\hat{p}(\mathbf{x} \in \Sigma, s | \mathbf{y} \in \alpha) (x_j - y_j)] \\ &- \int_{\Sigma} dS(\mathbf{x}) \nabla_{s,\mathbf{x}}(x_j) (D_s \nabla_{s,\mathbf{x}} - \mathbf{u}_s) [\hat{p}(\mathbf{x} \in \Sigma, s | \mathbf{y} \in \alpha) (x_i - y_i)]. \end{aligned} \quad (4.13)$$

Dans le chapitre 2 (cf. Eq. (2.11)), nous avons obtenu l'expression suivante :

$$P_i^{\text{st}}(\mathbf{x}) = \int_V dy p(\mathbf{x} \in i, t | \mathbf{y} \in b) P_b^{\text{st}}(\mathbf{y}) + \int_S dS(\mathbf{y}) P_i(\mathbf{x}, t | \mathbf{y} \in s) P_s^{\text{st}}(\mathbf{y}) \quad \forall t, (i \in \{\Omega, \Sigma\}), \quad (4.14)$$

ce qui donne dans le domaine de Laplace :

$$\frac{P_i^{\text{st}}(\mathbf{x})}{s} = \int_V dy \hat{p}(\mathbf{x} \in i, s | \mathbf{y} \in b) P_b^{\text{st}}(\mathbf{y}) + \int_S dS(\mathbf{y}) p(\mathbf{x} \in i, s | \mathbf{y} \in s) P_s^{\text{st}}(\mathbf{y}). \quad (4.15)$$

Cela permet d'obtenir l'équation sur la transformée de Laplace de la fonction Ψ_{ij} :

$$\begin{aligned}
 s\hat{\Psi}_{ij}(s) &= \int_{\Omega} d\mathbf{x} \, 2D_b \delta_{ij} \frac{P_{\Omega}^{\text{st}}(\mathbf{x})}{s} + \int_S dS(\mathbf{x}) \, 2D_s \nabla_{s,\mathbf{x}}(x_i) \cdot \nabla_{s,\mathbf{x}}(x_j) \frac{P_S^{\text{st}}(\mathbf{x})}{s} \\
 &- \int_{\Omega} d\mathbf{x} \nabla_{\mathbf{x}}(x_i) \cdot (D_b \nabla_{\mathbf{x}} - \mathbf{u}_b) \hat{F}_{\Omega,j}(\mathbf{x}, s) + \nabla_{\mathbf{x}}(x_j) \cdot (D_b \nabla_{\mathbf{x}} - \mathbf{u}_b) \hat{F}_{\Omega,i}(\mathbf{x}, s) \\
 &- \int_S dS(\mathbf{x}) \nabla_{s,\mathbf{x}}(x_i) \cdot (D_s \nabla_{s,\mathbf{x}} - \mathbf{u}_s) \hat{F}_{S,j}(\mathbf{x}, s) + \nabla_{s,\mathbf{x}}(x_j) \cdot (D_s \nabla_{s,\mathbf{x}} - \mathbf{u}_s) \hat{F}_{S,i}(\mathbf{x}, s),
 \end{aligned} \tag{4.16}$$

avec la fonction

$$\begin{aligned}
 \hat{F}_{\alpha,i}(\mathbf{x}, s) &= \int_V d\mathbf{y} \hat{p}(\mathbf{x} \in \alpha, s | \mathbf{y} \in b) P_b^{\text{st}}(\mathbf{y}) (x_i - y_i) \\
 &+ \int_S dS(\mathbf{y}) \hat{p}(\mathbf{x} \in \alpha, s | \mathbf{y} \in s) P_s^{\text{st}}(\mathbf{y}) (x_i - y_i).
 \end{aligned} \tag{4.17}$$

A présent, nous souhaitons simplifier cette expression. Pour cela, nous pouvons utiliser le théorème de Bayes qui s'énonce de la manière suivante :

$$p(\mathbf{x} \in \alpha, t | \mathbf{y} \in \beta) P^{\text{st}}(\mathbf{y} \in \beta) = q(\mathbf{y} \in \beta, t | \mathbf{x} \in \alpha) P^{\text{st}}(\mathbf{x} \in \alpha), \tag{4.18}$$

avec q la densité de probabilité par renversement du temps. Cette fonction satisfait les équations de Fokker-Planck (cf. Annexe B. II.) :

$$\frac{\partial q}{\partial t}(\mathbf{y} \in b, t | \mathbf{x}) = \nabla_{\mathbf{y}} \cdot [D_b \nabla_{\mathbf{y}} q(\mathbf{y} \in b, t | \mathbf{x}) - \mathbf{u}_b^*(\mathbf{y}) q(\mathbf{y} \in b, t | \mathbf{x})], \tag{4.19}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial q}{\partial t}(\mathbf{y} \in s, t | \mathbf{x}) &= \nabla_{s,\mathbf{y}} \cdot [D_s \nabla_{s,\mathbf{y}} q(\mathbf{y} \in s, t | \mathbf{x}) - \mathbf{u}_s^*(\mathbf{y}) q(\mathbf{y} \in s, t | \mathbf{x})] \\
 &- k_d^*(\mathbf{y}) q(\mathbf{y} \in s, t | \mathbf{x}) + k_a^*(\mathbf{y}) q(\mathbf{y} \in b, t | \mathbf{x}),
 \end{aligned} \tag{4.20}$$

et la condition aux limites :

$$\mathbf{n} \cdot [D_b \nabla_{\mathbf{y}} - \mathbf{u}_b^*(\mathbf{y})] q(\mathbf{y} \in b, t | \mathbf{x}) = k_d^*(\mathbf{y}) q(\mathbf{y} \in s, t | \mathbf{x}) - k_a^*(\mathbf{y}) q(\mathbf{y} \in b, t | \mathbf{x}). \tag{4.21}$$

Les nouveaux coefficients définis sous renversement du temps (cf. Annexe B. II.) :

$$\mathbf{u}_b^*(\mathbf{x}) = \frac{2D_b \nabla_{\mathbf{x}} P_b^{\text{st}}(\mathbf{x})}{P_b^{\text{st}}(\mathbf{x})} - \mathbf{u}_b(\mathbf{x}), \quad \mathbf{u}_s^*(\mathbf{x}) = \frac{2D_s \nabla_{s,\mathbf{x}} P_s^{\text{st}}(\mathbf{x})}{P_s^{\text{st}}(\mathbf{x})} - \mathbf{u}_s(\mathbf{x}), \tag{4.22}$$

$$k_d^*(\mathbf{x}) = \frac{k_a P_b^{\text{st}}(\mathbf{x})}{P_s^{\text{st}}(\mathbf{x})}, \quad k_a^*(\mathbf{x}) = \frac{k_d P_s^{\text{st}}(\mathbf{x})}{P_b^{\text{st}}(\mathbf{x})}. \tag{4.23}$$

En utilisant la formule de Bayes et en utilisant les équations de Fokker-Planck sur la densité q , nous obtenons l'expression :

$$\begin{aligned}
 \hat{F}_{\alpha,i}(\mathbf{x}, s) &= \frac{1}{s} \int_V d\mathbf{y} \nabla_{\mathbf{y}}(y_i) \cdot [D_b \nabla_{\mathbf{y}} - \mathbf{u}_b^*(\mathbf{y})] [\hat{p}(\mathbf{x} \in \alpha, s | \mathbf{y} \in b) P_b^{\text{st}}(\mathbf{y})] \\
 &+ \frac{1}{s} \int_S dS(\mathbf{y}) \nabla_{s,\mathbf{y}}(y_i) \cdot [D_s \nabla_{s,\mathbf{y}} - \mathbf{u}_s^*(\mathbf{y})] [\hat{p}(\mathbf{x} \in \alpha, s | \mathbf{y} \in s) P_s^{\text{st}}(\mathbf{y})].
 \end{aligned} \tag{4.24}$$

A présent, en définissant la nouvelle densité de probabilité *modulo une période* :

$$P(\mathbf{x}, t | \mathbf{y}) = \sum_{\mathbf{L}} p(\mathbf{x} + \mathbf{L}, t | \mathbf{y}), \tag{4.25}$$

où \mathbf{L} représente tous les vecteurs associés à chaque période du domaine, on trouve :

$$\begin{aligned}
 s^2 \hat{\Psi}_{ij}(s) &= \int_V d\mathbf{x} \, 2D_b \delta_{ij} P_b^{\text{st}}(\mathbf{x}) + \int_S dS(\mathbf{x}) \, 2D_s \nabla_{s,\mathbf{x}}(x_i) \cdot \nabla_{s,\mathbf{x}}(x_j) P_s^{\text{st}}(\mathbf{x}) \\
 &- \int_V d\mathbf{x} \, \nabla_{\mathbf{x}}(x_i) \cdot (D_b \nabla_{\mathbf{x}} - \mathbf{u}_b) \hat{K}_{b,j}(\mathbf{x}, s) + \nabla_{\mathbf{x}}(x_j) \cdot (D_b \nabla_{\mathbf{x}} - \mathbf{u}_b) \hat{K}_{b,i}(\mathbf{x}, s) \\
 &- \int_S dS(\mathbf{x}) \, \nabla_{s,\mathbf{x}}(x_i) \cdot (D_s \nabla_{s,\mathbf{x}} - \mathbf{u}_s) \hat{K}_{s,j}(\mathbf{x}, s) + \nabla_{s,\mathbf{x}}(x_j) \cdot (D_s \nabla_{s,\mathbf{x}} - \mathbf{u}_s) \hat{K}_{s,i}(\mathbf{x}, s),
 \end{aligned} \tag{4.26}$$

avec

$$\begin{aligned}
 \hat{K}_{\alpha,i}(\mathbf{x}, s) &= \int_V d\mathbf{y} \, \nabla_{\mathbf{y}}(y_i) \cdot (D_b \nabla_{\mathbf{x}} - \mathbf{u}_b^*) \left[\hat{P}(\mathbf{x} \in \alpha, s | \mathbf{y} \in b) P_b^{\text{st}}(\mathbf{y}) \right] \\
 &+ \int_S dS(\mathbf{y}) \, \nabla_{s,\mathbf{y}}(y_i) \cdot (D_s \nabla_{s,\mathbf{x}} - \mathbf{u}_s^*) \left[\hat{P}(\mathbf{x} \in \alpha, s | \mathbf{y} \in s) P_s^{\text{st}}(\mathbf{y}) \right].
 \end{aligned} \tag{4.27}$$

Cette réduction du domaine d'intégration est possible puisque toutes les fonctions dans les intégrales sont invariantes par translations, les termes en $(x_i - y_i)$ ayant disparus suite aux intégrations par parties.

C. Expression de D_{ij}

Le coefficient de diffusion effective s'écrit :

$$D_{ij} = \lim_{t \rightarrow +\infty} \frac{\sigma_{ij}(t)}{2t} = \lim_{s \rightarrow 0} \frac{s^2 \hat{\sigma}_{ij}(s)}{2}, \tag{4.28}$$

avec

$$\hat{\sigma}_{ij}(s) = \hat{\Psi}_{ij}(s) - \frac{2\mathcal{V}_i \mathcal{V}_j}{s^3}. \tag{4.29}$$

En écrivant :

$$\hat{P}(\mathbf{x} \in \alpha, s | \mathbf{y} \in \beta) = \int_0^\infty dt \, e^{-st} \left[P(\mathbf{x} \in \alpha, t | \mathbf{y} \in \beta) - P_\alpha^{\text{st}}(\mathbf{x}) \right] + \frac{P_\alpha^{\text{st}}(\mathbf{x})}{s}, \tag{4.30}$$

l'équation se simplifie et nous obtenons ainsi l'expression générale du tenseur de diffusion effective :

$$\begin{aligned}
 D_{ij} &= \int_V d\mathbf{x} \, D_b \delta_{ij} P_b^{\text{st}}(\mathbf{x}) + \int_S dS(\mathbf{x}) \, D_s \nabla_{s,\mathbf{x}}(x_i) \cdot \nabla_{s,\mathbf{x}}(x_j) P_s^{\text{st}}(\mathbf{x}) \\
 &- \frac{1}{2} \int_V d\mathbf{x} \, \nabla_{\mathbf{x}}(x_i) \cdot (D_b \nabla_{\mathbf{x}} - \mathbf{u}_b) f_{b,j}(\mathbf{x}) + \nabla_{\mathbf{x}}(x_j) \cdot (D_b \nabla_{\mathbf{x}} - \mathbf{u}_b) f_{b,i}(\mathbf{x}) \\
 &- \frac{1}{2} \int_S dS(\mathbf{x}) \, \nabla_{s,\mathbf{x}}(x_i) \cdot (D_s \nabla_{s,\mathbf{x}} - \mathbf{u}_s) f_{s,j}(\mathbf{x}) + \nabla_{s,\mathbf{x}}(x_j) \cdot (D_s \nabla_{s,\mathbf{x}} - \mathbf{u}_s) f_{s,i}(\mathbf{x}),
 \end{aligned} \tag{4.31}$$

avec les fonctions auxiliaires :

$$\begin{aligned}
 f_{\alpha,i}(\mathbf{x}) &= \int_V d\mathbf{y} \, \nabla_{\mathbf{y}}(y_i) \cdot [D_b \nabla_{\mathbf{y}} - \mathbf{u}_b^*(\mathbf{y})] \left[G(\mathbf{x} \in \alpha | \mathbf{y} \in b) P_b^{\text{st}}(\mathbf{y}) \right] \\
 &+ \int_S dS(\mathbf{y}) \, \nabla_{s,\mathbf{y}}(y_i) \cdot [D_s \nabla_{s,\mathbf{y}} - \mathbf{u}_s^*(\mathbf{y})] \left[G(\mathbf{x} \in \alpha | \mathbf{y} \in s) P_s^{\text{st}}(\mathbf{y}) \right],
 \end{aligned} \tag{4.32}$$

et

$$G(\mathbf{x} \in \alpha | \mathbf{y} \in \beta) = \int_0^\infty dt \left[P(\mathbf{x} \in \alpha, t | \mathbf{y} \in \beta) - P_\alpha^{\text{st}}(\mathbf{x}) \right]. \tag{4.33}$$

D. Equations vérifiées par $f_{\alpha,i}$

Nous cherchons à établir les équations qui gouvernent $f_{\alpha,i}$. En choisissant une formulation vectorielle :

$$\mathbf{f}_i(\mathbf{x}) = \begin{pmatrix} f_{b,i}(\mathbf{x}) \\ f_{s,i}(\mathbf{x}) \end{pmatrix}, \quad \mathbf{G}_\alpha(\mathbf{x}|\mathbf{y}) = \begin{pmatrix} G(\mathbf{x} \in \alpha | \mathbf{y} \in b) \\ G(\mathbf{x} \in \alpha | \mathbf{y} \in s) \end{pmatrix}, \quad (4.34)$$

nous pouvons calculer :

$$\mathcal{H}_\mathbf{x} \mathbf{G}_\alpha(\mathbf{x}|\mathbf{y}) = \begin{pmatrix} \delta_{\alpha,b} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{y}) - P^{\text{st}}(\mathbf{x} \in \alpha) \\ \delta_{\alpha,s} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{y}) - P^{\text{st}}(\mathbf{x} \in \alpha) \end{pmatrix}, \quad (4.35)$$

avec $\mathcal{H}_\mathbf{x}$ l'opérateur de Fokker-Planck défini en Annexe B.1 et qui s'écrit :

$$\mathcal{H}_\mathbf{x} = \begin{pmatrix} -\nabla_\mathbf{x} \cdot [D_b \nabla_\mathbf{x} - \mathbf{u}_b(\mathbf{x})] & 0 \\ -k_a & -\nabla_{s,\mathbf{x}} [D_s \nabla_{s,\mathbf{x}} - \mathbf{u}_s(\mathbf{x})] + k_d \end{pmatrix}. \quad (4.36)$$

On observe que \mathbf{G}_α peut être considérée comme la pseudo fonction de Green associée à $\mathcal{H}_\mathbf{x}$. En utilisant l'équation (4.35), on obtient l'équation vérifiée par \mathbf{f}_i :

$$\mathcal{H}_\mathbf{x} \mathbf{f}_i(\mathbf{x}) = \begin{pmatrix} -P_b^{\text{st}}(\mathbf{x}) [\mathcal{V}_i + \nabla_\mathbf{x}(x_i) \cdot \mathbf{u}_b^*(\mathbf{x})] \\ -P_s^{\text{st}}(\mathbf{x}) [\mathcal{V}_i + \nabla_{s,\mathbf{x}}(x_i) \cdot \mathbf{u}_s^*(\mathbf{x}) + D_s \nabla_{s,\mathbf{x}}^2(x_i)] \end{pmatrix}. \quad (4.37)$$

E. Condition aux limites sur f_i

Pour déterminer la condition aux limites des fonctions $f_{\alpha,i}$, intéressons-nous maintenant à la quantité suivante :

$$M_i(\mathbf{x}) = \langle \mathcal{H}_\mathbf{y}^\dagger \mathbf{G}_b(\mathbf{x}|\mathbf{y}) | \mathbf{f}_i(\mathbf{y}) \rangle_\mathbf{y} - \langle \mathbf{G}_b(\mathbf{x}|\mathbf{y}) | \mathcal{H}_\mathbf{y} \mathbf{f}_i(\mathbf{y}) \rangle_\mathbf{y}, \quad (4.38)$$

avec $\langle \cdot | \cdot \rangle$ qui désigne le produit scalaire et $\mathcal{H}_\mathbf{y}^\dagger$ qui est l'opérateur adjoint de $\mathcal{H}_\mathbf{y}$ (cf. Annexe B I.). Nous allons exprimer la fonction M_i de deux manières différentes.

1. Première expression de M_i

En utilisant le résultat précédent (4.37) ainsi que

$$\mathcal{H}_\mathbf{y}^\dagger \mathbf{G}_b(\mathbf{x}|\mathbf{y}) = \begin{pmatrix} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{y}) - P_b^{\text{st}}(\mathbf{x}) \\ -P_b^{\text{st}}(\mathbf{x}) \end{pmatrix}, \quad (4.39)$$

qui est similaire à l'équation (4.35), on obtient :

$$M_i(\mathbf{x}) = \int_V d\mathbf{y} D_b \nabla_\mathbf{y}(y_i) \cdot \nabla_\mathbf{y} [G(\mathbf{x} \in b | \mathbf{y} \in b) P_b^{\text{st}}(\mathbf{y})] \\ + \int_S dS(\mathbf{y}) D_s \nabla_{s,\mathbf{y}} \cdot [\nabla_{s,\mathbf{y}}(y_i) G(\mathbf{x} \in b | \mathbf{y} \in s) P_s^{\text{st}}(\mathbf{y})], \quad (4.40)$$

que l'on obtient en utilisant les propriétés :

$$\int_V d\mathbf{y} G(\mathbf{x} \in b | \mathbf{y} \in b) P_b^{\text{st}}(\mathbf{y}) + \int_S dS(\mathbf{y}) G(\mathbf{x} \in b | \mathbf{y} \in s) P_s^{\text{st}}(\mathbf{y}) = 0, \quad (4.41)$$

et

$$\int_V d\mathbf{y} f_{b,i}(\mathbf{y}) + \int_S dS(\mathbf{y}) f_{s,i}(\mathbf{y}) = 0, \quad (4.42)$$

qui découlent de la conservation de la probabilité. Après intégration par parties, il vient finalement :

$$M_i(\mathbf{x}) = \int_S dS(\mathbf{y}) D_b G(\mathbf{x} \in b | \mathbf{y} \in b) P_b^{\text{st}}(\mathbf{y}) \mathbf{n} \cdot \nabla_{\mathbf{y}}(y_i). \quad (4.43)$$

2. Seconde expression de M_i

Nous pouvons déterminer une autre expression de M_i en utilisant cette fois-ci les expressions de $\mathcal{H}_{\mathbf{y}}$ et $\mathcal{H}_{\mathbf{y}}^\dagger$ (cf. Annexe (B I.)). Après intégration par parties et en utilisant la condition aux limites "Backward" (cf. Annexe (B I.)) :

$$D_b \mathbf{n} \cdot \nabla_{\mathbf{y}} G(\mathbf{x} \in b | \mathbf{y} \in b) = k_a [G(\mathbf{x} \in b | \mathbf{y} \in s) - G(\mathbf{x} \in b | \mathbf{y} \in b)]. \quad (4.44)$$

On obtient une deuxième expression de M_i :

$$M_i(\mathbf{x}) = \int_S dS(\mathbf{y}) G(\mathbf{x} \in b | \mathbf{y} \in b) \times \left\{ \mathbf{n} \cdot [D_b \nabla_{\mathbf{y}} f_{b,i}(\mathbf{y}) - \mathbf{u}_b f_{b,i}(\mathbf{y})] + k_a f_{b,i}(\mathbf{y}) - k_d f_{s,i}(\mathbf{y}) \right\}. \quad (4.45)$$

En égalisant les équations (4.43) et (4.45), nous obtenons :

$$\int_S dS(\mathbf{y}) G(\mathbf{x} \in b | \mathbf{y} \in b) \left\{ \mathbf{n} \cdot [D_b \nabla_{\mathbf{y}} f_{b,i}(\mathbf{y}) - \mathbf{u}_b f_{b,i}(\mathbf{y})] + k_a f_{b,i}(\mathbf{y}) - k_d f_{s,i}(\mathbf{y}) - D_b P_b^{\text{st}}(\mathbf{y}) \mathbf{n} \cdot \nabla_{\mathbf{y}}(y_i) \right\} = 0. \quad (4.46)$$

Cette équation étant vérifiée quel que soit le domaine d'intégration, la condition aux limites sur $f_{\alpha,i}$ s'écrit :

$$\mathbf{n} \cdot [D_b \nabla_{\mathbf{x}} f_{b,i}(\mathbf{x}) - \mathbf{u}_b f_{b,i}(\mathbf{x})] = k_d f_{s,i}(\mathbf{x}) - k_a f_{b,i}(\mathbf{x}) + D_b P_b^{\text{st}}(\mathbf{x}) \nabla_{\mathbf{x}}(x_i) \cdot \mathbf{n}. \quad (4.47)$$

F. Conclusion

En conclusion de cette section, nous avons dérivé une expression générale du tenseur de diffusion effective qui s'écrit :

$$D_{ij} = \int_V d\mathbf{x} D_b \delta_{ij} P_b^{\text{st}}(\mathbf{x}) + \int_S dS(\mathbf{x}) D_s \nabla_{s,\mathbf{x}}(x_i) \cdot \nabla_{s,\mathbf{x}}(x_j) P_s^{\text{st}}(\mathbf{x}) - \frac{1}{2} \int_V d\mathbf{x} \nabla_{\mathbf{x}}(x_i) \cdot (D_b \nabla_{\mathbf{x}} - \mathbf{u}_b) f_{b,j}(\mathbf{x}) + \nabla_{\mathbf{x}}(x_j) \cdot (D_b \nabla_{\mathbf{x}} - \mathbf{u}_b) f_{b,i}(\mathbf{x}) - \frac{1}{2} \int_S dS(\mathbf{x}) \nabla_{s,\mathbf{x}}(x_i) \cdot (D_s \nabla_{s,\mathbf{x}} - \mathbf{u}_s) f_{s,j}(\mathbf{x}) + \nabla_{s,\mathbf{x}}(x_j) \cdot (D_s \nabla_{s,\mathbf{x}} - \mathbf{u}_s) f_{s,i}(\mathbf{x}). \quad (4.48)$$

Ce tenseur dépend de fonctions auxiliaires $f_{\alpha,i}$ qui satisfont les équations aux dérivées partielles :

$$\nabla_{\mathbf{x}} \cdot [D_b \nabla_{\mathbf{x}} f_{b,i}(\mathbf{x}) - \mathbf{u}_b(\mathbf{x}) f_{b,i}(\mathbf{x})] = P_b^{\text{st}}(\mathbf{x}) [\mathcal{V}_i + \nabla_{\mathbf{x}}(x_i) \cdot \mathbf{u}_b^*(\mathbf{x})], \quad (4.49)$$

$$\nabla_{s,\mathbf{x}} \cdot [D_s \nabla_{s,\mathbf{x}} f_{s,i}(\mathbf{x}) - \mathbf{u}_s(\mathbf{x}) f_{s,i}(\mathbf{x})] - k_d f_{s,i}(\mathbf{x}) + k_a f_{b,i}(\mathbf{x}) = P_s^{\text{st}}(\mathbf{x}) [\mathcal{V}_i + \nabla_{s,\mathbf{x}}(x_i) \cdot \mathbf{u}_s^*(\mathbf{x}) + D_s \nabla_{s,\mathbf{x}}^2(x_i)], \quad (4.50)$$

avec

$$\mathbf{u}_b^*(\mathbf{x}) = \frac{2D_b \nabla_{\mathbf{x}} P_b^{\text{st}}(\mathbf{x})}{P_b^{\text{st}}(\mathbf{x})} - \mathbf{u}_b(\mathbf{x}), \quad \mathbf{u}_s^*(\mathbf{x}) = \frac{2D_s \nabla_{s,\mathbf{x}} P_s^{\text{st}}(\mathbf{x})}{P_s^{\text{st}}(\mathbf{x})} - \mathbf{u}_s(\mathbf{x}), \quad (4.51)$$

et la dérive moyenne :

$$\mathcal{V}_i = \int_V d\mathbf{x} \nabla_{\mathbf{x}}(x_i) \cdot (\mathbf{u}_b - D_b \nabla_{\mathbf{x}}) P_b^{\text{st}}(\mathbf{x}) + \int_S dS(\mathbf{x}) \nabla_{s,\mathbf{x}}(x_i) \cdot (\mathbf{u}_s - D_s \nabla_{s,\mathbf{x}}) P_s^{\text{st}}(\mathbf{x}). \quad (4.52)$$

Enfin, les fonctions f_i satisfont la condition aux limites :

$$\mathbf{n} \cdot [D_b \nabla_{\mathbf{x}} f_{b,i}(\mathbf{x}) - \mathbf{u}_b f_{b,i}(\mathbf{x})] = k_d f_{s,i}(\mathbf{x}) - k_a f_{b,i}(\mathbf{x}) + D_b P_b^{\text{st}}(\mathbf{x}) \nabla_{\mathbf{x}}(x_i) \cdot \mathbf{n}, \quad (4.53)$$

ainsi que la propriété :

$$\int_V d\mathbf{x} f_b(\mathbf{x}) + \int_S dS(\mathbf{x}) f_s(\mathbf{x}) = 0, \quad (4.54)$$

qui découle de la conservation de la probabilité. Le formalisme dérivé ici est une extension des formules de Kubo [97, 98] dérivées dans le cas de parois parfaitement réfléchissantes. Dans la limite sans écoulement, on retrouve les mêmes équations que celles déterminées dans le chapitre 2.

III. Dispersion dans un canal périodique dans la limite $\epsilon \rightarrow 0$

A présent, nous allons nous intéresser à un écoulement incompressible, ce qui implique par conséquent que $\mathbf{u}^* = -\mathbf{u}$ et que les densités de probabilités P_b^{st} et P_s^{st} sont uniformes.

A. Première expression de la diffusivité effective

Dans cette section, nous reprenons le modèle de diffusion médiée par la surface développé dans le chapitre 2. Nous cherchons à exprimer la diffusivité effective dans le cas d'un écoulement visqueux incompressible noté \mathbf{u} , dans un canal dont la hauteur notée $h(x) = a\zeta(x/L)$ est lentement variable ($\epsilon = a/L \rightarrow 0$). Ce coefficient s'écrit :

$$D_e = \int_V d\mathbf{x} D_b P_b^{\text{st}} + \int_S dS(\mathbf{x}) D_s [\nabla_{s,\mathbf{x}}(x)]^2 P_s^{\text{st}} - \int_V d\mathbf{x} \nabla_{\mathbf{x}}(x) \cdot (D_b \nabla_{\mathbf{x}} - \mathbf{u}) f_b(\mathbf{x}) - \int_S dS(\mathbf{x}) D_s \nabla_{s,\mathbf{x}}(x) \cdot \nabla_{s,\mathbf{x}} f_s(\mathbf{x}). \quad (4.55)$$

avec les fonctions f_b et f_s qui satisfont les équations aux dérivées partielles :

$$\nabla_{\mathbf{x}} \cdot [D_b \nabla_{\mathbf{x}} f_b(\mathbf{x}) - \mathbf{u}(\mathbf{x}) f_b(\mathbf{x})] = P_b^{\text{st}} [\mathcal{V} - \nabla_{\mathbf{x}}(x) \cdot \mathbf{u}(\mathbf{x})] \quad (4.56)$$

$$D_s \nabla_{s,\mathbf{x}}^2 f_s(\mathbf{x}) - k_d f_s(\mathbf{x}) + k_a f_b(\mathbf{x}) = P_s^{\text{st}} [\mathcal{V} + D_s \nabla_{s,\mathbf{x}}^2(x)], \quad (4.57)$$

ainsi que la condition aux limites :

$$D_b \mathbf{n} \cdot \nabla_{\mathbf{x}} f_b(\mathbf{x}) = k_d f_s(\mathbf{x}) - k_a f_b(\mathbf{x}) + D_b P_b^{\text{st}} \nabla_{\mathbf{x}}(x) \cdot \mathbf{n}. \quad (4.58)$$

Les densités de probabilités stationnaires sont uniformes et s'écrivent :

$$P_b^{\text{st}} = \frac{1}{V + \delta S}, \quad P_s^{\text{st}} = \delta P_b^{\text{st}}. \quad (4.59)$$

Nous avons déterminé précédemment (cf. équations (3.36, 3.37)) l'expression du flot dans la limite $\epsilon \rightarrow 0$ dont nous redonnons les expressions ici :

$$u_x(\tilde{x}, \tilde{y}) = U_0 \epsilon g(\tilde{x}, \tilde{y}) + \mathcal{O}(\epsilon^3), \quad u_y(\tilde{x}, \tilde{y}) = U_0 \epsilon^2 \frac{\zeta'(\tilde{x}) \tilde{y}}{\zeta(\tilde{x})} g(\tilde{x}, \tilde{y}) + \mathcal{O}(\epsilon^4), \quad (4.60)$$

avec

$$U_0 = \frac{\Delta p}{2\eta a^2 \langle h^{-3} \rangle}, \quad g(\tilde{x}, \tilde{y}) = \frac{\zeta^2(\tilde{x}) - \tilde{y}^2}{\zeta^3(\tilde{x})}, \quad (4.61)$$

et la vitesse moyenne :

$$\mathcal{V} = \int_V d\mathbf{x} P_b^{\text{st}} u_x(\mathbf{x}) = \frac{4U_0}{3C} \epsilon, \quad C = 2(\langle \zeta \rangle + \delta/a). \quad (4.62)$$

Nous utiliserons dans la suite le nombre de Péclet :

$$\text{Pe} = \frac{2aU_0}{3D_b}. \quad (4.63)$$

Écrivons à présent les équations de Kubo avec les notations adimensionnées $\tilde{x} = x/L$, $\tilde{y} = y/a$ et $\epsilon = a/L$:

$$D_b \left[\epsilon^2 \frac{\partial^2 f_b}{\partial \tilde{x}^2} + \frac{\partial^2 f_b}{\partial \tilde{y}^2} \right] - a\epsilon u_x(x, y) \frac{\partial f_b}{\partial \tilde{x}} - a u_y(x, y) \frac{\partial f_b}{\partial \tilde{y}} = a^2 P_b^{\text{st}} [\mathcal{V} - u_x(x, y)], \quad (4.64)$$

$$\frac{D_s \epsilon}{a^2 \sqrt{1 + \epsilon^2 \zeta'^2(\tilde{x})}} \frac{\partial}{\partial \tilde{x}} \left[\frac{1}{\sqrt{1 + \epsilon^2 \zeta'^2(\tilde{x})}} \left(\epsilon \frac{\partial f_s}{\partial \tilde{x}} - a P_s^{\text{st}} \right) \right] = k_d f_s - k_a f_b + P_s^{\text{st}} \mathcal{V}, \quad (4.65)$$

$$\frac{D_b}{a \sqrt{1 + \epsilon^2 \zeta'^2(\tilde{x})}} \left[\frac{\partial f_b}{\partial \tilde{y}} - \epsilon^2 \zeta'(\tilde{x}) \frac{\partial f_b}{\partial \tilde{x}} \right] [x, h(x)] = k_d f_s - k_a f_b [x, h(x)] - \frac{D_b P_b^{\text{st}} \zeta'(\tilde{x}) \epsilon}{\sqrt{1 + \epsilon^2 \zeta'^2(\tilde{x})}}. \quad (4.66)$$

Nous allons résoudre ces équations en utilisant les mêmes ansatz que ceux donnés à l'équation (2.84) dans le chapitre 2.

