



uOttawa

L'Université canadienne  
Canada's university

FACULTÉ DES ÉTUDES SUPÉRIEURES  
ET POSTDOCTORALES



FACULTY OF GRADUATE AND  
POSTDOCTORAL STUDIES

Francis Torres

AUTEUR DE LA THÈSE / AUTHOR OF THESIS

M.Sc. (Physics)

GRADE / DEGREE

Département de physique

FACULTÉ, ÉCOLE, DÉPARTEMENT / FACULTY, SCHOOL, DEPARTMENT

Études de la diffusion de particules ponctuelles (1) dans des milieux poreux périodiques et (2) dans des systèmes de rochets à fréquence finie par une méthode de calcul exact

TITRE DE LA THÈSE / TITLE OF THESIS

Dr. G. Slater

DIRECTEUR (DIRECTRICE) DE LA THÈSE / THESIS SUPERVISOR

CO-DIRECTEUR (CO-DIRECTRICE) DE LA THÈSE / THESIS CO-SUPERVISOR

EXAMINATEURS (EXAMINATRICES) DE LA THÈSE / THESIS EXAMINERS

Dr. I. L'Heureux

Dr. C. Py

Dr. S. Raymond

Gary W. Slater

Le Doyen de la Faculté des études supérieures et postdoctorales / Dean of the Faculty of Graduate and Postdoctoral Studies

**Études de la diffusion de particules ponctuelles (1)  
dans des milieux poreux périodiques et (2) dans  
des systèmes de rochets à fréquence finie par une  
méthode de calcul exact**

Francis Torres  
B.Sc. Université d'Ottawa 2005

THÈSE SOUMISE À LA FACULTÉ DES ÉTUDES SUPÉRIEURES ET  
POSTDOCTORALES DANS LE CADRE DES EXIGENCES DU  
PROGRAMME DE MAÎTRISE EN PHYSIQUE



uOttawa

© Francis Torres  
2008



Library and  
Archives Canada

Bibliothèque et  
Archives Canada

Published Heritage  
Branch

Direction du  
Patrimoine de l'édition

395 Wellington Street  
Ottawa ON K1A 0N4  
Canada

395, rue Wellington  
Ottawa ON K1A 0N4  
Canada

*Your file    Votre référence*  
*ISBN: 978-0-494-50928-9*  
*Our file    Notre référence*  
*ISBN: 978-0-494-50928-9*

**NOTICE:**

The author has granted a non-exclusive license allowing Library and Archives Canada to reproduce, publish, archive, preserve, conserve, communicate to the public by telecommunication or on the Internet, loan, distribute and sell theses worldwide, for commercial or non-commercial purposes, in microform, paper, electronic and/or any other formats.

The author retains copyright ownership and moral rights in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

**AVIS:**

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque et Archives Canada de reproduire, publier, archiver, sauvegarder, conserver, transmettre au public par télécommunication ou par l'Internet, prêter, distribuer et vendre des thèses partout dans le monde, à des fins commerciales ou autres, sur support microforme, papier, électronique et/ou autres formats.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

---

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms may have been removed from this thesis.

Conformément à la loi canadienne sur la protection de la vie privée, quelques formulaires secondaires ont été enlevés de cette thèse.

While these forms may be included in the document page count, their removal does not represent any loss of content from the thesis.

Bien que ces formulaires aient inclus dans la pagination, il n'y aura aucun contenu manquant.

  
**Canada**



À mon père, à qui je dois bien plus que j'ose mentionner.

À ma mère, la plus douce des anges.

## SOMMAIRE

La diffusion est un mécanisme de transport très important puisqu'elle se retrouve au coeur de nombreux problèmes de biologie, de médecine et de chimie. Une compréhension accrue de ce phénomène microscopique, surtout quand il se produit dans des milieux poreux, pourrait favoriser la modélisation, entre autres, de la dispersion de toxines dans les sols inondés ou dans la nappe phréatique, du transport de molécules à travers des membranes perméables ou encore de la migration de polyélectrolytes dans les gels d'électrophorèse. Cela pourrait aussi être utile pour optimiser les techniques d'électrophorèse ainsi que les méthodes de triage de particules. Cette diffusion peut être modélisée, par exemple, par un algorithme Monte Carlo (MC) de marche aléatoire sur un réseau.

Cette thèse comprend deux études, sous forme d'articles publiables, de la marche aléatoire de petites particules sur un réseau. Nous modélisons d'abord la diffusion de particules ponctuelles dans des systèmes périodiques de cavités identiques carrées ou cubiques reliées par des trous. La géométrie de ces cavités est paramétrisée afin de permettre l'étude de ces systèmes pour une variété de structures. La diffusion de particules dans ces systèmes est modélisée par une marche aléatoire sur un réseau avec un algorithme déjà développé dans le groupe de Gary W. Slater. Dans cette étude, l'algorithme MC peut être résolu exactement à l'aide d'une méthode de calcul numérique. Ceci réduit considérablement le temps nécessaire pour obtenir nos résultats précis, qui autrement nécessiteraient de longues simulations. Nous vérifions des prédictions théoriques et analytiques dans plusieurs limites asymptotiques et nous utilisons des fonctions d'interpolations pour modéliser nos résultats numériques.

Dans la deuxième étude, nous développons une nouvelle méthode matricielle de calcul exact, améliorant et généralisant une méthode précédente et surpassant ses limitations. Notre nouveau modèle est capable de traiter les marches aléatoires biaisées par des forces périodiques qui varient avec le temps. Nous avons choisi de modéliser le cas de particules qui diffusent dans un réseau bidimensionnel d'obstacles en forme de piège en présence d'une force externe (de fréquence non nulle et d'intensité arbitraire). Nous étudions les effets de la fréquence des forces appliquées sur les vitesses moyennes de particules de différentes tailles et on reproduit qualitativement des résultats expérimentaux. Comme dans le premier projet, ce nouvel algorithme peut être résolu exactement, ce qui nous donne les mêmes avantages, y compris la réduction du temps nécessaire pour obtenir des résultats très précis.

## SUMMARY

Diffusion is a transport process of great interest as it pertains to many problems in biology, medicine and chemistry. In particular, studies of diffusion taking place in porous systems could help to model processes such as toxins spreading in soils or groundwater, transport of materials through permeable membranes or polyelectrolyte migration in gel electrophoresis. A more thorough understanding of the details of diffusion at the microscopic level could be useful in designing optimized gels for electrophoresis as well as more precise sieving methods. In numerical studies, a common approach is to model diffusion by using a Monte Carlo (MC) algorithm of a random walk on a lattice. In this work, we use methodologies to solve these algorithms exactly and thus efficiently obtain precise results.

This thesis consists of two studies, in the form of publishable manuscripts, of the biased and unbiased random walk of small particles on a lattice. First, we model the diffusion of point-like particles in networks of identical periodic square and cubic cavities interconnected by holes. The geometry of these cavities is parameterized in order to study these systems for a variety of different cavity structures. The diffusion inside these systems is modeled by a random walk on a lattice with an algorithm previously developed by the Slater group. In this approach, the MC algorithm can be solved exactly, thereby reducing the time required to obtain precise results which would otherwise require lengthy simulations. We test theoretical predictions and validate analytical results for various asymptotic cases. Additionally, we develop interpolation functions to fit our exact numerical data.

In the second study, we develop a new matrix method of exact calculation by expanding and improving a previous model to overcome its limitations. Our new model is capable of treating random walks biased by periodic time-dependent fields. We chose to model the case of particles diffusing in a 2-D network of trap-shaped obstacles in the presence of an external force (of finite frequency and arbitrary strength). In these studies, we examine the effect that varying the frequency of the applied force has on the mean velocities of particles of different sizes. Using this approach, we are able to qualitatively reproduce known experimental results. As in the first project, this new algorithm can be solved exactly and thus provides the same advantages, including a significant reduction in the time required to obtain precise results.

## **Déclaration d'originalité**

J'atteste ici que le travail présenté dans cette thèse est le fruit de mes efforts, sous la supervision de Gary W. Slater, et est, au meilleur de ma connaissance, inédit. J'ai écrit les deux articles présentés avec l'aide de mon superviseur Gary W. Slater, ainsi que celle des Drs. Michel G. Gauthier et Mykyta V. Chubynsky. Les deux codes présentés dans cette thèse ont été écrits par moi-même, m'inspirant d'algorithmes développés auparavant par les Drs. Michel G. Gauthier et Jean-François Mercier.

Dans le deuxième article, mon superviseur et moi avons trouvé les idées pour développer le nouvel algorithme généralisé utilisé qui y est présenté.

Enfin, le premier article présente de nouveaux résultats analytiques pour les coefficients de diffusion. Ces résultats sont basés sur des expressions connues pour des temps de sortie et des capacités électriques. Cette partie de l'article a été développée par le Dr. Mykyta V. Chubynsky.

## REMERCIEMENTS

J'aimerais d'abord remercier mon superviseur, Gary W. Slater, pour son expertise, son enthousiasme contagieux et sa patience, et mes collègues Michel G. Gauthier et Mykyta V. Chubynsky pour leur contribution à mes articles.

Je remercie également mes compagnons de travail : David Sean, Sean Kelly, Christine Kingsburry, Antoine Dubé, Martin Bertrand, Martin Kenward, Jean-François Mercier, Sébastien Casault, Owen Hickey, Hendrick De Haan, et le Dr. Ivan L'Heureux pour son encouragement et sa bonne humeur.

Enfin, j'aimerais remercier les membres de ma famille pour leur soutien. Merci à mes parents, à mon parrain André, mes deux frères, Alexandre Bolduc pour les sourires et encouragements et Janelle pour l'amour et les biscuits délicieux.

# Table des matières

Sommaire	iii
Summary	iv
Déclaration d'originalité	v
Remerciements	vi
Table des matières	vii
Table des figures	x
<b>1 Introduction</b>	<b>2</b>
1.0 Avant-propos	2
1.1 Mouvement brownien	5
1.2 Théorie de la diffusion	6
1.2.1 Vue microscopique	6
1.2.2 Vue macroscopique (Lois de Fick)	9
1.3 Prédiction de Berezhkovskii et al.	12
1.4 Le système étudié par J.-F. Mercier [27]	16
1.5 Algorithme Monte Carlo de la marche aléatoire sur un réseau	20
1.5.1 Marche aléatoire en une dimension	20
1.5.2 Généralisations de l'algorithme Monte Carlo en $d$ dimensions	23
1.6 Solutions exactes de l'algorithme MC	26
1.6.1 Méthode générale pour une force de fréquence nulle	27
1.6.2 Méthode pour force très petite	33
1.7 Rochets	40
1.8 Revue de l'étude de Boyde et To	42
	<b>vii</b>

1.9	Présentation de la thèse	44
1.10	Autres contributions	45
<b>2</b>	<b>Analytical and numerically exact diffusion coefficients for a point-like particle in a periodic network of cavities</b>	<b>46</b>
I.	Small-hole limit : Analytical results	49
A.	General Theory	49
B.	A square hole	50
C.	An elliptic hole	50
D.	The 2D case	51
E.	Comparison to the case of large circular obstacles	51
II.	Relation between the 2D and 3D problems	51
III.	Methodology for the numerical calculations	52
A.	Monte Carlo lattice simulations	52
B.	Using a weak external field	53
C.	Exact numerical calculations	53
D.	Details of the numerical procedure	53
IV.	Numerical results	54
A.	Cavities with square holes in 3D	54
B.	Elongated holes in 3D	56
C.	2D arrays	58
V.	Discussion	59
VI.	Acknowledgements	61
<b>3</b>	<b>Biased random-walks on a lattice : Exact numerical method to study the effect of alternating fields in disordered and asymmetric systems of obstacles</b>	<b>63</b>
<b>4</b>	<b>Étude supplémentaire : Utiliser des champs alternatifs pour déloger des particules dans des gels d'électrophorèse</b>	<b>68</b>
4.1	Résultats expérimentaux	69
4.2	Méthodologie	71
4.3	Résultats et discussion	72

<b>5</b>	<b>Conclusion</b>	<b>76</b>
5.1	Résumé du projet de diffusion	76
5.2	Résumé du projet de rochet brownien	78
5.3	Recherche supplémentaire	80
5.4	Dernières remarques	80
<b>A</b>	<b>Code en Maple</b>	<b>82</b>
<b>B</b>	<b>Diffusion of small particles in a network of square cavities : exact numerical results</b>	<b>84</b>
	Summary	85
	Methodology	86
	Lattice Monte Carlo (LMC) and Continuum	86
	Exact Calculations for LMC	86
	Exact numerical results	86
	Three-Dimensional Network	86
	Conclusions	87
	Acknowledgements	87
	References	87
<b>C</b>	<b>Bibliographie</b>	<b>88</b>

## Table des figures

1.1	Représentation microscopique d'un trajet de diffusion d'une particule (personnalisée) bombardée par les molécules du solvant (représentées par les sphères foncées qui s'agitent).	7
1.2	a) Une concentration non uniforme (en $x$ ) de particules initialement située dans des tranches de largeur $L$ alignées sur l'axe $x$ . À chaque intervalle de temps $\Delta t$ , les particules effectuent un déplacement de $\pm L$ dans la direction $x$ et traversent une surface $A$ qui est perpendiculaire à l'axe $x$ .	9
1.3	a) Un réseau tridimensionnel de cavités sphériques de rayon $R$ reliées par des tubes cylindriques de longueur $L$ et de rayon $b$ . b) Un réseau de cavités cubiques de longueur $R$ reliées par les mêmes tubes qu'en (a).	13
1.4	a) Représentation tridimensionnelle des obstacles sphériques pour des rayons $R$ entre $\xi \leq 2R \leq 10\xi$ , où $\xi$ est la taille du pas de réseau si le diamètre de l'obstacle demeure égal à 1. b) Représentation bidimensionnelle de ces obstacles de même taille.	17
1.5	a) Systèmes périodiques d'obstacles ronds ou sphériques étudiés par Mercier. b) Les systèmes périodiques de cavités carrées étudiés au chapitre 2.	19
1.6	Représentation du problème de premier passage. a) On modélise le mouvement continu d'une particule. b) La particule est placée au milieu entre deux murs à une distance $2a$ l'un de l'autre. c) La particule est absorbée. d) On décale les murs. e) La particule recommence.	21
1.7	Une représentation de la marche aléatoire en une dimension. Les sauts sont discrets (de taille discrète) et exécutés à chaque incrément de temps avec une probabilité dans chaque direction.	23
1.8	Réseau 2-D sans obstacle. La particule est la case plus foncée. On applique une force externe $F$ orientée Nord-Est.	24
1.9	a) Un exemple de réseau 2-D. Les cases sont numérotées de 1 à 6 et représentent les sites libres que la particule peut occuper. Les cases obscures sont les obstacles. b) Le même réseau périodique illustré de plus loin	28
1.10	Des exemples de rochets. a) La clef à boulons ( <i>Wikipedia</i> ) b) le rochet de Feyn-	

	man ( <i>Wikipedia</i> ). c) Dessin explicatif du principe d'exploitation de l'asymétrie ( <i>Wikipedia</i> ) d) Exemple de rochet étudié par l'équipe de Gary Slater	40
1.11	a) Le champ DC pousse la particule dans un sens ; elle a rarement l'occasion de revenir en arrière pour se déloger du piège. b) Application d'un champ ou force AC pour déloger la particule.	41
1.12	Figures tirées de l'article de Boyde et To (16), avec permission. a) Mobilité de particules sphériques chargées en fonction du temps d'application du champ. On applique un champ AC avec un ratio de temps d'application des champs positif et négatif de 2. Les vitesses sont plus élevées pour des signaux de hautes fréquences. b) Gel d'électrophorèse.	42
2.1	(a) Three-dimensional (3D) network of cubic cavities interconnected via doorways, where $a$ is the radius of the doors, $R$ is the side length of a square cavity and $L$ is the length of the tubes.	48
2.2	The system of spherical obstacles studied by Mercier and Slater	52
2.3	The scaled diffusion coefficient $D^*$ for the 3D array of cavities with square holes, as a function of the relative hole width $a/R$ .	55
2.4	For the 3D array of cavities with square holes, the slope of the scaled diffusion coefficient $D^*$ as a function of the relative hole width $a/R$	55
2.5	The scaled diffusion coefficient $D^*$ for the 3D array of cavities with square holes, as a function of the relative hole width $a/R$ . Raw data for cavity sizes $R = 100$ and $250$ are shown,	56
2.6	The scaled diffusion coefficient $D^*$ for the 3D array of cavities with square holes, as a function of the relative hole width $a/R$ . The numerical data	56
2.7	The dependence of the scaled diffusion coefficient on the hole length for arrays of cubic cavities connected by rectangular holes, when the relative hole width $a/R$ is fixed at 0.02.	57
2.8	The dependence of the scaled diffusion coefficient on the hole width for arrays of cubic cavities connected by rectangular holes, when the relative hole length $b/R$ is fixed at 0.28.	58
2.9	The scaled diffusion coefficient $D^*$ for 2D arrays of cavities with holes, as a function of the relative hole half-width $a/R$ , for small $a/R$ , compared to an inverse logarithmic fitting function.	58
2.10	The scaled diffusion coefficient $D^*$ for 2D arrays of cavities with holes, as a function of the relative hole half-width $a/R$ , for large $a/R$ , compared to the sum of the first three terms of the expansion around $a/R = 0.5$ ,	59
2.11	The scaled diffusion coefficient $D^*$ for 2D arrays of cavities with holes, as a function of the relative hole half-width $a/R$ , for the whole range of $a/R$ , compared to the interpolation formula given in the legend and obtained as described in the text.	60
3.1	(a) A 2D lattice with obstacles (in dark) and periodic boundary conditions. Particles of sizes $a \times a$ and $2a \times 2a$ (in grey) jump to neighboring sites (if they are not occupied by obstacles) at every time step.	65

3.2	(a) Net velocity vs the amplitude of the external DC force (pointing in the $+x$ direction) for the system shown in Fig. 1(a).	66
3.3	(a) Net velocity vs the amplitude of the external AC force for the small particle in the system shown in Fig. 1(a).	66
4.1	Les résultats de l'étude de Boyde et To (16), reproduits avec permission. La mobilité relative (vitesse divisée par la vitesse des particules de diamètre 59 nm qui migrent simultanément dans le même gel) en fonction de la durée d'application du champ vers l'avant ou du temps d'interruption	69
4.2	a) Structure des champs utilisés dans l'étude des temps d'interruptions du champ. b) Structure des champs utilisés dans l'étude où l'on garde un ratio constant de la durée d'application vers l'avant et vers l'arrière de 2.	70
4.3	Le réseau périodique utilisé pour représenter le gel d'électrophorèse étudié par Boyde et To. Les cases blanches sont les sites libres du réseau. Les cases noires sont les obstacles.	72
4.4	a) Nos résultats numériques pour l'étude du champ interrompu. La vitesse augmente avec la durée de l'interruption du champ. Le champ vers l'avant est appliqué pour une durée constante de 20 incréments de temps. Le champ appliqué a une intensité relative de 0.5.	73
4.5	a) Nos résultats numériques pour la vitesse en fonction de la durée d'application du champ vers l'avant, tout en gardant un ratio constant de la durée vers l'avant et vers l'arrière de 2. On varie la valeur du champ externe appliqué.	74
A.1	(a) A 3-D network of cubic cavities interconnected with tubes. (b) 2-D network of square cavities interconnected with tubes, where $a$ is the radius of the tubes	86
A.2	(a) Testing Berezhkovskii <i>et al.</i> 's prediction. Data for a 3-D network of cubic cavities when $a/R$ is very small. (b) Same as in a), but with	86
A.3	(a) Results for a 2-D network of square cavities. We found a surprising inverse logarithmic relation when $a/R$ is very small	87

# Chapitre 1

---

## Introduction

### 1.0 Avant-propos

La diffusion est un phénomène de transport à l'échelle microscopique qui s'avère très intéressant puisqu'il se retrouve partout : le parfum des lilas qui se répand au printemps, l'énergie nucléaire du Soleil sous forme de photons qui traversent multiples couches gazeuses, liquides et plasmiques, ou tout simplement la dispersion de la crème dans un café. Une meilleure compréhension de la diffusion pourrait permettre entre autres la modélisation de la propagation de toxines dans les sols inondés. Nous pouvons aussi imaginer des applications médicales, par exemple l'étude de la diffusivité d'un médicament dans une pilule à structure interne configurée sur mesure [1–6].

Pour élargir le champ de nos connaissances sur la diffusion, notre premier projet de recherche examine la diffusion de particules browniennes. Notre but est d'étudier et d'explorer la diffusion de petites particules dans des milieux poreux de différentes configurations tels les gels [7], les sols terreux [8] ou encore les nanostructures cristallines hautement ordonnées [9]. Afin de modéliser la diffusion de particules, nous utilisons les algorithmes Monte Carlo (MC) de marche aléatoire [10, 11], lesquels sont souvent utilisés pour représenter divers problèmes en physique, biologie et chimie. La marche aléatoire est une approche probabiliste qui peut être utile pour modéliser la migration de protéines dans des gels d'électrophorèse, la dynamique de la bourse ou le mouvement brownien de particules.

Dans ce projet, nous utilisons un algorithme de marche aléatoire pour déterminer le coefficient de diffusion d'une particule brownienne lorsque la force externe est nulle et que la particule se déplace dans un milieu poreux, en 2-D ou 3-D. Plutôt que de simuler cette marche aléatoire, nous utilisons une méthode de calcul exact de la solution numérique de l'algorithme de marche aléatoire et nous comparons nos résultats exacts à des prédictions analytiques. Notre méthode de calcul exact nous permet de comparer nos prédictions à nos résultats et ainsi valider le modèle analytique. À long terme, nous cherchons à modéliser la diffusion de particules dans des milieux poreux représentés par des cavités interconnectées. En guise de premier pas, nous examinons d'abord des systèmes simples de cavités identiques reliées par des trous, dans des réseaux 2-D et 3-D. Une étude plus complète et plus représentative des systèmes que l'on retrouve dans la nature pourra suivre avec des cavités de différentes formes, reliées par des trous différents ou par des canaux de longueur arbitraire.

Notre second projet de recherche est en quelque sorte une extension naturelle du premier. Nous poursuivons l'étude du mouvement brownien avec l'ajout d'une force externe arbitraire (non nulle) qui biaise le mouvement brownien et ce sont les vitesses globales moyennes des particules qui nous intéressent. En outre, nous appliquons des champs pulsés pour mesurer l'effet de fréquences choisies sur les particules browniennes chargées. Nous utilisons un algorithme MC pour des forces (champs) externes non nulles, et nous développons une nouvelle méthode de calcul exact de la solution numérique de cet algorithme pour le cas où la fréquence est finie. Comme les temps de calcul de nos méthodes exactes sont beaucoup plus courts et les résultats plus précis que ceux obtenus au moyen des simulations MC, ces méthodes de calcul exact nous permettent de réduire considérablement le temps requis pour obtenir nos résultats dans ces deux projets. De plus, ceci nous permet d'étudier des effets subtils que les erreurs statistiques de simulations MC auraient cachées.

L'étude du mouvement brownien biaisé dévoile de nouveaux phénomènes avec un potentiel technologique intéressant. Considérons des rochets browniens construits à l'échelle moléculaire [12, 13]. Le principe de rochet moléculaire suggère des techniques de triage de particules microscopiques selon leur taille ou leur charge [14, 15]. Aussi, l'application d'un champ externe alternatif peut être utile pour contourner le phénomène de blocage de protéines dans les gels d'électrophorèse [16].

Le domaine de la médecine pourrait démontrer un intérêt pour une technique efficace de triage de particules nanomagnétiques ou électriques selon leur taille. Par exemple, dans

le domaine de la médecine nucléaire, on cherche à combattre les tumeurs et cancers par l'usage de capsules nanomagnétiques porteuses d'un médicament ou d'une dose radioactive [1, 17–21]. Certains traitements de tumeurs reposent sur l'idée de bloquer une artère qui alimente un organe cancéreux avec une capsule contenant une dose radioactive. En plus de bloquer l'alimentation sanguine de l'organe ciblé, la dose radioactive détruit les tumeurs tout en minimisant les dégâts aux organes environnants. Ce blocage étant mécanique, la taille de la capsule doit être optimale afin de se rendre à cet organe et se loger dans un conduit sanguin spécifique (par exemple, le traitement de tumeur au foie [22, 23]). Malheureusement, la production de capsules de taille homogène est complexe. Typiquement, une population de nanoparticules (capsules) est produite avec un écart-type important sur la valeur du diamètre. La mise au point d'une méthode de triage efficace et précise de ces capsules pourrait contribuer de façon considérable à l'avancement de ces thérapies.

Cette thèse prend la forme d'une *thèse par articles*. Les chapitres 2 et 3 présentent les manuscrits de recherche : “*Analytical and numerically exact diffusion coefficients for a point-like particle in a periodic network of cavities*” et “*Biased random-walks on a lattice : Exact numerical method to study the effect of alternating fields in disordered and asymmetric systems of obstacles*”. Le chapitre 4 présente une extension de l'étude présentée au chapitre 3. Nous appliquons la nouvelle méthode de calcul pour reproduire qualitativement des résultats expérimentaux de Boyde et To [16].

Les articles de recherche faisant l'objet de cette étude sont limités en taille à cause des contraintes liées à leur soumission pour publication. Pour cette raison, nous présentons le contexte au lecteur dans les sections suivantes (1.1 à 1.10), incluant les théories et les concepts clés utilisés et d'autres informations pertinentes pouvant faciliter la compréhension de la thèse. Nous débutons avec une revue du mouvement brownien, fil conducteur de la thèse, ainsi qu'une revue de la théorie générale de la diffusion, comprenant entre autres les lois de Fick [24]. Nous enchaînons avec une brève revue de la théorie qui a servi à produire un modèle analytique, soit les dérivations mathématiques de Berezhkovskii *et al.* [25, 26]. Nous présentons aussi une étude de la diffusion semblable à celle présentée au chapitre 2, effectuée par le Dr. Jean-Francois Mercier [27], à des fins de comparaisons. Ensuite, nous discutons en détail les algorithmes MC de marche aléatoire pour des champs externes nuls et non nuls [28–31]. Nous présentons une méthode de calcul exact [28–31] pour obtenir la solution numérique de chacune de ces formulations d'algorithmes. Nous couvrons ensuite les concepts

de rochet et rochet brownien, thèmes importants du chapitre 3, incluant quelques exemples d'applications et d'études précédentes [16]. Enfin, une liste de mes travaux et contributions réalisés dans le cours de mon programme de maîtrise est présentée.

Nous concluons la thèse avec un chapitre sur les résultats obtenus et la contribution potentielle de cette thèse pour de futurs projets de recherche.

## 1.1 Mouvement brownien

Le mouvement brownien est l'agitation thermique que l'on observe lorsqu'une molécule ou une particule baigne dans un solvant (nous ne discutons pas du cas de gaz dans cette thèse). Les molécules du solvant s'agitent et se déplacent dans toutes les directions. La particule observée est donc bombardée de tous les côtés et on observe des déplacements aléatoires. D'ailleurs, en moyenne, pour des temps assez longs, cette particule brownienne semble se promener autour de sa position initiale.

Le terme 'brownien' nous vient du botaniste anglais Robert Brown qui, en 1827, observa au microscope une agitation constante et aléatoire de petites particules venant du pollen d'une fleur de l'espèce *Clarkia pulchella* [32, 33]. Croyant d'abord que ce mouvement devait venir d'une activité vivante, il dut changer d'avis par la suite en observant le même phénomène chez des particules inorganiques provenant de minéraux. L'explication mathématique du mouvement appelé brownien n'est apparue qu'en 1905, année marquante pour la physique, alors qu'Albert Einstein publie cinq grands articles dont le deuxième traite de ce mouvement [34]. En effet, plusieurs s'étaient heurtés à la complexité de mesurer la vitesse d'une telle particule brownienne mais Einstein a démontré que la quantité à mesurer est en fait le *déplacement carré moyen*, puisque le déplacement moyen est nul. Il a démontré qu'à l'aide de la variation du déplacement carré moyen en fonction du temps écoulé, on pouvait déterminer la taille d'une particule observée sous un microscope. Il a prédit, notamment, que le déplacement carré moyen de la particule dans un liquide doit être inversement proportionnel à la taille de cette particule, et proportionnel au temps écoulé. La particule se déplace en fait selon la loi suivante :

$$\langle x^2(t) \rangle = \frac{k_B T}{f(R)} 2t = \frac{k_B T}{6\pi\eta R} 2t, \quad (1.1)$$

où  $\langle x^2(t) \rangle$  est le déplacement carré moyen en une dimension,  $t$  est le temps écoulé,  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $T$  est la température en Kelvin (donc  $k_B T$  est l'énergie thermique [35]),  $f(R)$  est le coefficient de frottement visqueux entre une particule sphérique de rayon  $R$  et le fluide ( $f(R) = 6\pi\eta R$ , selon la loi de Stokes [36]), et  $\eta$  est la viscosité de ce fluide. En conséquence (Éq. (1.1)), nous devons nous assurer que nos algorithmes MC respectent la loi de diffusion  $\langle x^2(t) \rangle \sim t$ .

Nous voyons que le déplacement carré moyen dépend directement de la température  $T$ ; toutefois, il est important de noter que la viscosité du fluide  $\eta$  dépend elle aussi de la température. Dans les faits, la température joue un rôle plus important sur la viscosité (qui diminue avec la température, dans le cas d'un fluide) que sur l'énergie thermique  $k_B T$ , de sorte que le déplacement carré moyen augmente plus vite que le suggère l'Éq. (1.1) avec la température. Par exemple, avec une variation de température de  $293^\circ\text{K}$  à  $313^\circ\text{K}$ , la contribution de  $k_B T$  augmente de 7%, tandis que la viscosité de l'eau diminue de 35%. Le résultat est une augmentation de 65% du déplacement carré moyen en une dimension, si le solvant utilisé est l'eau [37, 38].

## 1.2 Théorie de la diffusion

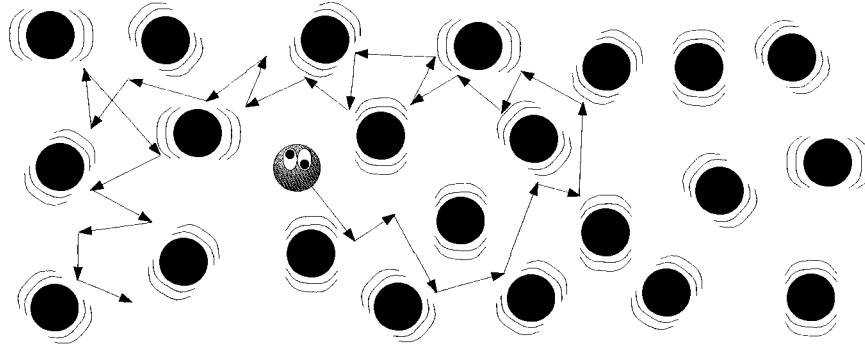
La diffusion d'une particule dans un liquide est le résultat du mouvement brownien expliqué à la section précédente. Lorsque l'on réduit le nombre de facteurs externes pouvant agir sur le mouvement de la particule et que celle-ci se retrouve dans un milieu avec une faible concentration de particules, la friction causée par la viscosité du liquide et l'agitation thermique deviennent les agents responsables de la dynamique de cette particule brownienne. Il s'agit alors du phénomène d'auto-diffusion.

La diffusion est un mécanisme de transport très important à l'échelle microscopique. À cette échelle, l'énergie thermique  $k_B T$  n'est plus négligeable. C'est d'ailleurs l'énergie thermique qui est responsable de la danse hypnotique du lait qui se mélange au café sans l'aide d'une agitation externe (cuillère, bâtonnet à café, etc).

Voici maintenant un rappel de la théorie de la diffusion et des lois qui guident sa dynamique. La vue microscopique de ce phénomène est discutée en premier, pour être suivie de la vue macroscopique (les lois de Fick).

### 1.2.1 Vue microscopique

À l'échelle microscopique, une particule est surtout influencée par l'énergie thermique. La dynamique d'une particule est liée aux collisions avec ses voisines, ainsi qu'avec les surfaces de son milieu. Si l'on considère une particule dans un milieu rempli d'un solvant libre, l'énergie thermique du solvant cause plusieurs collisions entre la particule et ce liquide. On assiste alors à un mouvement sporadique (Fig. 1.1).