A l'ordre dominant et à l'ordre 1, on obtient simplement :

$$f_b^0(\tilde{x}, \tilde{y}) = f_b^0(\tilde{x}), \quad f_s^0(\tilde{x}) = \delta f_b^0(\tilde{x}), \quad f_b^1(\tilde{x}, \tilde{y}) = f_b^1(\tilde{x}), \quad f_s^1(\tilde{x}) = \delta f_b^1(\tilde{x}). \quad (4.67)$$

A l'ordre 2, on trouve :

$$\frac{\partial^2 f_b^0}{\partial \tilde{x}^2} + \frac{\partial^2 f_b^2}{\partial \tilde{y}^2} - \frac{3\text{Pe}}{2} g(\tilde{x}, \tilde{y}) \left[\frac{\partial f_b^0}{\partial \tilde{x}} + \frac{\zeta'(\tilde{x}) \tilde{y}}{\zeta(\tilde{x})} \frac{\partial f_b^0}{\partial \tilde{y}} \right] = \frac{\text{Pe}}{aC} \left[\frac{2}{C} - \frac{3}{2} g(\tilde{x}, \tilde{y}) \right], \quad (4.68)$$

$$\frac{D_s}{a^2} \frac{\partial^2 f_s^0}{\partial \tilde{x}^2} = k_d f_s^2 - k_a f_b^2 [\tilde{x}, \zeta(\tilde{x})] + \text{Pe} \frac{2\delta D_b}{a^3 C^2}, \quad (4.69)$$

$$\frac{D_b}{a} \left[\frac{\partial f_b^2}{\partial \tilde{y}} - \frac{\zeta'^2(\tilde{x})}{2} \frac{\partial f_b^0}{\partial \tilde{y}} - \zeta'(\tilde{x}) \frac{\partial f_b^0}{\partial \tilde{x}} \right] [\tilde{x}, \zeta(\tilde{x})] = k_d f_s^2 - k_a f_b^2 [\tilde{x}, \zeta(\tilde{x})] - \frac{D_b \zeta'(\tilde{x})}{a^2 C}. \quad (4.70)$$

En combinant les deux dernières équations, on obtient :

$$\frac{\partial^2 f_b^2}{\partial \tilde{y}^2} = -\frac{d^2 f_b^0}{d\tilde{x}^2} + \frac{\text{Pe}}{aC} \left[\frac{2}{C} - \frac{3}{2}g(\tilde{x}, \tilde{y}) \right] + \frac{3\text{Pe}}{2}g(\tilde{x}, \tilde{y}) \frac{df_b^0}{d\tilde{x}}, \quad (4.71)$$

$$\frac{\partial f_b^2}{\partial \tilde{y}} [\tilde{x}, \zeta(\tilde{x})] = \zeta'(\tilde{x}) \frac{df_b^0}{d\tilde{x}} - \frac{\zeta'(\tilde{x})}{aC} + \frac{D_s \delta}{D_b a} \frac{d^2 f_b^0}{d\tilde{x}^2} - \frac{2\text{Pe}\delta}{a^2 C^2}. \quad (4.72)$$

Nous obtenons une équation différentielle que vérifie f_b^0 :

$$\frac{d^2 f_b^0}{d\tilde{x}^2} [\zeta(\tilde{x}) + \Delta_s \xi] + \frac{df_b^0}{d\tilde{x}} [\zeta'(\tilde{x}) - \text{Pe}] = \frac{2\text{Pe}}{aC^2} [\zeta(\tilde{x}) + \xi] + \frac{\zeta'(\tilde{x}) - \text{Pe}}{aC}. \quad (4.73)$$

avec $\xi = \delta/a$ et $\Delta_s = D_s/D_b$. La solution de cette équation est :

$$\frac{df_b^0}{d\tilde{x}}(\tilde{x}) = \frac{1}{aC} + \frac{2\text{Pe}}{aC^2} \frac{e^{\text{Pe}A(\tilde{x})}}{\zeta(\tilde{x}) + \Delta_s \xi} \left\{ \int_0^{\tilde{x}} du [\zeta(u) + \xi] e^{-\text{Pe}A(u)} - C_0 \right\}, \quad (4.74)$$

avec

$$A(\tilde{x}) = \int_0^{\tilde{x}} \frac{du}{\zeta(u) + \Delta_s \xi}, \quad (4.75)$$

et C_0 une constante d'intégration. En utilisant la propriété de périodicité de f_b , on détermine la constante :

$$C_0 = \frac{\langle (\zeta + \xi) e^{-\text{Pe}A} \rangle}{1 - \exp \left[-\text{Pe} \langle (\zeta + \Delta_s \xi)^{-1} \rangle \right]}. \quad (4.76)$$

Puis en intégrant une deuxième fois, il vient :

$$f_b^0(\tilde{x}) = \frac{2}{aC^2} \left\{ e^{\text{Pe}A(\tilde{x})} \int_0^{\tilde{x}} du [\zeta(u) + \xi] e^{-\text{Pe}A(u)} - \int_0^{\tilde{x}} du [\zeta(u) + \xi] - C_0 e^{\text{Pe}A(\tilde{x})} \right\} + \frac{\tilde{x}}{aC} + C_1. \quad (4.77)$$

La constante C_1 est obtenue en utilisant la propriété (4.54), ce qui donne :

$$C_1 = -\frac{1}{2aC} + \frac{2}{aC^2} \left\langle \int_0^{\tilde{x}} du [\zeta(u) + \xi] \right\rangle + \frac{4C_0}{aC^3} \langle (\zeta + \xi) e^{\text{Pe}A} \rangle - \frac{4}{aC^3} \langle (\zeta + \xi) e^{\text{Pe}A} \int_0^{\tilde{x}} du [\zeta(u) + \xi] e^{-\text{Pe}A(u)} \rangle. \quad (4.78)$$

En injectant cette solution dans l'équation générale (4.55), nous obtenons finalement :

$$\frac{D_e}{D_b} = \frac{\text{Pe}}{\langle \zeta + \xi \rangle^3} \frac{1}{1 - e^{-\text{Pe} \langle (\zeta + \Delta_s \xi)^{-1} \rangle}} \left[\langle (\zeta + \xi) e^{\text{Pe}A} \int_{\tilde{x}}^1 du [\zeta(u) + \xi] e^{-\text{Pe}A(u)} \rangle + e^{-\text{Pe} \langle (\zeta + \Delta_s \xi)^{-1} \rangle} \langle (\zeta + \xi) e^{\text{Pe}A} \int_0^{\tilde{x}} du [\zeta(u) + \xi] e^{-\text{Pe}A(u)} \rangle \right]. \quad (4.79)$$

Nous retrouvons bien le résultat (2.91) dérivé dans le premier chapitre en absence de flot en prenant la limite $\text{Pe} \rightarrow 0$:

$$\lim_{\text{Pe} \rightarrow 0} D_e = \frac{1}{\langle \zeta + \xi \rangle \langle (D_b \zeta + D_s \xi)^{-1} \rangle}, \quad (4.80)$$

ainsi que le résultat (3.67) pour des parois réfléchissantes en prenant $\xi = 0$. Dans la limite où

Pe $\rightarrow +\infty$, nous obtenons :

$$\lim_{\text{Pe} \rightarrow +\infty} D_e = \frac{\langle (\zeta + \xi)^2 (D_b \zeta + D_s \xi) \rangle}{\langle \zeta + \xi \rangle^3}, \quad (4.81)$$

qui est une extension du résultat de Smith [100] dans le cas de parois semi-réfléchissantes. On peut montrer que $D_e(\text{Pe} \rightarrow 0) \leq D_e(\text{Pe} \rightarrow +\infty)$ en utilisant l'inégalité de Cauchy-Schwarz (cf. équation (A.47)) suivante :

$$\langle \zeta + \xi \rangle^2 \leq \langle (\zeta + \xi)^2 (D_b \zeta + D_s \xi) \rangle \langle (D_b \zeta + D_s \xi)^{-1} \rangle. \quad (4.82)$$

Dans le cas trivial d'un canal plat [$\zeta(\tilde{x}) = 1$], on obtient simplement :

$$D_e = \frac{D_b + D_s \xi}{1 + \xi}, \quad \forall \text{Pe}. \quad (4.83)$$

La diffusivité effective s'exprime ici simplement comme la moyenne du coefficient de diffusion dans le volume et à la surface.

Pour le canal axisymétrique (en 3 dimensions), la diffusivité effective s'exprime (cf. Annexe C. I.) :

$$\begin{aligned} \frac{D_e}{D_b} = & \frac{\text{Pe}}{\langle \zeta (\zeta + 2\xi) \rangle^3} \frac{1}{1 - e^{-\text{Pe} \langle \zeta^{-1} (\zeta + 2\Delta_s \xi)^{-1} \rangle}} \times \\ & \left[\langle \zeta (\zeta + 2\xi) e^{\text{Pe} B} \int_{\tilde{x}}^1 du \zeta(u) [\zeta(u) + 2\xi] e^{-\text{Pe} B(u)} \rangle \right. \\ & \left. + e^{-\text{Pe} \langle \zeta^{-1} (\zeta + 2\Delta_s \xi)^{-1} \rangle} \langle \zeta (\zeta + 2\xi) e^{\text{Pe} B} \int_0^{\tilde{x}} du \zeta(u) [\zeta(u) + 2\xi] e^{-\text{Pe} B(u)} \rangle \right], \end{aligned} \quad (4.84)$$

avec

$$B(\tilde{x}) = \int_0^{\tilde{x}} \frac{du}{\zeta(u) [\zeta(u) + 2\Delta_s \xi]}, \quad \text{Pe} = \frac{\Delta p a^2}{8 D_b \langle \zeta^{-4} \rangle \eta}. \quad (4.85)$$

B. Diffusion critique à la surface

1. Limite $\xi \rightarrow 0$

Examinons le résultat précédent dans la limite de faibles interactions à la surface ($\xi \rightarrow 0$) :

$$D_e = D_e^{(0)} + \xi D_e^{(1)} + \mathcal{O}(\xi^2). \quad (4.86)$$

Pour que la diffusivité effective soit plus grande que dans le cas sans interactions aux parois, il faut avoir :

$$D_e^{(1)} \geq 0, \quad (4.87)$$

ce qui donne :

$$D_s \geq D_s^*, \quad (4.88)$$

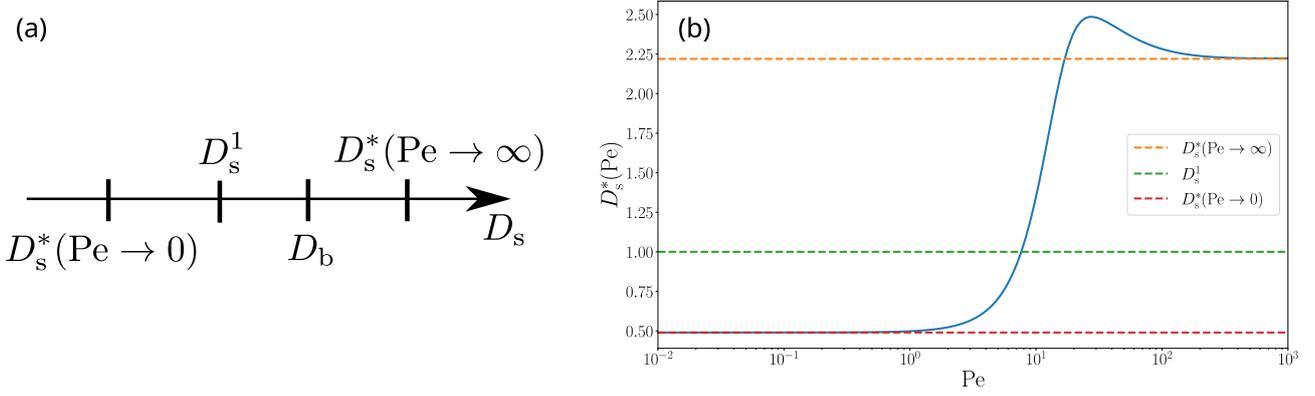


Figure 4.2 – (a) Axe récapitulant les différentes valeurs caractéristiques du coefficient de diffusion à la surface D_s , cf. Eqs. (4.93, 4.94, 4.98). (b) Diffusion critique à la surface en fonction du paramètre Pe pour un canal de hauteur $\zeta(\tilde{x}) = 1 + 5/2 [\cos(2\pi\tilde{x}) + 1]$. Trait plein : D_s^* donné par l'équation (4.89) (bleu). Trait pointillé : D_s^1 donné par l'équation (4.98) (vert), asymptotes du coefficient de diffusion critique dans les limites $Pe \rightarrow 0$ (rouge) (Eq. (4.93)) et $Pe \rightarrow +\infty$ (orange) (Eq. (4.94)).

avec le coefficient D_s^* qui est donné par l'expression suivante (cf. Figure 4.2) :

$$D_s^*(Pe) = \frac{D_b}{Pe} \frac{\frac{3\langle \zeta^{d-2} \rangle}{\langle \zeta^{d-1} \rangle} \omega_{d-1}(\zeta^{d-1}, \zeta^{d-1}) - \omega_{d-1}(\zeta^{d-2}, \zeta^{d-1}) - \omega_{d-1}(\zeta^{d-1}, \zeta^{d-2})}{\frac{\langle \zeta^{-d} \rangle}{e^{Pe\langle \zeta^{1-d} \rangle - 1}} \langle \zeta^{d-1} e^{PeA_{d-1}} \rangle \langle \zeta^{d-1} e^{-PeA_{d-1}} \rangle + \omega_{d-1}(\zeta^{d-1}, \zeta^{d-1}A_d) - \omega_{d-1}(\zeta^{d-1}A_d, \zeta^{d-1})}, \quad (4.89)$$

avec

$$\omega_d(a, b) = \left\langle a e^{PeA_d} \int_{\tilde{x}}^1 b e^{-PeA_d} \right\rangle + e^{-Pe\langle \zeta^{-d} \rangle} \left\langle a e^{PeA_d} \int_0^{\tilde{x}} b e^{-PeA_d} \right\rangle, \quad (4.90)$$

et

$$A_d(\tilde{x}) = \int_0^{\tilde{x}} \frac{du}{\zeta^d(u)}. \quad (4.91)$$

Dans la limite $Pe \rightarrow 0$, nous avons :

$$\omega_d(a, b) \underset{Pe \rightarrow 0}{=} \langle a \rangle \langle b \rangle, \quad (4.92)$$

et donc

$$\lim_{Pe \rightarrow 0} D_s^*(Pe) = D_b \frac{\langle h^{d-2} \rangle \langle h^{1-d} \rangle}{\langle h^{d-1} \rangle \langle h^{-d} \rangle}. \quad (4.93)$$

Nous retrouvons bien l'expression (2.94) dérivée au premier chapitre pour un problème de diffusion médiée par la surface sans écoulement.

Dans la limite opposée, nous trouvons :

$$\lim_{Pe \rightarrow +\infty} D_s^*(Pe) = D_b \left[3 \frac{\langle h^{d-2} \rangle \langle h^{3d-3} \rangle}{\langle h^{d-1} \rangle \langle h^{3d-4} \rangle} - 2 \right]. \quad (4.94)$$

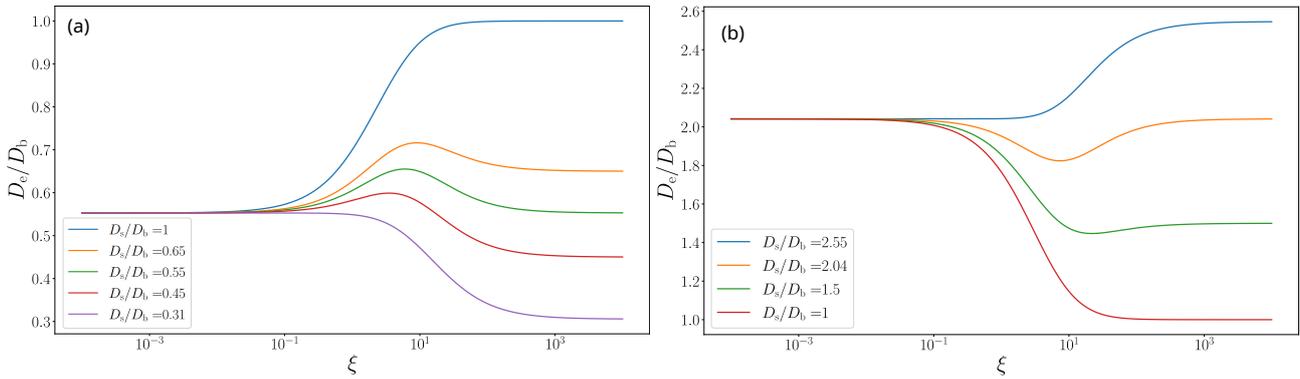


Figure 4.3 – Diffusivité effective en fonction du paramètre $\xi = \delta/a$ (a) dans la limite $Pe \rightarrow 0$ (cf. Eq. (4.80)) et (b) dans la limite $Pe \rightarrow +\infty$ (cf. Eq. (4.81)) pour un même canal de hauteur $\zeta(\tilde{x}) = 1 + 5 [1 + \cos(2\pi\tilde{x})]$.

En utilisant l'inégalité de Cauchy-Schwarz :

$$\langle h^{d-2} \rangle \langle h^{3d-3} \rangle \geq \langle h^{d-1} \rangle \langle h^{3d-4} \rangle, \quad (4.95)$$

il vient directement : $D_s^*(Pe \rightarrow \infty) \geq D_b$. Autrement dit, si $D_s < D_b$ dans le régime intermédiaire, les interactions aux parois vont obligatoirement faire diminuer la dispersion.

2. Limite $\xi \rightarrow \infty$

Dans la limite de forte adsorption aux parois, nous trouvons :

$$D_e = D_e^{(0)} + \frac{D_e^{(1)}}{\xi} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{\xi^2}\right). \quad (4.96)$$

Dans cette limite, la dispersion est augmentée si $D_e^{(1)} \geq 0$, c'est-à-dire

$$D_s \leq D_s^1, \quad (4.97)$$

avec

$$D_s^1 = D_b \frac{\langle h^{d-2} \rangle \langle h^{3-d} \rangle}{\langle h^{d-1} \rangle \langle h^{2-d} \rangle}, \quad \forall Pe, \quad (4.98)$$

où nous retrouvons la même expression que celle donnée en (2.96) quelle que soit la valeur du nombre de Péclet à cause de la condition de non-glissement qui impose une vitesse nulle du fluide aux parois. Les différentes quantités calculées sont illustrées sur la Figure 4.2. En reprenant les inégalités obtenues au premier chapitre, nous obtenons finalement (cf. Figure 4.2 (a)) :

$$D_s^*(Pe \rightarrow 0) \leq D_s^1 \leq D_b \leq D_s^*(Pe \rightarrow \infty) \quad (4.99)$$

3. Discussion des résultats obtenus

Examinons les figures 4.3 (a) et (b) dans lesquelles est tracée la diffusivité effective dans les deux cas limites $Pe \rightarrow 0$ donné par l'équation (4.80) (cf. Figure (a)) et $Pe \rightarrow +\infty$ donné par l'équation (4.81) (Figure (b)) en fonction du paramètre d'adsorption à la surface ξ .

Dans la Figure (a), en l'absence d'écoulement, nous remarquons un maximum local de la

diffusivité, comme observé dans le chapitre 2. Dans la limite $Pe \rightarrow 0$, nous avons l'inégalité

$$D_s^* \leq D_s^1. \quad (4.100)$$

Un maximum de diffusivité est observé si l'on considère un coefficient de diffusion à la surface D_s tel que $D_s^* \leq D_s \leq D_s^1$.

Dans le cas où l'on atteint le régime intermédiaire de la dispersion Taylor ($Pe \rightarrow +\infty$), nous observons sur la Figure (b) cette fois-ci un minimum local de la diffusivité effective lorsque l'on fait varier ξ (cf. courbe en orange par exemple). En effet, dans la limite $Pe \rightarrow \infty$, l'inégalité est inversée :

$$D_s^1 \leq D_s^*. \quad (4.101)$$

Nous pouvons mettre en évidence un minimum de diffusivité en choisissant un coefficient de diffusion à la surface tel que $D_s^1 \leq D_s \leq D_s^*$.

Ces graphiques mettent en évidence les effets non-triviaux induits par les interactions à la surface sur la dispersion. Dans la limite d'écoulement faible, les effets entropiques dus à la variation de la hauteur des parois dominent les effets advectifs. La diffusion à la surface permet aux particules traceurs de contourner les barrières entropiques, d'où l'observation de maxima locaux de la diffusivité effective (Figure (a)). Dans la limite où les effets advectifs sont dominants, les particules traceurs sont beaucoup moins susceptibles d'être bloquées par les barrières entropiques. Dans ce cas, les interactions aux parois viennent simplement rallonger le temps que passent les particules proche des parois, d'où l'observation de minima locaux de la diffusivité lorsque l'on fait varier le paramètre d'interaction à la surface ξ (Figure (b)).

C. Deuxième expression de la diffusivité effective

Nous reprenons le même calcul qui a effectué précédemment dans le chapitre 3, où l'on a considéré $\Delta p/L \sim C^{\text{st}}$, en incluant la diffusion médiée par la surface. Nous reprenons donc les équations (4.64, 4.65, 4.66) en utilisant l'expression du flot donnée en (3.74). Nous reprenons le même développement perturbatif qui donne :

$$\frac{df_b^0}{d\tilde{x}}(\tilde{x}) = \frac{1}{aC} \left\{ 1 - \frac{2}{C} [\zeta(\tilde{x}) + \xi] \right\}, \quad (4.102)$$

$$f_b^1(\tilde{x}, \tilde{y}) = \frac{3Pe'}{2} \left[\frac{df_b^0}{d\tilde{x}}(\tilde{x}) - \frac{1}{aC} \right] \left[\frac{\zeta^2(\tilde{x})\tilde{y}^2/2 - \tilde{y}^4/12}{\zeta^3(\tilde{x})} \right] + \frac{Pe'\tilde{y}^2}{aC^2} + Pe'H(\tilde{x}), \quad (4.103)$$

avec

$$Pe' = \frac{2U'_0 a}{3D_b}, \quad U'_0 = \frac{\Delta p a^2}{2 \langle \zeta^{-3} \rangle \eta L}, \quad C = 2 [\langle \zeta \rangle + \xi]. \quad (4.104)$$

La fonction s'écrit :

$$H(\tilde{x}) = \frac{39}{140} \frac{\xi \zeta(\tilde{x})}{C^2 a} + \frac{11}{140} \frac{\zeta^2(\tilde{x})}{C^2 a} - \frac{2}{Pe'^2 C^2 a} [\zeta(\tilde{x}) + \xi] [\zeta(\tilde{x}) + \Delta_s \xi] + \frac{2}{aC^3} \left[\frac{4}{105} \langle \zeta^3 \rangle + \frac{12}{35} \xi \langle \zeta^2 \rangle + \frac{34}{35} \xi^2 \langle \zeta \rangle + 2\xi^2 \gamma + \frac{2}{Pe'^2} \langle (\zeta + \xi)^2 (\zeta + \Delta_s \xi) \rangle \right], \quad (4.105)$$

avec les quantités adimensionnées :

$$\gamma = \frac{D_b}{k_a a}, \quad \Delta_s = \frac{D_s}{D_b}. \quad (4.106)$$

Finalement, nous obtenons à l'ordre dominant en ϵ :

$$\frac{D_e}{D_b} = \frac{1}{\langle \zeta + \xi \rangle^3} \left[\langle (\zeta + \xi)^2 (\zeta + \Delta_s \xi) \rangle + \text{Pe}'^2 \left(\frac{2}{105} \langle \zeta^3 \rangle + \frac{6}{35} \xi \langle \zeta^2 \rangle + \frac{17}{35} \xi^2 \langle \zeta \rangle + \xi^2 \gamma \right) \right] + \mathcal{O}(\epsilon^2). \quad (4.107)$$

Vérifions à présent les cas limites. Nous retrouvons l'équation (4.81) en prenant la limite $\text{Pe}' \rightarrow 0$:

$$\lim_{\text{Pe}' \rightarrow 0} \frac{D_e}{D_b} = \frac{\langle (\zeta + \xi)^2 (\zeta + \Delta_s \xi) \rangle}{\langle \zeta + \xi \rangle^3}. \quad (4.108)$$

Dans le cas où il n'y a pas d'interactions aux parois, nous retrouvons l'expression (3.86) :

$$\lim_{\xi \rightarrow 0} \frac{D_e}{D_b} = \frac{\langle \zeta^3 \rangle}{\langle \zeta \rangle^3} \left(1 + \frac{2\text{Pe}'^2}{105} \right). \quad (4.109)$$

Pour un canal plat [$\zeta(\tilde{x}) = 1$] :

$$\frac{D_e}{D_b} = \frac{1}{1 + \xi} \left[1 + \Delta_s \xi + \frac{\text{Pe}'^2}{(1 + \xi)^2} \left(\frac{2}{105} + \frac{6}{35} \xi + \frac{17}{35} \xi^2 + \xi^2 \gamma \right) \right], \quad (4.110)$$

nous retrouvons le résultat dérivé par Brenner [62] ainsi que par Lévesque *et al.* [67].

Pour un canal axisymétrique, nous trouvons (cf. Annexe C. II.) :

$$\begin{aligned} \frac{D_e}{D_b} = \frac{1}{\langle \zeta (\zeta + 2\xi) \rangle^3} & \left[\langle \zeta^3 (\zeta + 2\xi)^2 (\zeta + 2\Delta_s \xi) \rangle \right. \\ & \left. + \text{Pe}'^2 \left(\frac{1}{48} \langle \zeta^4 \rangle + \frac{1}{4} \xi \langle \zeta^3 \rangle + \frac{11}{12} \xi^2 \langle \zeta^2 \rangle + 2\xi^2 \gamma \langle \zeta \rangle \right) \right] \\ & + \mathcal{O}(\epsilon^2), \end{aligned} \quad (4.111)$$

où nous retrouvons l'expression :

$$\frac{D_e}{D_b} = \frac{1}{1 + 2\xi} \left[1 + 2\Delta_s \xi + \frac{\text{Pe}'^2}{(1 + 2\xi)^2} \left(\frac{1}{48} + \frac{1}{4} \xi + \frac{11}{12} \xi^2 + 2\xi^2 \gamma \right) \right], \quad (4.112)$$

dérivée dans les références [62, 65–68] dans le cas simplement cylindrique [$\zeta(\tilde{x}) = 1$].

IV. Dispersion dans un canal fortement ondulé ($\epsilon \rightarrow \infty$)

A. Calcul de la diffusivité effective

Dans cette dernière partie, exprimons la diffusivité effective en présence d'écoulement et d'interactions aux parois dans la limite où le canal est fortement ondulé ($\epsilon = a/L \rightarrow +\infty$). On considère ici que le canal est symétrique par rapport à $x = 0$. Nous notons la demi-largeur d'un lobe du canal (cf. Figure 2.6) :

$$w(y) = L\tilde{w}(y/a). \quad (4.113)$$

Les équations s'écrivent avec cette notation :

$$D_b \left(\frac{\partial^2 f_b}{\partial \tilde{x}^2} + \frac{1}{\epsilon^2} \frac{\partial^2 f_b}{\partial \tilde{y}^2} \right) - L u_x \frac{\partial f_b}{\partial \tilde{x}} - \frac{L}{\epsilon} u_y \frac{\partial f_b}{\partial \tilde{y}} = L^2 P_b^{\text{st}} [V - u_x], \quad (4.114)$$

$$\frac{D_s}{\epsilon^2 L^2 \sqrt{1 + \frac{\tilde{w}'^2(\tilde{y})}{\epsilon^2}}} \frac{d}{d\tilde{y}} \left\{ \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{\tilde{w}'^2(\tilde{y})}{\epsilon^2}}} \frac{d}{d\tilde{y}} [f_s - P_s^{\text{st}} L \tilde{w}(\tilde{y})] \right\} = k_d f_s - k_a f_b + P_s^{\text{st}} V, \quad (4.115)$$

et la condition aux limites :

$$\frac{D_b}{L \sqrt{1 + \frac{\tilde{w}'^2(\tilde{y})}{\epsilon^2}}} \left[-\frac{\tilde{w}'(\tilde{y})}{\epsilon^2} \frac{\partial f_b}{\partial \tilde{y}} + \frac{\partial f_b}{\partial \tilde{x}} \right] = k_d f_s(\tilde{y}) - k_a f_b [\tilde{w}(\tilde{y}), \tilde{y}] + \frac{D_b P_b^{\text{st}}}{\sqrt{1 + \frac{\tilde{w}'^2(\tilde{y})}{\epsilon^2}}}. \quad (4.116)$$

Les densités de probabilité stationnaires s'écrivent :

$$P_b^{\text{st}} = \frac{1}{\epsilon L^2 C}, \quad P_s^{\text{st}} = \delta P_b^{\text{st}} = \frac{\xi}{\epsilon L C}, \quad (4.117)$$

avec

$$\xi = \frac{k_a}{k_d L}, \quad C = 2 \left\{ 1 + 2 \int_1^{\tilde{y}_{\text{max}}} d\tilde{y}' [\tilde{w}(\tilde{y}') + \xi] \right\}, \quad (4.118)$$

avec \tilde{y}_{max} tel que $\tilde{w}(\tilde{y}_{\text{max}}) = 0$. Le champ de vitesse \mathbf{u}^c dans la région centrale ($|y| \leq a$) s'écrit :

$$u_x(x, y) = U_0 \left(1 - \frac{y^2}{a^2} \right) + \mathcal{O}\left(\frac{1}{\epsilon}\right), \quad u_y(x, y) = \mathcal{O}\left(\frac{1}{\epsilon}\right), \quad (4.119)$$

le champ \mathbf{u}^p dans la région périphérique ($|y| > a$) étant nul à l'ordre dominant en $1/\epsilon$. Cela donne pour la vitesse moyenne :

$$V = \frac{4U_0}{3C} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{\epsilon}\right). \quad (4.120)$$

Afin de résoudre le problème, nous notons f_c la solution dans la région centrale qui satisfait la condition de périodicité : $f_c(x+L, y) = f_c(x, y)$. La solution dans la région périphérique f_p et la solution pour la surface notée f_s satisfont la condition de bord (4.116). Comme précédemment, nous résolvons les équations de manière perturbative en considérant les ansatz suivants :

$$f_\alpha(\mathbf{x}) = \sum_{i=0}^{+\infty} \frac{f_\alpha^i(\tilde{x}, \tilde{y})}{\epsilon^i}, \quad \alpha \in \{c, p, s\}, \quad (4.121)$$

et en identifiant dans les équations les termes de même puissance en $1/\epsilon$.

A l'ordre dominant en $1/\epsilon$, nous obtenons :

$$f_c^0(\tilde{x}, \tilde{y}) = f_c^0(\tilde{y}), \quad f_p^0(\tilde{x}, \tilde{y}) = f_p^0(\tilde{y}), \quad f_s^0(\tilde{y}) = \delta f_p^0(\tilde{y}). \quad (4.122)$$

A l'ordre suivant, nous trouvons :

$$\frac{\partial^2 f_c^1}{\partial \tilde{x}^2} - \frac{3\text{Pe}}{2} (1 - \tilde{y}^2) \frac{\partial f_c^0}{\partial \tilde{x}} = 0, \quad (4.123)$$

$$\frac{\partial^2 f_p^1}{\partial \tilde{x}^2} = 0, \quad (4.124)$$

$$k_d f_s^1 - k_a f_p^1 = 0. \quad (4.125)$$

La condition aux limites s'écrit :

$$\frac{D_b}{L} \frac{\partial f_p^1}{\partial \tilde{x}} [\tilde{w}(\tilde{y}), \tilde{y}] = k_d f_s^1 - k_a f_p^1 + \frac{D_b}{CL^2}, \quad (4.126)$$

avec $Pe = 2U_0 a / 3D_b$. Cela donne après simplification :

$$f_c^1(\tilde{x}, \tilde{y}) = f_c^1(\tilde{y}), \quad (4.127)$$

$$f_p^1(\tilde{x}, \tilde{y}) = a_p^1(\tilde{y}) + \frac{\tilde{x}}{CL}, \quad (4.128)$$

$$f_s^1(\tilde{y}) = \delta f_p^1[\tilde{w}(\tilde{y}), \tilde{y}]. \quad (4.129)$$

$$(4.130)$$

A l'ordre 2, les équations dans le volume s'écrivent :

$$\frac{\partial^2 f_c^2}{\partial \tilde{x}^2} + \frac{\partial^2 f_c^0}{\partial \tilde{y}^2} - \frac{3Pe}{2} (1 - \tilde{y}^2) \frac{\partial f_c^1}{\partial \tilde{x}} = \frac{Pe}{CL} \left[\frac{2}{C} - \frac{3}{2} (1 - \tilde{y}^2) \right], \quad (4.131)$$

$$\frac{\partial^2 f_p^2}{\partial \tilde{x}^2} + \frac{\partial^2 f_p^0}{\partial \tilde{y}^2} = \frac{2Pe}{C^2 L}, \quad (4.132)$$

tandis qu'à la surface, nous avons :

$$\frac{D_s}{L^2} \frac{\partial^2 f_s^0}{\partial \tilde{y}^2} = k_d f_s^2 - k_a f_p^2 + \frac{2\xi Pe D_b}{C^2 L^2}. \quad (4.133)$$

La condition aux limites s'écrit :

$$\frac{D_b}{L} \left\{ -\tilde{w}'(\tilde{y}) \frac{\partial f_p^0}{\partial \tilde{y}} [\tilde{w}(\tilde{y}), \tilde{y}] - \frac{\tilde{w}''(\tilde{y})}{2} \frac{\partial f_p^0}{\partial \tilde{y}} [\tilde{w}(\tilde{y}), \tilde{y}] + \frac{\partial f_p^2}{\partial \tilde{x}} [\tilde{w}(\tilde{y}), \tilde{y}] \right\} = k_d f_s^2 - k_a f_p^2. \quad (4.134)$$

La résolution de l'équation dans la partie centrale donne :

$$f_c^2(\tilde{x}, \tilde{y}) = \left\{ \frac{Pe}{CL} \left[\frac{2}{C} - \frac{3}{2} (1 - \tilde{y}^2) \right] - f_c^{0''}(\tilde{y}) \right\} \frac{\tilde{x}^2}{2} + a_2^c(\tilde{y}) \tilde{x} + b_2^c(\tilde{y}). \quad (4.135)$$

La condition de périodicité sur f_c impose que :

$$f_c^{0''}(\tilde{y}) = \frac{Pe}{CL} \left[\frac{2}{C} - \frac{3}{2} (1 - \tilde{y}^2) \right]. \quad (4.136)$$

En utilisant la propriété de symétrie :

$$\frac{\partial f_c}{\partial \tilde{y}}(\tilde{x}, \tilde{y} = 0) = 0, \quad (4.137)$$

l'intégration de l'équation (4.136) donne :

$$f_c^0(\tilde{y}) = \frac{Pe}{CL} \left[\frac{\tilde{y}^2}{C} - \frac{3}{2} \left(\frac{\tilde{y}^2}{2} - \frac{\tilde{y}^4}{12} \right) + C_0^c \right], \quad (4.138)$$

avec C_0^c une constante qui sera déterminée plus tard.

Intéressons-nous maintenant à la solution périphérique f_p . L'intégration de l'équation (4.132)

donne :

$$\frac{\partial f_p^2}{\partial \tilde{x}}(\tilde{x}, \tilde{y}) = \left[\frac{2\text{Pe}}{C^2 L} - f_p^{0''}(\tilde{y}) \right] \tilde{x} + a_2^p(\tilde{y}). \quad (4.139)$$

Un autre argument de symétrie :

$$\frac{\partial f_p}{\partial \tilde{x}}(\tilde{x} = 0, \tilde{y}) = 0, \quad (4.140)$$

nous donne $a_2^p(\tilde{y}) = 0$. En combinant la condition aux limites (4.134) avec (4.139), nous obtenons :

$$f_p^{0''}(\tilde{y}) [\tilde{w}(\tilde{y}) + \Delta_s \xi] + \tilde{w}'(\tilde{y}) f_p^{0'}(\tilde{y}) = \frac{2\text{Pe}}{C^2 L} [\tilde{w}(\tilde{y}) + \xi], \quad (4.141)$$

avec $\Delta_s = D_s/D_b$. Nous intégrons cette équation, qui donne, en utilisant

$$\frac{df_p^0}{d\tilde{y}}(\tilde{y} = \tilde{y}_{\max}) = 0, \quad (4.142)$$

la solution suivante :

$$f_p^0(\tilde{y}) = \frac{2\text{Pe}}{C^2 L} \left\{ C_0^p - \int_1^{\tilde{y}} \frac{d\tilde{y}'}{\tilde{w}(\tilde{y}') + \Delta_s \xi} \int_{\tilde{y}'}^{\tilde{y}_{\max}} d\tilde{y}'' [\tilde{w}(\tilde{y}'') + \xi] \right\}, \quad (4.143)$$

avec C_0^p une constante du problème. La continuité des fonctions centrales et périphériques : $f_c^0(\tilde{x}, \tilde{y} = 1) = f_p^0(\tilde{x}, \tilde{y} = 1)$ donne :

$$C_0^c = \frac{2C_0^p}{C} + \frac{5}{8} - \frac{1}{C}. \quad (4.144)$$

Il ne reste plus qu'à déterminer les constantes en utilisant la propriété :

$$\int_{V_c} f_c + \int_{V_p} f_p + \int_S f_s = 0, \quad (4.145)$$

où V_c , V_p et S représentent respectivement le volume central, le volume périphérique et la surface d'une période du canal. On obtient les expressions suivantes :

$$C_0^c = \frac{4}{3C^2} - \frac{9}{5C} + \frac{5}{8} + \frac{8}{C^2} \int_1^{\tilde{y}_{\max}} d\tilde{y} [\tilde{w}(\tilde{y}) + \xi] \int_1^{\tilde{y}} \frac{d\tilde{y}'}{\tilde{w}(\tilde{y}') + \Delta_s \xi} \int_{\tilde{y}'}^{\tilde{y}_{\max}} d\tilde{y}'' [\tilde{w}(\tilde{y}'') + \xi], \quad (4.146)$$

$$C_0^p = \frac{2}{3C} - \frac{2}{5} + \frac{4}{C} \int_1^{\tilde{y}_{\max}} d\tilde{y} [\tilde{w}(\tilde{y}) + \xi] \int_1^{\tilde{y}} \frac{d\tilde{y}'}{\tilde{w}(\tilde{y}') + \Delta_s \xi} \int_{\tilde{y}'}^{\tilde{y}_{\max}} d\tilde{y}'' [\tilde{w}(\tilde{y}'') + \xi]. \quad (4.147)$$

Cela nous permet d'écrire la diffusivité effective à l'ordre dominant en $1/\epsilon$:

$$\frac{D_e}{D_b} = \frac{1}{1 + \xi'} \left[1 + \frac{\text{Pe}^2}{(1 + \xi')^2} \left(\frac{2}{105} + \frac{6}{35} \xi' + \frac{17}{35} \xi'^2 + \xi'^2 \gamma' \right) \right] + \mathcal{O}(1/\epsilon), \quad (4.148)$$

avec

$$\xi' = 2 \int_1^{\tilde{y}_{\max}} d\tilde{y} [\tilde{w}(\tilde{y}) + \xi], \quad (4.149)$$

$$\gamma' = \frac{\int_1^{\tilde{y}_{\max}} d\tilde{y} [\tilde{w}(\tilde{y}) + \xi] \int_1^{\tilde{y}} \frac{d\tilde{y}'}{\tilde{w}(\tilde{y}') + \Delta_s \xi} \int_{\tilde{y}'}^{\tilde{y}_{\max}} d\tilde{y}'' [\tilde{w}(\tilde{y}'') + \xi]}{2 \left\{ \int_1^{\tilde{y}_{\max}} d\tilde{y} [\tilde{w}(\tilde{y}) + \xi] \right\}^2}. \quad (4.150)$$

Encore une fois, nous retrouvons une expression de la diffusivité du même type que pour un

problème de dispersion de Taylor dans un canal plat avec interactions aux surface [62, 67]. Nous pouvons vérifier que nous retrouvons bien les expressions données à l'équation (3.238) en prenant $\xi = 0$. En utilisant l'analogie avec la dispersion de Taylor avec diffusion médiée par la surface, nous pouvons construire un temps caractéristique qui dépend cette fois-ci de la géométrie du domaine et des interactions à la surface :

$$\tau' = \frac{a^2}{D_b} \xi' \gamma' = \frac{a^2}{D_b} \frac{\int_1^{\tilde{y}^{\max}} d\tilde{y} [\tilde{w}(\tilde{y}) + \xi] \int_1^{\tilde{y}} \frac{d\tilde{y}'}{\tilde{w}(\tilde{y}') + \Delta_s \xi} \int_{\tilde{y}'}^{\tilde{y}^{\max}} d\tilde{y}'' [\tilde{w}(\tilde{y}'') + \xi]}{\int_1^{\tilde{y}^{\max}} d\tilde{y} [\tilde{w}(\tilde{y}) + \xi]}, \quad (4.151)$$

que nous pouvons relier de nouveau à un temps de premier passage.

B. Temps de premier passage

Nous voulons calculer le temps de premier passage pour une particule Brownienne diffusant dans un lobe du canal (dans la limite $\epsilon \rightarrow \infty$) et pouvant interagir avec la surface. Nous notons $T_b(\mathbf{x})$ et $T_s(\mathbf{x})$ le temps moyen passé par la particule dans un lobe du canal avant de rejoindre la zone centrale en $y = a$ sachant qu'elle part de la position \mathbf{x} . En utilisant l'expression matricielle de l'opérateur \mathcal{H}_x^\dagger (cf. équation B.7 en Annexe), les équations de Fokker-Planck *Backward* s'écrivent :

$$D_b \nabla_{\mathbf{x}}^2 T_b = -1, \quad (4.152)$$

$$D_s \nabla_{s,\mathbf{x}}^2 T_s - k_d T_s + k_a T_b = -1, \quad (4.153)$$

avec la condition aux limites (voir équation B.8) :

$$D_b \mathbf{n} \cdot \nabla T_b = k_a (T_s - T_b). \quad (4.154)$$

Réécrivons ces équations avec les notations adimensionnées utilisées précédemment :

$$\frac{\partial^2 T_b}{\partial \tilde{x}^2} + \frac{1}{\epsilon^2} \frac{\partial^2 T_b}{\partial \tilde{y}^2} = -\frac{a^2}{D_b \epsilon^2}, \quad (4.155)$$

$$\frac{\Delta_s \xi \gamma}{\epsilon^2 \sqrt{1 + \frac{\tilde{w}'^2(\tilde{y})}{\epsilon^2}}} \frac{\partial}{\partial \tilde{y}} \left[\frac{1}{\sqrt{1 + \frac{\tilde{w}'^2(\tilde{y})}{\epsilon^2}}} \frac{\partial T_s}{\partial \tilde{y}} \right] - T_s + T_b = -\frac{\xi \gamma a^2}{D_b \epsilon^2}, \quad (4.156)$$

$$\frac{\gamma}{\sqrt{1 + \frac{\tilde{w}'^2(\tilde{y})}{\epsilon^2}}} \left[-\frac{\tilde{w}'(\tilde{y})}{\epsilon^2} \frac{\partial T_b}{\partial \tilde{y}} + \frac{\partial T_b}{\partial \tilde{x}} \right] = T_s - T_b, \quad (4.157)$$

avec $\xi = k_a/k_d L$, $\gamma = D_b/k_a L$, $\Delta_s = D_s/D_b$. Nous résolvons ces équations dans la limite $\epsilon \rightarrow \infty$. Pour cela nous utilisons les ansatz suivants :

$$T_\alpha(x, y) = T_\alpha^0(\tilde{x}, \tilde{y}) + \frac{1}{\epsilon} T_\alpha^1(\tilde{x}, \tilde{y}) + \frac{1}{\epsilon^2} T_\alpha^2(\tilde{x}, \tilde{y}) + \mathcal{O}\left(\frac{1}{\epsilon^3}\right), \quad \alpha \in \{b, s\}. \quad (4.158)$$

A l'ordre dominant en $1/\epsilon$, nous obtenons :

$$T_b^0(\tilde{x}, \tilde{y}) = T_b^0(\tilde{y}), \quad T_s^0(\tilde{y}) = T_b^0(\tilde{y}). \quad (4.159)$$

De même, à l'ordre suivant :

$$T_b^1(\tilde{x}, \tilde{y}) = T_b^1(\tilde{y}), \quad T_s^1(\tilde{y}) = T_b^1(\tilde{y}). \quad (4.160)$$

A l'ordre 2, les équations deviennent :

$$\frac{\partial^2 T_b^2}{\partial \tilde{x}^2} + \frac{\partial^2 T_b^0}{\partial \tilde{y}^2} = -\frac{a^2}{D_b}, \quad (4.161)$$

$$\Delta_s \xi \gamma \frac{\partial^2 T_s^0}{\partial \tilde{y}^2} + T_b^2 - T_s^2 = -\frac{\xi \gamma a^2}{D_b}, \quad (4.162)$$

$$\gamma \left[-\tilde{w}'(\tilde{y}) \frac{\partial T_b^0}{\partial \tilde{y}} + \frac{\partial T_b^2}{\partial \tilde{x}} - \frac{\tilde{w}'^2(\tilde{y})}{2} \frac{\partial T_b^0}{\partial \tilde{x}} \right] [\tilde{w}(\tilde{y}), \tilde{y}] = T_s^2 - T_b^2. \quad (4.163)$$

Intégrons la première équation :

$$\frac{\partial T_b^2}{\partial \tilde{x}} = - \left[\frac{a^2}{D_b} + T_b^{0''}(\tilde{y}) \right] \tilde{x} + A_2(\tilde{y}). \quad (4.164)$$

La symétrie du problème impose que $\frac{\partial T_b}{\partial \tilde{x}}(\tilde{x} = 0, \tilde{y}) = 0$, ce qui donne : $A_2(\tilde{y}) = 0$. Avec les deux autres équations, nous obtenons :

$$\frac{\partial T_b^2}{\partial \tilde{x}} [\tilde{w}(\tilde{y}), \tilde{y}] = \tilde{w}'(\tilde{y}) T_b^{0'}(\tilde{y}) + \Delta_s \xi T_b^{0''}(\tilde{y}) + \frac{\xi a^2}{D_b}. \quad (4.165)$$

Ces deux équations permettent d'obtenir :

$$T_b^{0''}(\tilde{y}) [\Delta_s \xi + \tilde{w}(\tilde{y})] + \tilde{w}'(\tilde{y}) T_b^{0'}(\tilde{y}) = -\frac{a^2}{D_b} [\tilde{w}(\tilde{y}) + \xi]. \quad (4.166)$$

L'intégration de l'équation donne :

$$T_b^{0'}(\tilde{y}) [\Delta_s \xi + \tilde{w}(\tilde{y})] = \frac{a^2}{D_b} \int_{\tilde{y}}^{\tilde{y}_{\max}} d\tilde{y}' [\tilde{w}(\tilde{y}') + \xi] + B. \quad (4.167)$$

Puisque

$$\frac{dT_b^0}{d\tilde{y}}(\tilde{y}_{\max}) = 0, \quad (4.168)$$

alors $B = 0$. En intégrant une deuxième fois et en utilisant la condition $T_b(\tilde{x}, \tilde{y} = 1) = 0$, on détermine :

$$T_b^0(\tilde{y}) = \frac{a^2}{D_b} \int_1^{\tilde{y}} \frac{d\tilde{y}'}{\tilde{w}(\tilde{y}') + \Delta_s \xi} \int_{\tilde{y}'}^{\tilde{y}_{\max}} d\tilde{y}'' [\tilde{w}(\tilde{y}'') + \xi]. \quad (4.169)$$

Calculons à présent :

$$\langle T_0 \rangle_0 = \int_{V_p} P_b^{\text{st}} T_b^0 + \int_S P_s^{\text{st}} T_s^0, \quad (4.170)$$

avec V_p le volume de la zone périphérique. Nous obtenons finalement :

$$\langle T_0 \rangle_0 = \frac{a^2}{D_b} \frac{\int_1^{\tilde{y}_{\max}} d\tilde{y} [\tilde{w}(\tilde{y}) + \xi] \int_1^{\tilde{y}} \frac{d\tilde{y}'}{\tilde{w}(\tilde{y}') + \Delta_s \xi} \int_{\tilde{y}'}^{\tilde{y}_{\max}} d\tilde{y}'' [\tilde{w}(\tilde{y}'') + \xi]}{\int_1^{\tilde{y}_{\max}} d\tilde{y} [\tilde{w}(\tilde{y}) + \xi]}. \quad (4.171)$$

Nous retrouvons exactement l'expression (4.151). Nous pouvons aussi nous assurer que nous retrouvons la même expression que celle donnée en (3.242) dans le cas où $\xi = 0$.

Dans la limite où $\xi \rightarrow 0$, nous pouvons mettre en évidence un coefficient de diffusion critique

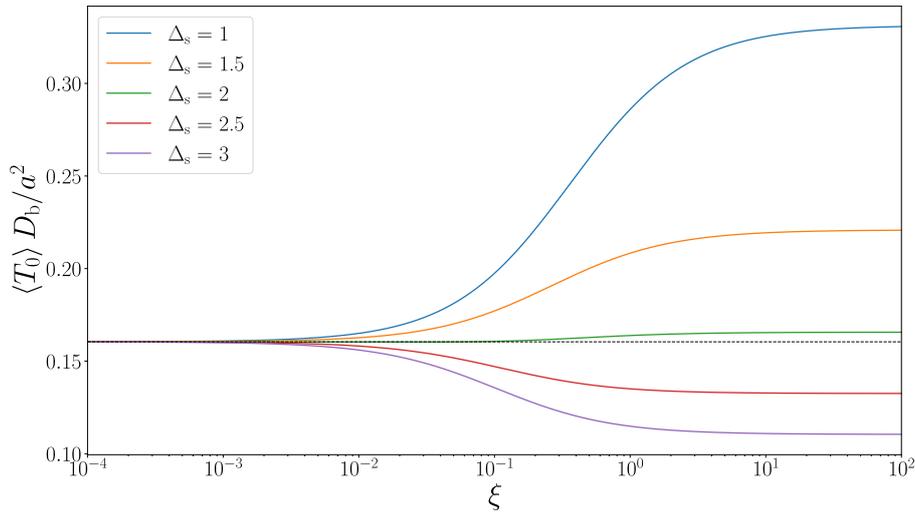


Figure 4.4 – Temps de premier passage donné par l'équation (4.171) en fonction de ξ pour différentes valeurs de Δ_s pour un canal sinusoïdal dont la forme est donnée par l'équation : $\tilde{w}(\tilde{y}) = \arccos [2(\tilde{y} - 1)/\tilde{y}_{\max} - 1]/2\pi$. La courbe en vert correspond à $\Delta_s = \Delta_s^*$.

à la surface Δ_s^* , tel que

$$\left(\frac{\partial \langle T_0 \rangle_0}{\partial \xi} \right)_{\xi=0} (\Delta_s = \Delta_s^*) = 0. \quad (4.172)$$

Cela donne

$$\Delta_s^* = \frac{\left\langle \int_1^{\tilde{y}} \frac{d\tilde{y}'}{\tilde{w}(\tilde{y}')} \int_{\tilde{y}'}^{\tilde{y}_{\max}} d\tilde{y}'' \tilde{w}(\tilde{y}'') \right\rangle + \left\langle \tilde{w} \int_1^{\tilde{y}} \frac{d\tilde{y}'(\tilde{y}_{\max} - \tilde{y}')}{\tilde{w}(\tilde{y}')} \right\rangle - \frac{1}{\langle \tilde{w} \rangle} \left\langle \tilde{w} \int_1^{\tilde{y}} \frac{d\tilde{y}'}{\tilde{w}(\tilde{y}')} \int_{\tilde{y}'}^{\tilde{y}_{\max}} d\tilde{y}'' \tilde{w}(\tilde{y}'') \right\rangle}{\left\langle \tilde{w} \int_1^{\tilde{y}} \frac{d\tilde{y}'}{\tilde{w}^2(\tilde{y}')} \int_{\tilde{y}'}^{\tilde{y}_{\max}} d\tilde{y}'' \tilde{w}(\tilde{y}'') \right\rangle}, \quad (4.173)$$

avec

$$\langle f \rangle = \frac{1}{\tilde{y}_{\max} - 1} \int_1^{\tilde{y}_{\max}} d\tilde{y} f(\tilde{y}). \quad (4.174)$$

Cette quantité, qui dépend uniquement de la géométrie des lobes du canal, permet de distinguer deux régimes : un premier régime où $\Delta_s \leq \Delta_s^*$ dans lequel l'adhésion à la surface du lobe du canal vient simplement augmenter le temps moyen que passe la particule dans le lobe et un deuxième régime où $\Delta_s \geq \Delta_s^*$ dans lequel de faibles interactions viennent diminuer $\langle T_0 \rangle$. Ce mécanisme est représenté sur la Figure 4.4 où l'on trace la moyenne du temps de premier passage $\langle T_0 \rangle$ en fonction du paramètre d'adhésion à la surface ξ pour différentes valeurs de Δ_s .

V. Conclusion

Nous avons traité dans ce chapitre le problème de la dispersion de Taylor dans un canal périodique dont les parois sont cette fois-ci adsorbantes. Dans un premier temps, nous avons dérivé le formalisme général, puis nous avons appliqué ces formules dans le cas d'un canal périodique dans les limites où les parois sont faiblement ou fortement ondulées. Dans la première configuration, nous avons retrouvé des expressions similaires à celles obtenues dans le chapitre précédent pour des parois parfaitement réfléchissantes. Dans la limite sans flot, nous avons retrouvé l'expression de Fick-Jacobs modifiée par les interactions aux parois qui a été dérivée dans le chapitre 2. Nous avons pu aussi obtenir une expression de la diffusivité effective dans le régime intermédiaire où les effets advectifs compensent les effets entropiques. Cette expression

est une extension du résultat de Smith [100] pour des parois semi-réfléchissantes. Nous avons remarqué que dans ce régime, les interactions aux parois viennent diminuer la diffusivité effective par rapport au cas parfaitement réfléchissant, même pour des valeurs de coefficient de diffusion à la surface importantes. Cela montre le caractère non-trivial de l'impact de la diffusion médiée par la surface sur la dispersion. Dans la limite fortement ondulée, l'expression de la diffusivité obtenue a aussi pu être mis en parallèle avec un problème de dispersion de Taylor pour des parois semi-réfléchissantes. Cette fois-ci, les parois viennent piéger les particules du fait des fortes ondulations, mais aussi à cause des interactions à la surface de celles-ci. Le temps caractéristique construit à partir de l'analogie avec le canal plat prend non seulement en compte la géométrie des parois mais aussi les paramètres du modèle de diffusion médiée par la surface. Cette quantité peut être considérée comme la moyenne statistique du temps moyen de premier passage. Nous avons mis en évidence un paramètre de diffusion à la surface critique au-dessus duquel de faibles interactions à la surface des lobes du canal permettent de diminuer ce temps moyen.

Chapitre 5

Dispersion et diffusion non-Gaussienne dans un canal invariant par translation

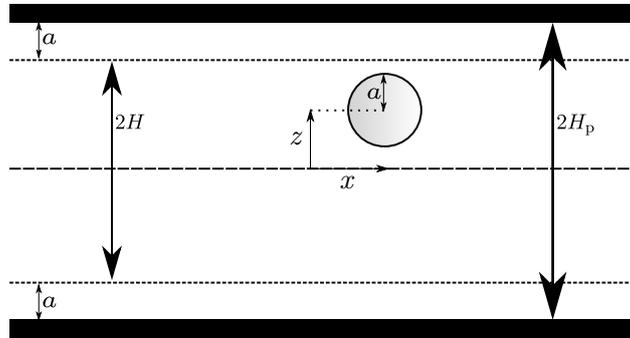


Figure 5.1 – Schéma du système considéré dans ce chapitre.

I. Introduction

La dispersion dans des systèmes invariants par translation tels que des canaux plats (cf. Figure 5.1) a fait l'objet de nombreuses études notamment pour mettre en évidence la dispersion de Taylor [37, 39] qui peut être observée expérimentalement dans des systèmes microfluidiques [43, 44], mais aussi pour étudier l'effet de parois adsorbantes [62, 65–68, 124, 133–137, 139], pour mesurer des forces de surfaces [140, 141], etc. L'invariance par translation du système permet de réduire drastiquement la complexité du problème pour ne traiter des équations dépendant que d'une seule coordonnée (soit ici la coordonnée z , cf. Figure 5.1). Il est donc possible de déterminer non seulement le déplacement quadratique moyen (MSD) mais aussi les expressions des moments d'ordre supérieurs à 2 tels que le moment d'ordre 3 qui quantifie l'asymétrie de la distribution en position [39, 41, 107, 120, 139, 142], ou le moment d'ordre 4 qui est relié au degré d'aplatissement aussi appelé kurtosis [103, 140]. Ces deux dernières quantités sont intéressantes à étudier pour plusieurs raisons.

D'une part, le coefficient d'asymétrie est important pour caractériser l'étalement d'une espèce chimique par exemple dans un système microfluidique. Aminian *et al.* ont montré que ce coefficient varie de manière significative en fonction de la géométrie des parois [41, 107]. Notamment, le signe de ce coefficient (et donc l'orientation de l'étalement d'une espèce chimique) peut être différent selon les géométries considérées. Cependant, la grande majorité des études

sur l'asymétrie induite par un écoulement hydrodynamique considèrent un coefficient de diffusion local constant et se focalisent uniquement sur l'effet de l'écoulement sur l'asymétrie. Or, la présence de parois ou d'obstacles modifie non seulement la vitesse d'écoulement d'un fluide mais aussi induit une modification du tenseur de diffusion [55, 143, 144] via des interactions hydrodynamiques entre la paroi et la particule Brownienne.