**Fig. 1.1** Représentation microscopique d'un trajet de diffusion d'une particule (personnalisée) bombardée par les molécules du solvant (représentées par les sphères foncées qui s'agitent).

Tout d'abord, le coefficient de diffusion en une dimension de la particule est la mesure du déplacement carré moyen [39, 40], ou la variance du déplacement, divisé par le temps requis pour se déplacer :

$$D = \frac{\langle \Delta x^2 \rangle}{2t} = \frac{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2}{2t}, \quad (1.2)$$

où  $D$  est le coefficient de diffusion (en unité de  $m^2/s$ ) et  $x = x(t)$  est le déplacement de la particule après un temps  $t$ .

Dans un cas stationnaire, où le mouvement est isotrope, nous avons  $\langle x \rangle = 0$  et  $\langle x^2 \rangle = 2Dt$ . Si l'on considère un mouvement en  $d$  dimensions, nous remplaçons  $x$  par la position  $r$  à partir de l'origine et nous avons :

$$\langle r^2 \rangle = \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle + \dots = 2dDt. \quad (1.3)$$

Tel que mentionné précédemment, la dynamique du mouvement est gouvernée par l'énergie thermique et la viscosité. Le coefficient de diffusion d'une particule sphérique de rayon  $R$  dans un liquide de viscosité  $\eta$  peut s'écrire avec la relation de Stokes-Einstein [36] :

$$D = \frac{\langle r^2 \rangle}{2dt} = \frac{k_B T}{6\pi\eta R}. \quad (1.4)$$

Nous pouvons aussi décrire la diffusion lorsque nous appliquons une force externe pour biaiser le mouvement. Langevin [41] propose une approche intéressante où la particule brownienne de masse  $m$  est soumise à un bruit (terme aléatoire en fonction du temps) et à deux forces : celle de la friction et celle d'une force externe arbitraire. La dynamique de cette particule doit répondre à la physique Newtonienne, soit :

$$\Sigma F = -f(R) \times v + F_{ext} + \xi(t) = ma, \quad (1.5)$$

où  $a$  est l'accélération de la particule de masse  $m$  et de rayon  $R$ ,  $f(R)$  est le frottement visqueux (déjà expliqué plus haut),  $v$  est la vitesse de la particule,  $\xi(t)$  est la contribution du bruit (qui représente des fluctuations aléatoires en fonction du temps) et  $F_{ext}$  est la force externe appliquée sur la particule.

Dans un cas suratténué, le terme de bruit ( $\xi(t)$ ) est en moyenne nul et la vitesse devient rapidement constante (donc, l'accélération devient nulle). La vitesse moyenne est alors donnée par le ratio de la force externe sur le frottement visqueux :

$$v = \frac{F_{ext}}{f(R)}. \quad (1.6)$$

Si nous considérons le frottement visqueux donné par la relation de Stokes [36] pour une particule sphérique de rayon  $R$ , nous avons :

$$v = \frac{F}{6\pi\eta R}. \quad (1.7)$$

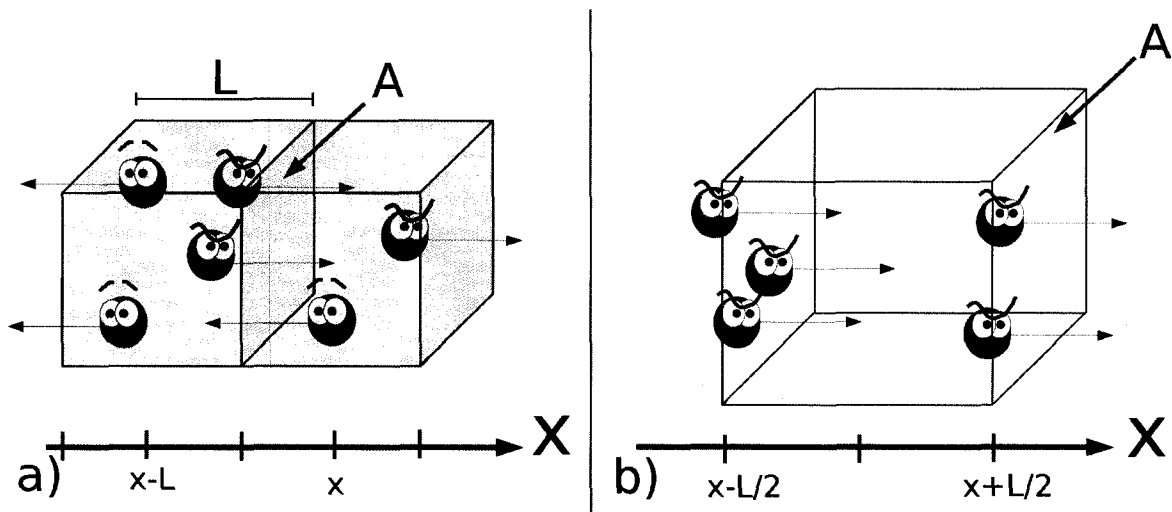
Avec cette expression de la vitesse, la formule de diffusion s'écrit :

$$D = \frac{k_B T}{f(R)} = \frac{k_B T}{F} v. \quad (1.8)$$

Cette équation décrit la relation de Nernst-Einstein qui est valide pour des forces externes  $F$  très petites. Cette relation est très importante pour l'algorithme développé dans notre premier projet. Elle permet d'obtenir les coefficients de diffusion exacts par l'entremise des vitesses globales moyennes exactes. Une explication détaillée est fournie à la section 1.6 *Solutions exactes de l'algorithme MC*.

### 1.2.2 Vue macroscopique (Lois de Fick)

La sous-section précédente décrit la dynamique d'une particule dans un solvant agité par l'énergie thermique. Qu'en est-il du comportement d'une concentration de particules? Une approche macroscopique est plus adaptée pour décrire un tel problème.



**Fig. 1.2** a) Une concentration non uniforme (en  $x$ ) de particules initialement située dans des tranches de largeur  $L$  alignées sur l'axe  $x$ . À chaque intervalle de temps  $\Delta t$ , les particules effectuent un déplacement de  $\pm L$  dans la direction  $x$  et traversent une surface  $A$  qui est perpendiculaire à l'axe  $x$ . b) Dans chaque tranche de volume  $A \times L$ , des particules entrent et sortent à chaque intervalle de temps  $\Delta t$ .

D'abord, imaginons une distribution non uniforme de particules sur l'axe des  $x$ . Nous discrétisons cet axe en tranches de volume  $A \times L$  alignées sur l'axe  $x$  (Fig. 1.2(a)). À chaque incrément de temps  $\Delta t$ , les particules effectuent un déplacement de  $\pm L$  de façon équiprobable (la moitié des particules dans une tranche va à gauche, l'autre moitié va à droite) et traversent une surface  $A$  perpendiculaire à cet axe de déplacement (l'axe des  $x$ ). Il s'en suit que la quantité de particules qui traverse une surface  $A$  dans une direction particulière (de gauche à droite sur l'axe des  $x$  ou vice-versa) dépend uniquement du nombre de particules

à gauche et à droite de cette surface au moment des sauts. Prenons, par exemple, la surface  $A$  située à  $x - L/2$  (Fig. 1.2(a)). Nous obtenons le nombre net de particules qui traversent cette surface de gauche à droite comme suit :

$$\frac{1}{2}(N(x - L) - N(x)) \quad (1.9)$$

où  $N(i)$  est le nombre de particules dans la boîte de volume  $A \times L$  centrée à la position  $i$ .

Comme ces boîtes sont une discrétisation arbitraire, nous pouvons les rendre très minces ( $L \rightarrow 0$ ) et selon la définition de la dérivée,

$$\frac{1}{2}(N(x - L) - N(x)) = -\frac{L}{2} \frac{\partial N}{\partial x}. \quad (1.10)$$

Ensuite, nous définissons une concentration de particules,  $C(x)$ , comme la quantité de particules dans une boîte divisée par le volume de celle-ci :

$$C(x) \equiv \frac{N(x)}{A \times L}. \quad (1.11)$$

Nous définissons aussi un flux de particules à travers une surface  $A$ , en unité de nombre de particules par unité de temps et de surface ( $[N]s^{-1}m^{-2}$ ) :

$$J_x = \frac{1}{A\Delta t} \left( -\frac{L}{2} \frac{\partial N}{\partial x} \right) = -\frac{L}{2A\Delta t} \left( \frac{\partial(A \times L \times C)}{\partial x} \right) \quad (1.12)$$

$$= -\frac{L^2}{2\Delta t} \left( \frac{\partial C}{\partial x} \right). \quad (1.13)$$

Le facteur  $L^2/2\Delta t$  correspond au coefficient de diffusion  $D$  en une dimension présenté à l'Éq. (1.2) pour une marche aléatoire discrétisée (des sauts de  $\pm L$  à chaque intervalle de temps  $\Delta t$ ). De cette façon, nous obtenons la première loi de Fick en une dimension :

$$J_x = -D \frac{\partial C}{\partial x}. \quad (1.14)$$

Nous posons l'hypothèse que le coefficient  $D$  est indépendant de la position  $x$ . Cette loi décrit le flux de particules en fonction du gradient spatial de la concentration de particules. Il est nul quand la distribution de particules est uniforme. Nous déduisons de cette loi qu'un flux

linéairement proportionnel au gradient de la concentration s'installe pour rétablir l'équilibre, soit une distribution uniforme de particules.

Nous avons considéré ce qui se produit à travers une surface  $A$  ; maintenant, considérons une boîte de volume  $A \times L$ . À chaque intervalle de temps  $\Delta t$ , une quantité de particules entre et sort de cette boîte (Fig. 1.2(b)). Nous définissons la variation du nombre de particules dans la boîte centrée au point  $x$  par les flux de particules passant de gauche à droite à travers les surfaces  $A$  situées aux points  $x - L/2$  et  $x + L/2$  :

$$\frac{\partial N}{\partial t} = A \times J_x(x - L/2) - A \times J_x(x + L/2) \quad (1.15)$$

$$= -A(J_x(x + L/2) - J_x(x - L/2)). \quad (1.16)$$

Pour des boîtes infiniment minces ( $L \rightarrow 0$ ), cette équation devient

$$\frac{1}{A \times L} \frac{\partial N}{\partial t} = -\frac{1}{L}(J_x(x + L/2) - J_x(x - L/2)) = -\frac{\partial J_x}{\partial x} \quad (1.17)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial J_x}{\partial x}, \quad (1.18)$$

où  $C = N(A \times L)^{-1}$  est la concentration (Éq. (1.11)).

Cette dernière équation est aussi connue sous le nom de *équation de continuité*.

Si nous combinons l'Éq. (1.17) avec l'Éq. (1.14), nous obtenons la deuxième loi de Fick en une dimension :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} = -\frac{\partial}{\partial x} \left( -D \frac{\partial C}{\partial x} \right) = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}. \quad (1.19)$$

où le coefficient de diffusion  $D$  est indépendant du temps et de l'espace ( $D \neq D(x, t)$ ).

Cette loi, aussi appelée *équation de diffusion* [35], décrit la variation temporelle et spatiale de la distribution de particules. Afin d'utiliser cette équation pour définir la concentration en un point à un temps donné, il nous faut l'expression de la concentration initiale  $C(x, t = 0)$  ainsi que les conditions aux frontières. Prenons, par exemple, le cas où on injecte une quantité de particules  $N$  au temps  $t = 0$  à la position  $x = 0$ . La condition initiale est

donc  $C(x, 0) = \delta(x) \times N$ , où  $\delta$  est la fonction delta Dirac, et nous faisons l'hypothèse que les particules sont dans un espace sans obstacle, sans force externe appliquée. Avec cette condition initiale, nous solutionnons l'Éq. (1.19) pour obtenir

$$C(x, t) = \frac{N}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(\frac{-x^2}{4Dt}\right), \quad (1.20)$$

qui est une solution normalisée afin de respecter la condition suivante :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} C(x, t) dx = N. \quad (1.21)$$

Nous voyons que cette solution a la forme d'une distribution gaussienne où la moyenne  $\langle x \rangle$  est nulle et la variance  $\langle \Delta x^2 \rangle = 2Dt$ . Nous trouvons donc les résultats :

$$\langle x(t) \rangle = 0 \quad ; \quad \langle \Delta x^2 \rangle = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 = 2Dt. \quad (1.22)$$

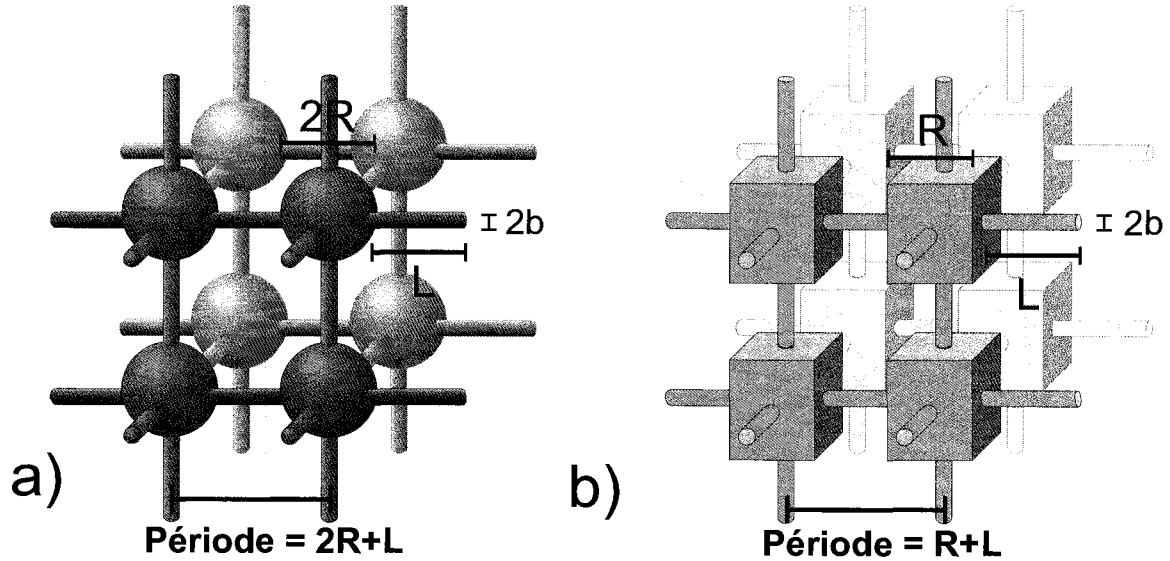
Il s'agit du résultat présenté à la sous-section 1.2.1 pour la diffusion en une dimension (Éq. (1.3), quand  $d = 1$ ).

Ces lois expliquent la tendance d'un système à rétablir une distribution uniforme de particules, ce qui est consistant avec le concept d'entropie (un système tend vers le désordre, et le désordre optimal correspond à une distribution uniforme). Les lois de Fick sont souvent utilisées pour décrire la diffusion dans une multitude de problèmes biologiques et chimiques.

### 1.3 Prédiction de Berezhkovskii et al.

L'équipe de Berezhkovskii, Zitsermann et Shvartsman, motivée par des avancées technologiques dans la fabrication de nanomatériaux ordonnés comprenant des cavités identiques et périodiques [9], a publié des prédictions sur le comportement du coefficient de diffusion de particules ponctuelles dans des réseaux tridimensionnels de cavités sphériques (Fig. 1.3(a)) de rayon  $R$  interconnectées par des tubes cylindriques de longueur  $L$  et de rayon  $b$  [25]. Bien entendu, les cavités sont remplies du milieu liquide dans lequel la diffusion de la particule aura lieu. Ces chercheurs ont aussi présenté des résultats pour des cavités cubiques

de longueur  $R$  (Fig. 1.3(b)). Dans leur article [25], ils présentent une formule reliant le coefficient de diffusion effective d'une particule aux paramètres géométriques des cavités. On parle de diffusion effective lorsque le temps écoulé est suffisamment long pour que la moyenne du déplacement au carré soit beaucoup plus grande que le carré de la période du réseau :  $\langle r^2 \rangle \gg (2R + L)^2$  pour des cavités sphériques, par exemple.



**Fig. 1.3** a) Un réseau tridimensionnel de cavités sphériques de rayon  $R$  reliées par des tubes cylindriques de longueur  $L$  et de rayon  $b$ . b) Un réseau de cavités cubiques de longueur  $R$  reliées par les mêmes tubes qu'en (a).

Selon l'hypothèse de Berezhkovskii *et al.*, lorsque  $b \ll R$ , la particule se promène dans chaque petite section du volume de la cavité, et ce plusieurs fois, avant de trouver une sortie de forme circulaire. La position moyenne de la particule est donc le centre de la cavité et l'on peut réduire le problème de diffusion à un problème de marche aléatoire où la particule se déplace du centre d'une cavité au centre d'une cavité adjacente, périodiquement.

En partant de la relation trouvée à la sous-section 1.2.1,  $D = \langle r^2 \rangle / 2dt$  (Éq. (1.4)), on remplace les termes  $\langle r^2 \rangle$ ,  $d$  et  $t$  par le carré de la période du système de cavités sphériques, la dimension (3D) du système (c'est-à-dire  $d = 3$ ) et le temps moyen d'un saut  $T$  d'un centre de cavité au prochain :

$$D = \frac{\langle r^2 \rangle}{2dt} = \frac{(2R + L)^2}{6T}. \quad (1.23)$$

Les étapes qui suivent visent à trouver une expression du temps moyen  $T$  en fonction des paramètres géométriques pour finalement exprimer  $D$  en fonction de ceux-ci.

Afin de diffuser d'une cavité sphérique à une autre, la particule doit d'abord trouver une sortie et ensuite franchir un tunnel. Le temps requis pour trouver une sortie est obtenu grâce à une formule développée par Grigoriev *et al.* [42], dans un article qui traite de la survie d'une particule dans une cavité de volume  $V$  avec un disque absorbant de rayon  $b$  sur une des parois de la cavité (où on impose également  $b \ll R$ ). La probabilité de survie d'une telle particule en fonction du temps  $t$  est donnée par la relation

$$S(t) = e^{-kt}, \quad (1.24)$$

où  $k = 4bD_0/V$  et  $D_0$  est le coefficient de diffusion d'une particule dans la solution liquide sans obstacle.

Une fois cette sortie atteinte, la particule doit ensuite se promener dans un tunnel. À cette étape, la particule peut soit traverser le tube jusqu'à la prochaine cavité ou rebrousser chemin et revenir à la cavité précédente.

En utilisant des paramètres intermédiaires tels les probabilités et temps moyens requis pour traverser ( $P_{tr}$  et  $\bar{t}_{tr}$ ) ou rebrousser chemin ( $P_r$  et  $\bar{t}_r$ ), ainsi que le paramètre  $k$ , on peut dériver une expression du temps moyen  $T$  d'un saut du centre d'une cavité à un autre.

Le temps moyen pour trouver une sortie circulaire, si on considère que la cavité de volume  $V$  en compte 6 (voir Fig. 1.3(a)), est  $(6k)^{-1}$ . À l'aide de ces paramètres intermédiaires, on peut exprimer le temps moyen d'un saut du centre d'une cavité à un autre sous la forme d'une série infinie

$$T = \sum_{n=1}^{\infty} \left[ \frac{n}{6k} + (n-1)\bar{t}_r + \bar{t}_{tr} \right] P_r^{n-1} P_{tr}, \quad (1.25)$$

où le terme  $n/6k$  est approximatif et seulement valable dans la limite où  $b \ll R$ . La somme de cette série est

$$T = \frac{1 + 6k\bar{t}}{6kP_{tr}}, \quad (1.26)$$

où  $\bar{t} = \bar{t}_{tr}P_{tr} + \bar{t}_rP_r$  est la durée moyenne de survie dans un tube. Le terme  $n$  de la somme (Éq. (1.25)) décrit le nombre d'aller-retours de la particule qui réussit à s'échapper à la prochaine cavité après  $n$  essais.

D'autres articles de Berezhkovskii *et al.* [43, 44, 42] présentent l'expression des paramètres intermédiaires en fonction des paramètres initiaux :  $R$ ,  $L$ ,  $b$  et  $D_0$ . Ceux-ci sont obtenus en représentant le passage d'une particule dans un tube cylindrique par un problème de sortie d'une particule prise dans un puits de potentiel en supposant que le coefficient de diffusion est indépendant de l'espace ( $D \neq D(x)$ ) et est le même dans la cavité et dans le tube [43, 44]. Ces expressions sont

$$P_{tr} = \frac{1}{2 + \frac{4L}{\pi b}} \quad (1.27)$$

et

$$\bar{t} = \frac{\pi b L}{8D_0}. \quad (1.28)$$

Enfin, avec ces expressions, on peut écrire  $T$  sous la forme suivante :

$$T = \frac{(\pi b + 2L)(4R^3 + 9b^2L)}{36b^2D_0}. \quad (1.29)$$

En substituant cette expression dans la relation initiale (Éq. 1.23), nous obtenons le résultat final pour le cas de cavités sphériques (Fig. 1.3(a)) de rayon  $R$  interconnectées par des tubes cylindriques de longueur  $L$  et de rayon  $b$  :

$$\frac{D(b, R, L)}{D_0} = \frac{6b^2(2R + L)^2}{(\pi b + 2L)(4R^3 + 9b^2L)}. \quad (1.30)$$

En changeant l'expression du volume de la cavité sphérique pour celle d'un cube, ainsi que les autres changements qui en découlent, un même cheminement mène au résultat pour des cavités cubiques (Fig. 1.3(b)) de longueur  $R$  reliées encore par les mêmes tubes cylindriques de longueur  $L$  et de rayon  $b$  :

$$\frac{D(b, R, L)}{D_0} = \frac{4\pi b^2(R + L)^2}{(\pi b + 2L)(2R^3 + 6\pi b^2L)}. \quad (1.31)$$

Ces 2 résultats ne sont valides que dans la limite où  $b \ll R$ , ce qui implique que le temps passé dans une cavité avant de trouver une sortie est beaucoup plus grand que le temps requis pour atteindre l'équilibre. Par équilibre, on entend que la particule a visité chaque petit volume de la cavité de façon égale, de sorte que la position moyenne de cette particule est le centre de la cavité. Aussi, pour que ces résultats soient valides, il faut également que la particule soit suffisamment petite pour être considérée ponctuelle par rapport à toutes les autres longueurs caractéristiques du système. Lorsque la longueur des tubes est  $L = 0$ , ces résultats se simplifient considérablement. Pour des cavités sphériques [26], nous obtenons :

$$D = \frac{6}{\pi} \frac{b}{R} D_0, \quad (1.32)$$

et pour des cavités cubiques :

$$D = 2 \frac{b}{R} D_0. \quad (1.33)$$

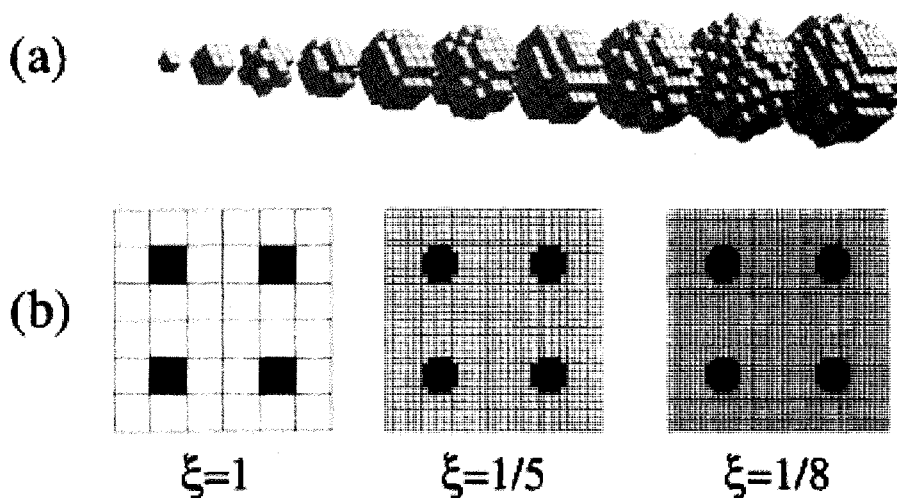
Dans cette thèse, au chapitre 2, nous examinons la diffusion de particules très petites dans des cavités cubiques reliées par des tubes de longueurs  $L = 0$ . Ces cubes entassés sont reliés par des portes carrées. Par contre, dans le cas des systèmes étudiés par Berezhkovskii *et al.*, des trous circulaires sont à l'étude. Cette différence dans la forme des trous reliant deux cavités risque de changer la valeur du préfacteur numérique à l'Éq. (1.33) mais, dans la limite où  $b \ll R$ , il est raisonnable d'espérer retrouver une relation linéaire du même type ( $D \sim b/R$ ).

Nous n'utiliserons les résultats de Berezhkovskii *et al.* qu'à des fins de comparaisons qualitatives. Au chapitre 2, nous présenterons des résultats analytiques [42] qui serviront de modèles bien plus intéressants et faciles à vérifier avec nos résultats exacts. Ces résultats exacts sont, en fait, les solutions numériques des algorithmes MC présentés à la section 1.5.

## 1.4 Le système étudié par J.-F. Mercier [27]

Semblable à l'étude présentée au chapitre 2, J.-F. Mercier et G. W. Slater ont étudié la diffusion de particules sphériques dans un système périodique d'obstacles fixes [27], en utilisant la même technique que nous présenterons dans les sections suivantes.

Dans leur article, ils étudient le cas d'un système périodique d'obstacles sphériques (Fig. 1.4) et ils y présentent une relation entre le coefficient de diffusion  $D$  et la fraction du volume obstrué par les obstacles sur le volume total  $f$ , ainsi que la dimensionnalité  $d$ . Les obstacles sphériques sont construits dans un réseau cubique. Afin d'avoir des résultats qui concordent avec un problème continu, on réduit la discrétisation  $\xi$  du réseau pour que la géométrie (Fig. 1.4) et la dynamique soient continues. Notez que dans un système à 2-D, les obstacles sont des cercles et  $f$  correspond à la fraction de l'aire obstruée.



**Fig. 1.4** Figures tirées d'une étude de Mercier [27], avec permission (*Reused with permission from Jean-François, Journal of Chemical Physics, 113, 9109 (2000). Copyright 2000, American Institute of Physics*). a) Représentation tridimensionnelle des obstacles sphériques pour des rayons  $R$  entre  $\xi \leq 2R \leq 10\xi$ , où  $\xi$  est la taille du pas de réseau si le diamètre de l'obstacle demeure égal à 1. b) Représentation bidimensionnelle de ces obstacles de même taille avec une discrétisation  $\xi$  plus petite.

Afin de permettre d'utiliser plus facilement un réseau pour représenter la diffusion de petites particules sphériques de rayon  $b$  autour des sphères de rayon  $R$ , il est utile de réduire la taille des particules tout en augmentant la taille des obstacles, de sorte que la particule est maintenant ponctuelle (du moins, de la taille de la discrétisation du réseau  $\xi$ ) et les obstacles sphériques ont maintenant un rayon  $r = R + b$ .

J.-F. Mercier et G. W. Slater ont calculé le coefficient de diffusion relatif  $D^* = D/D_0$ , où  $D$  est le coefficient de diffusion dans le système et  $D_0$  est le coefficient quand il n'y a pas d'obstacle dans le système, en fonction du ratio du volume exclu sur le volume total  $f$  pour

une variété de valeurs de  $f$ .

Quand les obstacles sphériques sont assez distancés ( $f \leq 0.30$ ), la formule suivante est utilisée pour modéliser les résultats numériques exacts :

$$D^*(f) = 1 + \sum_{i=1} a_i f^i, \quad (1.34)$$

où les  $a_i$  sont des constantes que l'on extrapole au continuum ( $\xi \rightarrow 0$ ) en prenant des mesures de  $D^*$  pour un  $f$  fixe et en réduisant la taille de la discrétisation du réseau ( $\xi$ ).

Pour un système en 2-D (Fig. 1.4(b)), les trois premières constantes sont trouvées avec des précisions décroissantes (d'où la raison pour ne présenter que ces premières constantes) et elles sont  $a_1 = -1.002$ ,  $a_2 = 1.01$ , et  $a_3 \simeq -1$ . Ces résultats semblent indiquer que la formule qui modélise bien ces systèmes (où  $f$  est assez petit) est :

$$D^*(f) \simeq \frac{1}{1+f} = 1 - f + f^2 - f^3 + \dots \quad f \lesssim 0.30. \quad (1.35)$$

où nous rappelons que  $f$ , en 2-D, représente la fraction de l'aire obstruée.

Nous remarquons cependant que cette formule ne prédit pas une chute à zéro du coefficient  $D^*$  quand le système approche la limite de percolation. En effet, cette formule n'est pas valide pour  $f \gtrsim 0.30$ . À la limite de percolation, quand les cercles se touchent, l'aire obstruée sur l'aire totale vaut  $f = \pi r^2/4r^2 = \pi/4$  et à cette valeur, le coefficient de diffusion relatif doit être zéro puisque la particule ne peut pas traverser le réseau (en deux dimensions). Pour décrire la diffusion quand l'aire obstruée sur l'aire totale est plus grande, J.-F. Mercier et G. W. Slater ont trouvé la relation empirique suivante :

$$D^*(f) \cong 1.7 \left( \frac{\pi}{4} - f \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (1.36)$$

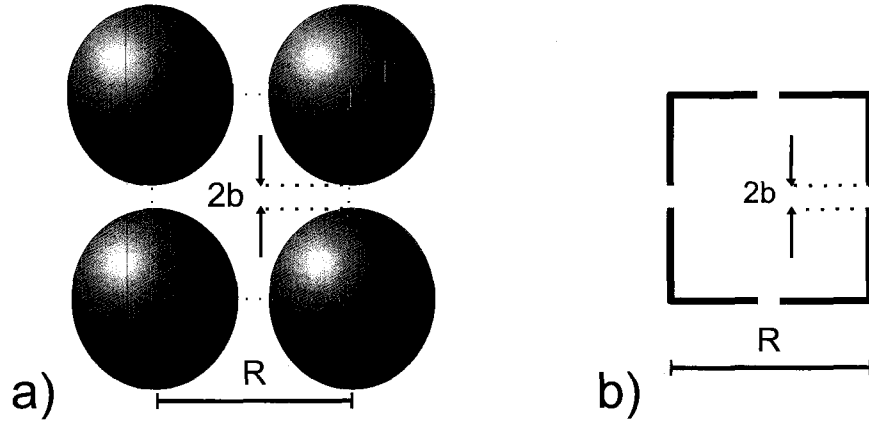
pour des  $f$  près de la limite de percolation ( $f \lesssim \pi/4$ ). Notons que l'exposant de  $1/2$  avait été prédit théoriquement.

Ils ont aussi généralisé l'Éq. (1.35) pour 2, 3 et 4 dimensions, quand  $f$  est petit :

$$D^*(f) = \frac{1}{1 + \frac{1}{d-1}f} \quad f \lesssim 0.20, \quad (1.37)$$

où  $d$  est la dimension du système ( $2 \leq d \leq 4$ ). Bien que ces auteurs n'aient pas étudié les dimensionalités supérieures, on s'attend que ce résultat soit aussi valide pour  $d \geq 5$ .

Ces résultats sont présentés en tant que comparatifs pour les résultats du chapitre 2, pour des réseaux de cavités carrées identiques reliées par des trous.



**Fig. 1.5** a) Systèmes périodiques d'obstacles ronds ou sphériques étudiés par Mercier. b) Les systèmes périodiques de cavités carrées étudiés au chapitre 2.

Afin de comparer ces résultats à ceux qui seront présentés au chapitre 2 pour un système géométrique tel qu'illustré à la Fig.1.5(b), nous devons considérer une cellule carrée dont les sommets sont les centres des obstacles circulaires de la Fig.1.5(a). La longueur du côté de la cellule est donc  $R = 2r + 2b$  et on peut décrire  $f$  de la façon suivante :

$$f = \frac{\pi r^2}{R^2} = \pi \left( \frac{r}{R} \right)^2 = \pi \left( \frac{R - 2b}{2R} \right)^2 = \pi \left( \frac{1}{4} + \left( \frac{b}{R} \right)^2 - \frac{b}{R} \right). \quad (1.38)$$

Nous pouvons remplacer cette expression dans l'Éq. (1.36) et nous obtenons une relation du coefficient relatif en fonction du ratio  $b/R$  :

$$D^* \left( \frac{b}{R} \right) = 1.7\sqrt{\pi} \sqrt{\frac{b}{R}} \left( 1 - \frac{b}{R} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (1.39)$$

Une relation semblable figure au chapitre 2 en guise de comparaison avec d'autres configurations d'obstacles (Fig. 1.5(b)).