D'autre part, le kurtosis est le premier coefficient qui, en l'absence d'écoulement, permet de quantifier les déviations par rapport à la distribution gaussienne. Dans la plupart des systèmes diffusifs, le déplacement quadratique moyen augmente linéairement avec le temps et les densités de probabilité de présence donnent des profils gaussiens. Cependant dans les milieux complexes, ces deux propriétés ne sont généralement pas satisfaites. De nombreux exemples, notamment dans les systèmes biologiques, mettent en évidence un processus de diffusion anormale [12, 145–148]. Il est intéressant de noter que, dans une grande catégorie de systèmes complexes, la dynamique peut être décrite comme Fickienne (ou Brownienne) mais non-gaussienne [14, 15, 57, 149, 150]. Cette terminologie est utilisée pour décrire les systèmes où le déplacement croît bien linéairement en temps, mais où la distribution de probabilité exhibe des queues non-gaussiennes. Une explication de ce phénomène intrigant a été proposé dans la référence [103] en introduisant le concept de diffusion de la diffusivité. Dans ce cas, la dynamique Brownienne non-gaussienne est générée par une constante de diffusion qui fluctue au cours du temps. Les propriétés de ce mécanisme ont été étudiées plus en détail dans les références [104, 105, 151, 152]. Cependant, dans la plupart des études, les fluctuations du coefficient de diffusion sont introduites de manière *ad-hoc*.

Nous chercherons, dans ce chapitre, à décrire la dynamique d'une particule Brownienne confinée entre deux plaques (cf. Figure 5.1), en présence d'écoulement. Nous déterminerons non seulement le déplacement quadratique moyen (revisitant et généralisant ainsi le problème de la dispersion de Taylor) mais aussi les expressions des moments et cumulants d'ordres supérieurs tels que le cumulants d'ordre 3 qui quantifie l'asymétrie de la distribution en position [39, 120, 139, 142] et le cumulants d'ordre 4 [103, 140], qui est relié au kurtosis. Nous prendrons aussi en compte les effets d'interactions hydrodynamiques entre les parois et la particule Brownienne en considérant un tenseur de diffusion dont les composantes dépendent de la position. Nous analyserons les résultats obtenus, que nous comparerons à des données numériques et expérimentales.

II. Situation considérée, équations du problème

Dans ce qui suit, nous considérons une particule Brownienne de rayon a qui diffuse entre deux plaques séparées par une distance $2H_p$. Nous notons $H = H_p - a$ la hauteur maximale que peut atteindre le centre de la particule (cf. Figure 5.1). Les coefficients associés à la diffusion suivant l'axe du canal (direction x) et perpendiculaire à cet axe (direction z) sont notés respectivement $D_{\parallel}(z)$ et $D_{\perp}(z)$. De plus, la particule est soumise à un potentiel $V(z)$ (par exemple la gravité ou un potentiel électrostatique) ainsi qu'à une dérive dans la direction x (due par exemple à un écoulement visqueux) notée $u(z)$. En notant (X_t, Z_t) la position de la particule traceur à un instant t , les équations stochastiques associées à ces variables s'écrivent (dans la convention $It\bar{o}$) :

$$dX_t = u(Z_t)dt + \sqrt{2D_{\parallel}(Z_t)} dB_x(t), \quad (5.1)$$

$$dZ_t = -D_{\perp}(Z_t)\beta V'(Z_t)dt + D'_{\perp}(Z_t)dt + \sqrt{2D_{\perp}(Z_t)} dB_z(t), \quad (5.2)$$

avec $dB_i(t)$ un bruit blanc gaussien tel que $\langle dB_i(t) \rangle = 0$, $\langle dB_i(t)dB_j(t) \rangle = \delta_{ij}dt$ [$(i, j) \in \{x, z\}$], ainsi que $\beta = 1/k_B T$, k_B étant la constante de Boltzmann et T la température. L'équation de Fokker-Planck sur la densité de probabilité $P(x, z, t|x_0, z_0)$ s'écrit donc :

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left\{ D_{\perp}(z) \left[\frac{\partial P}{\partial z} + \beta V'(z)P \right] \right\} + D_{\parallel}(z) \frac{\partial^2 P}{\partial x^2} - u(z) \frac{\partial P}{\partial x}. \quad (5.3)$$

Ainsi, l'équation sur la densité de probabilité marginale $p(z, t|z_0)$ obtenue en intégrant P suivant x donne :

$$\frac{\partial p}{\partial t} = -\mathcal{H}p, \quad (5.4)$$

avec l'opérateur de Fokker-Planck :

$$\mathcal{H} = -\frac{\partial}{\partial z} \left\{ D_{\perp}(z) \left[\frac{\partial}{\partial z} + \beta V'(z) \right] \cdot \right\}. \quad (5.5)$$

La condition aux limites aux niveaux des parois s'écrit :

$$\left\{ D_{\perp}(z) \left[\frac{\partial p}{\partial z}(z, t|z_0) + \beta V'(z)p(z, t|z_0) \right] \right\}_{z=\pm H} = 0. \quad (5.6)$$

A l'équilibre, la distribution est donnée par le poids de Boltzmann :

$$p_{\text{eq}}(z) = \frac{e^{-\beta V(z)}}{\mathcal{N}}, \quad (5.7)$$

avec le coefficient de normalisation :

$$\mathcal{N} = \int_{-H}^{+H} dz e^{-\beta V(z)}. \quad (5.8)$$

Dans la suite, nous nous intéresserons aux cumulants des variables aléatoires X_t et Z_t qui sont définis, à tout ordre n , par l'expression :

$$\langle X_t^n \rangle_c \equiv \frac{d^n}{d\mu^n} \left\{ \ln \left[\langle e^{\mu X_t} \rangle \right] \right\}_{\mu=0}, \quad (5.9)$$

avec $\langle \cdot \rangle$ qui représente la moyenne sur toutes les trajectoires stochastiques.

III. Dispersion de Taylor généralisée

A. Expression de $\langle X_t^2 \rangle_c$

Nous souhaitons exprimer, dans cette section, le cumulant d'ordre 2 (i.e. la variance) pour X_t qui s'écrit :

$$\langle X_t^2 \rangle_c = \langle X_t^2 \rangle - \langle X_t \rangle^2. \quad (5.10)$$

Cette quantité correspond simplement au déplacement quadratique moyen suivant la direction x . D'une part, nous pouvons déjà exprimer $\langle X_t \rangle$ qui s'écrit simplement :

$$\langle X_t \rangle = \int_0^t \langle u(Z_s) \rangle ds. \quad (5.11)$$

En considérant que les valeurs prises par la variable aléatoire Z_t sont tirées à l'instant $t = 0$ dans la distribution à l'équilibre p_{eq} , nous obtenons le résultat trivial :

$$\langle X_t \rangle = \langle u \rangle_0 t, \quad (5.12)$$

où $\langle \cdot \rangle_0$ signifie la moyenne statistique par rapport à la distribution d'équilibre $p_{\text{eq}}(z)$. D'autre part, nous avons :

$$\langle X_t^2 \rangle = 2 \int_0^t ds \langle D_{\parallel}(Z_s) \rangle + \int_0^t ds \int_0^s ds' \langle u(Z_s)u(Z_{s'}) \rangle \quad (5.13)$$

$$= 2 \langle D_{\parallel} \rangle_0 t + 2 \int_0^t ds \int_0^s ds' \langle u(Z_s)u(Z_{s'}) \rangle, \quad (5.14)$$

ce qui donne :

$$\langle X_t^2 \rangle_c = 2 \langle D_{\parallel} \rangle_0 t + 2 \int_0^t ds \int_0^s ds' [\langle u(Z_s)u(Z_{s'}) \rangle - \langle u(Z_s) \rangle \langle u(Z_{s'}) \rangle]. \quad (5.15)$$

En introduisant maintenant la densité de probabilité marginale p , on obtient :

$$\langle X_t^2 \rangle_c = 2 \langle D_{\parallel} \rangle_0 t + 2 \int_0^t ds \int_0^s ds' \int_{-H}^H dz \int_{-H}^H dz' u(z)u(z') [p(z, t|z') - p_{\text{eq}}(z)] p_{\text{eq}}(z'). \quad (5.16)$$

Nous pourrions nous arrêter à ce stade du calcul. Moyennant de connaître l'expression de p à tout temps, nous pouvons remonter à l'expression du déplacement quadratique moyen. Or, il n'existe pas de solution générale de l'équation (5.4). Pour aller plus loin, nous utilisons les valeurs propres de l'opérateur \mathcal{H} notées λ associées aux fonctions propres à gauche et à droite notées respectivement $\psi_{L\lambda}$ et $\psi_{R\lambda}$ définies par les équations aux valeurs propres :

$$\mathcal{H}^\dagger \psi_{L\lambda} = \lambda \psi_{L\lambda}, \quad (5.17)$$

$$\mathcal{H} \psi_{R\lambda} = \lambda \psi_{R\lambda}, \quad (5.18)$$

où \mathcal{H}^\dagger représente l'opérateur adjoint de \mathcal{H} (qui n'est pas auto-adjoint en général). Ces fonctions propres sont orthogonales. Les fonctions $\psi_{R\lambda}$ obéissent à la condition de bords (5.6) et nous pouvons montrer que les fonctions $\psi_{L\lambda}$ satisfont la condition de Neumann [153] :

$$\frac{d\psi_{L\lambda}}{dz}(z = \pm H) = 0. \quad (5.19)$$

De plus, les fonctions propres sont normalisées :

$$\int_{-H}^H dz \psi_{L\lambda}(z) \psi_{R\lambda'}(z) = \delta_{\lambda, \lambda'}. \quad (5.20)$$

Les fonctions propres correspondant à $\lambda = 0$ peuvent s'écrire :

$$\psi_{R0}(z) = p_{\text{eq}}(z), \quad \psi_{L0}(z) = 1, \quad (5.21)$$

ce qui respecte la condition de normalisation (5.20). Finalement, la densité de probabilité mar-

ginale peut se mettre sous la forme :

$$p(z, t|z') = \sum_{\lambda} \psi_{R\lambda}(z)\psi_{L\lambda}(z')e^{-\lambda t}. \quad (5.22)$$

En utilisant cette expression dans l'équation (5.16), nous trouvons :

$$\begin{aligned} \langle X_t^2 \rangle_c &= 2 \langle D_{\parallel} \rangle_0 t \\ &+ 2 \int_{-H}^H dz \int_{-H}^H dz' u(z)u(z')p_{\text{eq}}(z') \sum_{\lambda>0} \left[\frac{t}{\lambda} - \frac{1}{\lambda^2} + \frac{e^{-\lambda t}}{\lambda^2} \right] \psi_{R\lambda}(z)\psi_{L\lambda}(z'). \end{aligned} \quad (5.23)$$

En principe, cette expression peut être calculée moyennant de connaître toutes les fonctions propres de \mathcal{H} , ce qui est possible analytiquement dans certains cas particuliers uniquement. Malgré tout, il est possible de reformuler cette expression dans les limites asymptotiques $t \rightarrow 0$ et $t \rightarrow \infty$ à l'aide de fonctions de Green.

B. Limites asymptotiques

Dans la limite où $t \rightarrow 0$, nous obtenons :

$$\langle X_t^2 \rangle_c \underset{t \rightarrow 0}{=} 2 \langle D_{\parallel} \rangle_0 t + t^2 \int_{-H}^H dz \int_{-H}^H dz' u(z)u(z')p_{\text{eq}}(z') \sum_{\lambda>0} \psi_{R\lambda}(z)\psi_{L\lambda}(z'). \quad (5.24)$$

En utilisant la relation de fermeture :

$$\sum_{\lambda} \psi_{R\lambda}(z)\psi_{L\lambda}(z') = \delta(z - z'), \quad (5.25)$$

nous trouvons directement :

$$\langle X_t^2 \rangle_c \underset{t \rightarrow 0}{=} 2 \langle D_{\parallel} \rangle_0 t + [\langle u^2 \rangle_0 - \langle u \rangle_0^2] t^2. \quad (5.26)$$

Dans la limite opposée où $t \rightarrow \infty$, il vient :

$$\langle X_t^2 \rangle_c \underset{t \rightarrow \infty}{=} 2D_{\parallel e}t - 2C_{\parallel e}, \quad (5.27)$$

avec

$$D_{\parallel e} = \langle D_{\parallel} \rangle_0 + \int_{-H}^H dz \int_{-H}^H dz' u(z)u(z')p_{\text{eq}}(z') \sum_{\lambda>0} \frac{\psi_{R\lambda}(z)\psi_{L\lambda}(z')}{\lambda}, \quad (5.28)$$

$$C_{\parallel e} = \int_{-H}^H dz \int_{-H}^H dz' u(z)u(z')p_{\text{eq}}(z') \sum_{\lambda>0} \frac{\psi_{R\lambda}(z)\psi_{L\lambda}(z')}{\lambda^2}. \quad (5.29)$$

Intéressons nous à la quantité :

$$G(z, z') = \sum_{\lambda>0} \frac{\psi_{R\lambda}(z)\psi_{L\lambda}(z')}{\lambda}, \quad (5.30)$$

qui peut être vue comme une *pseudo* fonction de Green [132] puisque l'on a la relation :

$$\mathcal{H}G(z, z') = \delta(z - z') - p_{\text{eq}}(z), \quad (5.31)$$

qui est obtenue en utilisant l'équation (5.25). Par conséquent, nous pouvons définir une fonction auxiliaire :

$$f_0(z) = \int_{-H}^{+H} dz' G(z, z') u(z') p_{\text{eq}}(z'), \quad (5.32)$$

qui permet de réécrire simplement :

$$D_{\parallel e} = \langle D_{\parallel} \rangle_0 + \int_{-H}^H dz u(z) f_0(z). \quad (5.33)$$

De même, nous pouvons ré-exprimer $C_{\parallel e}$ en considérant

$$G_2(z, z') = \sum_{\lambda > 0} \frac{\psi_{R,\lambda}(z) \psi_{L,\lambda}(z')}{\lambda^2}, \quad (5.34)$$

qui peut s'écrire comme :

$$G_2(z, z') = \int_{-H}^{+H} dz'' G(z, z'') G(z'', z'). \quad (5.35)$$

Comme il n'y a pas de courant suivant z , nous pouvons vérifier que

$$G(z, z') p_{\text{eq}}(z') = G(z', z) p_{\text{eq}}(z), \quad (5.36)$$

ce qui donne

$$C_{\parallel e} = \int_{-H}^H dz \frac{f_0^2(z)}{p_{\text{eq}}(z)}. \quad (5.37)$$

Il ne nous reste plus qu'à exprimer f_0 . Pour cela, il faut résoudre l'équation :

$$\mathcal{H} f_0(z) = p_{\text{eq}}(z) [u(z) - \langle u \rangle_0], \quad (5.38)$$

avec la condition aux limites identique à celle donnée par l'équation (5.6) et avec la condition :

$$\int_{-H}^{+H} dz f_0(z) = 0, \quad (5.39)$$

qui découle de la conservation de probabilité. Notons la similitude de ces équations avec les équations de Kubo déterminées dans les chapitres précédents. Un calcul un peu fastidieux permet d'obtenir :

$$f_0(z) = p_{\text{eq}}(z) [\langle R \rangle_0 - R(z)], \quad (5.40)$$

avec

$$R(z) = \int_{-H}^z dz' \frac{J(z') e^{\beta V(z')}}{D_{\perp}(z')}, \quad (5.41)$$

et

$$J(z) = \int_{-H}^z dz' e^{-\beta V(z')} [u(z') - \langle u \rangle_0]. \quad (5.42)$$

Ainsi, nous pouvons réécrire de manière compacte :

$$D_{\parallel e} = \langle D_{\parallel} \rangle_0 + \left\langle \frac{(J e^{\beta V})^2}{D_{\perp}} \right\rangle_0, \quad (5.43)$$

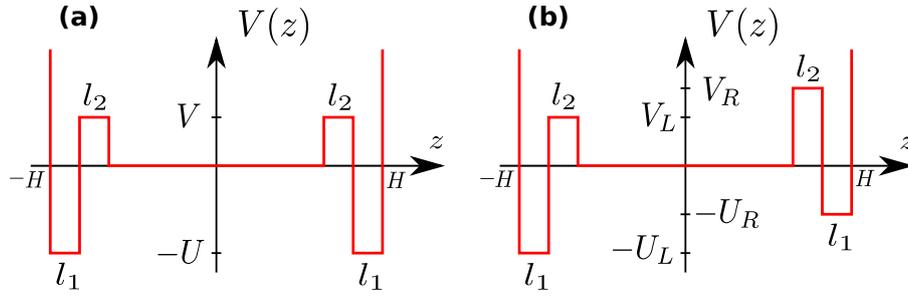


Figure 5.2 – Schéma du potentiel surfacique pour les deux configurations considérées : (a) configuration symétrique où les valeurs du potentiel sont identiques pour chaque mur (b) configuration asymétrique où ces valeurs sont différentes pour chacune des surfaces.

$$C_{\parallel e} = \langle R^2 \rangle_0 - \langle R \rangle_0^2. \quad (5.44)$$

Ces résultats ont fait l'objet d'une publication [102] dans laquelle les expressions dérivées sont ensuite appliquées à différentes situations (présence de champ gravitationnel, écoulement de Couette ou de Poiseuille, écoulement électro-osmotique). L'équation (5.43) est une généralisation de la dispersion de Taylor-Aris [37, 39]. Pour un canal cylindrique, l'expression devient :

$$D_{\parallel e} = \langle D_{\parallel} \rangle_0 + \left\langle \frac{(\tilde{J}e^{\beta V})^2}{r^2 D_{\perp}} \right\rangle_0, \quad (5.45)$$

$$C_{\parallel e} = \langle \tilde{R}^2 \rangle_0 - \langle \tilde{R} \rangle_0^2, \quad (5.46)$$

où r correspond à la coordonnée radiale et

$$\langle \cdot \rangle_0 = \int_0^r dr' r' p_{\text{eq}}(r'), \quad \tilde{R}(r) = \int_0^r dr' \frac{\tilde{J}(r') e^{\beta V(r')}}{r' D_{\perp}(r')}, \quad \tilde{J}(r) = \int_0^r dr' r' e^{-\beta V(r')} [u(r') - \langle u \rangle_0]. \quad (5.47)$$

Nous retrouvons à l'équation (5.45) le résultat dérivé par Brenner et Gaydos [91].

C. Potentiel localisé à la surface

Intéressons-nous à présent au cas où le potentiel est localisé proche des parois. Physiquement, cela correspond à des potentiels de type van der Waals. Pour simplifier, considérons un potentiel carré localisé au niveau des parois (cf. Figure 5.2 (a)), paramétré par les hauteurs de potentiels U , V et les longueurs caractéristiques l_1 , l_2 . Dans cette situation, nous considérons que les coefficients de diffusion parallèles et transverses sont constants dans la zone $-H + l_1 + l_2 < z < H - l_1 - l_2$ et s'écrivent D_b . A la surface ($z > H - l_1 - l_2$ et $z < -H + l_1 + l_2$), les coefficients de diffusion parallèles et transverses s'écrivent respectivement $D_{s\parallel}$ et $D_{s\perp}$. De plus, nous prenons en compte un écoulement de Poiseuille dont le champ de vitesse s'écrit :

$$u(z) = u_0 \left(1 - \frac{z^2}{H_s^2} \right), \quad (5.48)$$

où le cas $H_s = H$ correspond à une condition de non-glissement du fluide à la surface et l'autre cas $H_s > H$ correspond à une condition de glissement. En prenant les limites $a = l_1/H \rightarrow 0$, $b = l_2/H \rightarrow 0$ tout en gardant les termes $\xi = ae^{\beta U}$ et $\gamma = be^{\beta V}$ (ce qui revient à considérer un

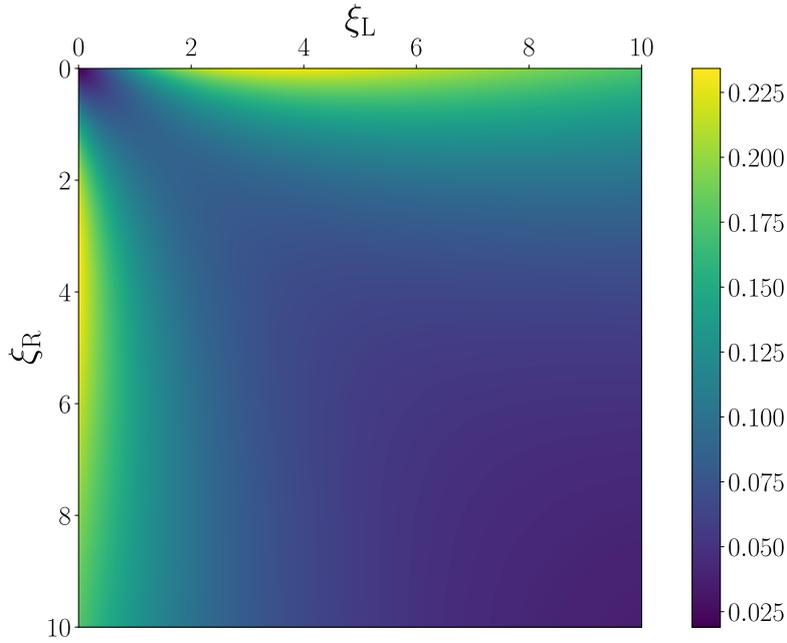


Figure 5.3 – $f_{Pe}(\xi_L, \xi_R, \gamma_L, \gamma_R)$ (Eq. (5.55)) en fonction de ξ_L et ξ_R en prenant $\gamma_L = 0$ et $\gamma_R = 0$.

potentiel en Delta de Dirac à la surface), la diffusivité effective (5.43) s'écrit :

$$\frac{D_{e\parallel}}{D_b} = \frac{1 + \Delta_{\parallel}\xi}{1 + \xi} + \frac{Pe^2}{(1 + \xi)^3} \left(\frac{2}{105} + \frac{6}{35}\xi + \frac{17}{35}\xi^2 + \frac{\xi^2\gamma}{\Delta_{\perp}} \right), \quad (5.49)$$

avec les constantes sans dimension :

$$Pe = \frac{2U_0H^3}{3H_s^2D_b}, \quad \Delta_{\parallel} = \frac{D_{s\parallel}}{D_b}, \quad \Delta_{\perp} = \frac{D_{s\perp}}{D_b}. \quad (5.50)$$

Nous retrouvons exactement le même résultat que dans le cas de la dispersion de Taylor avec diffusion médiée par la surface [62, 67] où les coefficients s'écrivent :

$$\xi = \frac{k_a}{k_d H}, \quad \frac{\gamma}{\Delta_{\perp}} = \frac{D_b}{k_a H}, \quad (5.51)$$

avec k_a et k_d les taux d'adsorption et de désorption à la surface (cf. chapitre 2) que nous pouvons exprimer pour le potentiel considéré dans cette section :

$$k_a = \frac{D_{s\perp}}{l_2} e^{-\beta V}, \quad k_d = \frac{D_{s\perp}}{l_1 l_2} e^{-\beta(U+V)}. \quad (5.52)$$

ce qui correspond à des lois d'Arrhenius. Le mécanisme d'interactions à la paroi, utilisé dans le problème de diffusion médiée par la surface (cf. chapitre 2), peut donc être décrit par un potentiel en Delta de Dirac localisé à la surface. Nous pouvons aussi exprimer la correction de la diffusivité effective :

$$C_{\parallel e} = \frac{Pe^2 H^2}{(1 + \xi)^4} \left(\frac{1}{525} + \frac{4}{175}\xi + \frac{8}{75}\xi^2 + \frac{62}{315}\xi^3 + \frac{2}{15} \frac{\xi^2\gamma}{\Delta_{\perp}} + \frac{4}{5} \frac{\xi^3\gamma}{\Delta_{\perp}} + \frac{\xi^3\gamma^2}{\Delta_{\perp}^2} \right). \quad (5.53)$$

Il est aussi possible d'étendre ces résultats au cas d'un potentiel de surface asymétrique (cf. Figure 5.2 (b)). En prenant de même la limite $a = l_1/H \rightarrow 0$ et $b = l_2/H \rightarrow 0$, tout en gardant $\xi_i = ae^{\beta U_i}$ et $\gamma_i = be^{\beta V_i}$ ($i \in \{L, R\}$) constants, nous obtenons :

$$\frac{D_{e\parallel}}{D_b} = \frac{1 + \Delta_{\parallel} \frac{\xi_L + \xi_R}{2}}{1 + \frac{\xi_L + \xi_R}{2}} + \text{Pe}^2 f(\xi_L, \xi_R, \gamma_L, \gamma_R), \quad (5.54)$$

avec

$$f_{\text{Pe}}(\xi_L, \xi_R, \gamma_L, \gamma_R) = \frac{\frac{2}{105} + \frac{3}{35}(\xi_L + \xi_R) + \frac{13}{35}(\xi_L^2 + \xi_R^2) - \frac{9}{35}\xi_L\xi_R + \frac{\xi_L^2\gamma_L + \xi_R^2\gamma_R}{2\Delta_{\perp}}}{\left(1 + \frac{\xi_L + \xi_R}{2}\right)^3}, \quad (5.55)$$

où nous retrouvons le résultat (5.49) en choisissant $U_L = U_R$ et $V_L = V_R$. Notons l'apparition du terme croisé $\xi_L\xi_R$ dans l'expression du terme de Taylor f_{Pe} , soulignant les effets de corrélation entre les deux parois. En traçant cette expression en fonction de ξ_L et ξ_R pour $\gamma_L = 0$ et $\gamma_R = 0$ (cf. Figure 5.3), nous observons que f_{Pe} tend vers 0 lorsque ξ_L et ξ_R prennent ensemble des valeurs importantes, à cause du terme au dénominateur qui devient dominant. Il est intéressant d'observer que l'asymétrie du potentiel ($\xi_L \ll \xi_R$ ou $\xi_L \gg \xi_R$) a pour effet d'augmenter la dispersion de Taylor comme nous l'observons sur la Figure.

IV. Asymétrie de la distribution de X_t

Pour quantifier les déviations par rapport à un processus gaussien, nous pouvons examiner les cumulants d'ordres supérieurs à 2. En effet, la distribution gaussienne est la seule distribution possédant un nombre fini de cumulants non-nuls [154]. Une variable aléatoire $Y_t \sim \mathcal{N}(\mu, \sigma)$ possède la propriété suivante :

$$\langle Y_t^n \rangle_c = 0, \quad \forall n > 2. \quad (5.56)$$

Ainsi, le troisième cumulant du processus X_t , qui vient quantifier l'asymétrie d'une distribution, est donné par l'expression :

$$\langle X_t^3 \rangle_c = \langle X_t^3 \rangle - 3 \langle X_t \rangle \langle X_t^2 \rangle + 2 \langle X_t \rangle^3, \quad (5.57)$$

où les termes $\langle X_t \rangle$ et $\langle X_t^2 \rangle$ sont donnés respectivement en (5.12) et (5.23). Pour expliciter le troisième cumulant, il ne nous reste plus qu'à déterminer le moment d'ordre 3 :

$$\langle X_t^3 \rangle = 6 \left\langle \int_0^t D_{\parallel}(Z_s) ds \int_0^t u(Z_s) ds \right\rangle + \left\langle \left(\int_0^t u(Z_s) ds \right)^3 \right\rangle. \quad (5.58)$$

Cela nous donne donc :

$$\begin{aligned} \frac{\langle X_t^3 \rangle_c}{3!} &= 2 \int_{-H}^{+H} dz dz' D_{\parallel}(z) u(z') p_{\text{eq}}(z') \int_0^t ds \int_0^s ds' [p(z, s - s' | z') - p_{\text{eq}}(z)] \\ &+ \int_{-H}^{+H} dz dz' dz'' v(z) v(z') v(z'') p_{\text{eq}}(z'') \\ &\times \int_0^t ds \int_0^s ds' \int_0^{s'} ds'' p(z, s - s' | z') p(z', s' - s'' | z''), \end{aligned} \quad (5.59)$$

avec

$$v(z) = u(z) - \int_{-H}^{+H} dz_0 u(z_0) p_{\text{eq}}(z_0). \quad (5.60)$$

Le troisième cumulant dépend donc essentiellement de la dérive locale u : son signe dépend de l'orientation de l'écoulement et cette quantité s'annule si $u(z) = C^{\text{ste}}$. Un calcul un peu fastidieux permet d'obtenir d'une part dans la limite des temps courts :

$$\frac{\langle X_t^3 \rangle_c}{3!} \underset{t \rightarrow 0}{\simeq} \left[\langle D_{\parallel} u \rangle_0 - \langle D_{\parallel} \rangle_0 \langle u \rangle_0 \right] t^2. \quad (5.61)$$

D'autre part, l'expression du troisième cumulant dans la limite opposée se simplifie et s'écrit :

$$\frac{\langle X_t^3 \rangle_c}{3!} \underset{t \rightarrow +\infty}{\simeq} A_3 t - B_3, \quad (5.62)$$

avec les coefficients :

$$A_3 = 2 \int_{-H}^H D_{\parallel}(z) f_0(z) dz + \int_{-H}^H \frac{[u(z) - \langle u \rangle_0] f_0^2(z)}{p_{\text{eq}}(z)} dz, \quad (5.63)$$

$$B_3 = 2 \int_{-H}^H \frac{f_0(z) g_0(z)}{p_{\text{eq}}(z)} dz + 2 \int_{-H}^H \frac{f_0(z) f_1(z)}{p_{\text{eq}}(z)} dz. \quad (5.64)$$

L'expression de f_0 étant donnée à l'équation (5.40). Les autres fonctions sont données par :

$$g_0(z) = \int_{-H}^H dz' G(z, z') D_{\parallel}(z') p_{\text{eq}}(z'), \quad (5.65)$$

$$f_1(z) = \int_{-H}^H dz' G(z, z') [u(z') - \langle u \rangle_0] f_0(z'). \quad (5.66)$$