En regardant les similitudes et différences de ces 2 systèmes (Fig. 1.5(a) et (b)), nous pouvons comprendre la divergence qualitative marquante entre les résultats de l'étude de Mercier et Slater et ceux présentés au chapitre 2 (Fig. 1.5). Entre autres, nous croyons que la géométrie autour des trous joue un grand rôle. Dans le cas de Mercier, les trous sont les espaces minimaux entre deux obstacles sphériques et les murs autour des trous sont courbés vers l'intérieur (Fig. 1.5(a)). Dans les systèmes qui seront présentés au chapitre 2, nous verrons que les murs autour des trous sont plats sur des distances qui sont supérieures à la taille des trous (Fig. 1.5(b)).

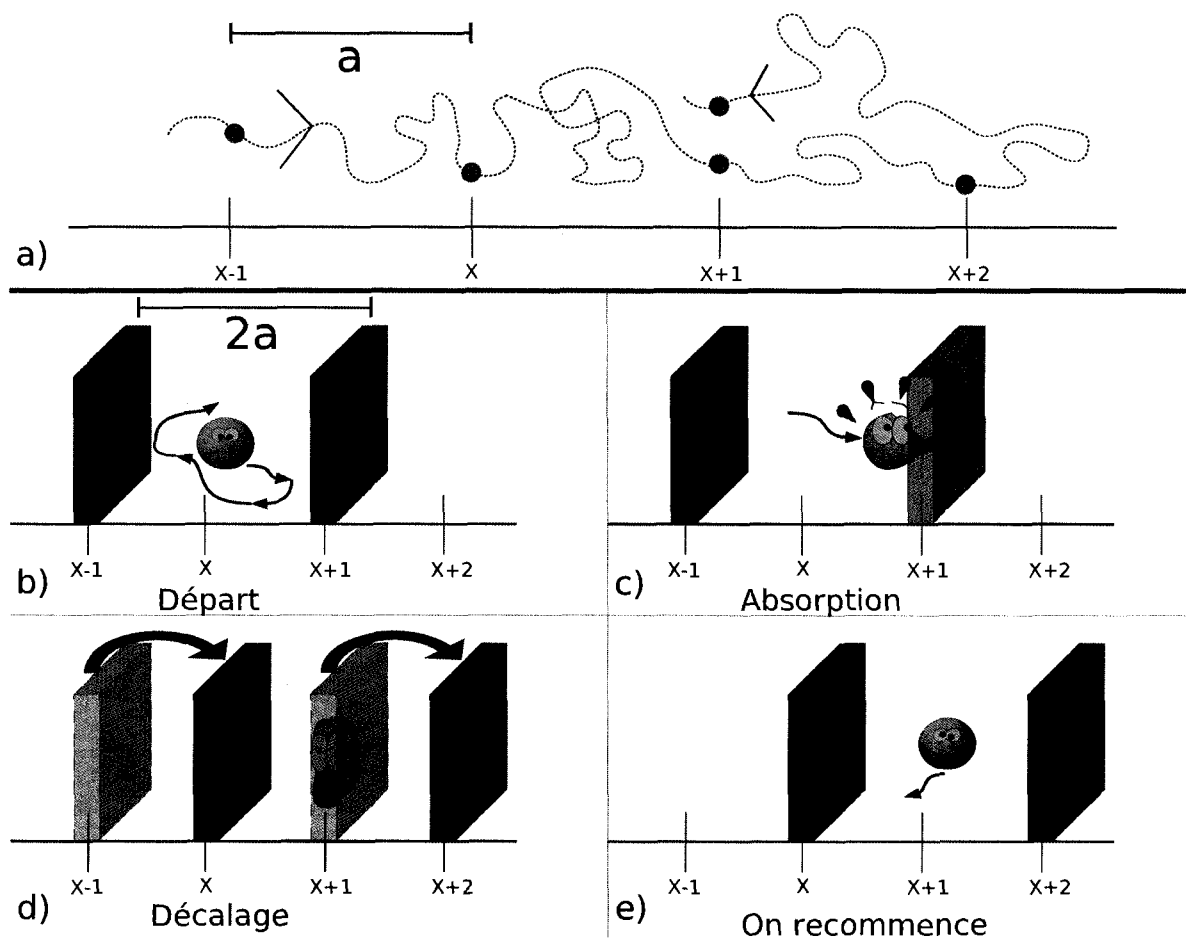
## 1.5 Algorithme Monte Carlo de la marche aléatoire sur un réseau

Le terme Monte Carlo (MC) s'inspire des jeux de hasard du casino de Monte Carlo à Monaco. En effet, la méthode MC est une approche probabiliste utile pour calculer des valeurs numériques, telles des intégrales par exemple. Nous présentons ici un algorithme MC pour simuler le mouvement aléatoire d'une particule brownienne. Étant donné que la méthode MC repose sur la loi des grands nombres (la précision augmente avec le nombre d'essais), l'évolution rapide des ordinateurs, incluant la capacité accrue de la mémoire et l'arrivée de processeurs plus performants, a rendu ces calculs probabilistes de plus en plus précis.

Nous présentons ici l'algorithme MC utilisé pour notre modèle de marche aléatoire d'une particule brownienne biaisée par une force externe d'intensité arbitraire. Cette version est généralisée pour traiter les cas de biaisage par divers types de forces externes (forces DC, AC symétriques, AC asymétriques, etc). Ensuite, nous présentons la limite de la dynamique lorsque la force externe est nulle, cas étudié dans le projet présenté au chapitre 2.

### 1.5.1 Marche aléatoire biaisée en une dimension

La marche aléatoire d'une particule biaisée par une force externe  $F$  est, à la base, un problème continu (le mouvement de la particule est continu (Fig. 1.6(a))). On peut modéliser ce problème par un algorithme MC d'une marche aléatoire sur un réseau où la particule



**Fig. 1.6** Représentation du problème de premier passage. a) On modélise le mouvement continu d'une particule qui diffuse en comptant un saut à tous les déplacements d'une distance  $a$ . b) La particule est placée au milieu entre deux murs à une distance  $2a$  l'un de l'autre. Elle bouge aléatoirement entre ces murs. c) La particule est absorbée par le mur au premier contact. d) Si l'absorption se fait à droite (gauche), on décale les murs d'une distance  $a$  vers la droite (gauche). e) La particule recommence son mouvement continu.

exécute des sauts discrets de longueur fixe. Afin de faciliter la compréhension de l'algorithme MC, considérons d'abord une marche aléatoire en une dimension sur un réseau. Pour décrire la dynamique de cette particule, il nous faut des probabilités de sauts et une durée de sauts en fonction de la force externe  $F$ , de la viscosité  $\eta$  et du pas de réseau  $a$ . On trouve ces fonctions en solutionnant un problème de premier passage [45, 46] en une dimension. Ce problème de premier passage se réduit à quatre étapes (Fig. 1.6). On place d'abord une particule entre deux murs absorbants éloignés l'un de l'autre d'une distance  $2a$  (Fig. 1.6(b)). La dynamique brownienne prédit un mouvement continu et aléatoire de cette particule. Après

un certain temps, celle-ci rejoint un des murs qui l'absorbe (Fig. 1.6(c)). Ceci correspond à un saut effectué dans une des deux directions (Fig. 1.6(d)). Pour effectuer des simulations de ce problème de premier passage, on décalerait ensuite les murs et la position originale de la particule d'une distance  $a$  dans la direction correspondante au dernier saut (Fig. 1.6(e)). Cependant, en ce qui nous concerne, nous allons plutôt résoudre le problème et trouver les solutions exactes. Les probabilités de sauts dans un tel problème sont calculées exactement dans des articles de Gary W. Slater [47–49] :

$$p_{\pm} = \frac{1}{(1 + e^{\mp 2\epsilon})}, \quad (1.40)$$

où  $p_+$  est la probabilité d'un saut dans la direction parallèle à la force  $F$  (qui pointe dans la direction  $+x$  ici) et  $p_-$ , dans la direction antiparallèle; la durée de ces sauts est donnée par la relation

$$\tau(\epsilon) = \frac{\tanh(\epsilon)}{\epsilon} \tau_B, \quad (1.41)$$

où

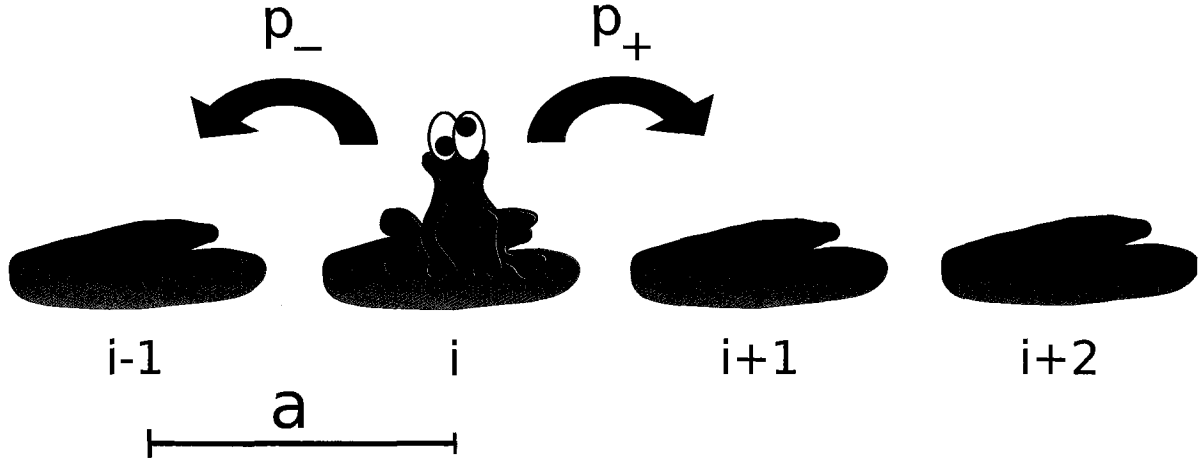
$$\epsilon = \frac{F a}{2k_B T} \quad (1.42)$$

est la force externe relative (sans unité) et  $\tau_B = \frac{a^2}{2D_0}$ , le temps moyen brownien d'un saut (Fig. 1.7), est la durée de diffusion non biaisée sur une distance  $a$  (longueur d'un saut) en accord avec l'Éq. (1.3) (pour  $d = 1$ ).

En ce qui concerne les autres variables,  $F$  est la force externe appliquée,  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $T$  est la température et  $D_0$  est le coefficient de diffusion en solution libre (Éq. (1.4)) inversement proportionnel à la taille  $R$  de la particule qui diffuse ainsi qu'à la viscosité  $\eta$ .

Lorsque la force externe  $F$  est nulle, la particule exécute des sauts discrets de longueur  $a$  et d'une durée  $\tau_B$ . La particule a la même probabilité d'aller à gauche ou à droite :  $p_{\pm}(\epsilon = 0) = 1/2$ , Éq. (1.40).

Cette dynamique change si nous appliquons une force externe  $F$  non nulle. La probabilité de sauter le long de l'axe de la force devient alors biaisée et la durée d'un saut dépend de la grandeur de la force relative  $\epsilon$ .



**Fig. 1.7** Une représentation de la marche aléatoire en une dimension. Les sauts sont discrets (de taille discrète) et exécutés à chaque incrément de temps avec une probabilité dans chaque direction.

Afin que notre modèle soit valide, la somme des probabilités de saut doit être 1, ce qui est le cas. De plus, on doit démontrer que la vitesse moyenne dans une solution libre, sans obstacle, est proportionnelle à la force appliquée  $F$  et inversement proportionnelle à la friction  $f(R)$  (Éq. (1.6)). On calcule cette vitesse de la façon suivante :

$$v_0 = \frac{(p_+ - p_-)a}{\tau(\epsilon)} = \frac{\epsilon a}{\tau_B} = \frac{F a^2}{2k_B T \tau_B} = \frac{F D_0}{k_B T} = \frac{F}{f(R)}, \quad (1.43)$$

où  $f(R)$  est le coefficient de friction présenté à la section 1.2.1.

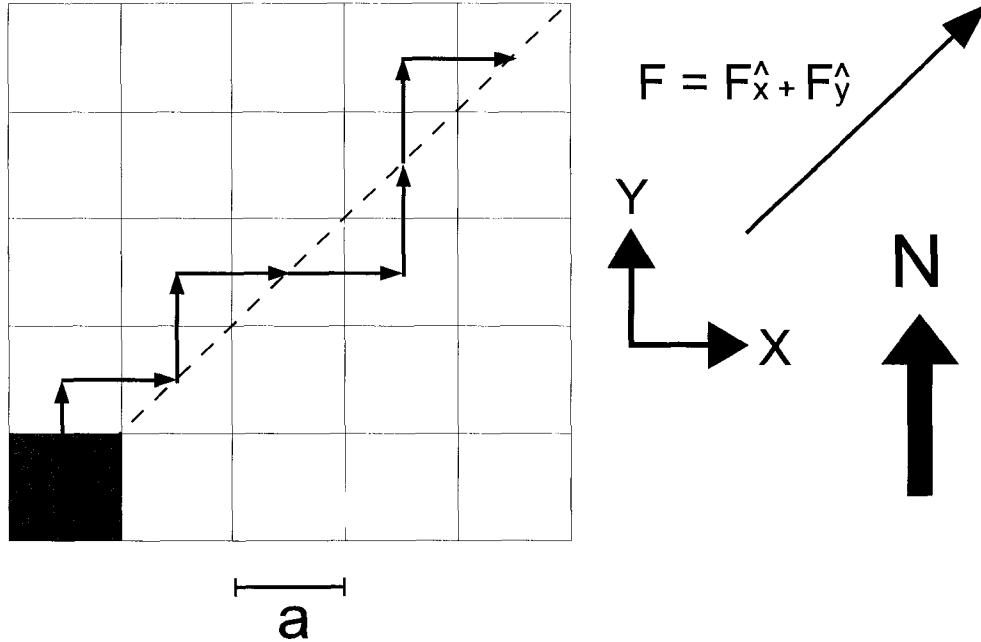
Cette formule est valide pour toute valeur de la force relative  $\epsilon$ . Il existe d'autres modèles qui vérifient aussi la validité du coefficient de diffusion libre (dans un milieu sans obstacle). Dans notre cas, on ne s'intéresse qu'au calcul exact des vitesses moyennes. Il suffit donc de mesurer correctement la vitesse moyenne  $v_0$ .

Voyons maintenant ce qui se produit en généralisant notre algorithme pour modéliser une marche aléatoire en  $d \geq 2$  dimensions.

### 1.5.2 Généralisations de l'algorithme Monte Carlo en $d$ dimensions

Lorsque  $d \geq 2$ , nous avons un axe qui est parallèle à la force externe et les autres axes ( $d - 1$ ) sont perpendiculaires à la force. Ceci est un choix nécessaire, dans nos réseaux MC

carrés ou cubiques, pour empêcher des anomalies causées par le choix du réseau. Si la force externe était appliquée sur plusieurs axes (i.e., en diagonale), il en résulterait un coefficient de diffusion perpendiculaire à la force appliquée avec une dépendance à cette force externe (Fig. 1.8). Ceci serait un artéfact non physique dû à la discrétisation de l'espace et du temps.



**Fig. 1.8** Réseau 2-D sans obstacle. La particule est la case plus foncée. On applique une force externe  $F$  orientée Nord-Est. On observe des déplacements qui ont des composantes perpendiculaires à la force externe. Ceci induit au coefficient de diffusion perpendiculaire une dépendance au champ externe, ce qui est incorrect. Le champ externe doit donc impérativement pointer le long d'un axe cartésien.

Nous connaissons la dynamique dans toutes les dimensions  $d$  grâce à l'algorithme MC présenté à la sous-section précédente. Sur l'axe parallèle à la force externe (l'axe  $x$ ), la dynamique est régie par les probabilités et fonctions Éqs. (1.40) et (1.42). Pour les orientations perpendiculaires à la force externe, les probabilités de saut et le temps moyen de saut ne sont pas perturbés par cette force :

$$p_{\pm w} = \frac{1}{2}, \quad (1.44)$$

sachant que le prochain saut est exécuté sur l'axe  $w$  (où  $w \neq x$ ), et

$$\tau_{\perp} = \tau_B, \quad (1.45)$$

pour chacune des  $d - 1$  dimensions qui sont perpendiculaires à la force externe.

Autant la méthode de calcul exact (présentée à la section 1.6 *Solutions exactes de l'algorithme MC*) que les simulations requièrent une même durée de saut dans toutes les directions. M. G. Gauthier a récemment développé [30] une nouvelle formulation de durées de saut et des probabilités de transition remédiant à ce problème. Son algorithme est valable et généralisé en  $d$  dimensions. Révisons brièvement sa démarche.

Dans l'approche de M. G. Gauthier, on évalue d'abord le nombre de sauts par unité de temps dans chaque direction ( $k_{\pm}$  et  $k_{\perp}$ ) :

$$k_{\pm} = \frac{p_{\pm}}{\tau(\epsilon)} = \frac{\epsilon}{(1 + e^{\mp 2\epsilon})(\tanh(\epsilon)\tau_B)}, \quad (1.46)$$

et

$$k_{\perp} = \frac{p_{\perp}}{\tau_{\perp}} = \frac{1}{2\tau_B}. \quad (1.47)$$

Ensuite, le nombre total de sauts par unité de temps,  $K$ , est la somme de ceux-ci :

$$K = k_{+} + k_{-} + (d - 1)k_{\perp} = \frac{\epsilon + (d - 1)\tanh(\epsilon)}{\tanh(\epsilon)\tau_B}. \quad (1.48)$$

Enfin, le temps moyen d'un saut est  $K^{-1}$  :

$$T = \frac{1}{K} = \frac{\tau_B}{d - 1 + \epsilon \coth(\epsilon)}. \quad (1.49)$$

Pour trouver les probabilités de saut en 2-D ( $P_{\pm x}$  et  $P_{\pm y} \equiv P_y$ ), on multiplie les probabilités 1-D par le ratio du temps moyen  $T$  sur le temps 1-D :

$$P_{\pm} = P_{\pm x} = p_{\pm} \left( \frac{T}{\tau(\epsilon)} \right) = \frac{\epsilon}{(1 + e^{\mp 2\epsilon})(\epsilon + (d - 1)\tanh(\epsilon))}, \quad (1.50)$$

Avec ces nouvelles expressions, nous pouvons vérifier que la vitesse moyenne dans une solution libre est en effet  $\epsilon a/\tau_B$  (Éq. (1.43)) :

$$v_0 = \frac{a(P_+ - P_-)}{T} \quad (1.51)$$

$$= a \left( \frac{d-1 + \epsilon \coth(\epsilon)}{\tau_B} \right) \left( \frac{1}{\epsilon + (d-1) \tanh(\epsilon)} \right) \left( \frac{\epsilon}{(1+e^{-2\epsilon})} - \frac{\epsilon}{(1+e^{2\epsilon})} \right) \quad (1.52)$$

$$= \frac{\epsilon a}{\tau_B} \left( \frac{d-1 + \epsilon \coth(\epsilon)}{\epsilon + (d-1) \tanh(\epsilon)} \right) \left( \frac{e^\epsilon - e^{-\epsilon}}{e^\epsilon + e^{-\epsilon}} \right) \quad (1.53)$$

$$= \frac{\epsilon a}{\tau_B} \left( \frac{1}{\tanh(\epsilon)} \right) \tanh(\epsilon) \quad (1.54)$$

$$= \frac{\epsilon a}{\tau_B}. \quad (1.55)$$

Ceci complète la description de l'algorithme généralisé par M. Gauthier.

Si on laisse la grandeur de la force relative tendre vers zéro ( $\epsilon \rightarrow 0$ ), on obtient la dynamique suivante :

$$P_{\pm x}|_{\epsilon \rightarrow 0} = \frac{1}{(1+e^{\mp 2\epsilon})(1+(d-1)\frac{\tanh(\epsilon)}{\epsilon})} \Big|_{\epsilon \rightarrow 0} = \frac{1}{d(1+e^{\mp 2\epsilon})} \Big|_{\epsilon \rightarrow 0} = \frac{1}{2d}, \quad (1.56)$$

si  $x$  est la direction de la force et

$$P_{\pm y, z, \dots}|_{\epsilon \rightarrow 0} = \frac{1}{2(d-1 + \epsilon \coth(\epsilon))} \Big|_{\epsilon \rightarrow 0} = \frac{1}{2d}, \quad (1.57)$$

où  $y, z, \dots$  sont les directions perpendiculaires à la force externe, et le temps moyen par saut devient

$$T|_{\epsilon \rightarrow 0} = \frac{\tau_B}{d-1 + \epsilon \coth(\epsilon)} \Big|_{\epsilon \rightarrow 0} = \frac{\tau_B}{d}. \quad (1.58)$$

Ces trois dernières expressions correspondent à la dynamique de la marche aléatoire présentée au chapitre 2 (quand  $\epsilon \rightarrow 0$  et  $d = 2$  ou  $3$ ). C'est avec les expressions présentées dans cette section que l'on construit des simulations MC afin de modéliser la marche aléatoire. Pour obtenir des mesures précises, il est typiquement nécessaire de répéter ces simulations un grand nombre de fois et de prendre la moyenne des mesures obtenues (positions finales, déplacements, vitesses, etc).

## 1.6 Solutions exactes de l'algorithme MC

Afin d'obtenir nos résultats plus rapidement, on évite les simulations de longue durée en trouvant plutôt la solution numérique exacte des algorithmes MC présentés à la section précédente. Il est possible de calculer la vitesse globale moyenne de particules pour des forces externes arbitraires et de calculer leur coefficient de diffusion quand la force est nulle. D'abord, nous présentons une méthode de calcul exact des vitesses globales moyennes quand on applique une force externe de fréquence nulle. Dans notre exemple, nous appliquons cette méthode à une marche aléatoire biaisée d'une particule de taille unitaire  $a \times a$  sur le réseau carré (2-D) présenté à la Fig. 1.9. Ensuite, nous présentons la méthode utilisée pour calculer les coefficients de diffusion exacts dans un système lorsque la force externe est nulle ( $\epsilon \rightarrow 0$ ). La méthode de calcul exact pour des forces externes de fréquences arbitraires, une contribution importante de cette thèse, est présentée en détail au chapitre 3.

### 1.6.1 Méthode générale pour une force de fréquence nulle

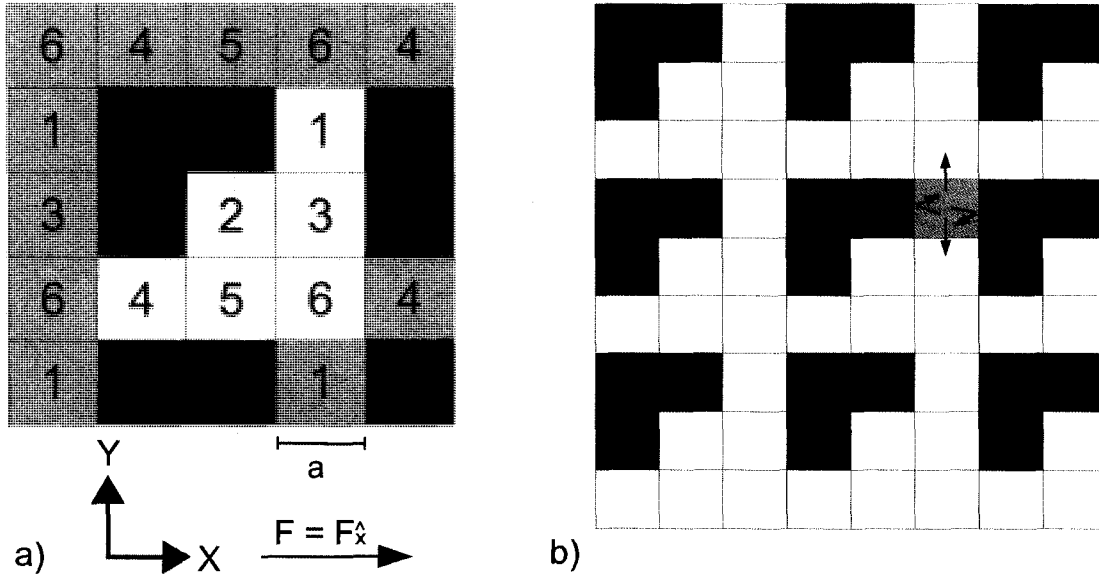
Avant d'entamer la description de cette méthode, il est important de noter que si la force externe appliquée est très faible, il est possible de calculer exactement le coefficient de diffusion des particules en plus de la vitesse globale moyenne. Lorsque la force externe est faible, l'obtention des coefficients exacts de diffusion de particules en une dimension peut se faire directement ou par l'intermédiaire du calcul des vitesses globales moyennes de ces particules. En fait, il s'avère plus simple d'obtenir ces coefficients par le calcul exact du ratio de la vitesse moyenne globale du système  $\overline{V}_x$  dans la direction de la force (l'axe  $x$ ) et de la vitesse globale moyenne dans une solution libre  $V_0$  (dans un système sans obstacle), à l'aide de la relation de Nernst-Einstein (Éq. (1.8)) de la sous-section 1.2.1 :

$$D^* = \frac{D}{D_0} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{\overline{V}_x}{V_0}, \quad (1.59)$$

où  $D^*$  est le coefficient de diffusion relatif, donc le ratio du coefficient dans le réseau d'obstacles,  $D$ , sur le coefficient dans une solution libre sans obstacle,  $D_0$ , et  $\epsilon$  est la force externe sans dimension appliquée sur la particule dans le réseau. Cette relation n'est valide que pour des forces externes qui tendent vers 0.

Ceci étant dit, la méthode de calcul exact des vitesses globales moyennes s'exécute en 3 étapes.

La première étape est de trouver la probabilité de présence d'une particule sur chaque site libre à tout instant (Fig. 1.9). Ensuite, on trouve les vitesses locales sur chaque site libre. Enfin, on utilise ces deux variables pour calculer la vitesse globale moyenne.



**Fig. 1.9** a) Un exemple de réseau 2-D. Les cases sont numérotées de 1 à 6 et représentent les sites libres que la particule peut occuper. Les conditions aux frontières périodiques sont indiquées par les cases numérotées plus foncées. Les cases obscures sont les obstacles. b) Le même réseau périodique illustré de plus loin afin de faciliter la visualisation. La case grise représente la particule et on indique les sauts possibles qu'elle peut exécuter.

Afin de rendre cette méthode plus claire, voyons une démonstration de son application à la diffusion d'une particule sur le réseau simple de la Fig. 1.9. On numérote les sites qu'une particule peut occuper. Aussi, on indique les conditions aux frontières périodiques en entourant la cellule unitaire du réseau (le centre  $3 \times 3$  du tableau à la Fig. 1.9(a)) par les cases qui représentent les conditions aux frontières (les cases grises de la Fig. 1.9(a)). Un saut vers un site d'obstacle est rejeté et la particule reste à la même position pendant que le temps est incrémenté. On détermine la probabilité de présence  $n(i, t)$  d'une particule au temps  $t + 1$  sur le site  $i$  à l'aide des probabilités de sauts (Éq. (1.56) et Éq. (1.57)) ainsi qu'à partir de la probabilité de présence sur les cases voisines au temps précédent  $t$ , et parfois aussi de la probabilité de présence sur le même site  $i$ .

Par exemple, si l'on considère  $n(1, t + 1)$ , la probabilité de présence sur le site 1 au temps  $t + 1$ , nous avons :

$$n(1, t + 1) = n(6, t)p_y + n(3, t)p_y + n(1, t)(p_{+x} + p_{-x}), \quad (1.60)$$

où  $p_{+y} = p_{-y} \equiv p_y$ .

Cette équation illustre comment une particule peut se rendre au site 1 en un saut : en sautant vers le haut à partir du site 3, en sautant vers le bas du site 6 et finalement, en sautant soit à droite ou à gauche à partir du site 1.

On écrit de telles équations pour chacun des sites sur le réseau (6 équations, dans cet exemple) de sorte que nous avons une série d'équations linéaires couplées à résoudre. Ces équations sont écrites sous la forme d'une matrice de transfert  $A$  qui prend un vecteur d'état  $|n(t)\rangle$ , et un vecteur colonne comprenant les probabilités de présences (Éq. (1.60)) de particules sur chaque site au temps  $t$ , pour le transformer vers l'état au temps suivant  $|n(t + 1)\rangle$  :

$$A|n(t)\rangle = |n(t + 1)\rangle \quad (1.61)$$

et

$$|n(t)\rangle = \begin{bmatrix} n_1(t) \\ n_2(t) \\ n_3(t) \\ n_4(t) \\ n_5(t) \\ n_6(t) \end{bmatrix}, \quad (1.62)$$

où  $n_i(t) \equiv n(i, t)$  et  $i$  désigne le  $i^{\text{ème}}$  site accessible sur le réseau.

Ici, nous avons utilisé la notation de Dirac pour les vecteurs colonnes ( $|n\rangle$ ) et les vecteurs lignes ( $\langle n|$ ), ainsi que des lettres majuscules pour les matrices.

Dans l'exemple présent, cette matrice prend la forme suivante :

$$A = \begin{bmatrix} p_{+x} + p_{-x} & 0 & p_y & 0 & 0 & p_y \\ 0 & p_y + p_{-x} & p_{-x} & 0 & p_y & 0 \\ p_y & p_{+x} & p_{+x} & 0 & 0 & p_y \\ 0 & 0 & 0 & 2p_y & p_{-x} & p_{+x} \\ 0 & p_y & 0 & p_{+x} & p_y & p_{-x} \\ p_y & 0 & p_y & p_{-x} & p_{+x} & 0 \end{bmatrix}. \quad (1.63)$$

Comme nous cherchons la solution numérique du problème à l'état stationnaire, les probabilités de présence ne changent pas avec le temps et nous avons :  $|n(t+1)\rangle = |n(t)\rangle = |n\rangle$ . Ceci simplifie grandement l'équation à résoudre, qui devient :

$$A|n\rangle = |n\rangle, \quad (1.64)$$

ou encore

$$(A - I)|n\rangle = |0\rangle, \quad (1.65)$$

où  $I$  est la matrice identité et  $|0\rangle$  est un vecteur colonne ne contenant que des zéros.

De ces 6 équations linéaires, seules 5 sont linéairement indépendantes. Aussi, comme il n'y a qu'une particule dans le réseau, à tout moment la condition de normalisation veut que  $\langle 1|n\rangle \equiv \sum n_i(t) = 1$ . Nous pouvons remplacer une des lignes de la matrice  $(A - I)$  et du vecteur  $|0\rangle$  par cette condition. Pour trouver les probabilités de présence sur chaque site, il suffit de solutionner l'équation matricielle Éq. (1.65) modifiée par la condition de normalisation :

$$A^*|n\rangle = |b\rangle, \quad (1.66)$$

où

$$A^* = \begin{bmatrix} p_{+x} + p_{-x} - 1 & 0 & p_y & 0 & 0 & p_y \\ 0 & p_y + p_{-x} - 1 & p_{-x} & 0 & p_y & 0 \\ p_y & p_{+x} & p_{+x} - 1 & 0 & 0 & p_y \\ 0 & 0 & 0 & 2p_y - 1 & p_{-x} & p_{+x} \\ 0 & p_y & 0 & p_{+x} & p_y - 1 & p_{-x} \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \end{bmatrix} \quad (1.67)$$

et

$$|b\rangle = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix}. \quad (1.68)$$

La prochaine étape est de calculer les vitesses locales sur chaque site :

$$v_x(i) = \frac{a}{\tau(\epsilon)} (p_{+x}L_{+x}(i) - p_{-x}L_{-x}(i)), \quad (1.69)$$

où  $L_{\pm x}$  est un facteur qui prend la valeur 1 si le site à droite (+) ou à gauche (-) du site  $i$  est libre, 0 si c'est un obstacle.