Nous pouvons vérifier que l'expression de A_3 est en accord avec le résultat de Biswas (cf. équation (23) de la référence [139]) en prenant un coefficient de diffusion constant et un profil de vitesse parabolique. Notre expression généralise les cas où le coefficient de diffusion est non-constant. Il est intéressant de noter que le troisième cumulant est linéaire en fonction du temps de même que pour les autres cumulants associés à X_t calculés précédemment. Il est possible de montrer que cette propriété est vérifiée quel que soit l'ordre n du cumulant. Pour cela, exprimons :

$$F(z_0, t) = \left\langle e^{\mu X_t} \right\rangle_{Z_t=0=z_0} = \left\langle e^{\mu \int_0^t [u(Z_s) ds + \sqrt{2D_{\parallel}(Z_s)} dB_s] } \right\rangle_{Z_t=0=z_0} \quad (5.67)$$

$$= \left\langle e^{\mu \int_0^t u(Z_s) ds + \mu^2 \int_0^t D_{\parallel}(Z_s) ds} \right\rangle_{Z_t=0=z_0}, \quad (5.68)$$

où à la seconde ligne, nous utilisons le fait que dB_s et Z_s sont indépendants. L'équation de Feynman-Kac [155] appliquée à F donne alors :

$$\frac{\partial F}{\partial t} = \mathcal{H}^\dagger F + [\mu u(z_0) + \mu^2 D_{\parallel}(z_0)] F = \mathcal{L}^\dagger F, \quad (5.69)$$

avec \mathcal{H}^\dagger l'opérateur adjoint de \mathcal{H} (cf. équation (5.5)). Intéressons nous à la plus petite valeur propre de l'opérateur \mathcal{L}^\dagger notée $\lambda_0(\mu)$ telle que

$$\mathcal{L}^\dagger \psi_0 = -\lambda_0(\mu) \psi_0, \quad (5.70)$$

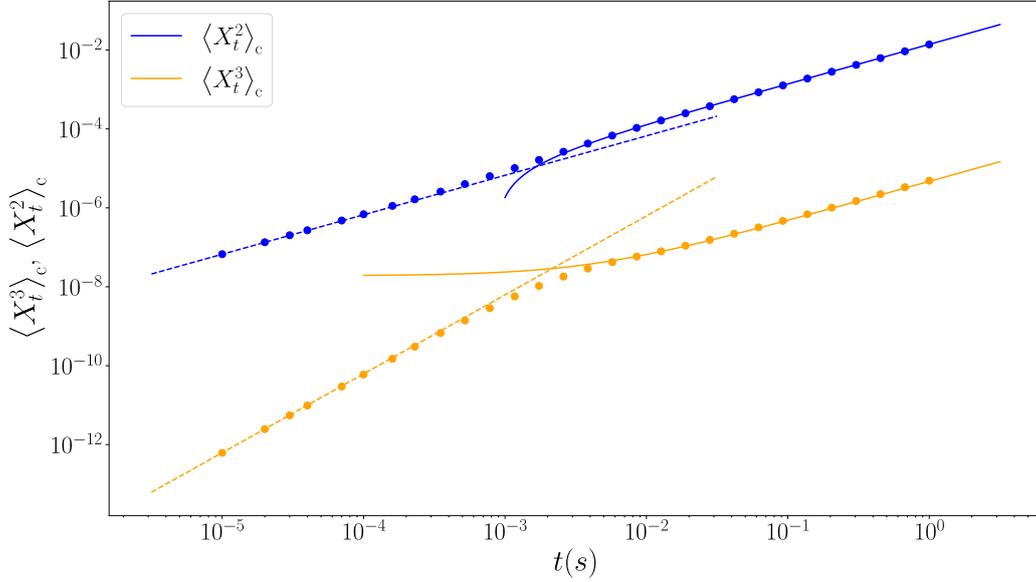


Figure 5.4 – Cumulants $\langle X_t^2 \rangle_c$ (en bleu) et $\langle X_t^3 \rangle_c$ (en jaune) en fonction du temps pour $D_{\parallel}(z) = D_{\perp}(z) = D_0 f(z/H)$, $u(z) = u_0 f(z/H)$ et $V(z) = 0$ avec $f(x) = 1 - x^2$. Les trajectoires stochastiques sont obtenues numériquement en résolvant la version discrétisée des équations (5.1) et (5.2) en utilisant un schéma d’Euler avec un pas de temps $\Delta t = 10^{-5} s$. Les cumulants sont ensuite calculés à partir de 10^8 trajectoires. Les paramètres choisis sont tels que $u_0 H / D_0 = 7$, $u_0 \Delta t / H = 7 \cdot 10^{-2}$, $H^2 / D_0 \Delta t = 10^3$. Les points correspondent aux données numériques et sont superposés aux asymptotes (résultats analytiques) aux temps courts (en traits pointillés) et aux temps longs (en traits pleins).

avec ψ_0 la fonction propre associée, ce qui donne dans la limite $t \rightarrow \infty$:

$$F(z_0, t) \underset{t \rightarrow \infty}{=} \psi_0(z_0) e^{-\lambda_0(\mu)t}. \quad (5.71)$$

Dans cette limite, le système perd complètement mémoire de la condition initiale. Cela permet d’écrire :

$$\ln \langle e^{\mu X_t} \rangle_{Z_{t=0}=z_0} = \sum_{n \geq 1} \frac{\mu^n \langle X_t^n \rangle_c}{n!} \underset{t \rightarrow \infty}{\sim} -\lambda_0(\mu)t. \quad (5.72)$$

Pour obtenir l’expression de $\langle X_t^n \rangle_c$, il suffit de prendre la dérivée n -ième par rapport à μ , ce qui donne :

$$\langle X_t^n \rangle_c \underset{t \rightarrow \infty}{\sim} -\lambda_0^{(n)}(\mu=0)t, \quad \forall n \geq 1. \quad (5.73)$$

Ainsi, les cumulants ont tous un comportement linéaire en t dans la limite où $t \rightarrow +\infty$. Nous retrouvons un résultat dérivé pour un système hors-équilibre effectuant des transferts d’énergie [156].

Nous pouvons simuler facilement le processus stochastique décrit par les équations (5.1, 5.2). A partir des trajectoires stochastiques, nous pouvons remonter aux valeurs des cumulants à chaque instant t . En traçant les résultats numériques superposés aux résultats analytiques asymptotiques (cf. Figure 5.4), nous constatons un bon accord entre ces données. Nous retrouvons le comportement linéaire pour les cumulants associés à X_t dans limite $t \rightarrow \infty$, ce qui est en accord avec l’équation (5.73).

V. Quatrième cumulant, expression sans écoulement

Dans cette dernière partie, nous nous plaçons dans une situation sans écoulement. Les équations stochastiques s'écrivent alors (dans la version Itô) :

$$dX_t = \sqrt{2D_{\parallel}(Z_t)} dB_x(t), \quad (5.74)$$

$$dZ_t = -D_{\perp}(Z_t)\beta V'(Z_t)dt + D'_{\perp}(Z_t)dt + \sqrt{2D_{\perp}(Z_t)} dB_z(t). \quad (5.75)$$

Comme nous étudions un problème en absence de flot, le deuxième cumulant (ou déplacement quadratique moyen) donne tout simplement :

$$\langle X_t^2 \rangle_c = 2 \langle D_{\parallel} \rangle_0 t. \quad (5.76)$$

Cette dépendance linéaire avec le temps est vérifiée quel que soit l'instant t considéré. Le processus étudié ici est donc purement diffusif. Nous cherchons à exprimer le quatrième cumulant. A l'absence de flot, cette quantité est le premier cumulant permettant de quantifier les déviations par rapport à un processus gaussien. Comme il n'y a pas de dérive, les moments impairs sont nuls : $\langle X_t \rangle = \langle X_t^3 \rangle = 0$. Il reste donc seulement :

$$\langle X_t^4 \rangle_c = \langle X_t^4 \rangle - 3 \langle X_t^2 \rangle^2 \quad (5.77)$$

$$= 24 \int_0^t ds \int_0^s ds' \langle D_{\parallel}(Z_s) D_{\parallel}(Z_{s'}) \rangle - \langle D_{\parallel}(Z_s) \rangle \langle D_{\parallel}(Z_{s'}) \rangle, \quad (5.78)$$

où nous avons utilisé le théorème de Wick pour obtenir la dernière équation. Notons la similitude entre cette expression et le terme associé à la dispersion de Taylor dans l'équation (5.15). En suivant la même méthode que pour le calcul du deuxième cumulant, nous obtenons (cf. référence [106]) :

$$\frac{\langle X_t^4 \rangle_c}{4!} = \int_{-H}^{+H} dz \int_{-H}^{+H} dz' D_{\parallel}(z) D_{\parallel}(z') p_{\text{eq}}(z') \sum_{\lambda > 0} \left[\frac{t}{\lambda} + \frac{e^{-\lambda t} - 1}{\lambda^2} \right] \psi_{R\lambda}(z) \psi_{L\lambda}(z'). \quad (5.79)$$

Cela donne dans la limite $t \rightarrow 0$:

$$\frac{\langle X_t^4 \rangle_c}{4!} \underset{t \rightarrow 0}{=} \frac{1}{2} \left[\langle D_{\parallel}^2 \rangle_0 - \langle D_{\parallel} \rangle_0^2 \right] t^2. \quad (5.80)$$

Dans la limite $t \rightarrow \infty$, nous trouvons :

$$\frac{\langle X_t^4 \rangle_c}{4!} \underset{t \rightarrow +\infty}{=} D_4 t - C_4, \quad (5.81)$$

où les constantes s'écrivent :

$$D_4 = \left\langle \frac{(K e^{\beta V})^2}{D_{\perp}} \right\rangle_0, \quad C_4 = \langle Q^2 \rangle_0 - \langle Q \rangle_0^2, \quad (5.82)$$

avec les fonctions :

$$K(z) = \int_{-H}^z dz' e^{-\beta V(z')} [D_{\parallel}(z') - \langle D_{\parallel} \rangle_0], \quad Q(z) = \int_{-H}^z dz' \frac{K(z') e^{\beta V(z')}}{D_{\perp}(z')}. \quad (5.83)$$

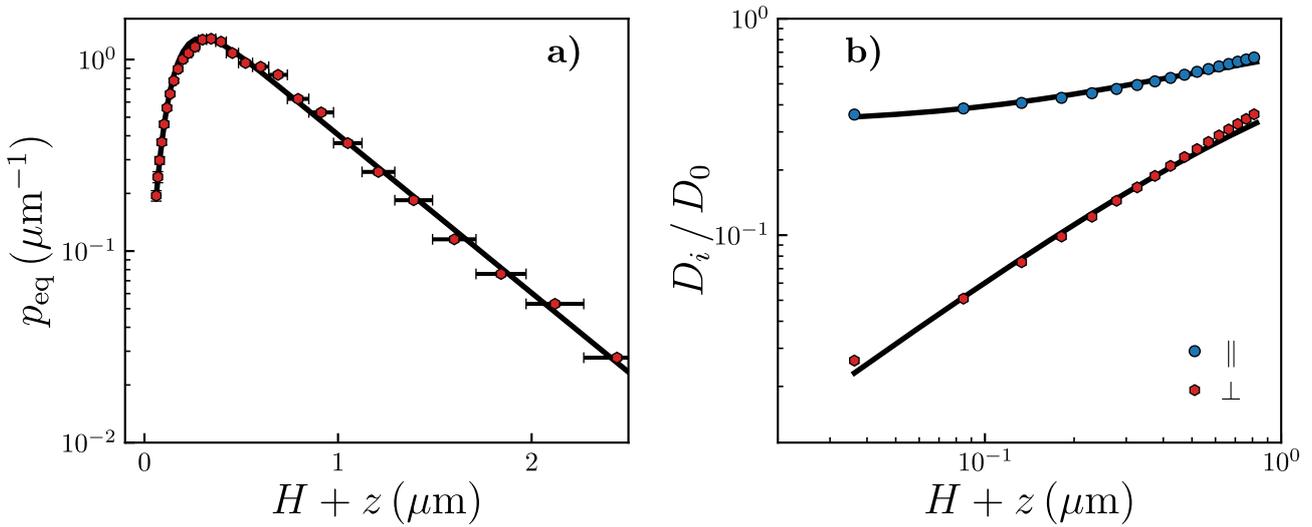


Figure 5.5 – (a) Densité de probabilité à l'équilibre $p_{eq}(z)$ en fonction de la distance par rapport à la paroi inférieure $H + z$. Points : mesures expérimentales ; trait plein : Ajustement des données en utilisant l'expression du potentiel V donnée à l'équation (5.84) avec comme paramètres $l_B = 526$ nm, $l_D = 88$ nm et $B = 5.0$. (b) Composantes parallèles et perpendiculaires du tenseur de diffusion en fonction de la distance $H + z$. Points : données expérimentales ; traits pleins : expressions théoriques définies grâce aux équations (5.85, 5.86, 5.87).

Nous retrouvons comme attendu la même structure des solutions que pour le deuxième cumulante (cf. référence [102]). Dans le cas de la dispersion de Taylor, une particule traceur échantillonne différentes vitesses en diffusant suivant la direction perpendiculaire au canal z . Dans le problème étudié ici, la particule Brownienne vient échantillonner différentes valeurs de D_{\parallel} grâce à la diffusion suivant z . Le système considéré dans cette dernière partie réalise ainsi le mécanisme de *diffusion de la diffusivité* ou de diffusivité fluctuante. Ce modèle [103,105] permet d'expliquer pourquoi dans certains systèmes complexes, le déplacement quadratique moyen est linéaire en temps mais la densité de probabilité est non-gaussienne. Ce phénomène physique porte le nom de dynamique Brownienne non-gaussienne et a été observé expérimentalement dans des contextes variés : particules colloïdales dans des systèmes complexes tels que des réseaux d'actines [14,15], des tubes lipidiques [14] des gels actifs [157], de même que des cellules biologiques [158] ou des populations en mouvement [159]. Cependant, les fluctuations du coefficient de diffusion dans le modèle présenté dans la référence [103] sont introduites de manière *ad-hoc*. Or, dans le système présenté ici, ces fluctuations résultent directement du mouvement de la particule traceur suivant la direction z .

Ce mécanisme de diffusion de la diffusivité a été mis en évidence expérimentalement dans le cadre d'une collaboration avec l'équipe EmetBrown dirigée par Thomas Salez (LOMA, Université de Bordeaux). Dans le montage expérimental, une bille de polystyrène de rayon $a = 1.5$ μm immergée dans une solution aqueuse NaCl (sans écoulement) est confinée entre deux parois en verre séparées par une distance $2H_p = 80$ μm . Sa trajectoire est mesurée en utilisant une méthode d'holographie de Mie [141]. La particule est soumise à la gravité ainsi qu'à un potentiel électrostatique induit par la différence de charge entre les parois et la particule. En utilisant l'approximation de Debye-Hückel, nous pouvons donner une expression simplifiée du potentiel électrostatique. Le potentiel total s'écrit alors :

$$\beta V(z) = B \left[e^{-(H+z)/l_D} + e^{-(H-z)/l_D} \right] + \frac{z}{l_B}, \quad (5.84)$$

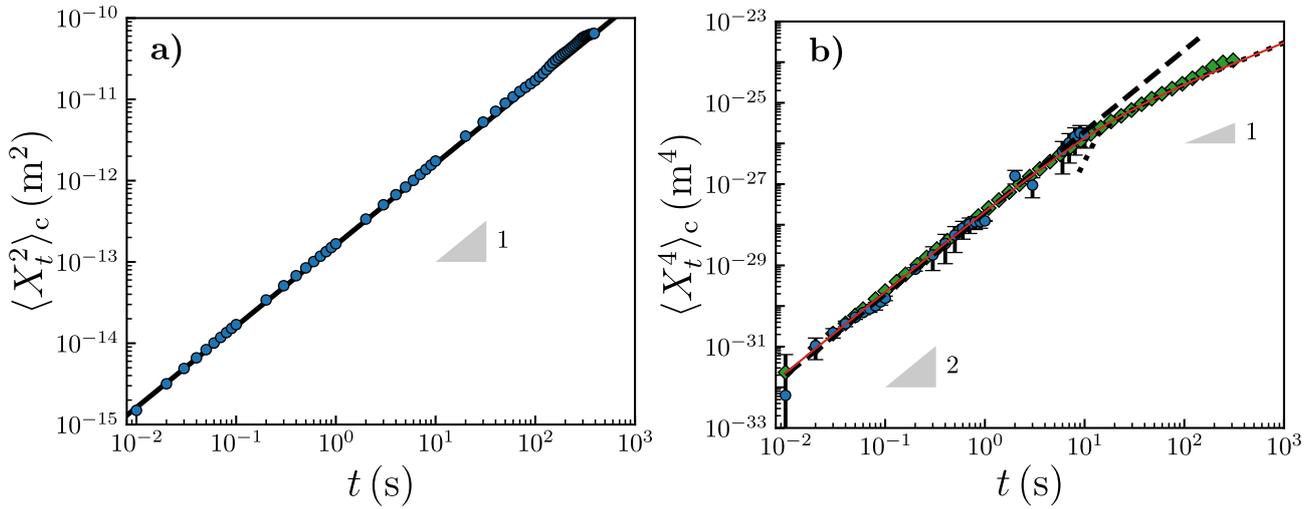


Figure 5.6 – (a) Cumulant d'ordre 2 (déplacement quadratique moyen) en fonction du temps. Le triangle indique une pente 1 : 1. Trait plein : expression théorique donnée par l'équation $\langle X_t^2 \rangle_c = 2 \langle D_{\parallel} \rangle_0 t$; points : mesures expérimentales. (b) Cumulant d'ordre 4 en fonction du temps. Trait plein : expression théorique donnée par l'équation (5.79); traits pointillés : expressions asymptotiques aux temps courts et longs données respectivement par les équations (5.80) et (5.81). Points bleus : mesures expérimentales; losanges verts : données numériques obtenues en utilisant un schéma d'Euler. Les triangles en gris à gauche et à droite indiquent respectivement une pente 2 : 1 et 1 : 1.

avec l_B la longueur de Boltzmann, l_D la longueur de Debye, et B une constante sans dimension qui dépend notamment de la valeur des charges des parois et de la bille. Dans la suite, nous choisissons les valeurs suivantes : $l_B = 526$ nm, $l_D = 88$ nm et $B = 5.0$. Nous pouvons ainsi en déduire la distribution d'équilibre $p_{\text{eq}} \propto \exp(-\beta V)$ tracée en Figure 5.5 (a) où l'on observe clairement la compétition entre l'effet de la gravité qui favorise une position de la particule proche de la surface et la contribution électrostatique qui a un effet répulsif lorsque la particule est trop proche de la paroi. Nous avons utilisé l'approximation de superposition, valide dans la limite où l_D est négligeable devant la hauteur du canal. De plus, la condition de non-glissement du fluide au niveau des parois réduit les mobilités du fait des interactions hydrodynamiques. Les composantes du tenseurs de diffusion peuvent être calculées pour une particule sphérique proche d'une paroi rigide [143, 144] :

$$D_i(z) = \frac{k_B T}{6\pi a \eta_i(z)}, \quad (i \in \{\parallel, \perp\}), \quad (5.85)$$

avec les viscosités effectives :

$$\eta_{\parallel}(z) = \eta_0 \left(1 - \frac{9}{16}\xi + \frac{1}{8}\xi^3 - \frac{45}{256}\xi^4 - \frac{1}{16}\xi^5 \right)^{-1}, \quad \xi = a/(z + H_p), \quad (5.86)$$

$$\eta_{\perp}(z) = \eta_0 \frac{6(z + H)^2 + 9a(z + H) + 2a^2}{6(z + H)^2 + 2a(z + H)}, \quad (5.87)$$

η_0 étant la viscosité dans le volume. Dans la suite, pour prendre en compte les deux plaques, nous utilisons dans l'expression du coefficient de diffusion (Eq. (5.85)) l'approximation de superposition linéaire pour la viscosité :

$$\eta_i^T(z) = \eta_i(z) + \eta_i(-z) - \eta_0, \quad (i \in \{\parallel, \perp\}). \quad (5.88)$$

Cela donne un bon accord avec les mesures expérimentales (cf. Figure 5.5 (b)). Ainsi, nous avons à présent tous les outils pour tracer les cumulants en fonction du temps. Dans la Figure 5.6, nous traçons les cumulants d'ordre 2 et 4 en fonction du temps. Notons tout d'abord le bon accord des mesures expérimentales avec les expressions théoriques. Dans la Figure 5.6 (b), les données numériques et théoriques sont en accord avec la formule du quatrième cumulant donnée par l'équation (5.79) et nous retrouvons bien les asymptotes $\propto t^2$ aux temps courts et $\propto t$ aux temps longs.

VI. Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, nous nous sommes restreints à un problème invariant par translation. Cela nous a permis de réduire considérablement la difficulté de résolution des équations en considérant une équation de Fokker-Planck à une seule dimension (suivant z). Nous nous sommes néanmoins placés dans un cas général où les quantités u , V , D_{\perp} et D_{\parallel} dépendent de la coordonnée z , ce qui permet d'être plus proche de la réalité. Le deuxième cumulant pour X_t a permis de mettre en évidence une expression généralisée de la diffusivité de Taylor [102]. De plus, l'étude des cumulants d'ordre 3 et 4 ont permis de montrer les effets de non-gaussianité induits par les variations spatiales du champ de vitesse et des coefficients de diffusion. Moyennant de connaître les fonctions et valeurs propres de l'opérateur \mathcal{H} , nous avons montré qu'il est possible de déterminer la valeur des cumulants à chaque instant. De plus, tous les cumulants ont un comportement $\propto t$ dans la limite où $t \rightarrow +\infty$. D'autre part, les expressions théoriques obtenues sont cohérentes avec les simulations numériques. Enfin, l'étude du quatrième cumulant a permis de mettre en évidence le mécanisme de *diffusion de la diffusivité* [106]. L'expression théorique du quatrième cumulant a pu être comparée avec des données expérimentales et numériques.

Chapitre 6

Conclusion

Dans cette thèse, nous avons étudié certaines propriétés de la dispersion dans des milieux hétérogènes. Nous avons analysé en particulier les effets de confinement, d'écoulements hydrodynamiques et d'interactions aux parois sur le processus de dispersion.

Dans le chapitre 2, nous avons examiné l'effet des interactions des particules traceurs avec les parois sur la dispersion. Pour cela, nous avons utilisé un modèle de diffusion médiée par la surface et dérivé une expression de la diffusivité effective qui incorpore ce modèle. Cette expression est générale et est valide pour n'importe quel milieu présentant une périodicité spatiale. Nous avons ensuite appliqué cette formule à deux systèmes : un réseau d'obstacles sphériques et un canal périodique. Dans ces deux problèmes, nous considérons que les parois sont partiellement adsorbantes. Nous avons mis en évidence, dans ces deux cas, des expressions de coefficient de diffusion à la surface critique à partir des formules de la diffusivité effective obtenues. Cette quantité, dite critique, sépare les cas où de faibles interactions des particules avec la surface diminuent la dispersion (pour des coefficients de diffusion à la surface plus petits que la valeur critique) des cas où les interactions augmentent la dispersion (lorsque la diffusion à la surface est supérieure à cette valeur critique). Nous avons montré que ce coefficient critique est dans tout les cas plus petit que le coefficient de diffusion dans le volume, ce qui implique que la diffusion médiée par la surface peut augmenter la dispersion, même si la diffusion à la surface est plus lente.

Cette étude ne prend pas en compte les effets des interactions hydrodynamiques dus à la présence des parois ou des obstacles, car nous avons considéré des coefficients de diffusion dans le volume et à la surface constants. Or, il est bien connu que la présence de surfaces rigides [143, 144, 160, 161] modifie le processus de diffusion pour une particule traceur proche de la paroi. Il serait donc intéressant d'étendre les formules obtenues pour des coefficients qui dépendent de la position et de comprendre l'effet de ces interactions hydrodynamiques avec les parois sur la diffusivité effective. Pour cela, il pourrait être intéressant de calculer la mobilité d'une particule Brownienne proche d'une paroi présentant de faibles ondulations. De même, il pourrait être intéressant de comprendre comment est modifiée la relation de Stokes-Einstein pour des parois molles telles que des membranes biologiques, des vaisseaux sanguins, etc.

Dans les chapitres 3 et 4, nous avons étudié l'impact d'un écoulement visqueux sur la dispersion dans un canal présentant des ondulations périodiques revisitant le problème de la dispersion induite par un écoulement de cisaillement formulé par Taylor et Aris. Le chapitre 3 est consacré à des parois totalement réfléchissantes. Grâce à l'expression de la dispersion que nous avons calculée à l'aide du formalisme détaillé dans les références [97, 98], nous avons

mis en évidence la compétition entre les effets entropiques créés par les faibles ondulation des parois du canal qui diminuent la dispersion et les effets advectifs dus à l'écoulement qui l'augmente. De plus, nous avons mis en exergue un régime intermédiaire où ces deux effets se compensent. Dans la limite où les ondulations des parois sont importantes, nous avons aussi donné une expression de la diffusivité avec laquelle nous avons pu faire le lien avec un problème de dispersion de Taylor pour des parois planes partiellement réfléchissantes. Grâce à cette analogie, nous avons pu mettre en évidence un temps caractéristique que nous avons identifié comme étant la moyenne statistique d'un temps de premier passage. Dans le chapitre 4, nous avons étudié cette fois-ci des parois partiellement réfléchissantes. Nous avons tout d'abord dérivé une expression générale de la diffusivité effective qui prend en compte tous les paramètres du problème, c'est-à-dire l'écoulement, les interactions aux surfaces et la géométrie des parois. Nous avons obtenu des expressions de la diffusivité pour des hauteurs de parois lentement et fortement variables, venant ainsi étendre les résultats du chapitre précédent pour des parois adsorbantes. Dans la limite lentement variable, nous avons notamment mis en évidence l'expression de la diffusivité pour le régime intermédiaire où les effets advectifs et entropiques se compensent, prenant en compte les interactions aux parois. Nous avons calculé une nouvelle expression de la diffusion à la surface critique qui est, pour ce régime particulier, toujours supérieure au coefficient de diffusion dans le volume. Nous avons alors trouvé un régime où les interactions aux parois viennent diminuer la diffusivité effective, et ce même si la diffusion à la surface est plus importante que dans le volume.

Dans ces études, nous nous plaçons dans le cas où les effets de glissement du fluide au niveau des parois sont négligés. Or, ces effets doivent être pris en compte, notamment lorsque la taille de canaux est de l'ordre du micromètre, voire du nanomètre. Comprendre le mécanisme d'écoulement d'un fluide à des échelles nanométriques a fait l'objet de nombreuses études [162–167]. Des études portant sur les écoulements dans des nanotubes de carbone [168–171] ont notamment permis de mettre en évidence des effets d'augmentation remarquables du débit. Il serait très intéressant d'étudier et de formaliser les propriétés de transport pour ces échelles où les effets de surface contrôlent principalement le mécanisme de dispersion. Le formalisme présenté ici pourrait constituer une base dans cette perspective.

Dans un dernier chapitre, nous nous sommes intéressés à la dynamique d'une particule Brownienne dans un canal plat bidimensionnel. Dans ce problème, la particule traceur est soumise à un écoulement ainsi qu'à un potentiel dont le gradient est orienté dans la direction orthogonale à l'axe du canal. De plus, nous prenons en compte les interactions hydrodynamiques induites par la présence des parois, en considérant un tenseur de diffusion dont les composantes dépendent de la position. Le calcul des moments nous a permis d'obtenir des expressions générales de différents cumulants. Nous avons notamment déterminé une expression généralisée du coefficient de diffusivité effective associé à la dispersion de Taylor, en calculant le cumulant d'ordre 2 associé à la position suivant l'axe du canal. Nous avons appliqué cette formule au cas d'un potentiel localisé à la surface des parois. En faisant tendre la longueur caractéristique de ce potentiel vers 0, nous avons retrouvé la même expression de la diffusivité effective que celle obtenue avec le modèle de diffusion médiée par la surface utilisé au premier chapitre. Nous avons aussi mis en évidence la non-gaussianité du processus en calculant le troisième et quatrième cumulant. En effet, le gradient de vitesse du fluide en écoulement dans le canal a non seulement pour effet d'augmenter l'étalement du paquet de particules traceurs, mais aussi, de créer une asymétrie de la distribution suivant l'axe du canal qui est quantifiée par le troisième cumulant dont nous avons établi l'expression aux temps longs. En l'absence d'écoulement, c'est

le quatrième cumulant qui permet d'évaluer les déviations de la distribution en position le long du canal par rapport à une distribution gaussienne. Le résultat obtenu a permis de faire un lien avec la dispersion de Taylor et nous avons montré que le système considéré réalise le mécanisme de la diffusion de la diffusivité. L'expression du quatrième cumulant a été confirmée par des données expérimentales et numériques.

Il pourrait être aussi intéressant d'inclure dans ce problème des interactions hydrodynamiques, cette fois-ci entre particules traceurs et de comprendre leur influence sur la dispersion. Ces interactions de longue portée influencent la dynamique des particules, même pour des systèmes dilués [172, 173]. Les interactions hydrodynamiques ont été largement étudiées dans la littérature [173–181]. En particulier, la diffusivité effective en milieu homogène est bien quantifiée [174–177]. Ces interactions peuvent donner lieu à des phénomènes non-triviaux, comme par exemple, la formation de clusters de particules [178–180].

Bibliographie

- [1] Brown, R. Xxvii. 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] Einstein, A. Über die von der molekularkinetischen theorie der wärme geforderte bewegung von in ruhenden flüssigkeiten suspendierten teilchen. *Annalen der physik* **4** (1905).
- [3] Bachelier, L. Théorie de la spéculation. In *Annales scientifiques de l'École normale supérieure*, vol. 17, 21–86 (1900).
- [4] Perrin, J. Mouvement brownien et réalité moléculaire (1909).
- [5] Perrin, J. *Les atomes* (Cnrs, 2014).
- [6] Callen, H. B. & Welton, T. A. Irreversibility and generalized noise. *Physical Review* **83**, 34 (1951).
- [7] de Gennes, P.-G. Soft matter (nobel lecture). *Angewandte Chemie International Edition in English* **31**, 842–845 (1992).
- [8] Bhattacharjee, T. & Datta, S. S. Bacterial hopping and trapping in porous media. *Nature communications* **10**, 1–9 (2019).
- [9] Bhattacharjee, T. & Datta, S. S. Confinement and activity regulate bacterial motion in porous media. *Soft Matter* **15**, 9920–9930 (2019).
- [10] Wong, I. *et al.* Anomalous diffusion probes microstructure dynamics of entangled f-actin networks. *Physical review letters* **92**, 178101 (2004).
- [11] Sokolov, I. M. Models of anomalous diffusion in crowded environments. *Soft Matter* **8**, 9043–9052 (2012).
- [12] Höfling, F. & Franosch, T. Anomalous transport in the crowded world of biological cells. *Reports on Progress in Physics* **76**, 046602 (2013).
- [13] Metzler, R., Jeon, J.-H., Cherstvy, A. G. & Barkai, E. Anomalous diffusion models and their properties : non-stationarity, non-ergodicity, and ageing at the centenary of single particle tracking. *Physical Chemistry Chemical Physics* **16**, 24128–24164 (2014).
- [14] Wang, B., Anthony, S. M., Bae, S. C. & Granick, S. Anomalous yet brownian. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **106**, 15160–15164 (2009).
- [15] Wang, B., Kuo, J., Bae, S. C. & Granick, S. When brownian diffusion is not gaussian. *Nature materials* **11**, 481–485 (2012).
- [16] Dentz, M., Le Borgne, T., Englert, A. & Bijeljic, B. Mixing, spreading and reaction in heterogeneous media : A brief review. *Journal of contaminant hydrology* **120**, 1–17 (2011).