Une formule semblable donne les vitesses locales perpendiculaires à l'axe de la force  $F$  :

$$v_y(i) = \frac{a}{\tau(\epsilon)} (p_{+y}L_{+y}(i) - p_{-y}L_{-y}(i)), \quad (1.70)$$

où  $p_{+y} = p_y$  et  $p_{-y} = p_y$ .

Pour l'exemple présenté, voici les vitesses locales en  $x$  sous forme d'un vecteur colonne :

$$|v_x(i)\rangle = \begin{bmatrix} v_x(1) \\ v_x(2) \\ v_x(3) \\ v_x(4) \\ v_x(5) \\ v_x(6) \end{bmatrix} = \frac{a}{\tau(\epsilon)} \begin{bmatrix} 0 \\ p_{+x} \\ -p_{-x} \\ p_{+x} - p_{-x} \\ p_{+x} - p_{-x} \\ p_{+x} - p_{-x} \end{bmatrix}. \quad (1.71)$$

On peut calculer les vitesses dans la direction perpendiculaire à la force externe (l'axe  $y$ ) d'une façon semblable :

$$|v_y(i)\rangle = \begin{bmatrix} v_y(1) \\ v_y(2) \\ v_y(3) \\ v_y(4) \\ v_y(5) \\ v_y(6) \end{bmatrix} = \frac{a}{\tau(\epsilon)} \begin{bmatrix} 0 \\ -p_y \\ 0 \\ 0 \\ p_y \\ 0 \end{bmatrix}. \quad (1.72)$$

Finalement, la vitesse globale moyenne dans la direction de la force est obtenue en multipliant les vecteurs de présence et de vitesse :

$$\overline{V}_x = \langle v|n\rangle, \quad (1.73)$$

où  $\langle v|n\rangle$  est le produit scalaire du vecteur ligne  $\langle v|$  avec le vecteur colonne  $|n\rangle$ .

Le résultat analytique du calcul de  $\overline{V}_x/V_0$  est obtenu à l'aide d'un code Maple mis en annexe (Annexe A) :

$$\frac{\overline{V}_x}{V_0} = \frac{2(2e^{3\epsilon} \cosh(\epsilon) + 1)(6(\epsilon + 1)e^\epsilon \sinh(\epsilon) - \epsilon)}{e^{6\epsilon}(12\epsilon + 9) + 8\epsilon - 7 + 2(20\epsilon e^{3\epsilon} + e^{5\epsilon} - 2e^\epsilon) \cosh(\epsilon)}. \quad (1.74)$$

De la même façon, en  $y$ , on obtient :

$$\frac{\overline{V}_y}{V_0} = \frac{2e^\epsilon \sinh(\epsilon)(1 + 2e^{3\epsilon} \cosh(\epsilon))}{e^{6\epsilon}(12\epsilon + 9) + 8\epsilon - 7 + 2(20\epsilon e^{3\epsilon} + e^{5\epsilon} - 2e^\epsilon) \cosh(\epsilon)}. \quad (1.75)$$

Si on prend l'expansion en série de l'Éq. (1.74), on obtient :

$$\frac{\overline{V}_x}{V_0} = \frac{11}{20} - \frac{7}{300}\epsilon + \frac{59}{4500}\epsilon^2 + \frac{917}{67500}\epsilon^3 - \frac{22129}{1012500}\epsilon^4 - \frac{131827}{15187500}\epsilon^5 + \frac{34428593}{1594687500}\epsilon^6 + O(\epsilon^7). \quad (1.76)$$

On note que ce résultat n'est pas symétrique : la vitesse n'est pas la même si l'on change la direction de la force ( $\overline{V}_x(\epsilon) \neq -\overline{V}_x(-\epsilon)$ ).

La même chose peut être faite pour l'Éq. (1.75), et on obtient alors :

$$\frac{\overline{V}_y}{V_0} = \frac{1}{20} - \frac{1}{150}\epsilon - \frac{13}{2250}\epsilon^2 + \frac{187}{67500}\epsilon^3 - \frac{869}{1012500}\epsilon^4 - \frac{18197}{15187500}\epsilon^5 + \frac{3341173}{1594687500}\epsilon^6 + O(\epsilon^7). \quad (1.77)$$

On voit que la vitesse moyenne perpendiculaire à la force n'est pas nulle. Ceci est causé par l'asymétrie géométrique du système (Fig. 1.9(a)) selon l'axe perpendiculaire à la force ( $y$ ). Cette asymétrie génère une déflexion des particules.

À partir du résultat de l'Éq. (1.76) et à l'aide de l'Éq. (1.59), il est possible de déterminer le coefficient de diffusion dans la direction de la force quand la force externe relative est nulle. Le résultat exact du coefficient relatif sur l'axe  $x$  lorsque  $\epsilon \rightarrow 0$  est  $D^* = 11/20 = 0.55$ . Toutefois, la section suivante présente une méthode plus efficace pour le cas  $\epsilon \rightarrow 0$ .

### 1.6.2 Méthode pour une force très petite

Au chapitre 2, nous étudions la diffusion de particules dans des réseaux de cavités avec une force nulle. Dans ce cas, la méthode de calcul exact du coefficient de diffusion que nous avons utilisée [28] n'est pas celle présentée à la sous-section précédente puisque nous avons une méthode plus efficace. Voyons les quelques modifications qui les différencient.

D'abord, nous séparons chaque terme de l'équation à résoudre ( $A^*|n\rangle = |b\rangle$ ) en terme constant (avec un indice  $c$ ) et en terme dépendant linéairement de la force externe  $\epsilon$  (avec un indice  $\epsilon$ ) :

$$A^* = A_c + \epsilon A_\epsilon \quad (1.78)$$

$$|n\rangle = |n_c\rangle + \epsilon |n_\epsilon\rangle \quad (1.79)$$

$$|v\rangle = |v_c\rangle + \epsilon |v_\epsilon\rangle \quad (1.80)$$

$$|b\rangle = |b_c\rangle. \quad (1.81)$$

Notons qu'aucune des matrices et aucun des vecteurs ne contient  $\epsilon$ . L'équation à résoudre devient :

$$A_c |n_c\rangle + \epsilon (A_c |n_\epsilon\rangle + A_\epsilon |n_c\rangle) + \epsilon^2 A_\epsilon |n_\epsilon\rangle = |b_c\rangle. \quad (1.82)$$

Comme cette méthode ne s'applique que pour les cas de forces externes  $F$  très petites, nous pouvons ignorer les termes en  $\epsilon$  d'ordre supérieur à 1. Cette équation peut être solutionnée pour les termes constants (i.e.,  $\epsilon^0$ ) pour donner :

$$A_c|n_c\rangle = |b_c\rangle \quad (1.83)$$

et au premier ordre en  $\epsilon$  (i.e.,  $\epsilon^1$ ),

$$A_c|n_\epsilon\rangle = -A_\epsilon|n_\epsilon\rangle, \quad (1.84)$$

où nous avons négligé les termes du champs de deuxième ordre ( $\epsilon^2$ ).

L'équation (1.83) donne la solution triviale  $n_c(i) = 1/J$ , où  $J$  est le nombre de sites : quand  $\epsilon \rightarrow 0$ , tous les sites sont équiprobables, comme prévu. L'équation (1.84) est la seule étape qui requiert un peu de travail. Elle nous permet d'obtenir  $|n_\epsilon\rangle$ .

Une fois le vecteur  $|n\rangle$  calculé, nous obtenons la vitesse globale moyenne comme suit :

$$\overline{V}_x = \langle v|n\rangle \quad (1.85)$$

$$= (\langle v_c| + \epsilon\langle v_\epsilon|) (|n_c\rangle + \epsilon|n_\epsilon\rangle) \quad (1.86)$$

$$= \langle v_c|n_c\rangle + \epsilon(\langle v_c|n_\epsilon\rangle + \langle v_\epsilon|n_c\rangle). \quad (1.87)$$

Dans un système où  $\epsilon \rightarrow 0$ , la vitesse doit être nulle alors nous devons avoir  $\langle v_c|n_c\rangle = 0$ . Finalement, nous trouvons le coefficient de diffusion relatif avec la relation suivante :

$$D^* = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{\overline{V}_x}{V_0} = \frac{\langle v_\epsilon|n_c\rangle + \langle v_c|n_\epsilon\rangle}{V_0}. \quad (1.88)$$

Avec cette méthode, il n'est pas nécessaire d'utiliser une valeur particulière de la force externe  $\epsilon$  car elle disparaît dans nos manipulations algébriques.

Voyons maintenant un exemple d'application de cette méthode. En reprenant l'exemple de la Fig. 1.9, on peut remplacer les valeurs symboliques dans la matrice  $A^*$  par les probabilités de sauts quand  $\epsilon \rightarrow 0$ . La probabilité de saut en  $x$  est donnée par l'Éq. (1.56) mais nous pouvons la simplifier en faisant un développement en série de Taylor autour de  $\epsilon = 0$  et en ne gardant que les termes de  $\epsilon$  au premier ordre :

$$p_{\pm x} = \frac{1}{1 + e^{\mp 2\epsilon}} \simeq \frac{1}{4}(1 \pm \epsilon). \quad (1.89)$$

La probabilité de saut en  $y$  est  $p_{+y} = p_{-y} \equiv p_y = 1/4$ . Nous séparons ensuite la matrice  $A^*$  en terme constant et en terme dépendant linéairement de la force externe ( $A_c$  et  $A_\epsilon$ , respectivement). Les matrices  $A_c$  et  $A_\epsilon$  ont la forme suivante :

$$A_c = \begin{bmatrix} -\frac{2}{4} & 0 & \frac{1}{4} & 0 & 0 & \frac{1}{4} \\ 0 & -\frac{2}{4} & \frac{1}{4} & 0 & \frac{1}{4} & 0 \\ \frac{1}{4} & \frac{1}{4} & -\frac{3}{4} & 0 & 0 & \frac{1}{4} \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{2}{4} & \frac{1}{4} & \frac{1}{4} \\ 0 & \frac{1}{4} & 0 & \frac{1}{4} & -\frac{3}{4} & \frac{1}{4} \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \end{bmatrix} \quad (1.90)$$

et

$$A_\epsilon = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{4} & -\frac{1}{4} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{4} & \frac{1}{4} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{4} & \frac{1}{4} \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{4} & 0 & -\frac{1}{4} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}. \quad (1.91)$$

Nous avons maintenant calculé les probabilités de présences sur chaque sites dans un problème en 2-D. Comme les vitesses en  $x$  et en  $y$  sont complètement découplé, nous calculons les vitesses comme s'ils étaient toutes deux dans un problème en une dimension ( $d = 1$  dans l'Éq. (1.56) et (1.57)) :

$$p_{\pm x} \simeq \frac{1}{2}(1 \pm \epsilon) \quad (1.92)$$

et

$$p_{+y} = p_{-y} \equiv p_y = 1/2. \quad (1.93)$$

De la même façon, nous séparons les vecteurs de vitesse pour obtenir

$$|v_c\rangle = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ -1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \frac{a}{\tau_B} \quad (1.94)$$

et

$$|v_\epsilon\rangle = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \\ 2 \\ 2 \\ 2 \end{bmatrix} \frac{a}{\tau_B}. \quad (1.95)$$

L'équation (1.83) donne le vecteur des termes constants de probabilité de présence

$$|n_c\rangle = \frac{1}{6} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix}. \quad (1.96)$$

Afin d'obtenir les termes au premier ordre de  $\epsilon$ , c'est-à-dire, le vecteur  $|n_\epsilon\rangle$ , nous utilisons l'Éq. (1.84). Ceci peut être fait en trouvant la matrice inverse  $A_c^{-1}$  :

$$A_c |n_\epsilon\rangle = -A_\epsilon |n_c\rangle, \quad (1.97)$$

$$|n_\epsilon\rangle = -A_c^{-1} A_\epsilon |n_c\rangle, \quad (1.98)$$

où

$$A_c^{-1} = \frac{1}{90} \begin{bmatrix} -158 & 50 & -16 & 58 & 56 & 15 \\ 10 & -190 & -40 & 10 & -40 & 15 \\ -26 & -10 & -112 & 46 & 32 & 15 \\ 58 & 50 & 56 & -158 & -16 & 15 \\ 46 & -10 & 32 & -26 & -112 & 15 \\ 70 & 110 & 80 & 70 & 180 & 15 \end{bmatrix}. \quad (1.99)$$

La relation (1.98) donne alors

$$|n_\epsilon\rangle = -A_c^{-1} A_\epsilon |n_c\rangle = \frac{1}{180} \begin{bmatrix} 11 \\ -25 \\ 17 \\ -1 \\ -7 \\ 5 \end{bmatrix}. \quad (1.100)$$

Comme cette méthode devient excessivement longue pour des matrices de grande taille, nous utilisons plutôt une méthode itérative de résolution numérique d'équations linéaires du type  $A|x\rangle = |y\rangle$ , où  $A$  et  $|y\rangle$  sont connus. D'abord nous multiplions le côté droit de l'Éq. (1.84),  $A_c |n_\epsilon\rangle = -A_\epsilon |n_c\rangle$ , pour obtenir

$$-A_\epsilon |n_c\rangle = \frac{1}{12} \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ -1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}. \quad (1.101)$$

Ensuite nous utilisons une méthode numérique itérative pour trouver  $|n_\epsilon\rangle$  (du côté gauche de l'Éq. (1.84)). Nous obtenons le même résultat qu'avec la méthode de matrice inverse (Éq. (1.68)), à la différence qu'une méthode numérique donne des nombres réels dont la précision est limitée par le type de variable choisi (*double, int, etc.*) et le nombre d'opérations effectuées. Nous avons choisi une tolérance de 9 chiffres après la virgule.

Finalement, avec les vecteurs de vitesses et de probabilité de présence, nous effectuons la multiplication de l'Éq. (1.88) pour obtenir le coefficient de diffusion relatif :

$$D^* = \frac{\epsilon(\langle v_\epsilon | n_c \rangle + \langle v_c | n_\epsilon \rangle)}{V_0}, \quad (1.102)$$

où  $V_0 = \frac{\epsilon a}{\tau_B}$  et les multiplications  $\langle v_\epsilon | n_c \rangle$  et  $\langle v_c | n_\epsilon \rangle$  sont effectuées comme suit :

$$\langle v_\epsilon | n_c \rangle = \frac{1}{2 \times 6} (1 + 1 + 2 + 2 + 2) \frac{a}{\tau_B} = \frac{8}{12} \frac{a}{\tau_B} = \frac{2}{3} \frac{a}{\tau_B}, \quad (1.103)$$

et

$$\langle v_c | n_\epsilon \rangle = \frac{1}{2 \times 180} (-25 - 17) \frac{a}{\tau_B} = -\frac{42}{360} \frac{a}{\tau_B}. \quad (1.104)$$

Le résultat final donne

$$D^* = \left( \frac{2}{3} - \frac{42}{360} \right) = \frac{11}{20} = 0.55, \quad (1.105)$$

ce qui concorde avec le résultat obtenu dans la section précédente. L'avantage de la méthode présentée ici est que les calculs sont grandements simplifiés par le fait que la force externe  $F$  n'a pas à être spécifiée. Ces deux méthodes, cependant, ne sont valables que pour des forces externes de fréquence nulle.

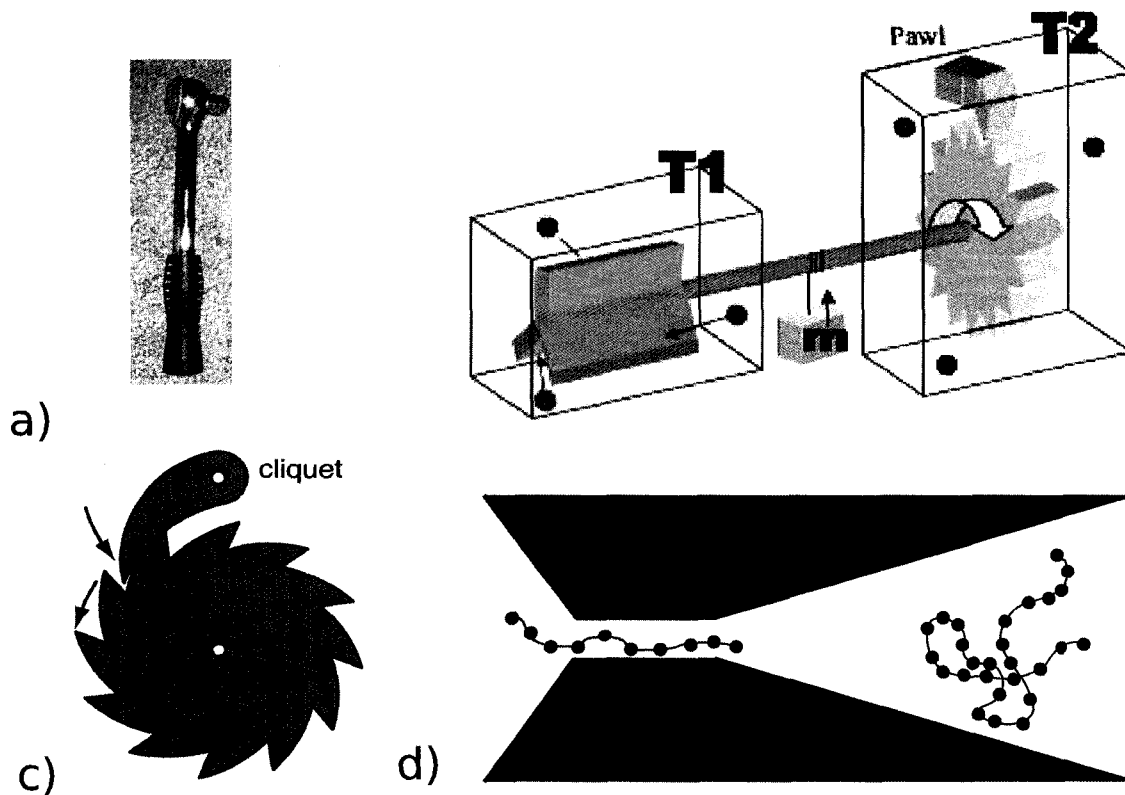
Nous avons développé une méthode de calcul exact pour les vitesses globales moyennes de particules quand nous appliquons des forces externes arbitraires qui varient périodiquement dans le temps (par exemple, des forces électriques engendrées par des champs électriques AC). Cette méthode est clairement expliquée au chapitre 3.

Lorsque nous appliquons une force externe alternative de moyenne nulle à un système de particules browniennes, celles-ci vont se promener périodiquement dans leur milieu autour de la position initiale. Par contre, si nous arrangeons ce milieu d'une façon qui favorise le

mouvement dans une des directions (par une asymétrie géométrique quelconque), un déplacement net est observé même si la force nette externe est nulle. Ceci ressemble à un mécanisme de rochet. Ces mécanismes sont décrits à la section suivante.

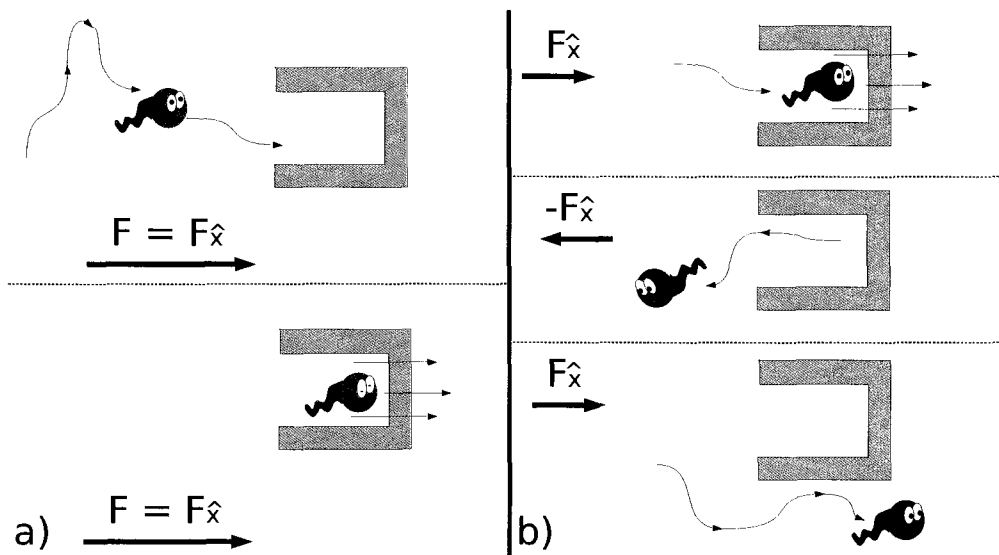
## 1.7 Rochets

En général, le principe d'un rochet est d'exploiter une asymétrie quelconque afin de transformer une fluctuation mécanique en un mouvement net en l'absence d'une force nette. La clef à boulons (Fig. 1.10(a)) est un exemple simple de rochet. En tournant la clef dans les deux sens, seuls les tours dans une direction contribuent à pivoter un boulon (le visser ou dévisser). L'asymétrie exploitée, dans le cas d'une clef à boulons, est celle de la géométrie de la roue à rochet (Fig. 1.10(c)). Il en résulte un déplacement angulaire net non nul même si, en moyenne, la force appliquée est nulle.



**Fig. 1.10** Des exemples de rochets. a) La clef à boulons (*Wikipedia*) b) le rochet de Feynman (*Wikipedia*), où le mouvement brownien des particules fait tourner un mini-moulin à particules browniennes qui sert à soulever une masse  $m$  si la température  $T1 > T2$ . c) Dessin explicatif du principe d'exploitation de l'asymétrie (*Wikipedia*). La roue d'engrenage ne peut tourner que dans une direction. d) Exemple de rochet étudié par l'équipe de Gary Slater [50], où les polyélectrolytes de différentes tailles ont des vitesses moyennes différentes quand nous appliquons un champ électrique alternatif symétrique, donc d'intensité moyenne nulle.

Le même principe s'applique à l'échelle moléculaire où l'énergie thermique n'est plus négligeable. En effet, les rochets browniens [12] fonctionnent sur le même principe de base : exploiter une asymétrie quelconque. Dans le cas du système de rochet de Feynman (Fig. 1.10(b)), on exploite l'asymétrie d'une roue à rochet (Fig. 1.10(c)) qui tourne à l'aide d'un mini-moulin à particules browniennes pour soulever une masse  $m$ . L'équipe de Gary W. Slater a déjà étudié certains cas de rochets browniens (Fig. 1.10(d)) dans l'espoir d'avancer la technologie permettant de trier des particules ou chaînes de polymères selon leur taille ou longueur [50]. Dans ces rochets browniens, on peut exploiter une asymétrie soit dans la force externe appliquée ou dans la géométrie du système (Fig. 1.10(b) et (d)).



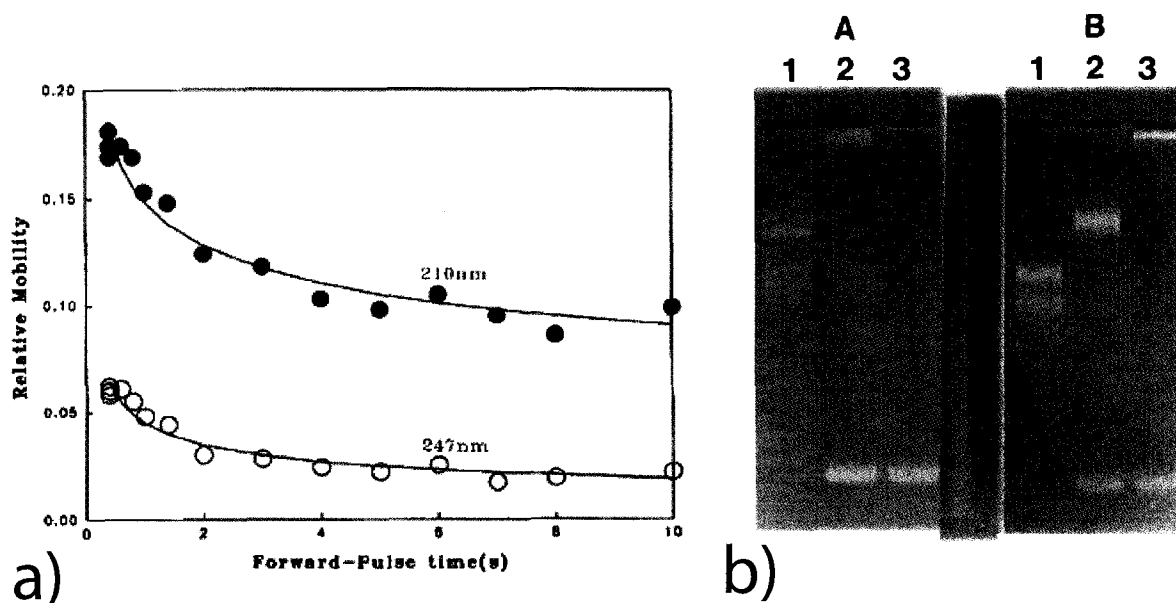
**Fig. 1.11** a) Le champ DC pousse la particule dans un sens ; elle a rarement l'occasion de revenir en arrière pour se déloger du piège. b) Application d'un champ ou force AC pour déloger la particule.

Un cas particulièrement intéressant du rochet brownien survient lorsque l'on applique un champ électrique alternatif et symétrique (d'intensité moyenne nulle) sur des particules chargées ou des chaînes de polymères chargées dans un système avec des asymétries géométriques (comme à la Fig. 1.10(d)). Dans un tel cas, quoique la force électrique moyenne soit nulle, il en résulte tout de même un déplacement net non nul. Ce déplacement est causé par l'exploitation de l'asymétrie géométrique du système.

Comme ce déplacement dépend de façon sensible des propriétés de la particule, les rochets peuvent en principe être utilisés comme méthode de séparation. Nous allons examiner cette possibilité plus loin dans cette thèse.

## 1.8 Revue de l'étude de Boyde et To

Il existe un autre système intéressant similaire aux rochets browniens ; celui d'un champ appliqué sur des particules dans un gel de polymères. C'est le système bien connu de l'électrophorèse dans un gel, utilisé fréquemment pour séparer des protéines selon leur taille ou charge [51]. Parfois, la migration de ces particules peut être interrompue lorsque ces particules entrent dans un endroit particulièrement dense du gel. À ce moment-là, le piège empêche la migration et le champ externe, typiquement DC, force les migrants à rester enfoncés dans ce piège, de sorte que ceux-ci ne se rendent jamais à la fin du gel (Fig. 1.11(a)).



**Fig. 1.12** Figures tirées de l'article de Boyde et To [16], avec permission. a) Mobilité de particules sphériques chargées en fonction du temps d'application du champ. On applique un champ AC avec un ratio de temps d'application des champs positif et négatif de 2. Les vitesses sont plus élevées pour des signaux de hautes fréquences. Il y a peut-être un maximum de la vitesse à une fréquence finie, mais ce n'est pas clair dans ces résultats. b) Gel d'électrophorèse. Les bandes de particules de différentes tailles sont situées à différents endroits. On note la différence entre un champ DC (la partie A, à gauche) et un champ AC de ratio 2 (à droite, la partie B). Les grosses particules ont migré plus loin avec le champ AC. Les particules ont un diamètre de 210nm dans la colonne 1, 247nm et 59nm dans la colonne 2, 380nm et 59nm dans la colonne 3. On note que deux bandes apparaissent dans la colonne 1. La bande plus haute est celle des particules dont le diamètre est 210nm, tandis que l'autre bande (plus rapide) est constituée de particules contaminantes (plus petites).

Boyde et To ont publié une étude qui présente des résultats pouvant remédier à ce

problème [16]. En bref, ils ont préparé une expérience avec des microsphères de polystyrène chargées de différentes tailles (59, 210, 247 et 380nm de diamètre) qui migrent dans un gel d'agarose lorsqu'on applique un champ électrique. Ils ont trouvé qu'avec un champ DC assez fort, les microsphères de certaines tailles semblent incapables d'entrer dans le gel, ou alors, elles migrent très lentement. En inversant ou interrompant périodiquement le champ électrique appliqué, ils ont observé une accélération de la migration de ces particules. Entre autres, ils ont découvert que la vitesse de migration augmente avec la fréquence du signal (Fig. 1.12(a)).

Leur étude compare les résultats de particules de différentes tailles. À la Fig. 1.12(b), on voit un gel d'agarose avec des bandes de particules de différentes tailles situées à différents intervalles, après un certain temps. Notez la différence entre l'application d'un champ DC et AC.

Avec notre méthode de calcul exact généralisée pour des forces externes variables, il est possible d'étudier une telle technique. Nous pouvons construire des systèmes contenant des pièges. Ces pièges agissent comme les lieux de coinçage dans l'étude de Boyde et To [16]. En utilisant un champ externe alternatif biaisé, il est possible de libérer ces particules bloquées afin de leur offrir une seconde chance de passer en contournant le piège (Fig. 1.11(b)).

## 1.9 Présentation de la thèse

Tel que mentionné au début, cet ouvrage prend la forme d'une thèse par articles, lesquels seront présentés en détail aux chapitres 2 et 3 respectivement. Afin d'offrir une vue d'ensemble de la thèse, un bref sommaire de chaque article est présenté ci-dessous.

- 1) F Torres, M Chubynsky, GW Slater. *Analytical and numerically exact diffusion coefficients for a point-like particle in a periodic network of cavities*

Dans cet article, j'ai emprunté la méthode de calcul exact de l'algorithme MC développée par J.-F. Mercier [28] pour une marche aléatoire non biaisée et je l'ai appliquée à l'étude de systèmes poreux. Spécifiquement, nous avons étudié les marches aléatoires dans des réseaux de cavités cubiques ou carrées, reliées par des trous carrés et rectangulaires. J'ai vérifié des résultats analytiques dérivés par Mykyta Chubynsky (basés sur des travaux de Grigoriev *et al.* [42]). Aussi, j'ai simulé la diffusion à l'aide de l'algorithme MC à des fins de comparaison.

Cet article sera soumis pour publication dans les plus brefs délais.

- 2) F Torres, M Gauthier, GW Slater. *Biased random-walks on a lattice : Exact numerical method to study the effect of alternating fields in disordered and asymmetric systems of obstacles.*

Dans ce deuxième article, j'ai entrepris de généraliser un algorithme MC de Michel Gauthier qui simulait la marche aléatoire d'une particule brownienne chargée quand on applique un champ externe non nul mais de fréquence nulle. Ma contribution, en ce sens, était de développer une nouvelle version de cet algorithme qui peut servir à modéliser cette marche aléatoire pour des champs externes de fréquences finies. En exemple, on présente des résultats pour un champ DC ainsi que AC symétrique, c'est-à-dire quand le temps d'application du champ ainsi que l'intensité du champ sont les mêmes dans les deux directions. On regarde ensuite les résultats pour un champ asymétrique, et finalement, on étudie un cas de signal télégraphe aléatoire. Dans certains cas, on étudie l'effet de ces champs sur des particules de différentes tailles.

Nous avons soumis cet article pour publication en février 2008 à Phys. Rev. E. Rapid Communications.

Finalement, nous avons inclus un chapitre supplémentaire dans lequel nous appliquons la nouvelle méthode matricielle présentée au chapitre 3 pour reproduire des résultats expérimentaux d'une étude de Boyde et To [16]. Notamment, nous vérifions que les résultats exacts obtenus par notre méthode sont en accord qualitatif avec les résultats expérimentaux. Ceci sert d'exemple pour démontrer la puissance de la nouvelle méthode développée

lors de ce programme de maîtrise.

## 1.10 Autres contributions

J'ai eu l'occasion de présenter mes recherches à deux conférences durant mon programme d'étude de maîtrise.

- 1) F Torres, GW Slater. *Numerically exact diffusion coefficients of point-like particles in a 2-D network of square cavities*, Ottawa-Carleton Institute of Physics, Carleton University, Ottawa, Canada (Juin 2007).
- 2) F Torres, GW Slater. *Diffusion of small particles in a Network of Square Cavities : Exact Numerical Results*, Canadian Association of Physicists, Saskatoon, Saskatchewan, Canada (Juin 2007).

À cette dernière conférence de l'Association canadienne des Physiciens et Physiciennes à Saskatoon, j'ai d'ailleurs remporté le prix de la meilleure communication par un étudiant dans la division biomédicale, et le troisième prix à la compétition de présentations orales dans l'ensemble des divisions. De plus, j'ai eu l'occasion de publier un précis de l'article que j'avais présenté [52] dans la revue *Physics in Canada*, Vol. 63 No. 3, Juillet à Septembre 2007. Cet article est présenté à l'Annexe B.

# Chapitre 2

---

**Analytical and numerically exact diffusion coefficients for a point-like particle in a periodic network of cavities**

F. Torres, M. Chubynsky, G. W. Slater.

## Analytical and numerically exact diffusion coefficients for a point-like particle in a periodic network of cavities

Francis Torres,<sup>\*</sup> Mykyta V. Chubynsky,<sup>†</sup> and Gary W. Slater<sup>‡</sup>

*Department of Physics, University of Ottawa, 150 Louis Pasteur, Ottawa, Ontario K1N 6N5, Canada*  
(Dated: June 2, 2008)

Recent advances in materials science have made it possible to build nanoscale periodic porous materials. Coupling this ability with new insight into the diffusion processes within these materials could make way for very promising applications. As a model system, we consider two- and three-dimensional networks of cavities separated by infinitely thin walls with holes and study the diffusion of point-like particles. Berezhkovskii *et al.* [J. Chem. Phys. **118**, 7146 (2003)] have suggested that for small holes, the effective diffusion coefficient is related to the absorption rate for a particle in the cavity with absorbing plates in place of the holes; this rate, again for small plates, is known to be related to the electrical capacitance of a plate of the same shape. Using a numerically exact computational method, we validate these theoretical predictions for square and elongated holes in 3D and for slits in 2D. In the last two cases, an interesting inverse logarithmic dependence on the hole width is confirmed, with a strikingly sharp initial rise in the diffusion rate, which in the 2D case reaches 10% of the free diffusion rate when the hole widths are only about  $10^{-6}$  of the cavity linear size. We also obtain results for arbitrary hole sizes, when the analytical results no longer apply. Asymptotic expressions valid in the opposite limit of large holes (spanning the cavity boundary nearly completely) are obtained, as well as empirical formulae interpolating between the two limits.

Understanding the diffusion of small molecules and particles in porous systems is central to several technologies including drug delivery [1, 2], chromatography [3, 4] and gel electrophoresis [5, 6]. Two- and three-dimensional periodic networks of cavities can be used as toy models for a variety of naturally-occurring porous systems, such as soils and gels, as well as artificially created nanostructures [7, 8]. In this article, we examine the simplest possible case: a network of square cavities in 2D and cubic cavities in 3D separated by infinitesimally thin walls and connected to each other via doorways of different sizes (see Figs. 1(a) and 1(b) for a 3D and a 2D examples, respectively). We study the diffusion of point-like particles which move like random walkers through the network.

In a medium such as a liquid, a particle starting at some point in space at time  $t = 0$  will move away from this point randomly, with the mean-square distance (averaged over an ensemble of particles) from the initial point being given at time  $t$  by

$$\langle r^2(t) \rangle = 2dD_0t, \quad (1)$$

where  $D_0$  is the diffusion constant of the particle in the medium and  $d$  is the dimensionality of the space. When inhomogeneities (such as obstacles) are present, Eq. (1) is no longer valid at arbitrary times: for instance, if a particle starts close to an obstacle, its motion may be hindered initially but will then take off when the obstacle is passed. However, at large  $t$  the mean-square distance still increases linearly with time, and the effective dif-

fusion constant  $D_{\text{eff}}$  can be introduced by analogy with Eq. (1) as

$$D_{\text{eff}} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle r^2(t) \rangle}{2dt}. \quad (2)$$

Berezhkovskii *et al.* [9, 10] considered the case of a three-dimensional periodic array of cavities connected via small holes (see Fig. 1(a), where a more general case of connections by narrow tubes [10] is represented; the connection by holes corresponds to the tube lengths  $L$  going to zero). The key insight in this consideration is that in the case of very small holes taking up a small fraction of the total cavity wall area, the diffusion in a cavity array can be viewed as a random walk on a lattice where each lattice site corresponds to a single cavity, with neighboring cavities (connected by a hole) represented by neighboring lattice sites. Steps of this walk are indeed random (i.e., uncorrelated), if the holes are so small that the typical escape times are much longer than the time over which the particle distribution within a single cavity relaxes to equilibrium. The random walk is then characterized by a single parameter, the rate of its steps, which is related to the mean first passage time (MFPT) through a hole. The latter, under the same assumption about the relation between the MFPT and the relaxation time, is independent of the initial position of the particle inside the cavity in the first approximation and some analytical relations for this quantity are known. One remarkable result is the relation between the MFPT for a hole of an arbitrary shape and the electrical capacitance of a plate of the same shape [11].

The assumptions discussed in the previous paragraph should be valid for any cavity shape or hole shape (as long as the hole is small) and also both in two and three dimensions. Specifically, Berezhkovskii *et al.* [9] have considered the case of 3D arrays of cavities (of volume  $V$ )

<sup>\*</sup>Electronic address: ftorr076@uottawa.ca

<sup>†</sup>Electronic address: chubynsky@pa.msu.edu

<sup>‡</sup>Electronic address: gslater@uottawa.ca

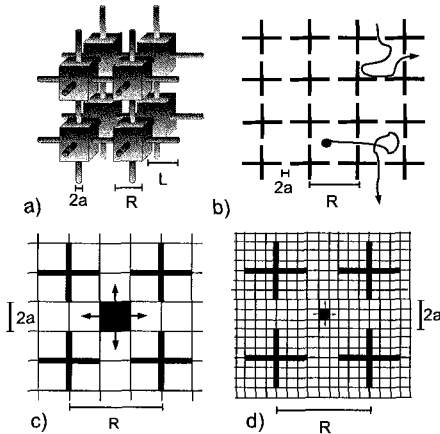


FIG. 1: (a) Three-dimensional (3D) network of cubic cavities interconnected via doorways, where  $a$  is the radius of the doors,  $R$  is the side length of a square cavity and  $L$  is the length of the tubes. This paper considers the limit  $L \rightarrow 0$ . (b) Two-dimensional (2D) network of square cavities interconnected via doorways. An example of a diffusion trajectory is shown. (c) Computer model of the system in (b) where the particle can occupy every cell on the lattice representation, but the thin walls (thicker lines) are impenetrable. (d) Same system as in (c), with a finer mesh (discretization) size. As the mesh size gets smaller, the continuum limit for a point-like particle is approached.

forming simple cubic lattices, with circular holes of radius  $a$  between them. In this case, the effective diffusion coefficient  $D_{\text{eff}}$  is

$$D_{\text{eff}} = 2 \frac{aR^2}{V} D_0, \quad (3)$$

where  $R$  (with  $R \gg a$ ) is the period of the array when  $L = 0$ . We introduce the scaled diffusion coefficient,

$$D^* = \frac{D_{\text{eff}}}{D_0}. \quad (4)$$

For a cubic cavity,  $V = R^3$  and we obtain the simple relationship

$$D^* = 2 \frac{a}{R}. \quad (5)$$

The key result of Eq. (5) is the linear dependence of the diffusion coefficient on the size  $a$  of the hole. This result should be valid for any hole shape, in the sense that scaling the holes by some factor while keeping its shape unchanged should change the diffusion coefficient by the same factor as long as the holes remain small (of course, the numerical prefactor of the linear law will depend on the specific shape of the holes and on how exactly the linear size  $a$  is defined). However, for holes of more complex shapes involving disparate length scales

the dependence of  $D_{\text{eff}}$  on each length scale is of great interest. For instance, long and narrow holes (slits, cracks, pores in strongly anisotropic gels) can be characterized in the simplest case by two parameters, the length and the width. As the same approach by Berezhkovskii *et al.* should be valid for any hole shapes, we can rely on the known result [12] for the MFPT through an elliptical hole. In the limit when one axis of the ellipse (the “hole length”) is much larger than the other axis (the “hole width”), the dependence on the hole length is still approximately linear, but the dependence on the width is *inverse logarithmic*. We discuss this subtle result in detail in the next section.

For the 2D analog of the same model, with square cavities separated by walls with holes [Fig. 1(b)], the same approach can be used for small holes. The result is that the inverse logarithmic dependence is observed, just as for elongated holes in 3D. These 2D results are not just of a purely academic interest. As we discuss in the paper, they are applicable to 2D arrays of cavities (easily built using microfabrication technologies [13–15]) no matter how deep these cavities are in the third dimension, when the holes are slits that span the whole depth, or even to fully 3D networks of cubic cavities, if the slits cross the faces of the cubes side to side. In this sense, these results complement nicely those for elongated elliptic holes, where it is assumed that the lengths of the holes, even though they are much longer than the widths, are still short compared to the side of the cube  $R$ .

The approach of Berezhkovskii *et al.* can no longer be used when the holes connecting the cavities are not small. Not only are the analytical results for the MFPTs no longer available for arbitrary hole sizes, but the relation between the effective diffusion coefficient and the MFPT is no longer valid, since correlation between jumps needs to be taken into account. For the latter reason, even when higher-order corrections to the MFPTs are available (necessarily for specific cavity geometries and distributions of the initial position of the particle), they are of no use when the purpose is calculating the diffusion coefficients. Although it is possible to obtain certain analytical results for higher-order corrections to  $D_{\text{eff}}$  (this will be covered in our subsequent publications), and although there are some known results in the opposite limit of very large holes spanning nearly the whole cavity walls (as discussed in this paper), only numerical approaches can be truly universal and cover the whole range of possible hole sizes. Monte Carlo simulations, while straightforward, suffer from significant statistical noise and require a lot of computing time to reach good accuracy. We use instead a method developed by Mercier, Slater, and Guo [16] for lattice models of diffusion with periodic boundary conditions. The method involves solving a system of linear algebraic equations and is exact in principle: in theory, calculations could be done algebraically, in which case the exact result (a rational fraction) would be obtained, although in practice, analytical calculations become extremely cumbersome when the period of the

system is larger than a few lattice constants and the numerical solution is obtained instead. Still, much higher precision can easily be achieved than one could ever hope to with a Monte Carlo approach, with the only limit being the machine precision. In this sense, we refer to this method as being *numerically exact*. Of course, the lattice results still need to be extrapolated to the continuum limit.

This paper is organized as follows. In the next section, we briefly review the key results of the approach by Berezhkovskii *et al.* [9] and give the analytical results for the effective diffusion coefficient  $D_{\text{eff}}$  for several hole shapes of interest, based on results for MFPTs and electric capacitances available in the literature. We then discuss the relation between 2D and 3D cavity diffusion problems and show how the solution of the former (much easier to do numerically) is relevant to the latter. In Section IV, we present the methodology used for the exact numerical calculations. We show that our results obtained using this numerically exact approach agree with the theoretical predictions in the limit of small holes and obtain empirical relations valid in the opposite limit of large hole sizes, as well as expressions for arbitrary hole sizes extrapolating between the two limits. We end with a discussion of our results and an outlook.

## I. SMALL-HOLE LIMIT: ANALYTICAL RESULTS

### A. General theory

We first give a brief review of the approach of Berezhkovskii *et al.* [9] relating the effective diffusion coefficient (of a point-like particle) in arrays of cavities with small holes to the MFPTs through the holes.

We assume that we have a periodic array of identical cavities of volume  $V$  forming a simple cubic lattice with lattice constant  $R$ . Cavities can touch or share infinitesimally thin walls and are connected through identical holes in the walls. A particle in a particular cavity will reside in that cavity until escaping through one of the holes to a neighboring cavity. In general, these transitions between cavities are *not* uncorrelated: the probability of escape from a particular cavity through a particular hole at a particular time will depend on the hole through which the particle entered this cavity and when that entry happened. But if the holes are very small so that it takes a long time for the particle to find them and escape through them, then the particle loses the memory of its history before having a significant chance to escape and the problem is simplified considerably: transitions through all holes (assuming they are identical) are equiprobable and independent of the previous transitions, and the residence time distribution becomes a simple exponential function characterized by a single parameter, the escape rate. (There is a caveat: the particle can reach a hole, escape, but then return through the

same hole immediately; such occurrences should not be considered “true” transitions between cavities. This is taken into account as explained below.) The diffusion of the particle can then be seen as a hopping process (hopping between cavities), or, equivalently, as a lattice diffusion problem, where each lattice site corresponds to a cavity, neighboring sites correspond to neighboring cavities, and the hopping rate between the neighbors is the transition rate  $\kappa$ , defined as the probability per unit time of any specific transition between cavities. In that case, the effective diffusion coefficient is simply

$$D_{\text{eff}} = \kappa R^2. \quad (6)$$

The problem is then reduced to calculating the transition rate  $\kappa$ . Under the same assumption of small holes and thus a large residence time, the transition rate through a hole does not depend on the presence of other holes in the cavity, and thus a single hole can be considered (this would not necessarily be the case if there were several holes nearby).

To calculate the transition rate through a hole, consider a particle that reaches the hole. At this point, the particle can either leave its cavity and move to the neighboring cavity or return to the original cavity. Of course, it can recross the hole many times, until finally escaping far from the hole. Just from the symmetry of the problem, it is obvious that it can end up in either of the two cavities with equal probabilities of  $1/2$ . For this reason, the transition rate  $\kappa$  is equal to *one-half* of the rate of reaching the hole  $k$ . The latter rate is simply the absorption rate when the hole is replaced by an absorbing disk, or the inverse of the MFPT  $\tau$ . Then

$$D_{\text{eff}} = kR^2/2, \quad (7)$$

or

$$D_{\text{eff}} = R^2/(2\tau). \quad (8)$$

The MFPT  $\tau$  for small holes is known analytically for many simple hole geometries (see, e.g., Refs. [12, 17]). Grigoriev *et al.* [18] have used a known expression [19] for the flux of particles towards an absorbing disk of radius  $a$  located on an infinite reflecting wall when the particles are uniformly distributed in semi-infinite space on the one side of the wall,

$$J = 4D_0ac, \quad (9)$$

where  $c$  is the particle concentration far from the wall, to obtain the absorption rate for a particle in a cavity. They argued that when the cavity is large compared to the hole size and the cavity wall around the hole is not too curved, Eq. (9) is still applicable. The absorption rate for a particle in the cavity is equal to the flux  $J$  when the concentration  $c$  is such that there is one particle in the cavity, i.e.,  $c = 1/V$ , where  $V$  is the volume of the cavity. Then the absorption rate is

$$k = 4D_0a/V. \quad (10)$$

Of course, the same argument should be applicable for small holes of any shape. Berg and Purcell [11] noted that steady-state diffusion is described by the Laplace equation which is also the equation for the electrical potential. These authors used this analogy to obtain the following general relation between the flux towards an absorbing body of any shape and size in 3D placed in space filled with particles with concentration  $c$ , and the electrical capacitance of an isolated conductor of the same shape and size,  $C$ :

$$J_{\text{full}} = 4\pi CD_0 c, \quad (11)$$

where the subscript “full” denotes the fact that the whole space (and not just a half-space) is filled with particles. When this is applied to a flat plate, this describes the rate of absorption by both sides of the plate, so to get the rate of absorption by a single side (which is the same as the absorption rate in the case of a semi-infinite space separated by a reflecting wall), this should be divided by 2. Replacing again  $c$  with  $1/V$ , we get the general relation,

$$k = 2\pi CD_0/V, \quad (12)$$

and using Eq. (7),

$$D_{\text{eff}} = \frac{\pi CR^2}{V} D_0. \quad (13)$$

For a cubic cavity, in particular,  $V = R^3$  and

$$D^* = D_{\text{eff}}/D_0 = \pi C/R. \quad (14)$$

Equation (14) is useful because since the problem of determining capacitances of conductors of various shapes is of interest in electrical engineering, the answer is known either analytically or numerically with a high precision for many simple shapes, or it can be calculated numerically using many sophisticated numerical methods developed for this purpose.

When deriving Eqs. (8) and (14), a few assumptions have been made. We have already emphasized the assumption that the hole is small compared to the cavity size and, for Eq. (14), that the wall around the hole is sufficiently flat (the latter assumption, of course, holds automatically for cubic cavities, as long as the hole is not too close to an edge or a vertex of the cavity). Numerically, we intend to study the whole range of possible hole sizes, and the impact of the assumption about the hole size will be evident from our numerical results. Of course, it is also implied that the walls of the cavities are very thin. Indeed, we assume that once the particle reaches the hole, it has equal chances to escape to the adjacent cavity or return to the original cavity; moreover, the time it takes to escape when escape does happen is neglected. This is only the case when the walls are much thinner than the hole size. The situation when this is not the case was treated by Berezhkovskii *et al.* [10], where they considered cavities connected by tubes [see

Fig. 1(a); in essence, this corresponds to holes in walls of finite thickness]; we will describe the numerical verification of their results in a subsequent publication. In our numerical calculations described in this paper, the walls are treated as infinitely thin, by blocking transitions between lattice sites, but not the sites themselves, as described in detail in Sec. IV [see also Fig. 1(c), (d)].

We now consider a few particular cases of interest to us.

### B. A square hole

Since the numerical calculations done in Sec. IV of this paper are carried out by approximating diffusion in continuous space by diffusion on a simple cubic lattice, it is much more convenient computationally to consider square holes, rather than circular ones. Just like the dependence of  $D_{\text{eff}}$  on the radius  $a$  of the circular hole was linear, we should expect a linear dependence on the length of the side for square holes; however, the slope may be different. For ease of comparison, we consider this case here.

The capacitance of a square plate cannot be obtained analytically, but since this is a convenient test case for numerical methods, the answer is known numerically to a high precision. Bancroft [20] gives the value of 40.82 pF for the capacitance of a 1 m<sup>2</sup> square plate. The conversion factor from farads to the CGS unit of centimeters is  $8.988 \times 10^{11}$ , so this is 36.69 cm. Thus for a square of side  $2a$  the capacitance is  $0.7338a$ , and using Eq. (14),

$$D^* = \frac{0.7338\pi a}{R} = 2.305 \frac{a}{R}. \quad (15)$$

Interestingly, the side of a square of the same area as a disk is  $\sqrt{\pi}/2$  times the diameter of the disk, and  $2.305\sqrt{\pi}/2 = 2.043$ , which is within 2.5% of the coefficient 2 for the circular hole, so square and circular holes of the same area give the same diffusion coefficients within 2.5%. It is incorrect, however, to extend this rule to holes of an arbitrary shape, as we shall see in a moment.

### C. An elliptic hole

In this case, the analytical result for the MFPT is available [12]:

$$\tau = \frac{V}{2\pi D_0 b} K(e), \quad (16)$$

where  $K(\cdot)$  is the complete elliptic integral of the first kind [21],  $e = \sqrt{1 - a^2/b^2}$  is the eccentricity of the ellipse, with  $a$  and  $b$  the semiminor and semimajor axes, respectively. Using Eq. (8), for cubic cavities ( $V = R^3$ )

$$D^* = D_{\text{eff}}/D_0 = \frac{\pi b/R}{K(e)}. \quad (17)$$

The same result can be obtained by using a known expression for the capacitance of an elliptic plate [22] and Eq. (14). In the case of a circular hole, we have  $a = b$  and the argument of  $K$  is 0. Since  $K(0) = \pi/2$ , this reduces to the Berezhkovskii *et al.* result of Eq. (5).

The most interesting result is obtained in the limit  $a \ll b$ , i.e., when the width of the hole is much smaller than its length (note that it is still assumed that the length  $2b$  is much smaller than the size of the cavity  $R$ ). Using a known asymptotic relation valid in this limit [21, 23],

$$K\left(\sqrt{1 - (a/b)^2}\right) \simeq \ln(4b/a), \quad (18)$$

we get

$$D^* \simeq \frac{\pi(b/R)}{\ln(4b/a)}. \quad (19)$$

When  $b \gg a$ , the denominator is a slowly varying function of  $b$ , and so the diffusion coefficient is nearly linear in  $b$  or the hole length. However, the dependence on  $a$  (and thus the hole width) is *inverse logarithmic*. This means that at very small  $a$ , the growth of  $D_{\text{eff}}$  with  $a$  is very rapid, but then slows down as  $a$  increases. It is interesting to note that if the area,  $\pi ab$ , is kept constant, then the larger the aspect ratio  $b/a$ , the larger the diffusion coefficient. In other words, it is “easier” to escape through a narrow and long hole than through a circular hole of the same area, and the larger the aspect ratio, the easier the escape.

Numerically, it is easier to obtain results for a rectangular hole than for an elliptic one. Unfortunately, it is impossible to get the result analytically in this case; in fact, the literature search did not yield even an asymptotic expression for the capacitance in the limit of a narrow and long (but still finite) plate. Still, we expect the expression for the diffusion coefficient in this limit to be similar to Eq. (19), although the numerical factors are likely to be different.

#### D. The 2D case

We now consider the two-dimensional analog of our model: a network of cavities forming a square lattice connected through small holes in their walls [Fig. 1(b)]. A hole in 2D is simply a slit in the cavity wall, and there can be no variability in its shape. The MFPT through a hole of width  $2a$  is [12]

$$\tau = \frac{S}{\pi D_0} \left[ \ln \frac{L}{a} + O(1) \right], \quad (20)$$

where  $S$  is the area of the cavity and  $L$  its perimeter (for square cavities with side  $R$ , the area is  $R^2$  and the perimeter  $4R$ ). The  $O(1)$  correction in the parentheses depends on the cavity shape, but also, significantly, on the initial conditions [24]. This means that the  $O(1)$  term in the average time between the entry into and the exit

from the cavity will depend on both the entry hole and the exit hole, so the probability of a particular transition that moves the particle out of the cavity depends on exactly what transition brought the particle into the cavity already at this level of approximation. This violates the basic assumption underlying Eq. (8) about the lack of correlation between different transitions (in fact, even when the  $O(1)$  correction to the MFPT can be calculated, this result is of no use for obtaining the corresponding correction to  $D^*$ ). For this reason, using Eq. (8), we write:

$$D^* \approx \frac{\pi/2}{\ln R/a + O(1)} = \frac{\pi/2}{\ln \gamma R/a}, \quad (21)$$

where  $\gamma$  is a constant that cannot be determined using the approach described here. We determine the value of  $\gamma$  numerically in Sec. IV C.

#### E. Comparison to the case of large circular obstacles

It is instructive to compare Eq. (21) with the result obtained previously in a superficially similar situation. Mercier and Slater [25] studied the diffusion of a point-like particle between large circular obstacles distributed periodically on the plane (see Fig. 2). In the limit where these obstacles were very close to each other, the structure is effectively a network of cavities with curved diamond shapes connected by narrow passages. In the  $a/R \ll 1$  limit, their result for the scaled diffusion coefficient  $D^*$  can be rewritten as [26]:

$$D^*\left(\frac{a}{R}\right) \simeq 1.7\sqrt{\pi} \sqrt{\frac{a}{R}}. \quad (22)$$

Note that this result is fundamentally different from Eq. (21), where a logarithmic dependence on  $a/R$  is seen. This is because the crucial assumption that we have infinitely thin walls that are flat around the holes is clearly invalid for the configuration in Fig. 2.

## II. RELATION BETWEEN THE 2D AND 3D PROBLEMS

We saw that in 2D the effective diffusion coefficient is proportional to the inverse of the logarithm of the hole width, just like in the case of elongated holes in 3D. This should not be surprising, as the two problems are clearly related. Consider first an array of *three-dimensional* cavities that are repeated periodically in *two* directions, along the  $x$  and  $y$  axes, where any  $z = z_0$  slice of the system (where  $0 < z_0 < h$ ) looks like the 2D array of square cavities we just considered [the “top” and “bottom” ( $z = 0$  and  $z = h$ ) walls of the cavities are capped by impermeable walls]. Since the obstacles that a diffusing particle encounters are independent of its  $z$  coordinate, its

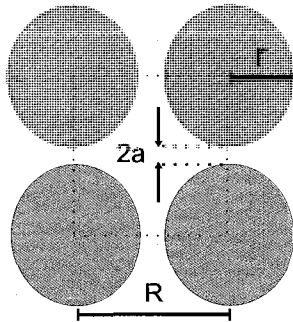


FIG. 2: The system of spherical obstacles studied by Mercier and Slater [25]. In the limit where the channels between these obstacles get very narrow, it resembles our system of square cavities with small holes; however, there are qualitative differences, as discussed in the text.

motion projected onto the  $xy$  plane is completely uncoupled from its motion in the  $z$  direction. Therefore, the problem is exactly equivalent to the 2D problem we have considered. This means that the 2D problem is not just of academic interest, since the results apply directly to networks of cavities that, even though they form a 2D array, are themselves arbitrarily extended in the third dimension. Note that the holes in this case look like slits that are narrow along the  $x$  or  $y$  axis but extend across the whole cavity (from  $z = 0$  to  $z = h$ ) in the  $z$  direction.

Moreover, the equivalence even extends to fully three-dimensional structures, with holes again being slits spanning the faces of the cavities. This is actually a corollary of the following statement: at least for structures with a high enough degree of symmetry, the diffusion along a particular axis is only influenced by holes connecting cavities along that axis. For definiteness, let us consider arrays of cubic cavities, with elliptic or rectangular holes located in the centers of the faces and aligned with the axes (it does not matter if, for instance, a hole in a face perpendicular to the  $x$  axis is longer in the  $y$  direction or in the  $z$  direction). Just for brevity, let us call faces perpendicular to the  $x$  axis the  $x$  faces (same for the  $y$  and  $z$  axes). It is clear that diffusion along, say, the  $x$  axis only involves crossing of  $x$  faces through holes in these faces. The only question then is if the probabilities of crossing  $x$  faces are affected by whether crossings of  $y$  and  $z$  faces occur and how frequently they occur. The answer is no, due to the symmetry of the problem, since the reflection with respect to any  $y$  or  $z$  face leaves the array unchanged, and so crossing a  $y$  or  $z$  face through the hole in it does not change the particle's position with respect to  $x$  faces and holes in them. For this reason, if we are interested in the motion in the  $xy$  plane, it does not matter if the  $z$  faces are impermeable or have any holes in them connecting to other layers of cavities, and thus if the array is two-dimensional or fully three-dimensional.

Another corollary of the same statement is that in the case of elongated holes, it does not matter if the longer axes of the holes in  $x$ ,  $y$ , and  $z$  faces are all mutually orthogonal or if, say, the holes in both  $x$  and  $y$  faces are parallel to the  $z$  axis. Note that all these statements apply to holes of arbitrary sizes and not just to small holes; this includes holes spanning the whole face.

While the inverse logarithmic dependence in the 2D case (as well as in 3D for narrow slits going across the whole face) is not really surprising, it is still an important piece of knowledge, since the result for elliptic holes was obtained assuming that even the larger axis of the ellipse is still much smaller than the size of the face; now we confirm that the same basic result is valid at least qualitatively even when the hole extends across the face. Moreover, note that if we formally put  $b = R/2$  (which corresponds to the hole spanning the whole face) in Eq. (19), we get exactly the 2D result, Eq. (21) (which, as mentioned, is the same as the 3D result with rectangular holes spanning the faces), although with a specific value of  $\gamma = 2$ . Of course, an elliptic hole with  $b = R/2$  is not exactly the same as a rectangular hole spanning the face; also, the value of  $\gamma$  may not be exactly 2 in the 3D case with rectangular spanning holes (we will obtain this value numerically later in this paper). Nevertheless, the coincidence is remarkable and it means that Eq. (19) is correct *semiquantitatively* even when the length of the hole is of the same order of magnitude as the face length. That is, the numerical constants in Eq. (19) may actually start changing as  $b$  becomes comparable to  $R/2$ , but the changes are not very large.

### III. METHODOLOGY FOR THE NUMERICAL CALCULATIONS

#### A. Monte Carlo lattice simulations

Lattice models offer an extremely efficient way to study the diffusion of a particle. In such a model, the migration of a point-like particle is reduced to a discrete random walk on a square or cubic lattice where certain locations or jumps are forbidden. In our case, all sites are available but thin walls block certain jumps (Fig. 1(c)). Every site has  $2d$  neighbors in a lattice of dimensionality  $d$ . At every step, a particle jumps to a site chosen at random from among the neighboring sites, with equal probabilities of choosing any of these sites,

$$p = \frac{1}{2d}. \quad (23)$$

If a jump that is chosen is blocked (because it crosses a wall), the particle remains in its original position. At each step, the clock is advanced by the time

$$\Delta t = \frac{D_0}{l^2}, \quad (24)$$

where  $l$  is the lattice constant (the distance between neighbors). This choice of the time step ensures that

without any obstacles, Eq. (1) is satisfied. When obstacles (such as impenetrable walls) are introduced,  $D_{\text{eff}}$  can be obtained by calculating the mean-square displacement over a long time, averaging over many realizations, and using Eq. (8).

### B. Using a weak external field

Another way of obtaining  $D_{\text{eff}}$  is by introducing an infinitesimal external force  $F$  acting on the particle along one of the Cartesian axes and using the Nernst-Einstein relation [27] to relate the diffusion coefficient to the mean velocity  $V$  of a particle in the system,

$$D_{\text{eff}} = \frac{k_B T}{F} V, \quad (25)$$

where  $k_B$  is Boltzmann's constant and  $T$  is the temperature. Note that in the presence of obstacles, this relation is only valid for vanishingly small external forces. The scaled diffusion coefficient is then

$$D^* = \frac{D_{\text{eff}}}{D_0} = \lim_{F \rightarrow 0} \frac{V(F)}{V_0(F)}, \quad (26)$$

where  $V_0$  is the velocity in free space (without obstacles). The external force  $F$  biases the random walk, so the transition probabilities to different adjacent sites now become different and Eq. (23) is replaced by

$$p_{\pm} = \frac{1 \pm \epsilon}{2d}, \quad (27)$$

$$p_{\perp} = \frac{1}{2d}, \quad (28)$$

where  $\epsilon = Fl/k_B T$  is the scaled external force creating the bias;  $p_+$ ,  $p_-$  and  $p_{\perp}$  denote the probabilities of jumps in directions parallel, antiparallel and perpendicular to the force, respectively. To first order in  $\epsilon$ , the time step  $\Delta t$  remains the same [Eq. (24)] in the limit  $F \rightarrow 0$  [28]. Of course, if the system is anisotropic,  $D_{\text{eff}}$  may be different in different directions, and the Nernst-Einstein relation involves the diffusion coefficient in the direction of the applied force. In our systems, diffusion is isotropic by construction, so this is never an issue. This procedure involving the Nernst-Einstein relation is particularly useful in an exact numerical method that we describe next.

### C. Exact numerical calculations

The Monte Carlo methods described above are straightforward, but very computationally intensive, if accurate values of the diffusion coefficient are required. However, it was demonstrated [16] that for periodic systems the Monte Carlo algorithm can actually be solved exactly, thus providing exact values for the steady state

diffusion while avoiding lengthy simulations. A single periodically repeating unit (in our case, a single cavity) is considered, with periodic boundary conditions. It was shown in previous papers [16, 29] that the mean velocity  $V$  of a particle under the influence of an infinitesimal external force can be obtained exactly with a matrix method. The effective diffusion coefficient can then be calculated using Eq. (26).

The method proceeds as follows. First, mean *local* velocities  $v(i)$  are calculated at each site  $i$  as

$$v(i) = \frac{l}{\Delta t} (p_+ L_+(i) + p_- L_-(i)), \quad (29)$$

where  $L_{\pm}$  is 1 if the site along the force or against the force of site  $i$  is accessible, or 0 if it is blocked by a wall. The mean *global* velocity  $V$  is

$$V = \sum_i v_i n_i, \quad (30)$$

where  $n_i$  is the steady-state probability of presence of the particle on site  $i$ . Quantities  $n_i$  can be obtained by solving a system of linear steady-state master equations,

$$A_{ij} n_j = n_i, \quad (31)$$

where  $A_{ij}$  is the probability of a transition from site  $i$  to site  $j$  determined according to Eqs. (27) and (28) (note that  $A_{ii}$  will be nonzero if any transitions from site  $i$  are blocked, so there is a nonzero probability that the particle remains on site  $i$ ). Throughout the calculation, only terms linear in the scaled force  $\epsilon$  are retained ensuring that the result indeed corresponds to the limit  $F \rightarrow 0$ .