- [17] De Barros, F. P., Dentz, M., Koch, J. & Nowak, W. Flow topology and scalar mixing in spatially heterogeneous flow fields. *Geophysical Research Letters* **39** (2012).
- [18] Le Borgne, T., Dentz, M. & Villiermaux, E. Stretching, coalescence, and mixing in porous media. *Physical review letters* **110**, 204501 (2013).
- [19] Bernate, J. A. & Drazer, G. Stochastic and deterministic vector chromatography of suspended particles in one-dimensional periodic potentials. *Physical review letters* **108**, 214501 (2012).
- [20] van den Broeke, L. J. Simulation of diffusion in zeolitic structures. *AIChE Journal* **41**, 2399–2414 (1995).
- [21] Yang, X. *et al.* Hydrodynamic and entropic effects on colloidal diffusion in corrugated channels. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **114**, 9564–9569 (2017).
- [22] Jacobs, M. H. Diffusion processes. In *Diffusion Processes*, 1–145 (Springer, 1935).
- [23] Zwanzig, R. Diffusion past an entropy barrier. *The Journal of Physical Chemistry* **96**, 3926–3930 (1992).
- [24] Mangeat, M., Guérin, T. & Dean, D. S. Dispersion in two dimensional channels—the fick–jacobs approximation revisited. *Journal of Statistical Mechanics : Theory and Experiment* **2017**, 123205 (2017).
- [25] Lifson, S. & Jackson, J. L. On the self-diffusion of ions in a polyelectrolyte solution. *The Journal of Chemical Physics* **36**, 2410–2414 (1962).
- [26] Reguera, D. & Rubi, J. Kinetic equations for diffusion in the presence of entropic barriers. *Physical Review E* **64**, 061106 (2001).
- [27] Kalinay, P. & Percus, J. Corrections to the fick-jacobs equation. *Physical Review E* **74**, 041203 (2006).
- [28] Martens, S., Schmid, G., Schimansky-Geier, L. & Hänggi, P. Biased brownian motion in extremely corrugated tubes. *Chaos : An Interdisciplinary Journal of Nonlinear Science* **21**, 047518 (2011).
- [29] Dagdug, L. & Pineda, I. 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).
- [30] Kalinay, P. When is the next extending of fick-jacobs equation necessary? *The Journal of Chemical Physics* **139**, 054116 (2013).
- [31] Dorfman, K. D. & Yariv, E. Assessing corrections to the fick–jacobs equation. *The Journal of Chemical Physics* **141**, 044118 (2014).
- [32] Mangeat, M., Guérin, T. & Dean, D. Effective diffusivity of brownian particles in a two dimensional square lattice of hard disks. *The Journal of Chemical Physics* **152**, 234109 (2020).
- [33] Carusela, M. F. & Miguel Rubi, J. Computational model for membrane transporters. potential implications for cancer. *Frontiers in Cell and Developmental Biology* **9**, 642665 (2021).
- [34] Carusela, M. F., Margaretti, P. & Rubi, J. M. Antiresonant driven systems for particle manipulation. *arXiv preprint arXiv :2106.04621* (2021).
- [35] Torrenegra-Rico, J. D., Arango-Restrepo, A. & Rubí, J. Enhancing particle transport in deformable micro-channels. *The Journal of Chemical Physics* **156**, 054118 (2022).

-
- [36] Ding, H., Jiang, H. & Hou, Z. Entropic stochastic resonance without external force in oscillatory confined space. *The Journal of Chemical Physics* **142**, 194109 (2015).
- [37] Taylor, G. I. Dispersion of soluble matter in solvent flowing slowly through a tube. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* **219**, 186–203 (1953).
- [38] Taylor, G. I. Conditions under which dispersion of a solute in a stream of solvent can be used to measure molecular diffusion. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* **225**, 473–477 (1954).
- [39] Aris, R. On the dispersion of a solute in a fluid flowing through a tube. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* **235**, 67–77 (1956).
- [40] Beard, D. A. Taylor dispersion of a solute in a microfluidic channel. *Journal of Applied Physics* **89**, 4667–4669 (2001).
- [41] Aminian, M., Bernardi, F., Camassa, R., Harris, D. M. & McLaughlin, R. M. How boundaries shape chemical delivery in microfluidics. *Science* **354**, 1252–1256 (2016).
- [42] Dejam, M. Hydrodynamic dispersion due to a variety of flow velocity profiles in a porous-walled microfluidic channel. *International Journal of Heat and Mass Transfer* **136**, 87–98 (2019).
- [43] Vilquin, A. *et al.* Time dependence of advection-diffusion coupling for nanoparticle ensembles. *Physical Review Fluids* **6**, 064201 (2021).
- [44] Vilquin, A. *et al.* Nanoparticle Taylor dispersion near charged surfaces with an open boundary. *arXiv preprint arXiv :2206.07413* (2022).
- [45] Sankar, D., Jaafar, N. A. & Yatim, Y. Mathematical analysis for unsteady dispersion of solutes in blood stream—a comparative study. *Global J. Pure Appl. Math* **12**, 1337 (2016).
- [46] Gentile, F., Ferrari, M. & Decuzzi, P. The transport of nanoparticles in blood vessels : the effect of vessel permeability and blood rheology. *Annals of biomedical engineering* **36**, 254–261 (2008).
- [47] Tan, J., Thomas, A. & Liu, Y. Influence of red blood cells on nanoparticle targeted delivery in microcirculation. *Soft matter* **8**, 1934–1946 (2012).
- [48] Bijeljic, B., Muggeridge, A. H. & Blunt, M. J. Pore-scale modeling of longitudinal dispersion. *Water Resources Research* **40** (2004).
- [49] Bijeljic, B. & Blunt, M. J. Pore-scale modeling and continuous time random walk analysis of dispersion in porous media. *Water resources research* **42** (2006).
- [50] Blunt, M. J. *et al.* Pore-scale imaging and modelling. *Advances in Water resources* **51**, 197–216 (2013).
- [51] Marbach, S., Dean, D. S. & Bocquet, L. Transport and dispersion across wiggling nanopores. *Nature Physics* **14**, 1108–1113 (2018).
- [52] Putzel, G. G., Tagliazucchi, M. & Szleifer, I. Nonmonotonic diffusion of particles among larger attractive crowding spheres. *Physical review letters* **113**, 138302 (2014).
- [53] Kim, W. K., Kanduč, M., Roa, R. & Dzubiella, J. Tuning the permeability of dense membranes by shaping nanoscale potentials. *Physical Review Letters* **122**, 108001 (2019).
- [54] Israelachvili, J. N. *Intermolecular and surface forces* (Academic press, 2011).
-

- [55] Brenner, H. The slow motion of a sphere through a viscous fluid towards a plane surface. *Chemical engineering science* **16**, 242–251 (1961).
- [56] Bychuk, O. V. & O’Shaughnessy, B. Anomalous diffusion at liquid surfaces. *Physical review letters* **74**, 1795 (1995).
- [57] Skaug, M. J., Mabry, J. & Schwartz, D. K. Intermittent molecular hopping at the solid-liquid interface. *Physical review letters* **110**, 256101 (2013).
- [58] Wang, D. & Schwartz, D. K. Non-brownian interfacial diffusion : Flying, hopping, and crawling. *The Journal of Physical Chemistry C* **124**, 19880–19891 (2020).
- [59] Berg, O. G., Winter, R. B. & Von Hippel, P. H. Diffusion-driven mechanisms of protein translocation on nucleic acids. 1. models and theory. *Biochemistry* **20**, 6929–6948 (1981).
- [60] von Hippel, P. H. & Berg, O. G. Facilitated target location in biological systems. *Journal of Biological Chemistry* **264**, 675–678 (1989).
- [61] Coppey, M., Bénichou, O., Voituriez, R. & Moreau, M. Kinetics of target site localization of a protein on dna : a stochastic approach. *Biophysical journal* **87**, 1640–1649 (2004).
- [62] Brenner, H. & Edwards, D. Macrotransport processes. *Butter-worth-Heinemann, Woburn, Mass* (1993).
- [63] Quintard, M. & Whitaker, S. Convection, dispersion, and interfacial transport of contaminants : Homogeneous porous media. *Advances in Water resources* **17**, 221–239 (1994).
- [64] Edward, D. A. & Davis, A. Diffusion and convective dispersion through arrays of spheres with surface adsorption, diffusion, and unequal solute partitioning. *Chemical engineering science* **50**, 1441–1454 (1995).
- [65] Balakotaiah, V., Chang, H.-c. & Smith, F. Dispersion of chemical solutes in chromatographs and reactors. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A : Physical and Engineering Sciences* **351**, 39–75 (1995).
- [66] Ng, C.-O. Dispersion in steady and oscillatory flows through a tube with reversible and irreversible wall reactions. *Proceedings of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **462**, 481–515 (2006).
- [67] Levesque, M., Bénichou, O., Voituriez, R. & Rotenberg, B. Taylor dispersion with adsorption and desorption. *Physical Review E* **86**, 036316 (2012).
- [68] Berezhkovskii, A. M. & Skvortsov, A. T. Aris-taylor dispersion with drift and diffusion of particles on the tube wall. *The Journal of chemical physics* **139**, 084101 (2013).
- [69] Bénichou, O., Grebenkov, D., Levitz, P., Loverdo, C. & Voituriez, R. Optimal reaction time for surface-mediated diffusion. *Physical review letters* **105**, 150606 (2010).
- [70] Calandre, T., Bénichou, O. & Voituriez, R. Accelerating search kinetics by following boundaries. *Physical Review Letters* **112**, 230601 (2014).
- [71] Rupprecht, J.-F., Bénichou, O., Grebenkov, D. & Voituriez, R. Exact mean exit time for surface-mediated diffusion. *Physical Review E* **86**, 041135 (2012).
- [72] Monserud, J. H. & Schwartz, D. K. Interfacial molecular searching using forager dynamics. *Physical Review Letters* **116**, 098303 (2016).
- [73] Zwanzig, R. Effective diffusion coefficient for a brownian particle in a two-dimensional periodic channel. *Physica A : Statistical Mechanics and its Applications* **117**, 277–280 (1983).

-
- [74] Rubí, J., Lervik, A., Bedeaux, D. & Kjelstrup, S. Entropy facilitated active transport. *The Journal of Chemical Physics* **146**, 185101 (2017).
- [75] Berezhkovskii, A., Pustovoit, M. & Bezrukov, S. 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).
- [76] Dagdug, L., Vazquez, M.-V., Berezhkovskii, A. M. & Bezrukov, S. M. Unbiased diffusion in tubes with corrugated walls. *The Journal of chemical physics* **133**, 034707 (2010).
- [77] Bradley, R. M. 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] Burada, P. S., Schmid, G., Reguera, D., Rubi, J. & Hänggi, P. Biased diffusion in confined media : Test of the fick-jacobs approximation and validity criteria. *Physical Review E* **75**, 051111 (2007).
- [79] Burada, P. S. *et al.* Entropic particle transport in periodic channels. *BioSystems* **93**, 16–22 (2008).
- [80] Burada, P. S. *et al.* Entropic stochastic resonance. *Physical Review Letters* **101**, 130602 (2008).
- [81] Burada, P. S., Hänggi, P., Marchesoni, F., Schmid, G. & Talkner, P. Diffusion in confined geometries. *ChemPhysChem* **10**, 45–54 (2009).
- [82] Kalinay, P. & Percus, J. Extended fick-jacobs equation : Variational approach. *Physical Review E* **72**, 061203 (2005).
- [83] Kalinay, P. & Percus, J. Projection of two-dimensional diffusion in a narrow channel onto the longitudinal dimension. *The Journal of chemical physics* **122**, 204701 (2005).
- [84] Kalinay, P. & Percus, J. K. Exact dimensional reduction of linear dynamics : Application to confined diffusion. *Journal of statistical physics* **123**, 1059–1069 (2006).
- [85] Kalinay, P. & Percus, J. K. Approximations of the generalized fick-jacobs equation. *Physical Review E* **78**, 021103 (2008).
- [86] Mangeat, M., Guérin, T. & Dean, D. S. Geometry controlled dispersion in periodic corrugated channels. *EPL (Europhysics Letters)* **118**, 40004 (2017).
- [87] Walder, R., Nelson, N. & Schwartz, D. K. Single molecule observations of desorption-mediated diffusion at the solid-liquid interface. *Physical review letters* **107**, 156102 (2011).
- [88] Chee, S. W., Baraissov, Z., Loh, N. D., Matsudaira, P. T. & Mirsaidov, U. Desorption-mediated motion of nanoparticles at the liquid–solid interface. *The Journal of Physical Chemistry C* **120**, 20462–20470 (2016).
- [89] Morrin, G. T., Kienle, D. F., Wertz, J. S., Traeger, J. C. & Schwartz, D. K. Polyelectrolyte surface diffusion in a nanoslit geometry. *Macromolecules* **53**, 4110–4120 (2020).
- [90] Alexandre, A., Mangeat, M., Guérin, T. & Dean, D. How stickiness can speed up diffusion in confined systems. *Physical Review Letters* **128**, 210601 (2022).
- [91] Brenner, H. & Gaydos, L. J. The constrained brownian movement of spherical particles in cylindrical pores of comparable radius : models of the diffusive and convective transport of solute molecules in membranes and porous media. *Journal of Colloid and Interface Science* **58**, 312–356 (1977).
-

- [92] Vedel, S. & Bruus, H. Transient taylor–aris dispersion for time-dependent flows in straight channels. *Journal of fluid mechanics* **691**, 95–122 (2012).
- [93] Vedel, S., Hovad, E. & Bruus, H. Time-dependent taylor–aris dispersion of an initial point concentration. *Journal of fluid mechanics* **752**, 107–122 (2014).
- [94] Hoagland, D. & Prud’Homme, R. K. Taylor-aris dispersion arising from flow in a sinusoidal tube. *AIChE journal* **31**, 236–244 (1985).
- [95] Bolster, D., Dentz, M. & Le Borgne, T. Solute dispersion in channels with periodically varying apertures. *Physics of Fluids* **21**, 056601 (2009).
- [96] Adrover, A., Venditti, C. & Giona, M. Laminar dispersion at low and high peclet numbers in a sinusoidal microtube : Point-size versus finite-size particles. *Physics of Fluids* **31**, 062003 (2019).
- [97] Guérin, T. & Dean, D. S. Kubo formulas for dispersion in heterogeneous periodic nonequilibrium systems. *Physical Review E* **92**, 062103 (2015).
- [98] Guérin, T. & Dean, D. S. Force-induced dispersion in heterogeneous media. *Physical review letters* **115**, 020601 (2015).
- [99] Martens, S., Straube, A., Schmid, G., Schimansky-Geier, L. & Hänggi, P. Hydrodynamically enforced entropic trapping of brownian particles. *Physical review letters* **110**, 010601 (2013).
- [100] Smith, R. Longitudinal dispersion coefficients for varying channels. *Journal of Fluid Mechanics* **130**, 299–314 (1983).
- [101] Jeong, J.-T. Slip boundary condition on an idealized porous wall. *Physics of Fluids* **13**, 1884–1890 (2001).
- [102] Alexandre, A., Guérin, T. & Dean, D. S. Generalized taylor dispersion for translationally invariant microfluidic systems. *Physics of Fluids* **33**, 082004 (2021).
- [103] Chubynsky, M. V. & Slater, G. W. Diffusing diffusivity : a model for anomalous, yet brownian, diffusion. *Physical review letters* **113**, 098302 (2014).
- [104] Barkai, E. & Burov, S. Packets of diffusing particles exhibit universal exponential tails. *Physical review letters* **124**, 060603 (2020).
- [105] Checkkin, A. V., Seno, F., Metzler, R. & Sokolov, I. M. Brownian yet non-gaussian diffusion : from superstatistics to subordination of diffusing diffusivities. *Physical Review X* **7**, 021002 (2017).
- [106] Alexandre, A. *et al.* Non-gaussian diffusion near surfaces. *Arxiv Preprint* (2022).
- [107] Aminian, M., Bernardi, F., Camassa, R. & McLaughlin, R. M. Squaring the circle : Geometric skewness and symmetry breaking for passive scalar transport in ducts and pipes. *Physical review letters* **115**, 154503 (2015).
- [108] Lavaud, M., Salez, T., Louyer, Y. & Amarouchene, Y. Surface force measurements using brownian particles. *arXiv* (2020).
- [109] Bénichou, O. *et al.* Mean exit time for surface-mediated diffusion : spectral analysis and asymptotic behavior. *Analysis and Mathematical Physics* **5**, 321–362 (2015).
- [110] Georgievskii, Y., Medvedev, E. S. & Stuchebrukhov, A. A. Proton transport via coupled surface and bulk diffusion. *The Journal of chemical physics* **116**, 1692–1699 (2002).
- [111] Edwards, D. A., Shapiro, M. & Brenner, H. Dispersion and reaction in two-dimensional model porous media. *Physics of Fluids A : Fluid Dynamics* **5**, 837–848 (1993).

-
- [112] Ward, M. J. & Keller, J. B. Strong localized perturbations of eigenvalue problems. *SIAM Journal on Applied Mathematics* **53**, 770–798 (1993).
- [113] Mamode, M. Fundamental solution of the laplacian on flat tori and boundary value problems for the planar poisson equation in rectangles. *Boundary Value Problems* **2014**, 1–9 (2014).
- [114] Kalnin, J., Kotomin, E. & Maier, J. Calculations of the effective diffusion coefficient for inhomogeneous media. *Journal of physics and chemistry of solids* **63**, 449–456 (2002).
- [115] Festa, R. & d’Aglano, E. G. Diffusion coefficient for a brownian particle in a periodic field of force i. large friction limit. *Physica A Statistical Mechanics and its Applications* **90**, 229–244 (1978).
- [116] Sancho, J. M. Brownian colloidal particles : Ito, stratonovich, or a different stochastic interpretation. *Physical Review E* **84**, 062102 (2011).
- [117] Dorfman, K. D. & Brenner, H. Convective dispersion without molecular diffusion. *Physica A : Statistical Mechanics and its Applications* **322**, 180–194 (2003).
- [118] Kahlen, M., Engel, A. & Van den Broeck, C. Large deviations in taylor dispersion. *Physical Review E* **95**, 012144 (2017).
- [119] Ahn, K., Agresti, J., Chong, H., Marquez, M. & Weitz, D. A. Electrocoalescence of drops synchronized by size-dependent flow in microfluidic channels. *Applied Physics Letters* **88**, 264105 (2006).
- [120] Barton, N. On the method of moments for solute dispersion. *Journal of Fluid Mechanics* **126**, 205–218 (1983).
- [121] Adrover, A., Passaretti, C., Venditti, C. & Giona, M. Exact moment analysis of transient dispersion properties in periodic media. *Physics of Fluids* **31**, 112002 (2019).
- [122] Mercer, G. & Roberts, A. A centre manifold description of contaminant dispersion in channels with varying flow properties. *SIAM Journal on Applied Mathematics* **50**, 1547–1565 (1990).
- [123] Mercer, G. & Roberts, A. A complete model of shear dispersion in pipes. *Japan journal of industrial and applied mathematics* **11**, 499–521 (1994).
- [124] Marbach, S. & Alim, K. Active control of dispersion within a channel with flow and pulsating walls. *Physical Review Fluids* **4**, 114202 (2019).
- [125] Watson, E. Diffusion in oscillatory pipe flow. *Journal of Fluid Mechanics* **133**, 233–244 (1983).
- [126] Kitanidis, P. K. & Dykaar, B. B. Stokes flow in a slowly varying two-dimensional periodic pore. *Transport in porous media* **26**, 89–98 (1997).
- [127] Petit, L., Hulin, J.-P. & Guyon, É. *Hydrodynamique physique 3e édition (2012)* (EDP Sciences, 2012).
- [128] Happel, J. & Brenner, H. *Low Reynolds number hydrodynamics : with special applications to particulate media*, vol. 1 (Springer Science & Business Media, 2012).
- [129] Sisavath, S., Jing, X. & Zimmerman, R. W. Creeping flow through a pipe of varying radius. *Physics of Fluids* **13**, 2762–2772 (2001).
- [130] Wooding, R. A. Instability of a viscous liquid of variable density in a vertical hele-shaw cell. *Journal of Fluid Mechanics* **7**, 501–515 (1960).
-

- [131] Luchini, P., Manzo, F. & Pozzi, A. Resistance of a grooved surface to parallel flow and cross-flow. *Journal of fluid mechanics* **228**, 87–109 (1991).
- [132] Barton, G. & Barton, G. *Elements of Green's functions and propagation : potentials, diffusion, and waves* (Oxford University Press, 1989).
- [133] Lungu, E. & Moffatt, H. The effect of wall conductance on heat diffusion in duct flow. *Journal of Engineering Mathematics* **16**, 121–136 (1982).
- [134] Sankarasubramanian, R. & Gill, W. N. Unsteady convective diffusion with interphase mass transfer. *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences* **333**, 115–132 (1973).
- [135] Barton, N. An asymptotic theory for dispersion of reactive contaminants in parallel flow. *The ANZIAM Journal* **25**, 287–310 (1984).
- [136] Smith, R. Effect of boundary absorption upon longitudinal dispersion in shear flows. *Journal of Fluid Mechanics* **134**, 161–177 (1983).
- [137] Shapiro, M. & Brenner, H. Taylor dispersion of chemically reactive species : irreversible first-order reactions in bulk and on boundaries. *Chemical engineering science* **41**, 1417–1433 (1986).
- [138] Mangeat, M. *De la dispersion aux vortex browniens dans des systèmes hors-équilibres confinés*. Ph.D. thesis, Université de Bordeaux (2018).
- [139] Biswas, R. R. & Sen, P. N. Taylor dispersion with absorbing boundaries : A stochastic approach. *Physical review letters* **98**, 164501 (2007).
- [140] Matse, M., Chubynsky, M. V. & Bechhoefer, J. Test of the diffusing-diffusivity mechanism using near-wall colloidal dynamics. *Physical Review E* **96**, 042604 (2017).
- [141] Lavaud, M., Salez, T., Louyer, Y. & Amarouchene, Y. Stochastic inference of surface-induced effects using brownian motion. *Physical Review Research* **3**, L032011 (2021).
- [142] Ratnakar, R. R. & Balakotaiah, V. Exact averaging of laminar dispersion. *Physics of Fluids* **23**, 023601 (2011).
- [143] Faxen, H. Die bewegung einer starren kugel langs der achse eines mit zäher flüssigkeit gefüllten rohres. *Arkiv for Matematik Astronomi och Fysik* **17**, 1–28 (1923).
- [144] Bevan, M. A. & Prieve, D. C. Hindered diffusion of colloidal particles very near to a wall : Revisited. *The Journal of Chemical Physics* **113**, 1228–1236 (2000).
- [145] Bressloff, P. C. & Newby, J. M. Stochastic models of intracellular transport. *Reviews of Modern Physics* **85**, 135 (2013).
- [146] Ernst, D., Hellmann, M., Köhler, J. & Weiss, M. Fractional brownian motion in crowded fluids. *Soft Matter* **8**, 4886–4889 (2012).
- [147] Tolić-Nørrelykke, I. M., Munteanu, E.-L., Thon, G., Oddershede, L. & Berg-Sørensen, K. Anomalous diffusion in living yeast cells. *Physical Review Letters* **93**, 078102 (2004).
- [148] Shen, H. *et al.* Single particle tracking : from theory to biophysical applications. *Chemical reviews* **117**, 7331–7376 (2017).
- [149] Leptos, K. C., Guasto, J. S., Gollub, J. P., Pesci, A. I. & Goldstein, R. E. Dynamics of enhanced tracer diffusion in suspensions of swimming eukaryotic microorganisms. *Physical Review Letters* **103**, 198103 (2009).

-
- [150] Chakraborty, I., Rahamim, G., Avinery, R., Roichman, Y. & Beck, R. Nanoparticle mobility over a surface as a probe for weak transient disordered peptide–peptide interactions. *Nano Letters* **19**, 6524–6534 (2019).
- [151] Jain, R. & Sebastian, K. L. Diffusion in a crowded, rearranging environment. *The Journal of Physical Chemistry B* **120**, 3988–3992 (2016).
- [152] Jain, R. & Sebastian, K. Diffusing diffusivity : a new derivation and comparison with simulations. *Journal of Chemical Sciences* **129**, 929–937 (2017).
- [153] Gardiner, C. W. *et al. Handbook of stochastic methods*, vol. 3 (springer Berlin, 1985).
- [154] Marcinkiewicz, J. Sur une propriété de la loi de gauss. *Mathematische Zeitschrift* **44**, 612–618 (1939).
- [155] Klebaner, F. C. *Introduction to stochastic calculus with applications* (World Scientific Publishing Company, 2012).
- [156] Bodineau, T. & Derrida, B. Cumulants and large deviations of the current through non-equilibrium steady states. *Comptes Rendus Physique* **8**, 540–555 (2007).
- [157] Toyota, T., Head, D. A., Schmidt, C. F. & Mizuno, D. Non-gaussian athermal fluctuations in active gels. *Soft Matter* **7**, 3234–3239 (2011).
- [158] Stylianidou, S., Kuwada, N. J. & Wiggins, P. A. Cytoplasmic dynamics reveals two modes of nucleoid-dependent mobility. *Biophysical journal* **107**, 2684–2692 (2014).
- [159] Hapca, S., Crawford, J. W. & Young, I. M. Anomalous diffusion of heterogeneous populations characterized by normal diffusion at the individual level. *Journal of the Royal Society Interface* **6**, 111–122 (2009).
- [160] Liron, N. & Mochon, S. Stokes flow for a stokeslet between two parallel flat plates. *Journal of Engineering Mathematics* **10**, 287–303 (1976).
- [161] Lobry, L. & Ostrowsky, N. Diffusion of brownian particles trapped between two walls : Theory and dynamic-light-scattering measurements. *Physical Review B* **53**, 12050 (1996).
- [162] De Leebeek, A. & Sinton, D. Ionic dispersion in nanofluidics. *Electrophoresis* **27**, 4999–5008 (2006).
- [163] Schoch, R. B., Han, J. & Renaud, P. Transport phenomena in nanofluidics. *Reviews of modern physics* **80**, 839 (2008).
- [164] Eijkel, J. C. & Berg, A. v. d. Nanofluidics : what is it and what can we expect from it ? *Microfluidics and Nanofluidics* **1**, 249–267 (2005).
- [165] Sparreboom, W., van den Berg, A. & Eijkel, J. C. Principles and applications of nanofluidic transport. *Nature nanotechnology* **4**, 713–720 (2009).
- [166] Bocquet, L. & Charlaix, E. Nanofluidics, from bulk to interfaces. *Chemical Society Reviews* **39**, 1073–1095 (2010).
- [167] Nouri, R. & Guan, W. Nanofluidic charged-coupled devices for controlled dna transport and separation. *Nanotechnology* **32**, 345501 (2021).
- [168] Holt, J. K. *et al.* Fast mass transport through sub-2-nanometer carbon nanotubes. *Science* **312**, 1034–1037 (2006).
- [169] Joseph, S. & Aluru, N. Why are carbon nanotubes fast transporters of water ? *Nano letters* **8**, 452–458 (2008).
- [170] Secchi, E. *et al.* Massive radius-dependent flow slippage in carbon nanotubes. *Nature* **537**, 210–213 (2016).
-

- [171] Tunuguntla, R. H. *et al.* Enhanced water permeability and tunable ion selectivity in subnanometer carbon nanotube porins. *Science* **357**, 792–796 (2017).
- [172] Deutch, J. & Oppenheim, I. Molecular theory of brownian motion for several particles. *The Journal of Chemical Physics* **54**, 3547–3555 (1971).
- [173] Ermak, D. L. & McCammon, J. A. Brownian dynamics with hydrodynamic interactions. *The Journal of chemical physics* **69**, 1352–1360 (1978).
- [174] Batchelor, G. Brownian diffusion of particles with hydrodynamic interaction. *Journal of Fluid Mechanics* **74**, 1–29 (1976).
- [175] Batchelor, G. Diffusion in a dilute polydisperse system of interacting spheres. *Journal of Fluid Mechanics* **131**, 155–175 (1983).
- [176] Brady, J. F. The long-time self-diffusivity in concentrated colloidal dispersions. *Journal of Fluid Mechanics* **272**, 109–134 (1994).
- [177] Marath, N. K. & Wettlaufer, J. S. Hydrodynamic interactions and the diffusivity of spheroidal particles. *The Journal of Chemical Physics* **151**, 024107 (2019).
- [178] Tanaka, H. & Araki, T. Simulation method of colloidal suspensions with hydrodynamic interactions : Fluid particle dynamics. *Physical review letters* **85**, 1338 (2000).
- [179] Cereceda-López, E. *et al.* Hydrodynamic interactions can induce jamming in flow-driven systems. *Physical Review Letters* **127**, 214501 (2021).
- [180] Wylie, J. J. & Koch, D. L. Particle clustering due to hydrodynamic interactions. *Physics of Fluids* **12**, 964–970 (2000).
- [181] Di Leonardo, R. *et al.* Hydrodynamic interactions in two dimensions. *Physical Review E* **78**, 031406 (2008).
- [182] Singer, A., Schuss, Z., Osipov, A. & Holcman, D. Partially reflected diffusion. *SIAM Journal on Applied Mathematics* **68**, 844–868 (2008).