The reader can consult [16] for a more detailed explanation of this procedure.

### D. Details of the numerical procedure

In the next section, we present our numerical results obtained for different systems, both in 2D and 3D. Here we discuss some common aspects of the numerical procedure.

First of all, it is convenient to put the lattice constant  $l = 1$  measuring all distances in lattice constant units. In the original continuum diffusion problem,  $D^*$  does not change when the obstacle configuration is rescaled by multiplying all distances by the same factor. On the lattice, the diffusion coefficient does depend on the scale due to discretization effects, but should tend to a constant equal to the correct continuum value when the cavity size (or the period)  $R \rightarrow \infty$ . Since numerical calculations can only be done for finite values of  $R$ , the result should be extrapolated to the continuum limit. This is especially important in 3D: the computational effort scales with the number of lattice sites in the cavity, which is  $R^d$  and thus much higher in 3D than in 2D for the same value of  $R$ . For this reason, in 3D we were limited to  $R \leq 250$ , while in 2D we used  $R = 3000$  as the maximum size. In

any case, for the extrapolation to be reliable, the mesh sizes used should be smaller (preferably, much smaller) than any other feature of the system (for instance, the hole width). In order to do the extrapolation, all the ratios of different dimensions (such as the hole dimensions and the cavity size  $R$ ) need to be kept constant while changing  $R$ . But since the hole dimensions can only be integers and so the ratios can only take on a discrete set of values, with these sets being different for different  $R$ , this is sometimes problematic. For this reason, in some cases a cubic spline interpolation of the data for each  $R$  was done to obtain  $D^*$  for intermediate values of the ratios, before the extrapolation to  $R \rightarrow \infty$  was done. This is detailed when the results for each particular system are described. The extrapolation itself is done assuming that the dependence of the diffusion coefficient on  $1/R$  is a polynomial:

$$D^* = A_0 + A_1 \left(\frac{1}{R}\right) + A_2 \left(\frac{1}{R}\right)^2 + \dots \quad (32)$$

The series was cut off at the linear or quadratic term, as specified in each particular case. The continuum value of  $D^*$  is then assumed to be equal to  $A_0$ .

#### IV. NUMERICAL RESULTS

Motivated by the theoretical results given in section I, we study diffusion numerically in three different systems: 3D arrays of cubic cavities connected via square holes and via elongated rectangular holes and 2D arrays of square cavities connected by slits. In each case, we are first of all interested in comparing with the theory developed for the small-hole limit. But we also study the opposite limit of holes taking up nearly the whole cavity boundary so that only small pieces of the walls remain. While obtaining some analytical results in this limit is feasible (and, in fact, some are known, as we discuss), this, of course, requires a totally different approach where free diffusion is taken as the zeroth approximation and a perturbation theory is developed; but numerically, the study is straightforward and uses the same approach as in the opposite limit of small holes. Moreover, we also study the intermediate case when the holes are neither too large nor too small. We note that this case is the hardest to study analytically, but the easiest to study numerically since discretization effects are the weakest (none of the features, neither the holes nor the obstacles, are too small). For square holes, we develop interpolation formulae that reproduce our numerical results with a very high precision over the whole range of hole sizes for both 2D and 3D; these formulae are designed to reproduce the correct dependencies in the limits of small and large holes and also reflect our assumptions about the form of the expansion in the hole size.

Note that in all our simulations, the center of each hole coincides with the center of the cavity face. The

location of the holes within the faces should not matter when the holes are small (as we have seen, the theory developed for this case does not take the hole location into account, unless the holes are particularly close to the edges or vertices of the cavities). For larger holes, however, the location of the holes is obviously expected to be important, and the influence of hole location will be studied in a future paper.

In all this numerical work, we benefit enormously from very high precision provided by our numerical method, which, even taking into account the need of interpolations and extrapolations, in most cases reaches four or five significant digits (a precision that is impossible to achieve with standard Monte Carlo methods, with or without a lattice).

##### A. Cavities with square holes in 3D

Berezhkovskii *et al.* [9] have shown that for arrays of cubic cavities connected by small circular holes, the scaled diffusion coefficient for pointlike particles should behave linearly as a function of the ratio of the hole radius  $a$  to the cavity size  $R$ , with the proportionality factor of 2 [Eq. (5)]. For numerical studies done on a lattice, circular holes are not very convenient: discretization will lead to holes with jagged edges; assigning a radius to such a jagged hole is difficult making extrapolation to the continuum limit tricky, unless the mesh is very fine (which is hard to achieve in 3D). This problem is absent for square holes, and so they are preferable for numerical studies. The theoretical result in the small-hole limit is still the same qualitatively: a linear dependence, although the proportionality factor, evaluated based on the value of the capacitance of a square plate known numerically, is now 2.305, if  $a$  is one-half of the side of the square. Another advantage of square holes is that the limit  $a/R \rightarrow 1/2$  corresponds to the holes covering the whole faces of the cubes thus eliminating the obstacles completely, i.e., the free diffusion limit (circular holes start overlapping before they cover the faces completely).

Numerical calculations were performed using the numerically exact method described in the previous section. Cavity sizes  $R = 100, 150, 200,$  and  $250$  were used. For each of these sizes, calculations were done for every integer value of  $a$  between 1 and  $R/2 - 1$ , and then a cubic spline interpolation was done to produce the values of  $D^*$  for  $a/R$  between 0.01 and 0.49 with the step of 0.001. These data were then used to extrapolate to  $R \rightarrow \infty$  for each of these values of  $a/R$  using a quadratic polynomial in  $1/R$  [Eq. (32)].

In Fig. 3, we show the results of numerical calculations for small holes (small  $a/R$ ). We find that indeed, for very small  $a/R$  ratios, the dependence of  $D^*$  on this ratio is linear and the slope is close to the analytical prediction.

For more precise tests, we have fitted our extrapolated data with various polynomials over the range of  $a/R$  from 0.01 to 0.2. All data points were used, thus the step is

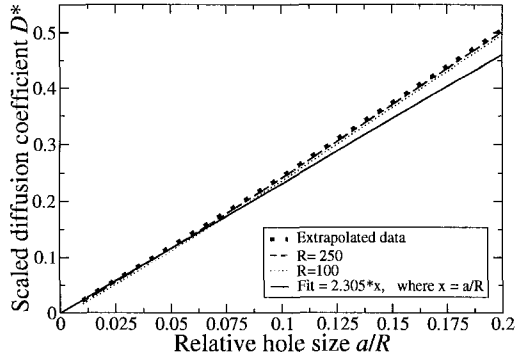


FIG. 3: The scaled diffusion coefficient  $D^*$  for the 3D array of cubic cavities connected by square holes, as a function of the relative hole width  $a/R$ . Raw data for cavity sizes  $R = 100$  and  $250$  are shown, as well as the values extrapolated to  $R \rightarrow \infty$ . These are compared to the theoretical result for small  $a/R$ .

0.001. Since the data for the lowest values of  $a/R$  are somewhat less reliable (as the discretization effects are stronger), it is useful to check how sensitive the results are to dropping a few points with the lowest  $a/R$ . In Fig. 4, we show the coefficient of the linear term (i.e., the slope at  $a/R \rightarrow 0$ ) when using fitting polynomials of different degrees, as a function of the number of dropped points. For polynomials of degree 4 and higher, the coefficient oscillates with the oscillation period around 10 corresponding to the step in the raw data with the lowest cavity size,  $R = 100$  ( $1/R = 0.01$ , thus 10 steps of the final extrapolated data). The oscillations eventually decay and the curves approach values between 2.305 and 2.311. (There is a slight upward trend, which is not surprising given that the fits are not perfect and the results should eventually deviate from the true values when too many points are dropped. In these fits, we have intentionally left the constant term as a free parameter; the values we obtain are very low, for instance,  $6.85 \times 10^{-5}$  for the 4th power fit without any dropped points. This indicates a good quality of extrapolation, especially as with increasing  $R$ , the curves mostly just shift without changing their shape, and so the nearly zero intercept indicates that this main trend is reproduced very well. When the intercept is fixed at zero, we get similar results, with the slope coefficient approaching values between 2.301 and 2.307, for fits of degrees between 4 and 7. We can thus conclude that the slope at  $a/R \rightarrow 0$  is likely between 2.3 and 2.31, consistent with the theoretical prediction and reproducing it with a rather high precision. When constructing an interpolating formula valid over the whole range of  $a/R$ , we will thus assume that the slope at 0 is indeed 2.305.

We now consider the opposite limit of large holes. The scaled diffusion coefficient  $D^*$  approaches 1 as the ratio

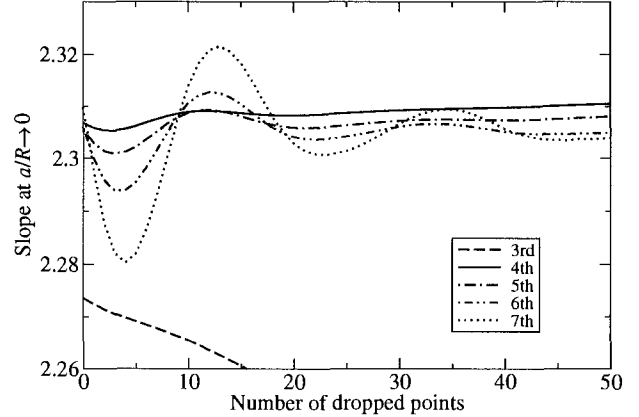


FIG. 4: For the 3D array of cavities with square holes, the slope of the scaled diffusion coefficient  $D^*$  as a function of the relative hole width  $a/R$  at  $a/R \rightarrow 0$  obtained from the polynomial fits in the range from 0.01 to 0.2 of different degrees (as specified in the legend), with different numbers of data points with the lowest  $a/R$  dropped.

$a/R$  goes to  $1/2$ , corresponding to holes spanning the entire area of the wall (i.e., diffusion in a free solution). To get the subsequent terms in the Taylor expansion around  $a/R = 1/2$ , we use an approach similar to that used for small  $a/R$ , fitting polynomials in  $(0.5 - a/R)$  of various orders and also looking at how dropping a few points with the highest  $a/R$  (the narrowest obstacles) affects the results. We use the interval from 0.3 to 0.49 for fitting. For polynomials of degree 5 and higher (up to 8, the highest degree done) with not too many points dropped, the absolute value of the coefficient of the linear term is below 0.01, so we can safely assume that this coefficient is zero. In other words, the deviation from free diffusion is quadratic in  $(0.5 - a/R)$ . Eliminating the linear term, we obtain values between  $-6.29$  and  $-6.26$  for the quadratic coefficient, which is very close numerically to  $-2\pi$ . As we discuss later, the analogous coefficient in 2D is  $-\pi$ , which is a known exact result, so we assume that  $-2\pi$  is the *exact* value of this coefficient. Fixing this coefficient, we then get estimates of the third- and fourth-order coefficients. Based on the 7th, 8th, and 9th degree fits, the third-order coefficient is between  $-5.35$  and  $-5.3$  and the fourth-order coefficient is between 27 and 30. For instance, the 7th order fit gives  $-5.332$  and  $29.016$ , respectively. These values give a very good fit for  $a/R > 0.25$  (Fig. 5).

Finally, we obtain a fit to the data valid in the whole range of  $a/R$ . As we would like to incorporate the known behavior in the limits of large and small holes, we use the following fitting function:

$$D^* = (2.305x + A_1x^2 + A_2x^3 + \dots)(1 - 2x)^3 \quad (33) \\ + (24 - 2\pi)x^2 + (8\pi - 64)x^3 + (48 - 8\pi)x^4,$$

where  $x = a/R$  and  $A_1, A_2, \dots$  are fitting parameters.

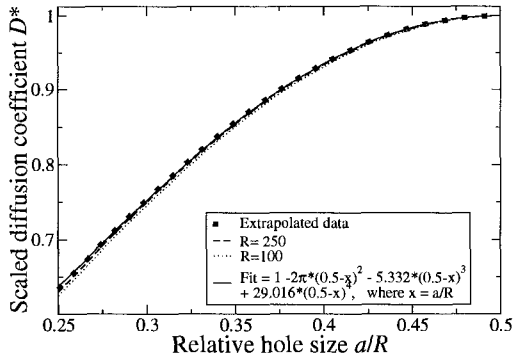


FIG. 5: The scaled diffusion coefficient  $D^*$  for the 3D array of cavities with square holes, as a function of the relative hole width  $a/R$ . Raw data for cavity sizes  $R = 100$  and  $250$  are shown, as well as the values extrapolated to  $R \rightarrow \infty$ . These are compared to the sum of the first four terms of the expansion around  $a/R = 0.5$ , with the first two terms being exact and the last two estimated numerically.

For arbitrary  $\{A_i\}$ , this guarantees that: (a) at  $x = 0$ , the value is zero and the first derivative is  $2.305$ ; (b) at  $x = 1/2$ , the value is one, the first derivative is zero, and the second derivative is  $-4\pi$ . When the series is cut off after the cubic term (i.e., there are two fitting parameters,  $A_1$  and  $A_2$ ), the best fits are obtained for  $A_1 = -2.613$  and  $A_2 = -3.551$ . The resulting function is plotted together with the data in Fig. 6. This fitting function reproduces the numerical values of  $D^*$  to better than  $0.03\%$  everywhere, except for very small  $a/R$ , where the data are less reliable because of discretization errors and even different ways of doing extrapolation (linear, quadratic, cubic polynomials in  $1/R$ ) produce larger discrepancies. For comparison, the best fit with just a single parameter  $A_1$  (putting  $A_2 = 0$ ) produces errors up to about  $1\%$ ; when  $A_1$  is also put equal to zero (no fitting, just straightforward interpolation), the error is up to  $7\%$ .

Note that we have tacitly assumed the polynomial dependence of  $D^*$  on  $a/R$ , both when verifying the slope at  $a/R \rightarrow 0$  and when producing the interpolation formula used in Fig. 6. In fact, the statement that indeed only power-law terms enter is far from obvious, especially in view of the fact that for a spherical cavity, the second term in the expansion for the MFPT contains a logarithmic factor [12]. We believe that the success of our slope-finding procedure and especially of the interpolation procedure gives a strong indication that such logarithmic terms are not present in our case and the expansion only contains power-law terms. The reason for the difference may lie in the fact that we are dealing with a cubic, rather than a spherical cavity, although we also remark that the relation between  $D^*$  and the MFPT is

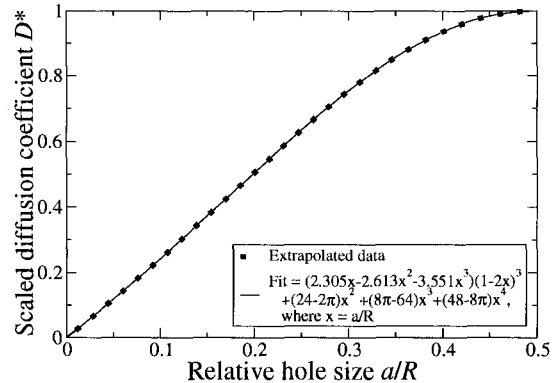


FIG. 6: The scaled diffusion coefficient  $D^*$  for the 3D array of cavities with square holes, as a function of the relative hole width  $a/R$ . The numerical data extrapolated to  $R \rightarrow \infty$  and the fit obtained as described in the text are shown.

only valid for small holes, and thus only the principal terms in the expansions of these two quantities coincide.

## B. Elongated holes in 3D

Analytical results for elliptic holes in the small-hole limit suggest that while the dependence on the hole length in the limit when the length is much larger than the width is roughly linear ( $\sim b/\ln b$ , to be more precise), there is a very interesting inverse logarithmic dependence on the hole width [Eq. (19)]. For the same reason that it is preferable to model square instead of circular holes on the square lattice, we consider rectangular holes as a model of elongated holes. Unfortunately, we have no analytical expression for rectangular holes. Even if we had the expression for the capacitance of a rectangular plate, there is another problem: our theory only applies to the case when any dimensions of the hole are much smaller than the cavity size  $R$ . So the hole half-length  $b$ , even though in the narrow-hole limit it should be much larger than the hole half-width  $a$ , should at the same time be much smaller than the cavity size  $R$ . Moreover, for the lattice calculations to be relevant to continuum diffusion, we need  $a$  to be much larger than the lattice constant,  $a \gg l = 1$ . This condition,

$$1 \ll a \ll b \ll R, \quad (34)$$

is, of course, impossible to satisfy in numerical calculations, when, in order for them to be feasible, we need  $R \lesssim 250$ . Hopefully, however, Eq. (19) should remain qualitatively valid even when the condition  $b \ll R$  is relaxed and even for rectangular (rather than elliptic) holes. Indeed, a qualitatively similar inverse logarithmic

dependence is obtained in 2D arrays, which, as we have seen, are equivalent to 3D arrays with *rectangular* holes spanning the cavity faces, i.e.,  $b = R/2$ . The condition  $1 \ll a \ll b$  still needs to be satisfied, however.

As mentioned in Sec. II, different relative orientations of holes in different faces are possible, but the result does not depend on this, even for holes that are not small, at least when they are centered. We have verified this equivalence numerically.

To study the dependence on both the length and the width of rectangular holes, we do two series of calculations, one intended to study the length dependence and the other the width dependence. In both cases, we fix one side of the rectangle (or, rather, the ratio of this side and the cavity size) and vary the other side over the whole available range. The cavity sizes we used in both series were, like for square holes,  $R = 100, 150, 200,$  and  $250$ . As for square holes, we first did a cubic spline interpolation for fixed  $R$  and then, for each obtained point, extrapolated to continuum, although now only the three largest sizes (150 to 250) were used for extrapolation (the  $R = 100$  data are only used in the plots of Figs. 7 and 8), and a linear extrapolation formula was used [i.e., just the first two terms in Eq. (32)].

For the first series, the fixed side is chosen very short so that the variable side is longer for much of its range; the fixed side then represents the width of the hole, and we denote one-half of this side length  $a$  to agree with the notation of Eq. (19); the variable side is the length and is then  $2b$ . We chose  $a/R = 0.02$ ; for the cavity sizes used this corresponds to  $a$  between 2 and 5 and thus this  $a/R$  is probably the lowest usable value for meaningful extrapolation to continuum (we do not strive for very high accuracy here, as we are only making qualitative comparisons with theory). The step in  $b/R$  in the raw data before interpolation was 0.02 for all values of  $R$ . The results are plotted in Fig. 7. It is seen that in a wide range of values of  $b/R$ , the slope of the curve is nearly constant, in agreement with the expected roughly linear dependence. This is even the case at rather high values of  $b/R$ , when the condition  $b \ll R$  is definitely not satisfied, although for the largest values of  $b/R$  the deviations become significant. Significant deviations are also observed for very small values of  $b/R$  when it approaches  $a/R$  and thus the length becomes comparable to the width. Note that the maximum value  $b/R = 1/2$  corresponds to the hole spanning the face, and in this case, as discussed in Sec. II, the problem is exactly equivalent to the 2D problem of square cavities with slits that we study numerically in the next section. The value of  $D^*$  we obtain at  $b/R = 1/2$  should therefore coincide with the value obtained for the 2D problem for  $a/R = 0.02$ , which is 0.362 (see Fig. 9), and it does.

For the second series of runs, the fixed side should represent the hole length. We denote one-half of this length  $b$  to be consistent with the notation of Eq. (19). The fixed side cannot be too short, or else the range of hole widths where they are much smaller than the length will

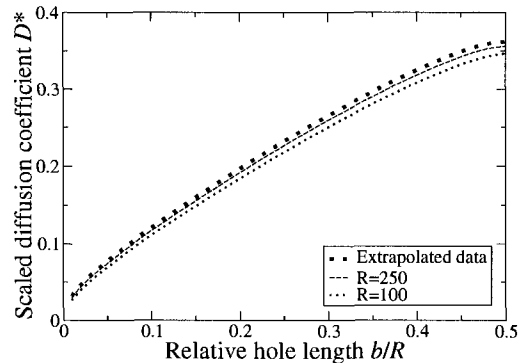


FIG. 7: The dependence of the scaled diffusion coefficient on the hole length for arrays of cubic cavities connected by rectangular holes, when the relative hole width  $a/R$  is fixed at 0.02. Raw data for cavity sizes  $R = 100$  and  $250$  are shown, as well as the values extrapolated to  $R \rightarrow \infty$ . For the maximum hole length,  $b/R = 1/2$ , corresponding to the holes spanning the cavity faces, the same value as in 2D for  $a/R = 0.02$ ,  $D^* = 0.362$ , is obtained.

be too narrow. On the other hand, when  $b$  is equal to  $R/2$ , the results are exactly identical to those in the 2D case studied in the next section; thus we do not want  $b/R$  to be too large (too close to its maximum value of  $1/2$ ), because then we would just reproduce the 2D results and gain nothing by this study. We have chosen  $b/R = 0.28$ . The step in  $a$  in the raw data before interpolation was 1 for all values of  $R$ . The results are shown in Fig. 8. We expect the inverse logarithmic dependence, but only when  $a/R \ll b/R = 0.28$ . This means that this dependence is restricted to rather low values of  $a/R$ ; but for very low values, the data are less reliable (stronger discretization effects). As a compromise, we have attempted to fit the data in the range  $0.02 \leq a/R \leq 0.08$ , with the function

$$D^* \simeq \frac{A(b/R)}{\ln Bb/a}, \quad (35)$$

where  $A$  and  $B$  are the fitting parameters. The fitting curve is also shown in Fig. 8. While the quality of the fit is not spectacular and it deviates visibly immediately outside the interval used for fitting, a distinctive feature of the inverse logarithmic dependence — a very steep initial rise — is definitely present in the data. It is reasonable to assume that the inverse logarithmic dependence is indeed present at very small  $a/R$ , but the deviations become significant very soon. The parameters of the fit are not very accurate, of course, but still, note that they are rather close to those in Eq. (19) for elliptic holes. We should also mention that when  $a/R = 1/2$ , this again corresponds to the holes spanning the faces of the cavities, and thus again we should get the same result as in

2D for  $a/R = 0.28$ , which is indeed the case.

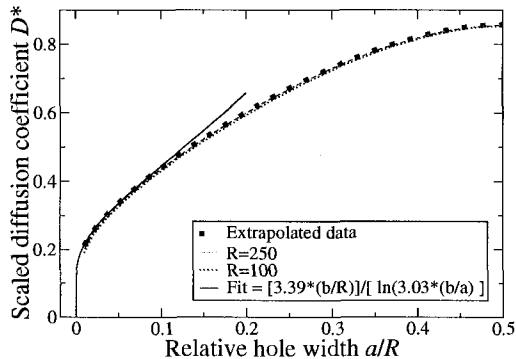


FIG. 8: The dependence of the scaled diffusion coefficient on the hole width for arrays of cubic cavities connected by rectangular holes, when the relative hole length  $b/R$  is fixed at 0.28. Raw data for cavity sizes  $R = 100$  and  $250$  are shown, as well as the values extrapolated to  $R \rightarrow \infty$ . An inverse logarithmic function providing the best fit in the range  $0.02 \leq a/R \leq 0.08$  is also shown.

### C. 2D arrays

In the study for elongated holes in 3D cavities, comparison with theory has been quite difficult, for many reasons discussed above (rectangular vs. elliptic holes, difficulty of simulating small yet elongated holes, strong discretization effects because of the practical limit  $R \leq 250$ ). Fortunately, in the 2D system of square cavities, where the same logarithmic dependence of the diffusion coefficient on the hole width is predicted theoretically, there should be no such difficulties. Indeed, the system is exactly the same as the one considered theoretically and much larger cavity sizes can be studied. We obtain diffusion coefficients for cavity sizes  $R = 1000, 2000$  and  $3000$ . Since the two higher values are multiples of the lowest one, it is possible to get the results for the same values of the relative hole size  $a/R$  ( $a$  is, as before, the hole half-width) in all three cases without the need to do interpolation. Extrapolation to  $R \rightarrow \infty$  was then done using a linear extrapolation formula [i.e., just the first two terms in Eq. (32)].

For small  $a/R$ , we expect an inverse logarithmic dependence [Eq. (21)]. We first leave both  $\gamma$  and the overall prefactor as free parameters, i.e., we use as the fitting function [30]

$$D^* = \frac{A}{\ln(\gamma/x)}, \quad (36)$$

where  $x = a/R$ . When using the data for  $a/R \leq 0.03$ , the best fit is obtained when  $A = 1.576$  and  $\gamma = 1.548$ .

The value of  $A$  is very close to  $\pi/2 \approx 1.571$ , as expected theoretically. When  $A$  is fixed at  $\pi/2$ , the best fit is provided by  $\gamma = 1.526$ . For comparison, when the data for  $a/R \leq 0.05$  are used,  $\gamma = 1.528$ , which gives some idea about the error bars. We plot the inverse logarithmic function [Eq. (36)] with  $A = \pi/2$  and  $\gamma = 1.526$  in Fig. 9, along with the data for  $a/R \leq 0.05$ ; the agreement is excellent, confirming the inverse logarithmic dependence of  $D^*$  at small  $a/R$ .

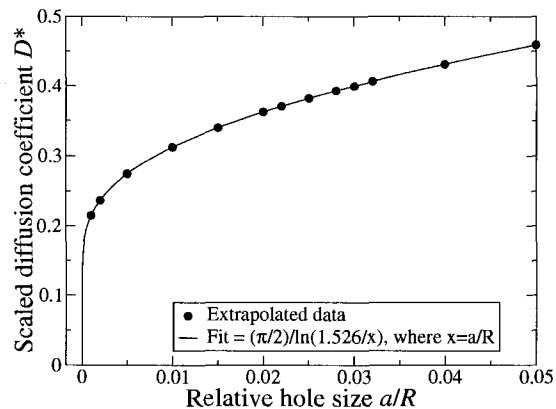


FIG. 9: The scaled diffusion coefficient  $D^*$  for 2D arrays of cavities with holes, as a function of the relative hole half-width  $a/R$ , compared to an inverse logarithmic fitting function. In this and other plots for 2D arrays, the data for all three cavity sizes ( $R = 1000, 2000, 3000$ ) and the extrapolation to  $R \rightarrow \infty$  are indistinguishable on the scale of the plot.

An interesting issue is the analytical form of the corrections to the principal inverse logarithmic term. This question needs to be studied theoretically, which will require going beyond the approximations used in the analytical study in this paper. The following consideration is very speculative. We note that in the case of elliptic holes in 3D, where we had the same inverse logarithmic dependence on the hole width, the logarithm in the denominator was the first term in the expansion of the elliptic integral  $K(\sqrt{1 - (a/b)^2})$ ; the numerator in Eq. (17) was just a constant. The subsequent terms in the expansion of the elliptic integral are of two types [21, 31]: there are terms of the form  $x^{2n} \ln(4/x)$  and also simple power-law terms  $x^{2n}$  (here  $x = a/b$ ). We *hypothesize* that the expansion is qualitatively similar in our case, i.e., the same types of terms are present, albeit with different coefficients. Retaining just the three principal terms in the denominator [i.e.,  $\ln(\gamma/x)$ ,  $x^2 \ln(\gamma/x)$  and  $x^2$ , where now  $x = a/R$ ] and fitting in the range  $0.05 \leq x \leq 0.2$  (dropping the lowest  $x$  since the data are slightly less reliable there), we get  $\gamma = 1.5257$  (consistent with the above determination of  $\gamma$ ), and the coefficients in front of  $x^2 \ln(\gamma/x)$  and  $x^2$  are  $-0.0124$  and  $1.7437$ , respectively. Since the first of

these is so low, we assume that the  $x^2 \ln(\gamma/x)$  term is not present in the expansion. Moreover, we make the bold assumption that, in fact, there are no terms with the logarithmic factor at all and just the power-law terms are present. Then we have the expansion

$$D^* = \frac{\pi/2}{\ln(\gamma/x) + A_1 x^2 + A_2 x^4 + A_3 x^6 + \dots} \quad (37)$$

We now look at the opposite limit of large holes when  $a/R$  approaches its maximum value of  $1/2$ . The limit  $a/R = 1/2$  corresponds to the holes spanning the whole sides of the cavities, thus no obstacles, so  $D^*(1/2) = 1$ . Unlike for small  $a/R$ , we expect  $D^*(a/R)$  to be analytic around  $1/2$ , and we are going to find the coefficients of the Taylor expansion, just as for square holes in 3D. We use an approach similar to that used in 3D, doing various polynomial fits in the interval  $0.3 \leq a/R \leq 0.49$ . We see that the magnitude of the coefficient of the linear term is below 0.01 for polynomial fits of degrees 3 and above (the highest degree we looked at was 8). We can thus assume that this coefficient is zero. Putting this coefficient to zero and the constant term to one, we find the values of the quadratic coefficient between  $-3.19$  and  $-3.13$  for fits of degrees 4 to 10. These values are close to  $-\pi$ . In fact, this value of  $-\pi$  was obtained previously by Thorpe [32] who considered the problem of conductance in a conducting 2D medium with insulating needle-like inclusions; likewise, in the limit  $a/R \rightarrow 1/2$  we have narrow and long needle-like obstacles, and conductance is related to diffusivity through a Nernst-Einstein-like relation. Fixing the quadratic coefficient at  $-\pi$ , we find that the magnitude of the cubic coefficient is less than 0.2 for fits of degrees 4 to 8 and thus is probably zero, too. Since both the linear and the cubic coefficients are zero, we can assume that all odd terms vanish in the expansion. This is unlike the case of square holes in cubic cavities in 3D, where the linear term vanishes, but all other odd terms are present. Assuming now that indeed, there are no odd terms in the expansion and using now the interval from 0.2 to 0.49, we find that the fourth-order coefficient is between 4.8 and 5 (we will take the average 4.9 for comparison with the data). In Fig. 10, we compare the results of our numerical calculations for large  $a/R$  with the fourth-order polynomial with the coefficients determined above. The agreement is excellent for  $a/R > 0.3$ .

Finally, we construct an interpolation formula valid in the full range of  $a/R$ . As in 3D, we want it to reproduce the correct behavior in both limits. We use the hypothesized expansion [Eq. (37)] as the basis and demand that the values of  $D^*$  and of its several first derivatives at  $1/2$  that are known exactly, namely,

$$D^* = 1, \quad (38)$$

$$(D^*)' = 0, \quad (39)$$

$$(D^*)'' = -2\pi, \quad (40)$$

$$(D^*)''' = 0, \quad (41)$$

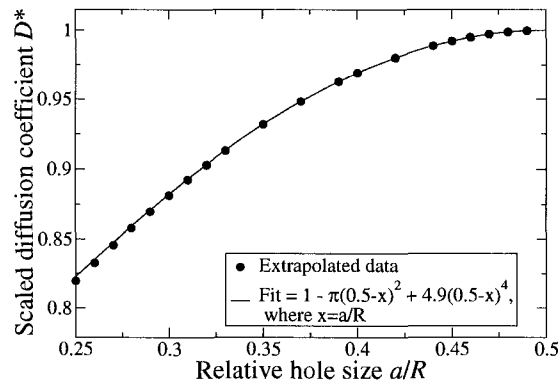


FIG. 10: The scaled diffusion coefficient  $D^*$  for 2D arrays of cavities with holes, as a function of the relative hole half-width  $a/R$ , for large  $a/R$ , compared to the sum of the first three terms of the expansion around  $a/R = 0.5$ , with the first two terms being exact and the last one estimated numerically, as described in the text.

are reproduced. If  $\gamma$  is assigned the value determined numerically ( $\gamma = 1.526$ ), then the four conditions (38)—(41) that we have allow determination of four coefficients  $A_1, \dots, A_4$  in Eq. (37), and then we have the expansion to  $x^8$  without any fitting. The resulting function and its comparison with the data are shown in Fig. 11 (the expression with the numerical values of the coefficients is given in the legend); the agreement is excellent, with the deviation from the data never exceeding 0.02% (except for the two data points with the lowest  $a/R = 0.001$  and  $0.002$  that are less reliable numerically, and where the deviation is up to 0.3%). If we let  $\gamma$  vary and be determined by Eqs. (38)—(41) as well, we can still determine three coefficients  $A_i$ ; in this case, the value of  $\gamma$  that is obtained is 1.5275 — very close to the value found numerically.

## V. DISCUSSION

We studied diffusion of point-like particles in 2D and 3D networks of identical square or cubic cavities sharing walls and connected by holes in these walls.

First, we described a straightforward generalization of the theoretical approach by Berezhkovskii *et al.* [9] for cavities with small circular holes to holes of arbitrary shape, although still small. We also made the relation between the effective diffusion coefficient to the capacitance of a conducting plate having the shape of the holes connecting the cavities. This theory was applied to square and elongated elliptical holes. In the first case, a simple linear dependence on the hole size similar to the case of circular holes is predicted. In the second case, a

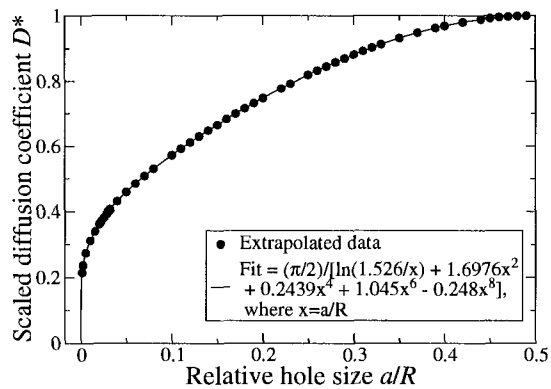


FIG. 11: The scaled diffusion coefficient  $D^*$  for 2D arrays of cavities with holes, as a function of the relative hole half-width  $a/R$ , for the whole range of  $a/R$ , compared to the interpolation formula given in the legend and obtained as described in the text.

rather intriguing inverse logarithmic dependence on the hole width is found. A similar inverse logarithmic dependence is also found in the 2D case. We have pointed out that this 2D problem is actually exactly equivalent to the 3D problem with rectangular holes spanning the cavity walls.

We also studied these systems with a numerical method developed previously [16]. Unlike the conventional Monte Carlo approaches, this method gives a solution of the lattice diffusion problem that is exact in principle. Even though in practice the calculations have to be done numerically for all but the smallest systems, the accuracy that can easily be achieved is much better than in Monte Carlo methods. Of course, continuum problems have to be turned into lattice problems by discretizing them, and extrapolation to continuum has to be done afterwards. This introduces additional errors, but, as we show, at least when the obstacles, holes, and their boundaries are flat or straight and are aligned along the lattice directions, this is rarely a problem, except for very small features. In particular, in the case of 3D cubic cavities with square holes, we reproduce the slope of the dependence of the diffusion coefficient on the hole size in the small-hole limit to an accuracy of about 0.2%, even though this involves small holes that are particularly hard to treat numerically. Much better accuracy can be achieved for systems where none of the geometrical features are too small or too large.

Besides the square hole case, the case of elongated holes in 3D, as well as the related 2D case, were considered numerically for comparison with the analytical theory. For elongated holes, only qualitative comparisons could be done, since rectangular holes were used in numerical calculations, but the analytical ones were

done for elliptic holes, and also because satisfying the condition that the hole length is much smaller than the cavity length, yet much larger than the hole width, is not feasible computationally. This is one situation where analytical calculations are clearly preferable even from the purely practical point of view. That being said, we do achieve a qualitative agreement between analytics and numerics; in particular, the characteristic steep initial rise of the diffusion coefficient at very small hole widths that is a hallmark of the inverse logarithmic behavior is clearly reproduced. The comparison is much easier for 2D arrays of square cavities, as the system in numerical studies is exactly the same as the one treated theoretically and also much larger sizes can be studied. The inverse logarithmic dependence is reproduced very well in this case for small holes.

Of course, the main advantage of the numerical method is that, unlike the analytical approach, it can be used even when the holes are not small. We first studied the opposite limit of large holes taking up nearly the whole cavity boundaries, when free diffusion is only slightly perturbed by the obstacles. The deviation from the free diffusion coefficient is quadratic in the obstacle width for very small widths, with the value of the coefficient obtained numerically being very close to  $-\pi$  in 2D and  $-2\pi$  in 3D. In fact, the coefficient of  $-\pi$  was obtained previously for the problem of conductance in a medium with nonconducting inclusions that is related to our problem, and the coefficient of  $-2\pi$  is also not unexpected based on the relation between the 2D and 3D problems.

The results in the limit of large holes (small obstacles in 2D or narrow obstacles in 3D) is particularly interesting from the point of view of various mean-field theories stating that the reduction in the diffusivity (or mobility) due to obstacles is proportional to the reduction in the relative free volume. In particular, in the Ogston approach often used in electrophoresis theory [5], the proportionality constant is equal to 1. It is well-known that in reality, the behavior of diffusivity is much more complicated, but at least in the low-excluded-volume limit, the reduction in diffusivity is indeed proportional to the excluded volume; in fact, the relevant coefficient is of order unity in those cases considered to date [6, 25, 33–35]. Here, however, since the obstacles are infinitely thin, the excluded volume is zero, yet a finite reduction in diffusivity is seen; in other words, the proportionality factor is infinite. This is a well known result among those studying conductivity of composites [32], but apparently has not been recognized by those studying diffusion (or electrophoresis) in arrays of obstacles.

We also look at the intermediate case of holes that are neither too large nor too small. This is when the numerical approach is the most useful, as analytical calculations cannot be done. Based on the known behavior in the limits of small and large holes and on the assumed form of the expansion (nontrivial in 2D and itself based on numerical results), we develop interpolation formulae valid over the whole range of hole widths. In 3D some

additional fitting needs to be done for good accuracy; in any case, the resulting non-trivial expressions are compared to the numerical results, and superb agreement is observed.

Perhaps the most interesting observation of this paper is the inverse logarithmic dependence of the diffusion coefficient on the hole width for elongated holes in 3D and also in 2D. The most striking feature of this dependence is the extremely steep rise from zero. In fact, the rise is “as steep as it gets,” since the inverse function,  $C_1 \exp(-C_2/x)$ , where  $C_1$  and  $C_2$  are constants, has all its derivatives equal to zero. Our first data point in numerical calculations is at  $a/R = 0.001$ , which corresponds to the hole width  $2a$  being 0.2% of the cavity size  $R$ . At this point, we get  $D^* = 0.215$ , i.e., the diffusion coefficient is 21.5% of the free diffusion coefficient. Even more strikingly, using Eq. (21) with  $\gamma = 1.526$  (as determined numerically), when the width is  $10^{-6}$  of the cavity size ( $a/R = 5 \times 10^{-7}$ ), the diffusion coefficient is already equal to 10.5% of the free diffusion coefficient — a very counterintuitive result!

There are, of course, still some unresolved issues. Theoretically, going beyond the approximations used in this paper is of interest. For instance, the factor  $\gamma$  under the logarithm in the 2D case had to be found numerically; it can be derived in principle, but that requires using a very different theoretical approach. The expansion of Eq. (37) is at best an “educated guess” and needs to be proved or disproved. For elliptic holes, the situation is complicated because there are, in fact, two relevant parameters: the width-to-length ratio  $a/b$  and the hole length to cavity length ratio  $b/R$ . While Eq. (17) is valid for any value of the ratio  $a/b$ , it still assumes  $b/R \ll 1$ , so it would still be interesting to find an expansion including both  $a/b$  and  $b/R$ . Of course, for rectangular holes we do not have any analytical results at all, just hopes that they should be qualitatively similar to those for elliptic holes, and this is a problem when analyzing the numerical data as well.

Two interesting problems for future study that have already been mentioned and where the application of the numerical approach used in this paper is straightforward are the influence of nonzero wall thickness and the case of off-center holes. For the first problem, there are analytical results by Berezhkovskii *et al.* [10] that are pre-

dicted to be valid for walls of arbitrary thickness (but still narrow holes). However, a number of assumptions have been made when deriving these results, so a verification of them is warranted, besides, of course, obtaining the results for holes of arbitrary widths. As for off-center holes, one minor challenge is creating a hole arrangement that would still leave the diffusion isotropic; there are different ways of doing this. As mentioned, the results should be the same as for centered holes when the holes are very small, but for larger holes, both the amount of displacement from the center of the cavity face and other details of the hole arrangement should matter.

Another interesting related question is that of the “interactions” between holes. If there are several holes in a cavity wall, then it is clear that contributions to diffusion from holes that are at a distance much larger than their size will be additive. But what about nearby holes? Qualitatively this can be understood from simple considerations. For instance, if there are two identical elongated holes aligned along the same line, then in the limit when the “gap” between these holes disappears, this is like having a single hole with twice the length, and since the diffusion coefficient is roughly linear in the hole length, the contributions of the two holes are roughly additive. But if these two holes are located side by side, then this is like increasing the hole width twofold, which, given that the dependence on the width is inverse logarithmic, gives a negligible increase in the limit when the hole length is much larger than the width, so the diffusivity for two holes is almost the same as for one. This is similar, for instance, to how two long rods moving in a liquid side by side only feel a marginally higher total friction force than a single rod [36]. Of course, a more careful treatment of the problem of hole “interaction” is desirable.

## VI. ACKNOWLEDGMENTS

The authors would like to thank Dr. M. G. Gauthier and Dr. J.-F. Mercier for help with the implementation of the numerical method and fruitful discussions. The work was supported by a Natural Science and Engineering Research Council of Canada Discovery Grant to G. W. Slater.

- 
- [1] W. M. Saltzman, *Drug delivery: Engineering principles for drug therapy* (Oxford University Press, New York, 2001).
  - [2] C.-C. Lin and A. T. Metters, *Advanced Drug Delivery Reviews* **58**, 1379 (2006).
  - [3] G. Guiochon, *Journal of Chromatography A* **1126**, 6 (2006).
  - [4] J. F. Langford, M. R. Schure, Y. Yao, S. F. Maloney, and A. M. Lenhoff, *Journal of Chromatography A* **1126**, 95 (2006).
  - [5] J. L. Viovy, *Rev. Mod. Phys.* **72**, 813 (2000).
  - [6] J. F. Mercier and G. W. Slater, *Macromolecules* **34**, 3437 (2001).
  - [7] L. Liu, P. Li, and S. A. Asher, *Nature* **397**, 141 (1999).
  - [8] D. Nykypanchuk, H. H. Strey, and D. A. Hoagland, *Science* **297**, 987 (2002).
  - [9] A. M. Berezhkovskii, V. Y. Zitserman, and S. Y. Shvartsman, *J. Chem. Phys.* **119**, 6991 (2003).
  - [10] A. M. Berezhkovskii, V. Y. Zitserman, and S. Y. Shvartsman, *J. Chem. Phys.* **118**, 7146 (2003).

- [11] H. C. Berg and E. M. Purcell, *Biophys. J.* **20**, 193 (1977).
- [12] A. Singer, Z. Schuss, D. Holcman, and R. S. Eisenberg, *J. Stat. Phys.* **122**, 437 (2006).
- [13] P. Tabeling, *Introduction to microfluidics* (Oxford University Press, Oxford, U.K., 2005).
- [14] D. B. Weibel, W. R. DiLuzio, and G. M. Whitesides, *Nature Reviews Microbiology* **5**, 209 (2007).
- [15] G. S. Fiorini and D. T. Chiu, *BioTechniques* **38**, 429 (2005).
- [16] J. F. Mercier, G. W. Slater, and H. L. Guo, *J. Chem. Phys.* **110**, 6050 (1999).
- [17] Z. Schuss, A. Singer, and D. Holcman, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **104**, 16098 (2007).
- [18] I. V. Grigoriev, Y. A. Makhnovskii, A. M. Berezhkovskii, and V. Zitserman, *J. Chem. Phys.* **116**, 9574 (2002).
- [19] T. L. Hill, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **72**, 4918 (1975).
- [20] R. Bancroft, *IEEE Trans. on Antennas and Propagation* **45**, 1704 (1997).
- [21] We use the following definition of the complete elliptic integral of the first kind:  $K(m) = \int_0^1 \frac{dt}{\sqrt{(1-t^2)(1-m^2t^2)}}$ . The same definition is used in Refs. [12] and [22]. Note that in some sources, including the book by Abramowitz and Stegun (Ref. [23]),  $m^2$  is replaced by  $m$ , which has to be taken into account when comparing our Eq. (18) with that given in Ref. [23].
- [22] S. S. Vinogradov, P. D. Smith, and E. D. Vinogradova, *Canonical Problems in Scattering and Potential Theory, Part I: Canonical Structures in Potential Theory* (Chapman and Hall/CRC, Boca Raton, FL, 2001), chap. 8.2.
- [23] M. Abramowitz and I. A. Stegun, eds., *Handbook of mathematical functions with formulas, graphs, and mathematical tables* (Dover Publications, New York, 1965), eq. (17.3.26).
- [24] A. Singer, Z. Schuss, and D. Holcman, *J. Stat. Phys.* **122**, 465 (2006).
- [25] J. F. Mercier and G. W. Slater, *J. Chem. Phys.* **113**, 9109 (2000).
- [26] The factor of 1.7 is the result of numerical calculations in Ref. [25]. In fact, this factor can be obtained exactly and is equal to  $2/[\pi^{3/2}(1-\pi/4)] \approx 1.674$ . A similar conductance problem was considered, e.g., in Ref. [?] [see Eq. (31)].
- [27] R. K. Pathria, *Statistical Mechanics* (Butterworth Heinemann, Oxford, U.K., 1996), p. 465, 2nd ed., eq. (13).
- [28] G. W. Slater, *Electrophoresis* **14**, 1 (1993).
- [29] J. F. Mercier and G. W. Slater, *J. Chem. Phys.* **110**, 6057 (1999).
- [30] F. Torres, M. G. Gauthier, J.-F. Mercier, and G. W. Slater, *Physics in Canada* **63**, 138 (2007).
- [31] Ref. [23], Eq. (17.3.33).
- [32] M. F. Thorpe, *Proc. Roy. Soc. A: Mathematical and Physical Sciences* **437**, 215 (1992).
- [33] G. W. Slater and H. L. Guo, *Electrophoresis* **17**, 1407 (1996).
- [34] G. W. Slater and J. R. Treurniet, *J. Chromatogr. A* **772**, 39 (1997).
- [35] J.-F. Mercier and G. W. Slater, *Electrophoresis* **19**, 1560 (1998).
- [36] P. André, D. Long, and A. Ajdari, *Eur. Phys. J. B* **4**, 307 (1998).

# Chapitre 3

---

## **Biased random-walks on a lattice : Exact numerical method to study the effect of alternating fields in disordered and asymmetric systems of obstacles**

F. A. Torres, M. G. Gauthier, G. W. Slater.

Soumis à Phys. Rev. E. Rapid Communications, le 1 février 2008. Limité à 4 pages dans ce format.

## Biased random-walks on a lattice: Exact numerical method to study the effect of alternating fields in disordered and asymmetric systems of obstacles

Francis A. Torres, Michel G. Gauthier, and Gary W. Slater

*Department of Physics, University of Ottawa, 150 Louis-Pasteur, Ottawa, Ontario K1N 6N5, Canada*

(Dated: May 30, 2008)

The migration of a particle in a system of obstacles under the action of an external field is often modeled using lattice Monte Carlo algorithms. For example, such simulation methods have been used to study the electrophoresis of charged molecules in sieving gels and the separation of particles using ratchet systems. In the case of constant fields or low-frequency alternating fields, the Monte Carlo simulation method can be mapped onto a numerical or algebraic matrix problem that can be solved exactly. In this article, we generalize this matrix approach to treat periodic time-dependent fields. The evolution of the spatial distribution function during a period is computed using a sequence of transfer matrices, and a steady-state closure relation allows us to calculate the exact mean velocity of the particle during a complete cycle. As an example, we examine the properties of a simple spatially asymmetric ratchet system in the presence of periodic alternating fields (symmetric and asymmetric) as well as random telegraph signals.

Lattice Monte Carlo (LMC) simulation methods are very efficient and can be used to study a wide variety of diffusion-related problems [1, 3]. Typically, a particle moves randomly between lattice sites in the presence of constraints (*e.g.*, obstacles represented as forbidden lattice sites) and external fields. The connection between the real problem (continuous space, particle charge and friction coefficient, liquid viscosity, medium properties, etc.) and the discretized LMC representation is often subtle and one must be careful in order to obtain the proper dynamics, especially at high field intensity [4].

Recently, we derived LMC algorithms that produce the right velocity and diffusion coefficient for arbitrary field intensities [4, 6–8]. Some of these algorithms use a fixed time step, even though the jumps along and perpendicular to the field direction should in principle take different times if a field is present. With a fixed time step, it is possible to transform a stochastic LMC simulation into a matrix equation that can be solved exactly to obtain the steady-state velocity in the presence of obstacles. However, this numerical approach is limited to constant field intensities; standard computer simulations are required if the field intensities vary as a function of time.

Gel electrophoresis separations sometimes make use of pulsed electric fields to free the particles from dead-ends in the gel [9]. Although this method has been studied experimentally, very few theoretical or computational investigations have been published. Asymmetric dead-end traps can be used to improve the separation of particles using a mechanism called ratchet [10–12]. Let's take, for example, the asymmetric system of obstacles shown in Fig.1(a). In the presence of a symmetric alternating field, a unit size particle (size  $a \times a$ , as shown) will get trapped when the field is pointing in the  $+\hat{x}$  direction, but not

when it is reversed. Therefore, even if the external field has a mean value of zero during a cycle, the particle will show a net displacement in the negative direction. For this system, the trapping process is reversed for a  $2a \times 2a$  particle. This is also a process that can be studied using LMC simulation methods, but exact solutions of the LMC algorithm can only be obtained in the limit where the pulse duration is infinite. Clearly, finite frequencies are of great interest because of the possibility of system optimization, current reversals (negative mobilities) and resonances [13].

In this short article, we demonstrate that our matrix method can be generalized to treat finite frequencies. In brief, we use transfer matrices to transform the distribution function from one time step to the next, and we use the fact that the field is periodic to obtain a closure relation that applies to the steady-state. Exact numerical results can thus be obtained, and subtle effects, essentially impossible to quantify using stochastic simulation methods, can be examined. As an example, we study the two-dimensional (2D) ratchet system shown in Fig.1(a).

A particle of radius  $R$  moves in a liquid of viscosity  $\eta$  under the action of an external force  $\vec{F} = +F\hat{x}$ . The particle's friction coefficient is then given by  $\xi(R) = 6\pi\eta R$ , and its diffusion coefficient is  $D_o(R) = \frac{k_B T}{\xi(R)}$ . Its velocity is given by the relation  $v_o = \frac{F}{\xi}$ . The corresponding LMC model uses a lattice with a mesh size  $a$  (Fig.1(a)) and periodic boundary conditions. The particle then makes jumps of size  $a$  in one of the four directions at each time step. In the absence of a force, the basic time step is  $\tau_B(R) = \frac{a^2}{2D_o(R)}$ . In terms of the Brownian time

$\tau_B(R) \sim R$  and the lattice mesh size  $a$ , we can write

$$v_o = \frac{F}{\xi} = \frac{FD_o}{k_B T} = \varepsilon \frac{a}{\tau_B}, \quad (1)$$

where  $\varepsilon = \frac{F a}{2k_B T}$  is the dimensionless force [6].

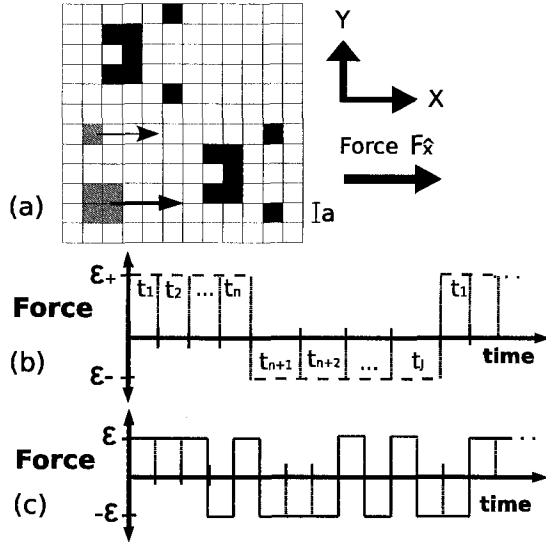


FIG. 1: (a) A 2D lattice with obstacles (in dark) and periodic boundary conditions. Particles of sizes  $a \times a$  and  $2a \times 2a$  (in grey) jump to neighboring sites (if they are not occupied by obstacles) at every time step. Traps are asymmetric along the axis of the applied force. (b) A simple square pulse sequence. The total period of the sequence includes  $J$  Monte Carlo time steps. (c) In a random telegraph signal, the magnitude of the force is constant but the direction switches randomly.

We now consider the 2D system in Fig.1(a). In the presence of a constant force of magnitude  $\varepsilon$ , it is possible to use the following time step for both  $x$  and  $y$  jumps:

$$\tau(\varepsilon) = \frac{\tau_B}{1 + \varepsilon \coth(\varepsilon)}, \quad (2)$$

where  $\tau(0) = \frac{\tau_B}{2}$ , as expected. The transition probabilities are then given by

$$P_{\pm x}(\varepsilon) = \frac{1}{(1 + e^{\mp 2\varepsilon})(1 + \tanh(\varepsilon)/\varepsilon)}, \quad (3)$$

$$P_{\pm y}(\varepsilon) = \frac{\tau(\varepsilon)}{2\tau_B}. \quad (4)$$

We note that  $P_{\pm x} = P_{\pm y} = \frac{1}{4}$  when  $\varepsilon = 0$ , as expected for an unbiased process. It is easy to show that these LMC parameters recover the free-solution velocity and diffusion coefficient ( $v_o$  and  $D_o$ ) for arbitrary magnitudes of the force if there is no obstacle in the system. As usual, Monte Carlo steps that lead to the particle overlapping with an obstacle are rejected. The particle properties

can impact the results via the scaled force  $\varepsilon$  (e.g., for a fixed external field, the resulting force may depend on the particle's charge or mass), and the size  $R$  (which affects both the number of collisions with the obstacles and the Brownian time  $\tau_B$ ). The field lines are considered straight and unaffected by the obstacles.

Although it is easy to use this LMC algorithm to simulate systems with obstacles and constant external forces, one can solve the algorithm exactly using the following method, which we described in detail in previous publications [6, 14]. Let  $|n(t)\rangle$  be the state vector containing the particle's probabilities of presence  $n_i(t)$  on each of the lattice sites  $i$  at time step  $t$  (we use the bra-ket Dirac notation to represent row and column vectors). Given the probabilities  $P_{\pm y}$  and  $P_{\pm x}$  and the location of the obstacles on the lattice, one can write a transfer matrix  $A$  such that the distribution function after the next Monte Carlo jump is given by the matrix operation

$$|n(t + \tau(\varepsilon))\rangle = A|n(t)\rangle. \quad (5)$$

Of course, this can only be done if we have the same time duration for all jumps. If the force  $\varepsilon$  is constant, the matrix  $A = A(\varepsilon)$  is itself time-independent. Equation (5) can then be used iteratively to calculate all future distribution functions  $|n(t)\rangle$  given an initial distribution  $|n(0)\rangle$ . However, since we are looking for the mean particle velocity for long times, one can use the simple relation  $|n(t)\rangle = |n(t + \tau(\varepsilon))\rangle \equiv |n\rangle$  to compute the distribution function  $|n\rangle$  in the steady-state. This matrix equation, together with the normalization condition  $\langle 1|n\rangle = 1$ , can be solved numerically with arbitrary precision, or even algebraically in some cases. For a given obstacle configuration, the mean velocity of the particle when it is located on lattice site  $i$  is given by

$$\bar{v}_i = \frac{a(P_{+x}L_{+i} - P_{-x}L_{-i})}{\tau(\varepsilon)}, \quad (6)$$

where  $L_{\pm i} = 0$  if the target site is occupied by an obstacle and  $L_{\pm i} = 1$  if it is free. With the row vector  $\langle v|$  containing the local mean velocities thus calculated, the mean global velocity in the steady-state is simply given by the weighted average  $\bar{V}_x = \langle v|n\rangle$ . Figure 2(a) shows the result of this calculation for the system shown in Fig.1(a) for constant forces  $-1 \leq \varepsilon \leq 4$  and two particles with different sizes (the force applied to the two particles is the same). In both cases, the particle eventually has a negligible velocity because it gets trapped inside the dead-ends. The maxima are found at  $\varepsilon_1 \approx 1.02$  and  $\varepsilon_2 \approx -0.38$  for the small and large particle, respectively (note the different signs).

Our goal here is to extend the usefulness of our exact numerical method to time-varying but periodic external forces. Figure 1(b) gives an example where only two scaled forces are used,  $\varepsilon_+$  and  $\varepsilon_-$ . A general force cycle is a sequence of  $J$  potentially different LMC conditions where the force is  $\varepsilon_j$  at time  $t_j$ , with  $j = 1 \dots J$ . Note that the duration of the LMC steps changes for each instantaneous value of  $\varepsilon_j$  so that  $t_{j+1} - t_j = \tau(\varepsilon_j)$ . Because

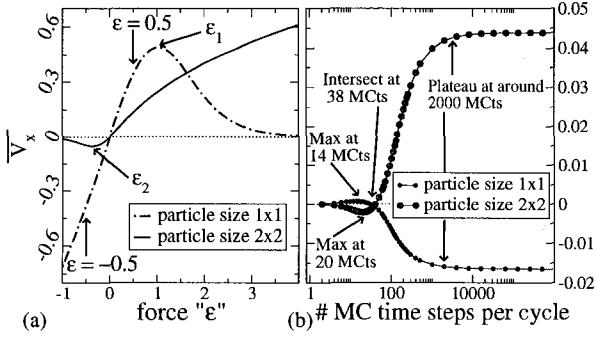


FIG. 2: (a) Net velocity vs. the amplitude of the external DC force (pointing in the  $+\hat{x}$  direction) for the system shown in Fig. 1(a). The maxima are located at  $\varepsilon_1 \approx 1.02$  and  $\varepsilon_2 \approx -0.38$ . (b) Net velocity vs. the duration of the square-pulse AC cycle (with  $\varepsilon = \pm 0.5$ ) for the system shown in Fig. 1(a). The lines cross at cycle durations of about 38 MC time steps (MCts). The plateaus are at  $-0.0163$  and  $0.0439$ .

time is discretized, an LMC method is not expected to be reliable at very high frequency (i.e., if  $J \approx 1$ ).

The evolution of the distribution function can now be calculated iteratively using matrix relations such as

$$A_1|n(t_1)\rangle = |n(t_2)\rangle, \quad (7)$$

$$A_2|n(t_2)\rangle = |n(t_3)\rangle, \quad (8)$$

...

$$A_{J-1}|n(t_{J-1})\rangle = |n(t_J)\rangle, \quad (9)$$

where the  $A_j \equiv A(t_j)$ 's are the transition matrices for each LMC step. In the steady-state, we can close this sequence of operations using the relation  $A_J|n(t_J)\rangle = |n(t_1)\rangle$ , which makes our time-varying force periodic in time. Therefore, the equation for the steady-state distribution function  $|n(t_1)\rangle$  is

$$\left[ \prod_{j=1}^J (A_{J-j+1}) \right] |n(t_1)\rangle = |n(t_1)\rangle. \quad (10)$$

This essentially defines a new transfer matrix  $A_{J1} \equiv A_J \times A_{J-1} \times \dots \times A_1$  which allows us to compute the steady-state beginning-of-the-cycle distribution function  $|n(t_1)\rangle$ . Once this is computed, the  $A_j$  matrices can be used to iteratively compute the steady-state distribution functions  $|n(t_j)\rangle$  for the rest of the cycle (i.e., for  $j = 2 \dots J$ ). We note, however, that the time duration of the various LMC steps  $j$  may differ from each other. The total period of the cycle is thus given by  $\sum_1^J \tau(\varepsilon_j)$ . For each LMC jump  $j$ , one can also write a row vector  $\langle v(t_j) |$  containing the instantaneous mean velocities  $v_i(t_j)$  on each site  $i$ . The mean distance migrated during a given LMC time step is thus given by  $\Delta x(t_j) = \tau(\varepsilon_j) \times \langle v(t_j) | n(t_j) \rangle$ . Finally, the mean velocity during a complete steady-state cycle is:

$$\bar{V}_x = \frac{\sum_{j=1}^J \Delta x(t_j)}{\sum_{j=1}^J \tau(\varepsilon_j)} = \frac{\sum_{j=1}^J \langle v(t_j) | n(t_j) \rangle \times \tau(\varepsilon_j)}{\sum_{j=1}^J \tau(\varepsilon_j)}. \quad (11)$$

This completes the procedure to follow to obtain exact numerical results for LMC problems that include periodic time-varying forces.

In order to demonstrate the usefulness of our numerical method, we examine the behavior of the two particles migrating in the system shown in Fig. 1(a) when we apply symmetric and asymmetric pulsed-fields. We also investigate the response of this system to random telegraph signals. The DC data were shown in Fig. 2(a).

First, we apply a symmetric AC force (Fig. 1(b), with  $J = 2n$  and  $\varepsilon_+ = -\varepsilon_-$ ). We are computing the net velocity as a function of the number of Monte Carlo time steps (MCts) per cycle; the results are shown in Fig. 2(b). The geometric asymmetry of the system of obstacles leads to non-zero net velocities in spite of the fact that the mean force (over a complete AC cycle) is zero. We note that the particles almost always move in opposite directions, and that their net velocities are equal when the cycle duration is about 38 MCts (see Fig. 2(b)). These velocities then increase with increasing cycle duration up to a plateau limit starting at about 2000 MCts. For very long cycle durations, the plateau result is simply the average of the two DC velocities; the latter can be obtained from Fig. 2(a) (they are marked by the two arrows). It is clear from Fig. 2(b) that applying an unbiased AC force could be a useful way to exploit the geometric asymmetry to build a powerful sieving system where particles of different sizes move in opposite directions [12, 13].

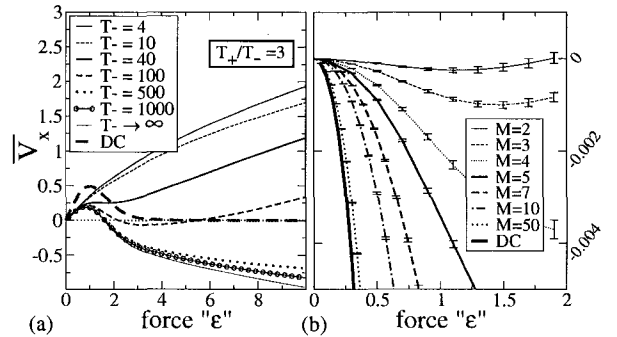


FIG. 3: (a) Net velocity vs the amplitude of the external AC force for the small particle in the system shown in Fig. 1(a). The square-pulse asymmetric AC force is  $+\varepsilon$  for a duration  $T_+$ , and  $-\varepsilon$  for a duration  $T_-$ . The ratio  $T_+/T_-$  is kept fixed at 3. The long-dashed curve shows the velocity in the presence of a DC force (see Fig. 2(a)). (b) Here, the AC force is a random telegraph signal which alternate randomly between  $\pm\varepsilon$  (the mean force is thus zero; see Fig. 1(c)). We varied the number  $M$  of consecutive MC steps with the same force value.

Field inversion gel electrophoresis (FIGE) [15] generally uses biased pulsed electric fields where the field direction is reversed periodically (the amplitude is kept constant) and the forward pulse duration  $T_+$  is longer than the reverse pulse duration  $T_-$  (a ratio  $T_+/T_- \cong 3$

is typical). We now examine the effect of such FIGE conditions for the small particle in the system shown in Fig. 1(a). Of course, reversing the field direction periodically will help the particle move out of the steric traps (in DC fields, only thermally activated escapes are allowed) [9]. The results are shown in Fig. 3(a); note that the long-dashed curve shows the data for a DC field (this is the data found in Fig. 1(a)). As expected, the average of three positive DC fields with one negative DC field (lower curve, marked  $T_- \rightarrow \infty$ ) is recovered for very long pulses. At high frequency, the net velocity increases with field intensity as if we had a DC force of amplitude  $\frac{T_+ - T_-}{T_+ + T_-} \varepsilon = \frac{1}{2} \varepsilon$  and no trapping (compare the DC line and the  $T_- = 4, 10$  or  $40$  lines). The high-frequency and DC curves cross at  $\varepsilon \simeq 1.36$ ; beyond this point, the velocity is higher with the high-frequency AC force (because of the detrapping effects) even though the particle moves backward 25% of the time. At  $T_- \simeq 40$ , the net AC velocity plateaus between  $\varepsilon \simeq 1$  and  $\varepsilon \simeq 2$ , but keeps increasing afterwards. For longer pulses, the velocity reaches a maximum at  $\varepsilon \simeq 1$  and decreases for higher fields before it increases again. As the  $T_- = 100$  case shows, one can even see two velocity reversals as the force is increased (this very small double-reversal would be almost impossible to observe using Monte Carlo simulations). For very long pulses, we observe only one velocity reversal and the net mobility is negative for all forces beyond about  $\varepsilon \simeq 1.64$ . We note that for a fixed value of the force amplitude  $\varepsilon$ , a reversal of the net velocity is also observed when changing the pulse duration if the force is large enough.