Annexe A

Compléments pour la diffusion médiée par la surface

I. Diffusivité dans un réseau d'obstacles sphériques ($d = 3$)

Nous exprimons la diffusivité effective suivant la direction z pour un réseau tridimensionnel d'obstacles sphériques de rayon R . La distance entre plus proches voisins est $L = 1$. Ici, nous utilisons les coordonnées sphériques (r, θ, ϕ) . Dans les calculs qui suivent, nous considérons un obstacle centré en $r = 0$, ces plus proches voisins sont orientés suivant les directions $(\theta = \pi/2, \phi = n\pi/2)$, et $\theta = 0$ et $\theta = \pi$. La diffusivité effective s'écrit :

$$D_e = P_b^{\text{st},0} [D_b(1 - \varphi) + 2\varphi\xi D_s] + \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \sin(\theta) \cos(\theta) (D_b R^2 f_b - 2D_s R f_s), \quad (\text{A.1})$$

où $\varphi = 4\pi R^3/3$ désigne la fraction volume de l'obstacle et $\xi = k_a/k_d R$. Nous adaptons les calculs développés pour le cas bidimensionnel (cf. section III. A.). La solution interne s'écrit dans la limite $R \rightarrow 0$:

$$\begin{cases} f_b(\mathbf{r}) = P_b^{\text{st},0} R [f_b^0(\tilde{r}, \theta, \phi) + R f_b^1(\tilde{r}, \theta, \phi) + R^2 f_b^2(\tilde{r}, \theta, \phi) + \dots], \\ f_s(\mathbf{r}) = P_b^{\text{st},0} R^2 [f_s^0(\theta, \phi) + R f_s^1(\theta, \phi) + R^2 f_s^2(\theta, \phi) + \dots], \end{cases} \quad (\text{A.2})$$

avec $\tilde{r} = r/R$ et $P_b^{\text{st},0} = [1 + (3\xi - 1)\varphi]^{-1}$. La solution externe s'écrit :

$$f_b(\mathbf{r}) = P_b^{\text{st},0} R^3 [F_b^0(r, \theta, \phi) + R F_b^1(r, \theta, \phi) + R^2 F_b^2(r, \theta, \phi) + \dots]. \quad (\text{A.3})$$

Notons que nous avons inclus ici toutes les puissances de R dans les ansatz, bien que la plupart donneront 0. Les solutions sont déterminés à chaque ordre successif en R en imposant aux solutions internes et externes d'être des fonctions harmoniques, que la solution externe satisfasse les conditions périodiques, et que le comportement des solutions internes f_b^i dans la limite $\tilde{r} \rightarrow +\infty$ coïncide avec les solutions externes dans la limite $r \rightarrow 0$. Enfin, les fonctions internes

satisfont les équations suivantes au niveau de la surface de la sphère ($\tilde{r} = 1$) :

$$\begin{cases} \gamma D_s \xi \left\{ \frac{1}{\sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left[\sin(\theta) \frac{\partial f_s^i}{\partial \theta} \right] + \frac{1}{\sin(\theta)^2} \frac{\partial^2 f_s^i}{\partial \phi^2} \right\} = D_b (f_s^i - \xi f_b^i) - 2\delta_{i,0} \xi^2 D_s \gamma \cos(\theta), \\ -\xi \gamma \frac{\partial f_b^i}{\partial \tilde{r}}(\tilde{r} = 1, \theta) = f_s^i - \xi f_b^i - \delta_{i,0} \xi \cos(\theta), \end{cases} \quad (\text{A.4})$$

avec $\gamma = D_b/k_a R$. A l'ordre dominant en R , la solution interne s'écrit :

$$f_b^0(\tilde{r}, \theta) = \underbrace{\frac{A_0}{\tilde{r}^2} \cos(\theta)}_{\text{doit coïncider avec } F_b^0}, \quad f_s^0(\theta) = \tilde{f}_s^0 \cos(\theta), \quad (\text{A.5})$$

$$A_0 = -\frac{\alpha}{2}, \quad \alpha = \frac{2D_s \xi (\gamma - 1) + D_b}{D_s \xi (2\gamma + 1) + D_b}, \quad \tilde{f}_s^0 = \frac{\xi [2D_s \xi (2\gamma + 1) - D_b]}{2[D_s \xi (2\gamma + 1) + D_b]}. \quad (\text{A.6})$$

De même qu'en dimension 2, nous introduisons la pseudo-fonction de Green G afin de déterminer l'expression de la solution externe. Cette fonction G satisfait l'équation suivante ainsi que les conditions aux limites périodiques :

$$-\nabla^2 G = \delta(\mathbf{r}) - 1, \quad G(x \pm 1, y, z) = G(x, y \pm 1, z) = G(x, y, z \pm 1) = G(x, y, z). \quad (\text{A.7})$$

Dans la suite, nous n'aurons pas besoin de l'expression complète de G , mais simplement de son comportement asymptotique proche de l'origine, soit :

$$G(r, \theta, \phi) \underset{r \rightarrow 0}{=} \frac{1}{4\pi r} + \frac{r^2}{6} + r^4 A_4(\theta, \phi) + r^8 A_8(\theta, \phi) + \dots, \quad (\text{A.8})$$

avec $A_i(\theta, \phi)$ des fonctions contruites à partir de polynômes de Legendre P_n^m et qui respectent les symétries du problème. Par exemple, A_4 s'écrit comme la combinaison linéaire : $aP_4^0(\cos \theta) + bP_4^4(\cos \theta) \cos(4\phi)$ avec la contrainte que, pour $\phi = n\pi/2$ (avec n entier), A_4 ne dépende pas de $\cos(2\theta)$. La seule solution pour A_4 est

$$A_4(\theta, \phi) = C_0 \{20 \cos(2\theta) + 35 \cos(4\theta) + 9 - 5 \cos(4\phi)[4 \cos(2\theta) - \cos(4\theta) - 3]\}, \quad (\text{A.9})$$

avec C_0 une constante que nous n'aurons pas besoin de déterminer. Nous pouvons ainsi exprimer la solution externe sous la forme $F_b^0(r, \theta) = -4\pi A_0 \mathbf{e}_z \cdot \nabla G$. En effet, c'est une fonction harmonique qui respecte les conditions aux limites périodiques. Son développement asymptotique proche de l'origine est :

$$\begin{aligned} F_b^0(r, \theta) = & \underbrace{\frac{A_0}{r^2} \cos(\theta)}_{\text{coïncide avec } f_b^0} - \underbrace{\frac{4\pi}{3} A_0 \cos(\theta) r}_{\text{doit coïncider avec } f_b^3} \\ & + \underbrace{D_0 [3 \cos(\theta) + 5 \cos(3\theta)] r^3}_{\text{doit coïncider avec } f_b^5} + \underbrace{E_0(\theta, \phi) r^7}_{\text{doit coïncider avec } f_b^9} + o(r^7), \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

avec $D_0 = -128\pi C_0$ et $E_0(\theta, \phi)$ une combinaison linéaire de polynômes de Legendre, dont nous aurons essentiellement besoin de la propriété :

$$\int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \sin(\theta) \cos(\theta) E_0(\theta, \phi) = 0. \quad (\text{A.11})$$

Au premier et second ordre en R , nous trouvons les solutions triviales : $f_b^1 = f_s^1 = F_b^1 = 0$ et $f_b^2 = f_s^2 = F_b^2 = 0$. A l'ordre suivant, la solution interne est déterminée en résolvant l'équation (A.4) pour $i = 3$ en imposant la coïncidence de la solution interne avec la solution externe F_b^0 . Cela donne :

$$f_b^3(\tilde{r}, \theta) = \underbrace{\frac{A_3}{\tilde{r}^2} \cos \theta}_{\text{doit coïncider avec } F_b^3} + \underbrace{B_3 \tilde{r} \cos \theta}_{\text{coïncide avec } F_b^0}, \quad f_s^3(\theta) = \cos \theta \tilde{f}_s^3, \quad (\text{A.12})$$

$$B_3 = -\frac{4\pi}{3} A_0, \quad A_3 = \frac{B_3}{2} \alpha, \quad \tilde{f}_s^3 = \frac{3\xi D_b B_3}{2 [D_s \xi (2\gamma + 1) + D_b]}.$$

L'expression de la solution externe proche de l'origine est

$$F_b^3(r, \theta, \phi) = -4\pi A_3 \mathbf{e}_z \cdot \nabla G$$

$$= \underbrace{\frac{A_3}{r^2} \cos(\theta)}_{\text{coïncide avec } f_b^3} - \underbrace{\frac{4\pi}{3} A_3 \cos(\theta) r}_{\text{doit coïncider avec } f_b^6} + \underbrace{D_1 [3 \cos(\theta) + 5 \cos(3\theta)] r^3}_{\text{doit coïncider avec } f_b^8} + \mathcal{O}(r^7). \quad (\text{A.13})$$

A l'ordre 4, les expressions donnent simplement $f_b^4 = f_s^4 = F_b^4 = 0$. A l'ordre suivant, la solution interne s'écrit :

$$f_b^5(\tilde{r}, \theta) = \underbrace{[3 \cos(\theta) + 5 \cos(3\theta)] \frac{A_5}{\tilde{r}^4}}_{\text{doit coïncider avec } F_b^7} + \underbrace{D_0 [3 \cos(\theta) + 5 \cos(3\theta)] \tilde{r}^3}_{\text{coïncide avec } F_b^0}, \quad (\text{A.14})$$

$$f_s^5(\theta) = [3 \cos(\theta) + 5 \cos(3\theta)] \tilde{f}_s^5. \quad (\text{A.15})$$

Les constantes A_5 et \tilde{f}_s^5 sont déterminées en résolvant le système (A.4) pour $i = 5$ mais leurs expressions ne sont pas nécessaires ici puisque

$$\int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \cos(\theta) \sin(\theta) [3 \cos(\theta) + 5 \cos(3\theta)] = 0, \quad (\text{A.16})$$

et donc cet ordre ne contribue pas dans l'expression de D_e . Pour la solution externe, nous trouvons : $F_b^5 = 0$. Nous continue l'itération à l'ordre 6 :

$$f_b^6(\tilde{r}, \theta) = \underbrace{\frac{A_6}{\tilde{r}^2} \cos(\theta)}_{\text{doit coïncider avec } F_b^6} + \underbrace{B_6 \tilde{r} \cos(\theta)}_{\text{coïncide avec } F_b^3}, \quad f_s^6(\theta) = \cos(\theta) \tilde{f}_s^6, \quad (\text{A.17})$$

$$B_6 = -\frac{4\pi}{3} A_3, \quad A_6 = \frac{B_6}{2} \alpha, \quad \tilde{f}_s^6 = \frac{3\xi D_b B_6}{2 [D_s \xi (2\gamma + 1) + D_b]}, \quad (\text{A.18})$$

$$F_b^6(r, \theta, \phi) = -4\pi A_6 \mathbf{e}_z \cdot \nabla G \quad (\text{A.19})$$

$$= \underbrace{\frac{A_6}{r^2} \cos(\theta)}_{\text{coïncide avec } f_b^6} - \underbrace{\frac{4\pi}{3} A_6 \cos(\theta) r}_{\text{doit coïncider avec } f_b^9} + \underbrace{D_2 [3 \cos(\theta) + 5 \cos(3\theta)] r^3}_{\text{doit coïncider avec } f_b^{11}} + \mathcal{O}(r^7). \quad (\text{A.20})$$

Nous observons jusqu'à présent une récurrence apparaître : $A_{3n} = -\frac{2\pi}{3} \alpha A_{3(n-1)}$. A l'ordre 7, il n'y a pas de terme à faire coïncider donc $f_b^7 = f_s^7 = 0$. Cependant, pour la solution externe F_b^7 , nous devons faire correspondre un terme de f_b^5 . Nous pouvons construire F_b^7 à partir de

$(\mathbf{e}_z \cdot \nabla)^2 F_b^0$, ce qui donne l'expression dans la limite $r \rightarrow 0$:

$$F_b^7(r, \theta) = \frac{4A_5}{3A_0} (\mathbf{e}_z \cdot \nabla)^2 F_b^0 = \underbrace{\frac{A_5}{r^4} [3 \cos(\theta) + 5 \cos(3\theta)]}_{\text{coïncide avec } f_b^5} + \underbrace{\frac{64A_5 D_0}{A_0} r \cos(\theta)}_{\text{doit coïncider avec } f_b^{10}} + \mathcal{O}(r^3). \quad (\text{A.21})$$

Nous poursuivons l'itération à l'ordre 8, la solution interne s'écrit :

$$f_b^8(\tilde{r}, \theta) = \underbrace{[3 \cos(\theta) + 5 \cos(3\theta)] \frac{A_8}{\tilde{r}^4}}_{\text{doit coïncider avec } F_b^{10}} + \underbrace{[3 \cos(\theta) + 5 \cos(3\theta)] D_1 \tilde{r}^3}_{\text{coïncide avec } F_b^3}, \quad (\text{A.22})$$

$$f_s^8(\theta) = \tilde{f}_s^8 [3 \cos(\theta) + 5 \cos(3\theta)]. \quad (\text{A.23})$$

Comme pour l'ordre 5, ces termes ne contribuent pas dans l'expression de D_e . Aussi, nous avons $F_b^8 = 0$ puisqu'il n'y a pas de terme à faire correspondre à cet ordre. A l'ordre suivant, nous obtenons :

$$f_b^9(\tilde{r}, \theta) = \underbrace{\frac{A_9}{\tilde{r}^2} \cos(\theta)}_{\text{doit coïncider avec } F_b^9} + \underbrace{\frac{B_9 \tilde{r} \cos(\theta)}{\tilde{r}^2}}_{\text{coïncide avec } F_b^6} + \underbrace{\frac{E_0(\theta, \phi) \tilde{r}^7}{\tilde{r}^8}}_{\text{coïncide avec } F_b^0} + \underbrace{\frac{C_9 E_0(\theta, \phi)}{\tilde{r}^8}}_{\text{doit coïncider avec } F_b^{15}}, \quad (\text{A.24})$$

$$f_s^9(\theta) = \tilde{f}_s^9 \cos(\theta) + \tilde{f}_s^{9,1} E_0(\theta, \phi), \quad (\text{A.25})$$

avec

$$A_9 = \frac{B_9}{2} \alpha, \quad B_9 = -\frac{4\pi}{3} A_6, \quad \tilde{f}_s^9 = \frac{3\xi D_b B_9}{2 [D_s \xi (2\gamma + 1) + D_b]}. \quad (\text{A.26})$$

Les constantes C_9 et $\tilde{f}_s^{9,1}$ peuvent être déterminées en résolvant le système (A.4) mais ce n'est pas utile ici puisque la fonction E_0 satisfait l'équation (A.11), et donc les termes dans f_b^9 et f_s^9 proportionnels à E_0 ne contribuent pas dans l'expression de D_e . La solution externe s'écrit :

$$F_b^9(r, \theta, \phi) = -4\pi A_9 \mathbf{e}_z \cdot \nabla G \quad (\text{A.27})$$

$$= \underbrace{\frac{A_9}{r^2} \cos(\theta)}_{\text{coïncide avec } f_b^9} - \underbrace{\frac{4\pi}{3} A_9 \cos(\theta) r}_{\text{doit coïncider avec } f_b^{12}} + \underbrace{D_2 [3 \cos(\theta) + 5 \cos(3\theta)] r^3}_{\text{doit coïncider avec } f_b^{14}} + \mathcal{O}(r^7). \quad (\text{A.28})$$

A l'ordre suivant, nous trouvons :

$$f_b^{10}(\tilde{r}, \theta) = \underbrace{\frac{A_{10}}{\tilde{r}^2} \cos(\theta)}_{\text{doit coïncider avec } F_b^{10}} + \underbrace{B_{10} \tilde{r} \cos(\theta)}_{\text{coïncide avec } F_b^7}, \quad f_s^{10}(\theta) = \tilde{f}_s^{10} \cos(\theta), \quad (\text{A.29})$$

avec

$$A_{10} = \frac{B_{10}}{2} \alpha, \quad B_{10} = \frac{64A_5 D_0}{A_0}, \quad \tilde{f}_s^{10} = \frac{3\xi D_b B_{10}}{2 [D_s \xi (2\gamma + 1) + D_b]}. \quad (\text{A.30})$$

La récurrence observée jusqu'à présent n'est plus vérifiée. Nous arrêtons ici le développement perturbatif. La diffusivité effective donnée par l'équation (A.1) s'écrit :

$$D_e = P_b^{\text{st},0} \left\{ D_b (1 - \varphi) + 2D_s \xi \varphi + \varphi \sum_{n=0}^3 R^{3n} [D_b (A_{3n} + B_{3n}) - 2D_s \tilde{f}_s^{3n}] \right\} + o(R^{12}). \quad (\text{A.31})$$

En utilisant les expressions de $A_{3n}, B_{3n}, \tilde{f}_s^{3n}$ déterminées pour $n = \{0, 1, 2, 3\}$, cette expression se resomme et peut s'écrire sous la forme d'une série géométrique :

$$\begin{aligned} D_e &= D_b P_b^{\text{st},0} \left\{ 1 - \frac{3\varphi\alpha}{2} \left[1 - \frac{\alpha\varphi}{2} + \left(\frac{\alpha\varphi}{2}\right)^2 - \left(\frac{\alpha\varphi}{2}\right)^3 \right] \right\} + o(\varphi^4) \\ &= \frac{D_b}{1 + (3\xi - 1)\varphi} \frac{1 - \alpha\varphi}{1 + \frac{\alpha\varphi}{2}} + o(\varphi^4). \end{aligned} \quad (\text{A.32})$$

II. Équivalence Langevin - Fokker-Planck

Considérons le processus d'Itô $\mathbf{x}(t)$ suivant (avec la convention Einstein) :

$$d\mathbf{x}_i(t) = u_i(\mathbf{x}(t))dt + \sqrt{2D_{ij}[\mathbf{x}(t)]}dW_j(t), \quad (\text{A.33})$$

avec $D_{ij}(\mathbf{x})$ le tenseur de diffusion, $u_i(\mathbf{x})$ la vitesse de dérive locale et $dW_i(t)$ un bruit blanc gaussien tel que $\langle dW_i \rangle = 0$, $\langle dW_i dW_j \rangle = \delta_{ij}dt$ ($1 \leq i, j \leq n$, avec n entier).

Considérons une fonction quelconque $f(x)$. D'une part, en utilisant le lemme d'Itô, calculons :

$$\frac{d}{dt} \langle f(\mathbf{x}(t)) \rangle = \left\langle \frac{df(\mathbf{x}(t))}{dt} \right\rangle = \left\langle u_i(\mathbf{x}(t)) \frac{\partial f(\mathbf{x}(t))}{\partial x_i} + D_{ij}(\mathbf{x}(t)) \frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_j} \right\rangle \quad (\text{A.34})$$

$$= \int dx_1 dx_2 \dots dx_n \sqrt{|g|} p(x_1, x_2, \dots, x_n, t) \left[u_i(\mathbf{x}) \frac{\partial f}{\partial x_i} + D_{ij}(\mathbf{x}) \frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_j} \right], \quad (\text{A.35})$$

avec la densité de probabilité p telle que

$$\int dx_1 dx_2 \dots dx_n \sqrt{|g|} p(x_1, x_2, \dots, x_n, t) = 1, \forall t, \quad (\text{A.36})$$

ainsi que $\sqrt{|g|}$ le Jacobien (cf. Eq. (2.22), paragraphe II. D.). Après intégration par parties, on obtient :

$$\frac{d}{dt} \langle f(\mathbf{x}(t)) \rangle = \int dx_1 dx_2 \dots dx_n f(\mathbf{x}) \left[-\frac{\partial}{\partial x_i} u_i(\mathbf{x}) + \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j} D_{ij}(\mathbf{x}) \right] \sqrt{|g|} p(x_1, x_2, \dots, x_n, t). \quad (\text{A.37})$$

D'autre part, nous pouvons écrire l'équation (A.37) d'une autre manière :

$$\frac{d}{dt} \langle f(\mathbf{x}(t)) \rangle = \int dx_1 dx_2 \dots dx_n \sqrt{|g|} f(\mathbf{x}) \frac{\partial p}{\partial t}. \quad (\text{A.38})$$

En identifiant les deux expressions (A.37, A.38), et puisque que cette identité est vérifiée quelques soit le choix de la fonction f , on obtient l'équation de Fokker-Planck sur la densité de probabilité p :

$$\sqrt{|g|} \frac{\partial p}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left\{ \frac{\partial}{\partial x_j} \left[D_{ij}(\mathbf{x}) \sqrt{|g|} p \right] - u_i(\mathbf{x}) \sqrt{|g|} p \right\}. \quad (\text{A.39})$$

En considérant la nouvelle variable q telle que $q = \sqrt{|g|} p$, nous obtenons une nouvelle équation

de Fokker-Planck plus compacte :

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left\{ \frac{\partial}{\partial x_j} [D_{ij}(\mathbf{x}) q] - u_i(\mathbf{x}) q \right\}. \quad (\text{A.40})$$

Les deux formulations (A.33) et (A.40) sont équivalentes. La nouvelle condition de normalisation s'écrit :

$$\int dx_1 dx_2 \dots dx_n q(x_1, x_2, \dots, x_n, t) = 1, \forall t. \quad (\text{A.41})$$

III. Algorithme pour les simulations stochastiques (obstacles sphériques)

Nous avons utilisé l'algorithme suivant pour simuler le processus stochastique $\mathbf{r}(t)$ associé aux équations de Fokker-Planck (2.1, 2.2, 2.5) pour un réseau d'obstacles sphériques ($d = 3$) :

- une particule dans le volume (détaché des obstacles) se déplace suivant l'équation $dr_i = \sqrt{2D_b} dW_i$ (avec $\langle dW_i \rangle = 0$ et $\langle dW_i dW_j \rangle = dt \delta_{ij}$) pendant le pas de temps dt pour chaque direction $i = \{x, y, z\}$.
- A la fin de chaque pas, si la particule se situe à l'intérieur d'un obstacle, elle peut passer dans l'état *attaché* avec une probabilité $P_{\text{att}} = k_a \sqrt{\pi dt / D_b}$ ou réfléchir dans l'état détaché avec une probabilité $1 - P_{\text{att}}$ (cf. Ref. [182]).
- Une particule attachée peut passer dans l'état *détaché* avec une probabilité $P_{\text{det}} = 1 - e^{-k_d dt} = k_d dt$.
- Si une particule est attachée à la sphère, les équations stochastiques pour les variables angulaires (θ, ϕ) s'écrivent (pour un processus d'Itô) :

$$d\theta = \frac{D_s dt}{R^2 \tan \theta} + \sqrt{\frac{2D_s}{R^2}} dW_\theta, \quad d\phi = \sqrt{\frac{2D_s}{R^2 \sin^2 \theta}} dW_\phi, \quad (\text{A.42})$$

$$\langle dW_\alpha \rangle = 0, \quad \langle dW_\alpha dW_\beta \rangle = dt \delta_{\alpha\beta}, \quad \alpha, \beta \in (\theta, \phi).$$

Ces termes sont déterminés à partir de l'équivalence entre les équations de Fokker-Planck et de Langevin (cf. Annexe A II.). En écrivant le Laplacien sphérique, on obtient l'équation de Fokker-Planck sur la densité de probabilité $p(\theta, \phi, t)$ pour une particule traceur diffusant sur la sphère :

$$\frac{\partial p}{\partial t} = \frac{D_s}{R^2} \left[\frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 p}{\partial \phi^2} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial p}{\partial \theta} \right) \right], \quad (\text{A.43})$$

avec $\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta R^2 \sin \theta p(\theta, \phi, t) = 1, \forall t$. Le Jacobien vaut ici $R^2 \sin \theta$, il faut donc considérer une nouvelle variable $q(\theta, \phi, t) = p(\theta, \phi, t) R^2 \sin \theta$ qui satisfait la nouvelle équation :

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \left[\frac{D_s}{R^2 \sin^2 \theta} q \right] + \frac{\partial}{\partial \theta} \left[\frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{D_s}{R^2} q \right) - \frac{D_s}{R^2 \tan \theta} q \right], \quad (\text{A.44})$$

avec $\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta q(\theta, \phi, t) = 1$. On peut à présent identifier dans cette équation les différents termes de (A.42) :

$$u_\theta(\theta) = \frac{D_s}{R^2 \tan \theta}, \quad u_\phi = 0, \quad (\text{A.45})$$

$$D_{\theta\theta} = \frac{D_s}{R^2}, \quad D_{\phi\phi}(\theta) = \frac{D_s}{R^2 \sin^2(\theta)}, \quad D_{\theta\phi} = D_{\phi\theta} = 0. \quad (\text{A.46})$$

IV. Inégalités de Cauchy-Schwarz

Nous souhaitons démontrer l'inégalité (2.97) avec les expressions D_s^* , D_s^0 , D_s^1 données par les équations respectives (2.94, 2.95, 2.96). Pour cela, on utilise l'inégalité de Cauchy-Schwarz qui établit que, pour toutes fonctions f, g intégrables :

$$\langle fg \rangle^2 \leq \langle f^2 \rangle \langle g^2 \rangle. \quad (\text{A.47})$$

Les choix de fonctions $f = h^{1-d/2}$ et $g = h^{-d/2}$ nous permet d'écrire :

$$\langle h^{1-d} \rangle^2 \leq \langle h^{-d} \rangle \langle h^{2-d} \rangle, \quad (\text{A.48})$$

ce qui donne $D_s^* \leq D_s^0$. D'autre part, en réutilisant l'équation (A.47) pour le couple de fonctions $f = h^{(1-d)/2}$ et $g = h^{(3-d)/2}$, on obtient :

$$\langle h^{2-d} \rangle^2 \leq \langle h^{1-d} \rangle \langle h^{3-d} \rangle, \quad (\text{A.49})$$

ce qui donne $D_s^0 \leq D_s^1$. Enfin, montrons que $D_s^1 \leq D_b$. Pour $d = 2$, on a tout simplement $D_s^1 = D_b$. Pour $d = 3$, l'expression devient

$$D_s^1 = D_b \frac{\langle h \rangle}{\langle h^2 \rangle \langle h^{-1} \rangle}. \quad (\text{A.50})$$

En combinant les inégalités $\langle h^2 \rangle \geq \langle h \rangle^2$ et $\langle h \rangle \langle h^{-1} \rangle \geq 1$, on obtient $\langle h^2 \rangle \langle h^{-1} \rangle \geq \langle h \rangle$, ce qui permet d'écrire $D_s^1 \leq D_b$.

V. Amélioration du résultat (2.91)

A. Expression de la diffusivité effective

Nous reprenons les calculs de la section sans faire l'approximation $\sqrt{1 + h'(x)^2} = 1 + \mathcal{O}(\epsilon^2)$. dans les équations de Kubo (2.78, 2.79, 2.80). Les densités de probabilités stationnaires s'écrivent maintenant :

$$P_b^{\text{st},0} = \frac{1}{CL}, \quad P_s^{\text{st},0} = \frac{\delta}{CL}, \quad (\text{A.51})$$

$$C = 2 \langle h \rangle + 2\delta \langle \sqrt{1 + h'^2} \rangle \quad (d = 2), \quad (\text{A.52})$$

$$C = \pi \langle h^2 \rangle + 2\pi\delta \langle h\sqrt{1 + h'^2} \rangle \quad (d = 3). \quad (\text{A.53})$$

Notons qu'il s'agit maintenant des expressions exactes des densités stationnaires. Dans la limite $\epsilon \rightarrow 0$, on refait le calcul perturbatif avec les ansatz donnés à l'équation (2.84). A l'ordre dominant et au premier ordre en ϵ :

$$f_b^0(\tilde{x}, \tilde{y}) = f_b^0(\tilde{x}), \quad f_s^0(\tilde{x}) = \delta f_b^0(\tilde{x}), \quad f_b^1(\tilde{x}, \tilde{y}) = f_b^1(\tilde{x}), \quad f_s^1(\tilde{x}) = \delta f_b^1(\tilde{x}). \quad (\text{A.54})$$

A l'ordre 2, on a :

$$\frac{1}{\tilde{y}^{d-2}} \frac{\partial}{\partial \tilde{y}} \left(\tilde{y}^{d-2} \frac{\partial f_b^2}{\partial \tilde{y}} \right) + \frac{\partial^2 f_b^0}{\partial \tilde{x}^2} = 0, \quad (\text{A.55})$$

$$\frac{D_s}{a^2 \zeta(\tilde{x})^{d-2} \sqrt{1 + \epsilon^2 \zeta'(x)^2}} \frac{\partial}{\partial \tilde{x}} \left[\frac{\zeta(\tilde{x})^{d-2}}{\sqrt{1 + \epsilon^2 \zeta'(x)^2}} \left(\frac{\partial f_s^0}{\partial \tilde{x}} - \frac{\delta}{C} \right) \right] = k_d f_s^2 - k_a f_b^2 [\tilde{x}, \zeta(\tilde{x})], \quad (\text{A.56})$$

$$\frac{D_b}{a \sqrt{1 + \epsilon^2 \zeta'(x)^2}} \left[\frac{\partial f_b^2}{\partial \tilde{y}} - \zeta'(\tilde{x}) \frac{\partial f_b^0}{\partial \tilde{x}} + \frac{\zeta'(\tilde{x})}{C} \right] [\tilde{x}, \zeta(\tilde{x})] = k_d f_s^2 - k_a f_b^2 [\tilde{x}, \zeta(\tilde{x})]. \quad (\text{A.57})$$

L'intégration de l'Eq. (A.55) donne $\partial_{\tilde{y}} f_b^2 = -\frac{\tilde{y} f_b^{0''}(\tilde{x})}{d-1}$ que l'on peut combiner avec les Eqs. (A.56, A.57) pour donner :

$$\frac{d}{d\tilde{x}} \left\{ f_b^{0'}(\tilde{x}) \left[\frac{D_b a \zeta^{d-1}(\tilde{x})}{d-1} + D_s \tilde{\delta}(\tilde{x}) \right] \right\} = \frac{1}{C} \left[D_b a \zeta(\tilde{x})^{d-2} \zeta'(\tilde{x}) + D_s \tilde{\delta}'(\tilde{x}) \right], \quad (\text{A.58})$$

avec

$$\tilde{\delta}(\tilde{x}) = \frac{\delta \zeta(\tilde{x})^{d-2}}{\sqrt{1 + \epsilon^2 \zeta'(\tilde{x})^2}}. \quad (\text{A.59})$$

Après résolution de l'équation différentielle, on obtient :

$$f_b^{0'}(\tilde{x}) = \frac{1}{C} \left\{ 1 - \frac{1}{\left[D_b a \zeta^{d-1}(\tilde{x}) + (d-1) D_s \tilde{\delta}(\tilde{x}) \right] \left\langle \left[D_b a \zeta^{d-1} + (d-1) D_s \tilde{\delta} \right]^{-1} \right\rangle} \right\}. \quad (\text{A.60})$$

En insérant cette expression dans la formule de D_e , nous obtenons le résultat donné à l'équation (2.104).

B. Valeurs remarquables du coefficient de diffusion à la surface D_s

Nous établissons dans cette section les nouvelles expressions de D_s^* , D_s^0 et D_s^1 . En partant de l'équation (2.104), on peut montrer que :

$$D_s^* = D_b \frac{\langle h^{d-2} \sqrt{1+h'^2} \rangle \langle h^{1-d} \rangle}{\langle h^{d-1} \rangle \langle h^{-d} / \sqrt{1+h'^2} \rangle}, \quad [\partial D_e / \partial \delta]_{\delta \rightarrow 0} = 0, \quad (\text{A.61})$$

$$D_s^0 = D_b \frac{\langle h^{d-2} \sqrt{1+h'^2} \rangle \langle h^{2-d} \sqrt{1+h'^2} \rangle}{\langle h^{d-1} \rangle \langle h^{1-d} \rangle}, \quad [D_e(\delta=0) = D_e(\delta \rightarrow +\infty)], \quad (\text{A.62})$$

$$D_s^1 = D_b \frac{\langle h^{d-2} \sqrt{1+h'^2} \rangle \langle h^{3-d} (1+h'^2) \rangle}{\langle h^{d-1} \rangle \langle h^{2-d} \sqrt{1+h'^2} \rangle}, \quad [\partial D_e / \partial \delta]_{\delta \rightarrow +\infty} = 0. \quad (\text{A.63})$$

Nous pouvons aussi montrer que $D_s^* \leq D_s^0 \leq D_s^1$. Pour cela, en utilisant l'inégalité de Cauchy-Schwarz (A.47), et pour le couple de fonctions $f = h^{1-d/2} (1+h'^2)^{1/4}$ et $g = h^{-d/2} / (1+h'^2)^{1/4}$ on a

$$\langle h^{1-d} \rangle^2 \leq \langle h^{-d} / \sqrt{1+h'^2} \rangle \langle h^{2-d} \sqrt{1+h'^2} \rangle, \quad (\text{A.64})$$

ce qui donne $D_s^* \leq D_s^0$. D'autre part, avec les autres fonctions $f = h^{(1-d)/2}$ et $g = h^{(3-d)/2}\sqrt{1+h'^2}$, on obtient :

$$\langle h^{2-d}\sqrt{1+h'^2} \rangle^2 \leq \langle h^{1-d} \rangle \langle h^{3-d}(1+h'^2) \rangle, \quad (\text{A.65})$$

ce qui donne $D_s^0 \leq D_s^1$.

Annexe B

Compléments pour la démonstration du formalisme de la diffusivité effective

I. Équation de Fokker-Planck "*Backward*"

Nous souhaitons déterminer l'opérateur adjoint \mathcal{H}_x^\dagger de l'opérateur \mathcal{H}_x associé aux équations de Fokker-Planck "*Forward*" (cf. équations 2.1, 2.2) :

$$\mathcal{H}_x = \begin{pmatrix} -\nabla_x \cdot [D_b \nabla_x - \mathbf{u}_b(\mathbf{x})] & 0 \\ -k_a & -\nabla_{s,x} [D_s \nabla_{s,x} - \mathbf{u}_s(\mathbf{x})] + k_d \end{pmatrix}, \quad (\text{B.1})$$

tel que

$$\frac{\partial \mathbf{p}}{\partial t} = -\mathcal{H}_x \mathbf{p}, \quad \mathbf{p}(\mathbf{x}, t) = \begin{pmatrix} p_b(\mathbf{x}, t) \\ p_s(\mathbf{x}, t) \end{pmatrix}. \quad (\text{B.2})$$

Nous définissons le produit scalaire $\langle \cdot | \cdot \rangle_x$, tel que pour tout vecteur \mathbf{f}, \mathbf{g} ,

$$\mathbf{f} = \begin{pmatrix} f_b(\mathbf{x}) \\ f_s(\mathbf{x}) \end{pmatrix}, \quad \mathbf{g} = \begin{pmatrix} g_b(\mathbf{x}) \\ g_s(\mathbf{x}) \end{pmatrix}, \quad (\text{B.3})$$

on a

$$\langle \mathbf{f} | \mathbf{g} \rangle_x = \int_{\Omega} d\mathbf{x} f_b(\mathbf{x}) g_b(\mathbf{x}) + \int_{\Sigma} dS(\mathbf{x}) f_s(\mathbf{x}) g_s(\mathbf{x}) \quad (\text{B.4})$$

En utilisant la définition de l'adjoint, on a

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{f} | \mathcal{H}_x \mathbf{g} \rangle_x &= \langle \mathcal{H}_x^\dagger \mathbf{f} | \mathbf{g} \rangle_x \\ &= - \int_V d\mathbf{x} f_b(\mathbf{x}) \nabla_x \cdot [D_b \nabla_x - \mathbf{u}_b(\mathbf{x})] g_b(\mathbf{x}) \\ &\quad - \int_S dS(\mathbf{x}) f_s(\mathbf{x}) \{ \nabla_{s,x} [D_s \nabla_{s,x} - \mathbf{u}_s(\mathbf{x})] g_s(\mathbf{x}) - k_d g_s(\mathbf{x}) + k_a g_b(\mathbf{x}) \}. \end{aligned} \quad (\text{B.5})$$

En intégrant par parties et en utilisant la condition aux limites (2.5) associée à \mathcal{H}_x :

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{f} | \mathcal{H}_x \mathbf{g} \rangle_x &= - \int_V d\mathbf{x} g_b(\mathbf{x}) [D_b \nabla_x^2 f_b(\mathbf{x}) + \mathbf{u}_b(\mathbf{x}) \cdot \nabla_x f_b(\mathbf{x})] \\ &\quad - \int_S dS(\mathbf{x}) g_s(\mathbf{x}) [D_s \nabla_{s,x}^2 f_s(\mathbf{x}) + \mathbf{u}_s(\mathbf{x}) \cdot \nabla_{s,x} f_s(\mathbf{x}) + k_d f_b(\mathbf{x}) - k_d f_s(\mathbf{x})] \\ &\quad + \int_S dS(\mathbf{x}) g_b(\mathbf{x}) [D_b \mathbf{n} \cdot \nabla_x f_b(\mathbf{x}) + k_a f_b(\mathbf{x}) - k_a f_s(\mathbf{x})]. \end{aligned} \quad (\text{B.6})$$

Ainsi, nous pouvons identifier les termes de $\langle \mathcal{H}_x^\dagger \mathbf{f} | \mathbf{g} \rangle$, ce qui donne :

$$\mathcal{H}_x^\dagger = \begin{pmatrix} -D_b \nabla_x^2 - \mathbf{u}_b(\mathbf{x}) \cdot \nabla_x & 0 \\ -k_d & -D_s \nabla_{s,x}^2 - \mathbf{u}_s(\mathbf{x}) \cdot \nabla_{s,x} + k_d \end{pmatrix}, \quad (\text{B.7})$$

ainsi que la condition aux limites :

$$D_b \mathbf{n} \cdot \nabla_x f_b(\mathbf{x}) = k_a [f_s(\mathbf{x}) - f_b(\mathbf{x})]. \quad (\text{B.8})$$

II. Formule de Bayes

La formule de Bayes s'écrit :

$$p(\mathbf{x} \in \alpha, t | \mathbf{y} \in \beta) P^{\text{st}}(\mathbf{y} \in \beta) = q(\mathbf{y} \in \beta, t | \mathbf{x} \in \alpha) P^{\text{st}}(\mathbf{x} \in \alpha) \quad (\text{B.9})$$

avec q la densité de probabilité par renversement du temps. Nous souhaitons déterminer l'équation de Fokker-Planck associée à cette quantité. En injectant la formule de Bayes dans l'équation de Fokker-Planck "*forward*", nous obtenons l'équation "*Backward*" vérifiée par q :

$$\frac{\partial q}{\partial t}(\mathbf{y}, t | \mathbf{x} \in \Omega) = D_b \nabla_x^2 q(\mathbf{y}, t | \mathbf{x} \in \Omega) + \mathbf{u}_b^*(\mathbf{x}) \cdot \nabla_x q(\mathbf{y}, t | \mathbf{x} \in \Omega), \quad (\text{B.10})$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial q}{\partial t}(\mathbf{y}, t | \mathbf{x} \in \Sigma) &= D_s \nabla_{s,x}^2 q(\mathbf{y}, t | \mathbf{x} \in \Sigma) + \mathbf{u}_s^*(\mathbf{x}) \cdot \nabla_{s,x} q(\mathbf{y}, t | \mathbf{x} \in \Sigma) \\ &+ k_d^*(\mathbf{x}) [q(\mathbf{y}, t | \mathbf{x} \in \Omega) - q(\mathbf{y}, t | \mathbf{x} \in \Sigma)], \end{aligned} \quad (\text{B.11})$$

$$D_b \mathbf{n} \cdot \nabla_x q(\mathbf{y}, t | \mathbf{x} \in \Omega) = k_a^*(\mathbf{x}) [q(\mathbf{y}, t | \mathbf{x} \in \Sigma) - q(\mathbf{y}, t | \mathbf{x} \in \Omega)], \quad (\text{B.12})$$

avec

$$\mathbf{u}_b^*(\mathbf{x}) = \frac{2D_b \nabla_x P^{\text{st}}(\mathbf{x} \in \Omega)}{P^{\text{st}}(\mathbf{x} \in \Omega)} - \mathbf{u}_b(\mathbf{x}), \quad \mathbf{u}_s^*(\mathbf{x}) = \frac{2D_s \nabla_{s,x} P^{\text{st}}(\mathbf{x} \in \Sigma)}{P^{\text{st}}(\mathbf{x} \in \Sigma)} - \mathbf{u}_s(\mathbf{x}), \quad (\text{B.13})$$

$$k_d^*(\mathbf{x}) = \frac{k_a P^{\text{st}}(\mathbf{x} \in \Omega)}{P^{\text{st}}(\mathbf{x} \in \Sigma)}, \quad k_a^*(\mathbf{x}) = \frac{k_d P^{\text{st}}(\mathbf{x} \in \Sigma)}{P^{\text{st}}(\mathbf{x} \in \Omega)}. \quad (\text{B.14})$$

En utilisant le résultat de l'Annexe (B I.), nous obtenons :

$$\frac{\partial q}{\partial t}(\mathbf{y} \in \Omega, t | \mathbf{x}) = \nabla_y \cdot [D_b \nabla_y q(\mathbf{y} \in \Omega, t | \mathbf{x}) - \mathbf{u}_b^*(\mathbf{y}) q(\mathbf{y} \in \Omega, t | \mathbf{x})], \quad (\text{B.15})$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial q}{\partial t}(\mathbf{y} \in \Sigma, t | \mathbf{x}) &= \nabla_{s,y} \cdot [D_s \nabla_{s,y} q(\mathbf{y} \in \Sigma, t | \mathbf{x}) - \mathbf{u}_s^*(\mathbf{y}) q(\mathbf{y} \in \Sigma, t | \mathbf{x})] \\ &- k_d^*(\mathbf{y}) q(\mathbf{y} \in \Sigma, t | \mathbf{x}) + k_a^*(\mathbf{y}) q(\mathbf{y} \in \Omega, t | \mathbf{x}), \end{aligned} \quad (\text{B.16})$$

$$\mathbf{n} \cdot [D_b \nabla_y - \mathbf{u}_b^*(\mathbf{y})] q(\mathbf{y} \in \Omega, t | \mathbf{x}) = k_d^*(\mathbf{y}) q(\mathbf{y} \in \Sigma, t | \mathbf{x}) - k_a^*(\mathbf{y}) q(\mathbf{y} \in \Omega, t | \mathbf{x}). \quad (\text{B.17})$$

Annexe C

Démonstration de la diffusivité pour un canal axisymétrique

Dans cette annexe, nous détaillons les démonstrations des expressions de la diffusivité (3.73, 3.89, 4.84, 4.111) dans des canaux axisymétriques de rayon $h(x) = a\zeta(x/L)$ dans la limite de faibles ondulations ($\epsilon = a/L \rightarrow 0$). Pour ces canaux, nous considérons un écoulement hydrodynamique et des interactions aux parois décrites par le modèle de diffusion médiée par la surface présentée dans le chapitre 2. La diffusivité effective est calculée à l'aide des équations de Kubo dérivées dans le chapitre 4.

I. Expression dans le cas $\Delta p \sim C^{\text{st}}, \epsilon \rightarrow 0$

Tout d'abord, nous rappelons l'expression du champ de vitesse dans un canal axisymétrique ondulé dans la limite $\epsilon \rightarrow 0$ [129] :

$$u_x(\tilde{x}, \tilde{r}) = U_0 \epsilon g(\tilde{x}, \tilde{r}) + O(\epsilon^3), \quad u_r(\tilde{x}, \tilde{r}) = U_0 \epsilon^2 \frac{\zeta'(\tilde{x}) \tilde{r}}{\zeta(\tilde{x})} g(\tilde{x}, \tilde{r}) + O(\epsilon^4), \quad (\text{C.1})$$

avec les variables adimensionnées $\tilde{x} = x/L$, $\tilde{y} = y/a$ et

$$g(\tilde{x}, \tilde{r}) = \frac{\zeta(\tilde{x})^2 - \tilde{r}^2}{\zeta(\tilde{x})^4}, \quad U_0 = \frac{\Delta p a}{4\eta \langle \zeta^{-4} \rangle}, \quad (\text{C.2})$$

Δp étant la différence de pression appliqué sur chaque période du canal et η la viscosité. La vitesse moyenne s'écrit :

$$\mathcal{V} = \frac{\epsilon U_0}{2C} + O(\epsilon^3), \quad C = \langle \zeta^2 \rangle + 2\xi \langle \zeta \rangle, \quad (\text{C.3})$$

avec $\xi = \delta/a$. Les équations de Kubo (4.56, 4.57) s'écrivent avec les variables adimensionnées :

$$D_b \left[\epsilon^2 \frac{\partial^2 f_b}{\partial \tilde{x}^2} + \frac{1}{\tilde{r}} \frac{\partial}{\partial \tilde{r}} \left(\tilde{r} \frac{\partial f_b}{\partial \tilde{r}} \right) \right] - a \epsilon u_x \frac{\partial f_b}{\partial \tilde{x}} - a u_r \frac{\partial f_b}{\partial \tilde{r}} = a^2 P_b^{\text{st}} [\mathcal{V} - u_x], \quad (\text{C.4})$$

$$\frac{D_s \epsilon}{a^2 \zeta(\tilde{x}) \sqrt{1 + \epsilon^2 \zeta'^2(\tilde{x})}} \frac{\partial}{\partial \tilde{x}} \left[\frac{\zeta(\tilde{x})}{\sqrt{1 + \epsilon^2 \zeta'^2(\tilde{x})}} \left(\epsilon \frac{\partial f_s}{\partial \tilde{x}} - a P_s^{\text{st}} \right) \right] = k_d f_s - k_a f_b [x, h(x)] + P_s^{\text{st}} \mathcal{V}. \quad (\text{C.5})$$

Les probabilités stationnaires qui s'écrivent :

$$P_b^{\text{st}} = \frac{\epsilon}{\pi a^3 C} [1 + \mathcal{O}(\epsilon^2)], \quad P_s^{\text{st}} = \frac{\epsilon \delta}{\pi a^3 C} [1 + \mathcal{O}(\epsilon^2)]. \quad (\text{C.6})$$

La condition aux limites (4.58) est :

$$\frac{D_b}{a\sqrt{1 + \epsilon^2 \zeta'^2(\tilde{x})}} \left[\frac{\partial f_b}{\partial \tilde{r}} - \epsilon^2 \zeta'(\tilde{x}) \frac{\partial f_b}{\partial \tilde{x}} \right] [x, h(x)] = k_d f_s - k_a f_b [x, h(x)] - \frac{D_b P_b^{\text{st}} \zeta'(\tilde{x}) \epsilon}{\sqrt{1 + \epsilon^2 \zeta'^2(\tilde{x})}}. \quad (\text{C.7})$$

Nous résolvons ces équations dans la limite $\epsilon \rightarrow 0$, à l'aide de l'ansatz donné en (2.84).

A l'ordre dominant et au premier ordre en ϵ , nous trouvons simplement :

$$f_b^0(\tilde{x}, \tilde{r}) = f_b^0(\tilde{x}), \quad f_s^0(\tilde{x}) = \delta f_b^0(\tilde{x}), \quad f_b^1(\tilde{x}, \tilde{r}) = f_b^1(\tilde{x}), \quad f_s^1(\tilde{x}) = \delta f_b^1(\tilde{x}). \quad (\text{C.8})$$

A l'ordre 2, les équations (C.4, C.5, C.7) s'écrivent dans l'ordre :

$$\frac{\partial^2 f_b^0}{\partial \tilde{x}^2} + \frac{1}{\tilde{r}} \frac{\partial}{\partial \tilde{r}} \left(\tilde{r} \frac{\partial f_b^0}{\partial \tilde{r}} \right) - 2\text{Pe}g(\tilde{x}, \tilde{r}) \left[\frac{\partial f_b^0}{\partial \tilde{x}} + \frac{\zeta'(\tilde{x}) \tilde{r}}{\zeta(\tilde{x})} \frac{\partial f_b^0}{\partial \tilde{r}} \right] = \frac{\text{Pe}}{\pi a^2 C} \left[\frac{1}{C} - 2g(\tilde{x}, \tilde{r}) \right], \quad (\text{C.9})$$

$$\frac{D_s}{a^2 \zeta(\tilde{x})} \frac{\partial}{\partial \tilde{x}} \left[\zeta(\tilde{x}) \left(\frac{\partial f_s^0}{\partial \tilde{x}} - \frac{\delta}{\pi a^2 C} \right) \right] = k_d f_s^0 - k_a f_b^0 + \frac{\text{Pe} D_b \delta}{\pi a^4 C^2}, \quad (\text{C.10})$$

$$\frac{D_b}{a} \left[\frac{\partial f_b^0}{\partial \tilde{r}} - \frac{\zeta'(\tilde{x})^2}{2} \frac{\partial f_b^0}{\partial \tilde{r}} - \zeta'(\tilde{x}) \frac{\partial f_b^0}{\partial \tilde{x}} \right] [\tilde{x}, \zeta(\tilde{x})] = k_d f_s^0 - k_a f_b^0 [\tilde{x}, \zeta(\tilde{x})] - \frac{D_b \zeta'(\tilde{x})}{\pi a^3 C}, \quad (\text{C.11})$$

avec $\text{Pe} = U_0 a / 2D_b$. En combinant ces équations, nous obtenons alors une équation différentielle sur f_b^0 :

$$\begin{aligned} f_b^{0''}(\tilde{x}) \left[\frac{\zeta(\tilde{x})^2}{2} + \Delta_s \xi \zeta(\tilde{x}) \right] + f_b^{0'}(\tilde{x}) \left[\zeta'(\tilde{x}) (\zeta(\tilde{x}) + \Delta_s \xi) - \frac{\text{Pe}}{2} \right] \\ = \frac{1}{2\pi a^2 C} \left[\frac{\text{Pe}}{C} \zeta(\tilde{x}) (\zeta(\tilde{x}) + 2\xi) + 2\zeta'(\tilde{x}) (\zeta(\tilde{x}) + \Delta_s \xi) - \text{Pe} \right], \end{aligned} \quad (\text{C.12})$$

avec les notations sans dimension $\Delta_s = D_s / D_b$ et $\xi = \delta / a$. La solution qui satisfait la condition de périodicité est :

$$f_b^{0'}(\tilde{x}) = \frac{1}{\pi a^2 C} \left[1 + \frac{e^{\text{Pe}B(\tilde{x})}}{\zeta(\tilde{x}) (\zeta(\tilde{x}) + 2\Delta_s \xi)} \left(\frac{\text{Pe}}{C} \int_0^{\tilde{x}} d\tilde{x}' \zeta(\tilde{x}') (\zeta(\tilde{x}') + \xi) e^{-\text{Pe}B(\tilde{x}')} - C_0 \right) \right], \quad (\text{C.13})$$

avec

$$C_0 = \frac{\text{Pe}}{C} \frac{\langle \zeta (\zeta + 2\xi) e^{-\text{Pe}B} \rangle}{1 - e^{-\text{Pe} \langle \zeta^{-1} (\zeta + 2\Delta_s \xi)^{-1} \rangle}}, \quad B(\tilde{x}) = \int_0^{\tilde{x}} \frac{du}{\zeta(u) [\zeta(u) + 2\Delta_s \xi]}. \quad (\text{C.14})$$

Il ne nous reste maintenant plus qu'à intégrer la fonction :

$$\begin{aligned} f_b^0(\tilde{x}) = \frac{1}{\pi a^2 C} \left\{ \tilde{x} - \frac{C_0}{\text{Pe}} e^{\text{Pe}B(\tilde{x})} + C_1 \right. \\ \left. + \frac{1}{C} \left[e^{\text{Pe}B(\tilde{x})} \int_0^{\tilde{x}} du \zeta(u) (\zeta(u) + 2\xi) e^{-\text{Pe}B(u)} - \int_0^{\tilde{x}} du \zeta(u) (\zeta(u) + 2\xi) \right] \right\}. \end{aligned} \quad (\text{C.15})$$

La constante C_1 est calculée à l'aide de la propriété sur les fonctions auxiliaires (4.54), soit :

$$C_1 = -\frac{1}{2} + \frac{1}{C} \left\langle \int_0^{\tilde{x}} du \zeta(u) (\zeta(u) + 2\xi) \right\rangle + \frac{C_0}{C\text{Pe}} \left\langle \zeta (\zeta + 2\xi) e^{\text{Pe}B} \right\rangle - \frac{1}{C^2} \left\langle \zeta (\zeta + 2\xi) e^{\text{Pe}B} \int_0^{\tilde{x}} du \zeta(u) (\zeta(u) + 2\xi) e^{-\text{Pe}B(u)} \right\rangle. \quad (\text{C.16})$$

En insérant cette expression dans la formule de diffusivité effective (4.55), nous trouvons :

$$\frac{D_e}{D_b} = \frac{\text{Pe}}{\langle \zeta (\zeta + 2\xi) \rangle^3} \frac{1}{1 - e^{-\text{Pe} \langle \zeta^{-1} (\zeta + 2\Delta_s \xi)^{-1} \rangle}} \times \left[\left\langle \zeta (\zeta + 2\xi) e^{\text{Pe}B} \int_{\tilde{x}}^1 du \zeta(u) (\zeta(u) + 2\xi) e^{-\text{Pe}B(u)} \right\rangle + e^{-\text{Pe} \langle \zeta^{-1} (\zeta + 2\Delta_s \xi)^{-1} \rangle} \left\langle \zeta (\zeta + 2\xi) e^{\text{Pe}B} \int_0^{\tilde{x}} du \zeta(u) (\zeta(u) + 2\xi) e^{-\text{Pe}B(u)} \right\rangle \right], \quad (\text{C.17})$$

qui est le résultat donné à l'équation (4.84). Dans la limite où les parois sont totalement réfléchissantes ($\xi \rightarrow 0$), nous retrouvons le résultat (3.73).

II. Expression dans le cas $\Delta p/L \sim C^{\text{st}}, \epsilon \rightarrow 0$

Nous reprenons le même calcul que précédemment en prenant cette fois-ci $\Delta p/L \sim C^{\text{st}}$. A l'ordre dominant en ϵ , nous retrouvons :

$$f_b^0(\tilde{x}, \tilde{r}) = f_b^0(\tilde{x}), \quad f_s^0(\tilde{x}) = \delta f_b^0(\tilde{x}). \quad (\text{C.18})$$

A l'ordre 1, nous obtenons :

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tilde{r}} \frac{\partial}{\partial \tilde{r}} \left(\tilde{r} \frac{\partial f_b^1}{\partial \tilde{r}} \right) - 2\text{Pe}' g(\tilde{x}, \tilde{r}) \left[\frac{\partial f_b^0}{\partial \tilde{x}} + \frac{\zeta'(\tilde{x}) \tilde{r}}{\zeta(\tilde{x})} \frac{\partial f_b^0}{\partial \tilde{r}} \right] &= \frac{\text{Pe}'}{\pi a^2 C} \left[\frac{1}{C} - 2g(\tilde{x}, \tilde{r}) \right], \\ 0 = k_d f_s^1 - k_a f_b^1[\tilde{x}, \zeta(\tilde{x})] + \frac{\text{Pe}' D_b \delta}{\pi a^4 C^2}, \\ \frac{D_b}{a} \frac{\partial f_b^1}{\partial \tilde{r}}[\tilde{x}, \zeta(\tilde{x})] &= k_d f_s^1 - k_a f_b^1, \end{aligned} \quad (\text{C.19})$$

avec $\text{Pe}' = \epsilon \text{Pe} = U_0 a^2 / 2D_b L$. La résolution de ces équations permet d'obtenir :

$$f_b^0(\tilde{x}) = \frac{1}{\pi a^2 C} \left\{ 1 - \frac{1}{C} [\zeta^2(\tilde{x}) + 2\xi \zeta(\tilde{x})] \right\} \quad (\text{C.20})$$

$$f_b^1(\tilde{x}, \tilde{r}) = \frac{\text{Pe}' \tilde{r}^2}{4\pi a^2 C^2} + \frac{2\text{Pe}'}{\zeta^4(\tilde{x})} \left[\frac{\tilde{r}^2 \zeta(\tilde{x})^2}{4} - \frac{\tilde{r}^4}{16} \right] \left[f_b^0(\tilde{x}) - \frac{1}{\pi a^2 C} \right] + \text{Pe}' A(\tilde{x}). \quad (\text{C.21})$$

La fonction A est déterminée en résolvant les équations de Kubo à l'ordre 2. Ces équations s'écrivent à cet ordre :

$$\frac{1}{\tilde{r}} \frac{\partial}{\partial \tilde{r}} \left(\tilde{r} \frac{\partial f_b^2}{\partial \tilde{r}} \right) - 2\text{Pe}' g(\tilde{x}, \tilde{r}) \left[\frac{\partial f_b^1}{\partial \tilde{x}} + \frac{\zeta'(\tilde{x}) \tilde{r}}{\zeta(\tilde{x})} \frac{\partial f_b^1}{\partial \tilde{r}} \right] = \frac{\text{Pe}'}{\pi a^2 C} \left[\frac{1}{C} - 2g(\tilde{x}, \tilde{r}) \right], \quad (\text{C.22})$$

$$\frac{D_s}{a^2 \zeta(\tilde{x})} \frac{\partial}{\partial \tilde{x}} \left[\zeta(\tilde{x}) \left(\frac{\partial f_s^0}{\partial \tilde{x}} - \frac{\delta}{\pi a^2 C} \right) \right] = k_d f_s^2 - k_a f_b^2 [\tilde{x}, \zeta(\tilde{x})], \quad (\text{C.23})$$

$$\frac{D_b}{a} \left[\frac{\partial f_b^2}{\partial \tilde{r}} - \frac{\zeta'(\tilde{x})^2}{2} \frac{\partial f_b^0}{\partial \tilde{r}} - \zeta'(\tilde{x}) \frac{\partial f_b^0}{\partial \tilde{x}} \right] [\tilde{x}, \zeta(\tilde{x})] = k_d f_s^2 - k_a f_b^2 [\tilde{x}, \zeta(\tilde{x})] - \frac{D_b \zeta'(\tilde{x})}{\pi a^3 C}, \quad (\text{C.24})$$

ce qui permet d'aboutir à l'équation différentielle suivante :

$$\begin{aligned} f_b^{0''}(\tilde{x}) \left[\frac{\zeta(\tilde{x})^2}{2} + \Delta_s \xi \zeta(\tilde{x}) \right] + f_b^{0'}(\tilde{x}) [\zeta(\tilde{x}) \zeta'(\tilde{x}) + \Delta_s \xi \zeta'(\tilde{x})] \\ = \frac{\text{Pe}'^2}{2} A'(\tilde{x}) + \frac{\Delta_s \xi}{\pi a^2 C} \zeta'(\tilde{x}) + \frac{\zeta(\tilde{x}) \zeta'(\tilde{x})}{\pi a^2 C} - \frac{1}{16} \frac{\text{Pe}'^2 \zeta(\tilde{x}) \zeta'(\tilde{x})}{\pi a^2 C^2} - \frac{7}{48} \frac{\text{Pe}'^2 \xi \zeta'(\tilde{x})}{\pi a^2 C^2}. \end{aligned} \quad (\text{C.25})$$

avec $\Delta_s = D_s/D_b$, $\xi = k_a/k_d a$. L'intégration de cette équation donne :

$$A(\tilde{x}) = \frac{1}{16} \frac{\zeta(\tilde{x})^2}{\pi a^2 C^2} + \frac{7}{24} \frac{\xi \zeta(\tilde{x})}{\pi a^2 C^2} - \frac{1}{\pi a^2 C^2 \text{Pe}'^2} \left[\zeta^2(\tilde{x}) + 2\xi \zeta(\tilde{x}) \right] \left[\zeta^2(\tilde{x}) + 2\Delta_s \xi \zeta(\tilde{x}) \right] + C_2, \quad (\text{C.26})$$

avec

$$C_2 = \frac{1}{\pi a^2 C^3} \left[\frac{\langle \zeta^4 \rangle}{48} + \frac{\xi \langle \zeta^3 \rangle}{4} + \frac{11\xi^2 \langle \zeta^2 \rangle}{12} + 2\xi^2 \gamma \langle \zeta \rangle + \frac{1}{\text{Pe}'^2} \langle \zeta^3 (\zeta + 2\xi)^2 (\zeta + 2\Delta_s \xi) \rangle \right]. \quad (\text{C.27})$$

et $\gamma = D_b/k_a a$. Le calcul de la diffusivité effective donne finalement :

$$\begin{aligned} \frac{D_e}{D_b} = \frac{1}{\langle \zeta (\zeta + 2\xi) \rangle^3} \left[\langle \zeta^3 (\zeta + 2\xi)^2 (\zeta + 2\Delta_s \xi) \rangle \right. \\ \left. + \text{Pe}'^2 \left(\frac{1}{48} \langle \zeta^4 \rangle + \frac{1}{4} \xi \langle \zeta^3 \rangle + \frac{11}{12} \xi^2 \langle \zeta^2 \rangle + 2\xi^2 \gamma \langle \zeta \rangle \right) \right], \end{aligned} \quad (\text{C.28})$$

soit le résultat donné en (4.111). Dans la limite $\xi \rightarrow 0$, nous obtenons l'expression (3.89) :

$$\frac{D_e}{D_b} = \frac{1}{\langle \zeta^2 \rangle^3} \left[\langle \zeta^6 \rangle + \langle \zeta^4 \rangle \frac{\text{Pe}'^2}{48} \right]. \quad (\text{C.29})$$