Finally, we apply a random telegraph signal to the same system. The signal is made of pulses of duration  $M \times \tau(\varepsilon)$  and random intensities  $\pm \varepsilon$  (see Fig. 1(c)). For our algorithm to work, we must have the same number of positive and negative pulses (i.e., an unbiased random

force), and the sequence must be periodic. We thus use very long cycles (typically of duration  $10^5 \times \tau(\varepsilon)$ ) that mimic non-periodic conditions, and we average over a large number of random permutations of the  $\pm$  pulses. Here,  $M$  acts like a correlation time for the random telegraph signal. As  $M$  gets very long, we recover the DC limit of two DC forces averaged together. Again, we observe non-zero velocities in the presence of an AC force with a zero mean value. However, the velocities are always negative here (unlike the case of Fig. 2(b)), showing that random telegraph signals are fundamentally different from strictly periodic AC signals. At high frequency, the velocity is essentially zero, while it was slightly positive in Fig. 2(b). Moreover, we note a rapid change as the correlation time increases from  $M = 2$  to  $M = 5$ . This is due to the fact that at high force strength, it takes about 5 jumps to move from one row of obstacles to the next in Fig. 1(a).

In conclusion, we presented a generalized matrix method that can be used to compute the exact numerical solution for Lattice Monte Carlo simulations in the presence of time-varying but periodic forces. The method is simple to use but it requires important memory resources if the lattice is large. We showed the power of this method by investigating a simple toy model with asymmetric obstacles that lead to ratchet effects and current reversals. Some of the effects found here would be essentially impossible to observe using stochastic methods. Our method can easily treat a wide variety of periodic signals such as sinusoidal functions (made of histograms), pseudo-random pulses, or even fields that switch between the  $x$  and  $y$  directions.

G.W.S. gratefully acknowledges the support of a Discovery Grant from the Natural Science and Engineering Research Council (NSERC) of Canada.

- 
- [1] M. E. J. Newman and G. T. Barkema, *Monte Carlo methods in statistical physics* (Oxford University Press, Oxford, 1999).
  - [2] W. K. Nicholson, *Linear Algebra with applications, third edition* (PWS Publishing Company, Boston, 1995), Theorem 2 found on page 102.
  - [3] P. Grassberger, G. T. Barkema, and W. Nadler, *Monte Carlo approach to biopolymers and protein folding* (World Scientific, Singapore, 1998).
  - [4] M. G. Gauthier and G. W. Slater, *Phys. Rev. E* **70**, 015103(R) (2004).
  - [5] I. Majid and D. B. Avraham and S. Havlin and H. E. Stanley, *Phys. Rev. B* **30**, 1626(R) (1984).
  - [6] M. G. Gauthier and G. W. Slater, *J. Chem. Phys.* **117**, 6745 (2002).
  - [7] J.-F. Mercier, F. Tessier, and G. W. Slater, *Electrophoresis* **22**, 2631 (2001).
  - [8] M. G. Gauthier and G. W. Slater, *Electrophoresis* **24**, 441 (2003).
  - [9] K. Y. To and T. R. C. Boyde, *Electrophoresis* **14**, 597 (1993).
  - [10] R. D. Astumian and P. Hanggi, *Physics Today* **309**, 33 (2002).
  - [11] X. Z. Cheng, M. B. A. Jalil, and H. K. Lee, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 070601(4) (2007).
  - [12] J. Regtmeier, R. Eichhorn, T. T. Duong, P. Reimann, D. Anselmetti, and A. Ros, *Eur. Phys. J. E* **22**, 335 (2007).
  - [13] C. Desruisseaux, G. W. Slater, and T. B. L. Kist, *Biophys. J.* **75**, 1228 (1998).
  - [14] J.-F. Mercier, G. W. Slater, and H. L. Guo, *J. Chem. Phys.* **110**, 6050 (1999).
  - [15] C. Heller and F. M. Pohl, *Nucleic Acids Res.* **18**, 6299 (1990).

# Chapitre 4

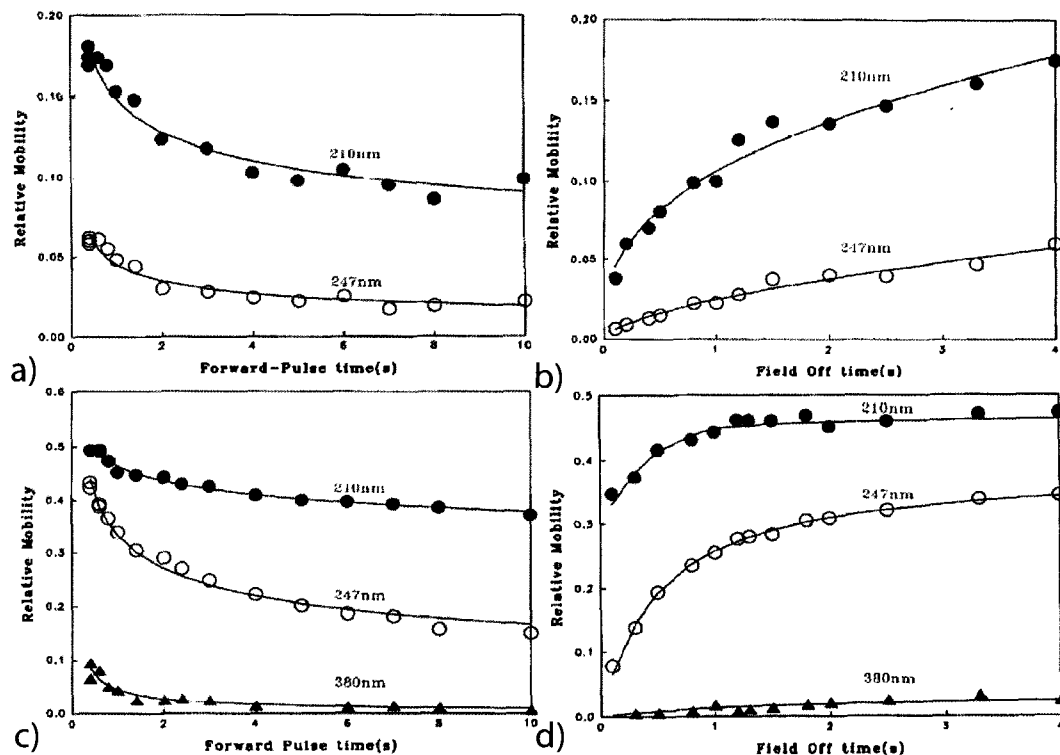
---

## **Étude supplémentaire : Utiliser des champs alternatifs pour déloger des particules dans des gels d'électrophorèse**

Comme la méthode de calcul exact présentée au chapitre 3 peut servir à examiner une multitude de systèmes, nous en profitons pour présenter des résultats supplémentaires dans ce dernier chapitre. Nous avons appliqué cette méthode pour tenter de reproduire l'essentiel des résultats expérimentaux d'une étude de Boyde et To [16] en utilisant une représentation simplifiée du gel d'agarose.

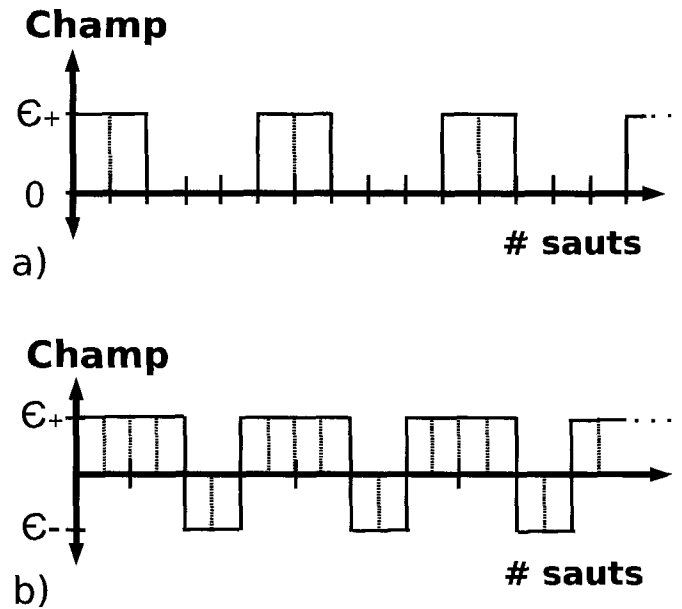
Dans leur étude, Boyde et To ont étudié la mobilité (vitesse divisée par l'intensité du champ appliqué) de particules sphériques de différentes tailles dans un gel d'électrophorèse (agarose). Les particules sphériques ont des diamètres de 59 nm, 210 nm, 247 nm et 380 nm. Les mobilités obtenues sont divisées par la mobilité des particules de 59 nm migrant simultanément dans le même gel (Fig. 4.1).

Leur étude se sépare en deux parties. Premièrement, ils ont appliqué un champ externe périodiquement interrompu (Fig. 4.2(b)) afin de mesurer l'impact de la durée de l'interruption du champ sur la migration des particules. Le temps d'application du champ vers l'avant est gardé constant à 2 secondes.



**Fig. 4.1** Les résultats de l'étude de Boyde et To [16], reproduits avec permission. La mobilité relative (vitesse divisée par la vitesse des particules de diamètre 59 nm qui migrent simultanément dans le même gel) en fonction de la durée d'application du champ vers l'avant ou du temps d'interruption du champ. a) Mobilité relative en fonction de la durée d'application du champ vers l'avant, tout en gardant un ratio constant de la durée vers l'avant et vers l'arrière de 2. Le gel d'agarose a une concentration de 0.7%. b) Mobilité relative en fonction du temps d'arrêt. On applique un champ externe vers l'avant pendant une durée fixe de 2 secondes avant de l'interrompre périodiquement. Le gel d'agarose a une concentration de 0.7%. c) Comme en (a), mais pour un gel d'agarose ayant une concentration de 0.4% ainsi que pour des particules de diamètre 380 nm. d) Comme en (b). Le gel d'agarose a une concentration de 0.4%. On montre aussi les résultats pour des particules de diamètre 380 nm.

Deuxièmement, ils ont appliqué un champ alternatif en gardant un ratio constant du temps d'application vers l'avant et vers l'arrière de 2 (Fig. 4.2(a)). Cette partie de l'étude examine la sensibilité de la migration à la fréquence du champ appliqué plutôt qu'à la durée de l'interruption du champ.



**Fig. 4.2** a) Structure des champs utilisés dans l'étude des temps d'interruptions du champ. b) Structure des champs utilisés dans l'étude où l'on garde un ratio constant de la durée d'application vers l'avant et vers l'arrière de 2.

## 4.1 Résultats expérimentaux

Dans la première partie de l'étude où le champ est interrompu périodiquement, nous voyons que les particules plus grosses migrent plus lentement et que la mobilité augmente avec le temps d'interruption (Fig. 4.1 (b) et (d)). Cependant, ceci ne devrait pas suggérer que la mobilité augmente vraiment avec le temps d'interruption. Ce résultat apparent est un artéfact de la méthode employée pour calculer la vitesse : le déplacement moyen divisé par le temps d'application du champ (on ne tient pas compte du temps durant lequel le champ est interrompu). Néanmoins, le fait d'interrompre le champ périodiquement permet à ces particules de sortir d'un piège du gel (endroit plus dense) et de le contourner une fois que le champ redevient orienté vers l'avant.

Dans la deuxième partie de l'étude où on inverse la direction du champ, les auteurs ont établi une relation entre la mobilité relative et le temps d'application du champ vers l'avant (Fig. 4.1 (a) et (c)). Ces résultats semblent indiquer que la mobilité augmente avec la fréquence, même si la situation à hautes fréquences n'est pas bien définie. En effet, en examinant leurs résultats, nous observons que le comportement de la mobilité à hautes

fréquences est ambigu et il n'est pas évident de déterminer s'il existe une vitesse maximale pour une fréquence particulière. Aussi, comme mentionné à la section 1.8 *Revue de l'étude de Boyde et To* dans le chapitre 1, l'application d'un champ externe alternatif engendre une migration plus rapide des particules. Le fait de reculer durant un court laps de temps est un moyen de libérer des particules piégées dans le gel. Finalement, nous observons encore une fois que les particules sphériques de plus grand diamètre migrent plus lentement que les particules plus petites.

Bref, les auteurs ont observé que la mobilité des particules augmente avec la fréquence du signal du champ ainsi qu'avec le temps d'interruption du champ. Également, les particules de taille plus grande migrent plus lentement que les particules plus petites. Nous voulons voir si notre modèle est approprié pour étudier de tels phénomènes.

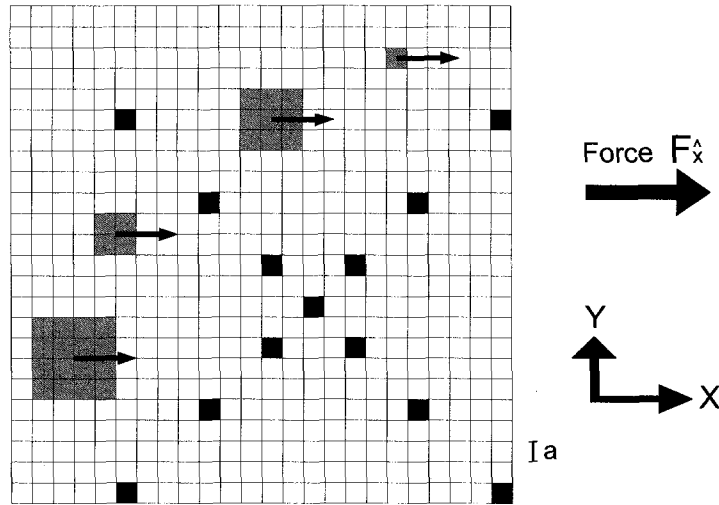
## 4.2 Méthodologie

Tout d'abord, nous modélisons le gel d'électrophorèse dans lequel Boyde et To font migrer des particules par un réseau de la forme montrée à la Fig. 4.3. Nous avons choisi une géométrie de réseau qui piège différemment les particules de différentes tailles, à l'exception de la particule de taille  $a \times a$  qui ne peut jamais être piégée. Aussi, nous avons forcé la symétrie du réseau sur l'axe des  $x$  et sur l'axe des  $y$  afin d'isoler les sources possibles pouvant influencer nos résultats. Nous considérons des particules carrées de 4 tailles différentes :  $a \times a$ ,  $2a \times 2a$ ,  $3a \times 3a$  et  $4a \times 4a$ . Celles-ci vont migrer sur le réseau de la Fig. 4.3, sous l'effet d'une force externe  $F_x$ .

Comme dans l'étude de Boyde et To, nos résultats se séparent en deux parties. D'abord, nous appliquons un champ externe vers l'avant avec une durée d'application fixe (20 incréments de temps) interrompu périodiquement (Fig. 4.2(a)). Nous changeons la durée de l'interruption pour mesurer son impact sur la migration.

Ensuite, nous appliquons un champ externe qui alterne entre les directions positive et négative (vers l'avant et vers l'arrière) tout en gardant un ratio constant de la durée vers l'avant et vers l'arrière de 2 (Fig. 4.2(b)). Nous appliquons des champs de différentes fréquences pour mesurer l'effet du temps d'application vers l'avant.

Dans les deux cas, nous comparons nos résultats exacts avec les résultats expérimentaux de Boyde et To.



**Fig. 4.3** Le réseau périodique utilisé pour représenter le gel d'électrophorèse étudié par Boyde et To. Les cases blanches sont les sites libres du réseau. Les cases noires sont les obstacles. Les particules (les cases grises) de différentes tailles ( $a \times a$  jusqu'à  $4a \times 4a$ ) se promènent sur le réseau périodique. Les particules sont libres de se déplacer soit vers le haut, le bas, la gauche ou la droite. Ces déplacements sont biaisés par une force externe  $F_x$ .

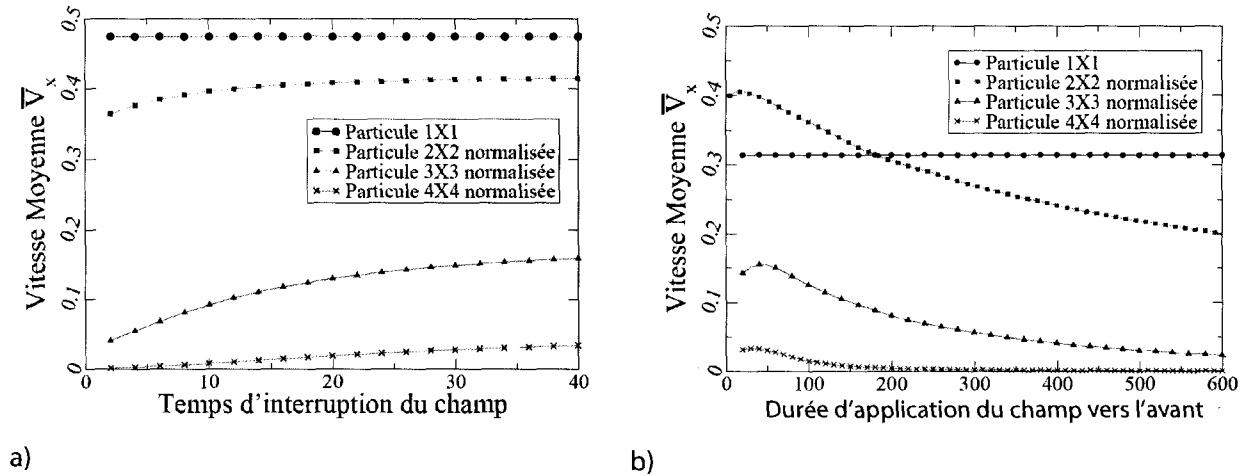
Il est important de noter que les particules étudiées expérimentalement ne sont pas les mêmes que, ni correspondantes à celles que nous modélisons dans le réseau de la Fig. 4.3. Aussi, le réseau lui-même ne correspond que qualitativement à un gel. Pour mieux faire, nous aurions pu prendre un réseau plus grand avec des obstacles distribués aléatoirement. Cependant, une telle modification s'avère très coûteuse en temps de calcul et nous avons choisi de simplifier notre méthodologie en utilisant un modèle simpliste qui contient toutefois les principaux éléments physiques du système réel.

Quoiqu'il en soit, l'objectif de notre étude numérique est tout simplement de reproduire qualitativement les effets observés dans l'étude de Boyde et To.

### 4.3 Résultats et discussion

Dans cette section, nous présentons les résultats numériques obtenus avec notre méthode de calcul exact pour le système choisi et représenté à la Fig. 4.3. Dans l'étude du champ interrompu périodiquement, nos résultats numériques (Fig. 4.4(a)) s'apparentent aux résultats expérimentaux de Boyde et To (Fig. 4.1(b) et (d)). Dans l'étude du champ qui

change de direction, nos résultats numériques (Fig. 4.4(b)) ressemblent aussi aux résultats expérimentaux de Boyde et To (Fig. 4.1(a) et (c)).

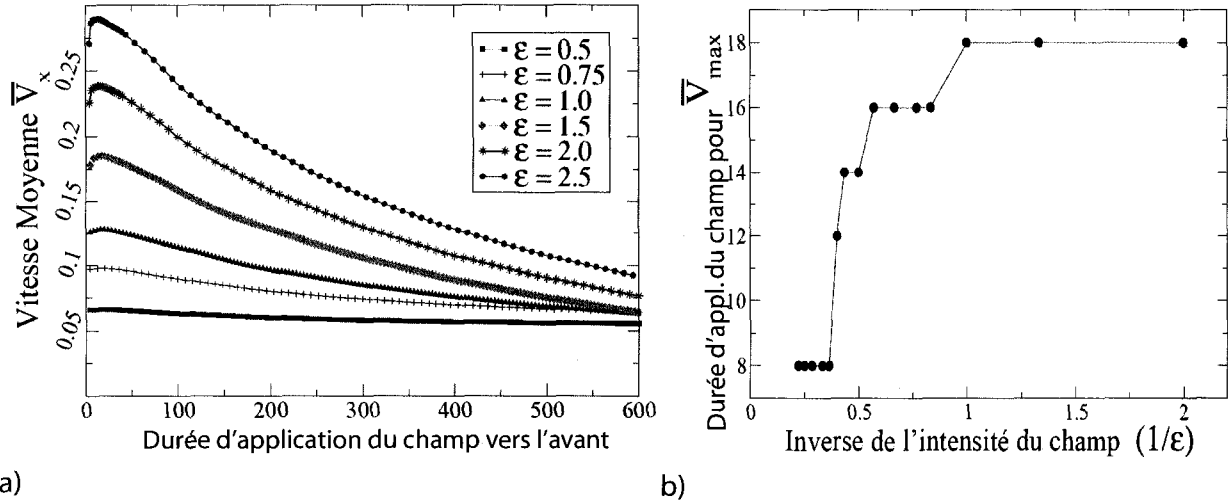


**Fig. 4.4** a) Nos résultats numériques pour l'étude du champ interrompu. La vitesse augmente avec la durée de l'interruption du champ. Le champ vers l'avant est appliqué pour une durée constante de 20 incréments de temps. Le champ appliqué a une intensité relative de 0.5. Nous avons normalisé les courbes des particules carrées de côtés  $2a$ ,  $3a$  et  $4a$  en les divisant par la vitesse (presque constante) de la particule  $a \times a$  afin d'améliorer la visualisation. La courbe supérieure n'est pas normalisée, elle a une valeur moyenne de 0.475 et est presque constante. b) Nos résultats numériques pour l'étude de la vitesse en fonction du temps d'application du champ vers l'avant, avec des champs qui conservent un ratio constant de la durée vers l'avant et vers l'arrière de 2. Les courbes sont normalisées comme en (a) à l'exception de la courbe de la particule  $a \times a$ . La vitesse diminue avec la durée du d'application du champ. Le ratio des temps d'application du champ vers l'avant et vers l'arrière est gardé constant à 2. Le champ appliqué a une intensité relative de 1.0.

Nous observons, avec nos résultats numériques, que la vitesse de migration de particules augmente en fonction de la fréquence du champ et du temps d'interruption du champ. Également, on remarque que les particules de taille plus grande migrent plus lentement que les particules plus petites. D'ailleurs, nous avons choisi une géométrie qui assure que la particule de taille  $a \times a$  ne peut jamais être piégée (Fig. 4.3). De cette façon, les vitesses de cette particule ne varient que très peu dans les deux parties de l'étude (numérique) et cela nous donne une base de comparaison plus facile à utiliser afin de normaliser les résultats pour les particules de différentes tailles.

Comme notre méthode permet d'étudier n'importe quel système pour n'importe quel choix de paramètres, nous présentons d'autres résultats numériques, semblables à ceux de la

Fig. 4.4(b), pour des champs qui changent de direction, mais pour des intensités de champ différentes. Nous examinons toujours l'effet de la fréquence en conservant un rapport de 2 entre les temps d'application vers l'avant et vers l'arrière, en plus d'explorer l'effet de l'intensité du champ appliqué (Fig. 4.5(a)).



**Fig. 4.5** a) Nos résultats numériques pour la vitesse en fonction de la durée d'application du champ vers l'avant, tout en gardant un ratio constant de la durée vers l'avant et vers l'arrière de 2. On varie la valeur du champ externe appliqué. La taille de la particule qui migre dans le modèle de la Fig. 4.3 est  $2a \times 2a$ . b) La relation entre la durée d'application du champ qui donne lieu à la vitesse maximale et l'inverse de l'intensité du champ.

Pour les différentes valeurs de l'intensité du champ externe appliqué, les vitesses moyennes augmentent de façon inversement proportionnelle à la durée d'application du champ vers l'avant, comme nous avons déjà observé à la Fig. 4.4(b). Cependant, il semble y avoir une fréquence optimale à laquelle nous observons des vitesses maximales, au-dessus de laquelle la vitesse diminue légèrement. Nous observons aussi que les vitesses maximales sont plus grandes pour des valeurs d'intensité du champ plus grandes.

Nous avons cherché à identifier cette fréquence à laquelle la vitesse est maximale pour chaque valeur de l'intensité du champ  $\epsilon$ . Les résultats des durées d'application du champ qui donnent lieu aux vitesses maximales en fonction de l'inverse du champ ( $\epsilon^{-1}$ ) sont donnés à la Fig. 4.5(b).

On remarque les artéfacts de la discrétisation des temps d'application du champ. Également, on s'attend à observer l'effet de la distance entre un piège et le prochain dans lequel

une particule va se loger mais cette relation peut devenir compliquée étant donné la structure étudiée (Fig. 4.3). Notons simplement que pour des intensités de champ plus grandes ( $\varepsilon \geq 2.5$ ), les vitesses maximales s'observent à des fréquences plus élevées. Ceci suggère que la fréquence à laquelle la vitesse maximale est observée varie de façon inversement proportionnelle avec le champ.

Notre méthode de calcul exact nous a permis d'observer un effet intéressant des fréquences finies : celui de l'existence d'une vitesse maximale à une fréquence particulière. Cet effet figure peut-être aussi dans les résultats expérimentaux de Boyde et To, sans qu'ils ne s'en soient aperçu. Les effets liés aux fréquences finies restent à être explorés davantage mais ceci constitue néanmoins un bel exemple d'application de notre méthode de calcul exact. Elle a permis de reproduire qualitativement des résultats expérimentaux connus et de découvrir des subtilités que les erreurs expérimentales rendent difficile à détecter.

# Chapitre 5

---

## Conclusion

Cette thèse comprend deux études du mouvement brownien de particules dans des réseaux d'obstacles ou de cavités périodiques. Dans les deux études, nous avons modélisé le mouvement brownien (diffusion) d'une particule par une marche aléatoire sur un réseau où le temps et l'espace sont discrétisés. Dans chacune des études, l'algorithme Monte Carlo (MC) utilisé pour modéliser la marche aléatoire (biaisée par une force externe) a été résolu à l'aide d'une méthode de calcul exact. Cette méthode a permis de réduire le temps requis pour obtenir nos résultats puisqu'il n'était plus nécessaire de faire des simulations. Ces simulations sont longues puisqu'on doit les répéter plusieurs fois afin d'avoir des résultats précis.

La thèse a été divisée en deux parties. Dans un premier temps, nous avons étudié la diffusion dans des systèmes poreux à l'aide d'une méthode MC déjà existante. En second lieu, nous avons développé une nouvelle méthode MC à partir d'une version antérieure que l'on a généralisé afin d'élargir l'éventail de ses applications.

Je propose d'abord de récapituler les deux projets de recherche ayant fait l'objet de cette thèse. Je résumerai d'abord le projet de diffusion (présenté au chapitre 2) et ensuite le projet de rochet brownien (présenté au chapitre 3), pour finir avec l'extension de ce dernier (présentée au chapitre 4). Je concluerai en discutant du lien entre ces projets ainsi que de projets potentiels à poursuivre dans le futur, inspirés des recherches que nous avons effectuées.

## 5.1 Résumé du projet de diffusion

Nous avons choisi d'effectuer une recherche sur la diffusion avec l'intention de généraliser une théorie sur la diffusion de petites particules dans des systèmes poreux. Ce choix était motivé par un intérêt de recherche fondamentale d'un phénomène répandu. On pense notamment à la dispersion de toxines dans un sol inondé ou la migration de médicaments dans une capsule d'un nanomatériel organisé.

Nous avons choisi de modéliser la diffusion de particules dans des réseaux de cavités identiques, soit carrées ou cubiques (2-D ou 3-D, respectivement), reliées par des trous situés au centre des murs infiniment minces des cavités. Ces systèmes ont été paramétrisés pour permettre d'étudier différentes configurations. Il existe des prédictions analytiques du comportement de la diffusion dans les systèmes que nous avons modélisés. La méthode de calcul exact du coefficient de diffusion de particules a donc servi d'outil à la vérification de ces théories analytiques. La nature exacte de cette méthode permet même d'examiner des régimes et des géométries qui dépassent le domaine de validité des prédictions analytiques.

En quelque sorte, la méthode de calcul exact, tout comme les simulations MC, peut modéliser une panoplie de systèmes d'obstacles. De plus, la méthode de calcul exact comporte des avantages supplémentaires : les résultats sont obtenus plus rapidement et de façon plus précise. Cette méthode permet d'observer des phénomènes et subtilités qui seraient autrement difficiles, voire impossibles à observer à l'aide de simulations.

Nous avons étudié des systèmes 2-D et 3-D en variant la taille des cavités ainsi que le ratio de la largeur des trous et la longueur des murs des cavités. De cette façon, nous avons examiné la diffusion dans la limite de trous très petits relativement à la dimension de la cavité et dans la limite où les trous sont presque aussi grands que les murs des cavités. De plus, nous avons développé des fonctions d'interpolation pour décrire la diffusion pour toutes les valeurs du ratio de la largeur des portes et de la longueur des murs. Nous avons découvert des liens subtils et intrigants entre le coefficient de diffusion et la géométrie autour des trous, ainsi que la forme de ces trous. Par exemple, pour un système 2-D de cavités carrées reliées par des trous, nous avons trouvé une relation logarithmique entre le coefficient de diffusion et le rapport de la largeur d'un trou et la longueur d'un mur de cavité.

Notre méthode était limitée par les ressources informatiques actuelles. Les temps de calculs dépendaient du nombre de sites libres dans une cavité (carrée ou cubique) et ce

nombre augmentait avec le carré ou le cube de la longueur d'une cavité (pour une cavité carrée ou cubique, respectivement). Nous avons atteint la limite du Pentium 4 utilisé, qui comprend un processeur de 3 GHz et une mémoire vive de 1 GB, avec des cavités carrées de tailles 4000 par 4000, et avec des cavités cubiques de tailles 250 par 250. Chaque point à obtenir pouvait prendre une durée qui varie entre quelques minutes (pour des cavités très petites) à quelques heures et même jours. Nous avons également utilisé d'autres machines avec des processeurs et taille de mémoire vive semblables au Pentium 4 pour accélérer la collecte de données.

Dans le futur, nous pourrions modéliser des systèmes plus complexes et plus représentatifs de systèmes réels. En effet, il est peu probable de trouver des systèmes parfaitement symétriques et périodiques. D'ailleurs, nous sommes libres de modéliser n'importe quelle géométrie. Nous pourrions placer plusieurs trous sur les parois des cavités, ou encore, situer les trous ailleurs qu'au centre des murs. Nous pourrions briser le lien entre certaines cavités dans un contexte de connectivité. Nous pourrions même examiner d'autres formes de systèmes comme des tubes qui relient les cavités, des systèmes où la viscosité n'est pas homogène ou tout simplement des cavités de différentes formes. Les possibilités sont nombreuses. Également, avec les super ordinateurs, des systèmes beaucoup plus gros pourraient être étudiés.

En somme, ce projet de diffusion présente l'application d'un outil déjà existant afin d'explorer la diffusion dans des système poreux.

## 5.2 Résumé du projet de rochet brownien

Dans l'étude des rochets browniens, nous avons aussi appliqué une méthode de calcul exact, mais d'abord, nous l'avons généralisée pour élargir son champ d'application. Nous voulions étudier l'effet des forces de fréquences finies et non-nulles, comme la résonance, les changements de directions, etc. Comme la méthode de M. G. Gauthier pouvait traiter des cas d'application d'une force externe d'intensité arbitraire, nous avons déjà un bon point de départ. Cependant, il nous a fallu généraliser cette méthode afin de pouvoir étudier le cas des forces dépendantes du temps. Ensuite, nous avons construit une relation de fermeture avec les équations de transfert d'états (probabilités de présences). Cette méthode de multiplication matricielle (présentée au chapitre 3) est nouvelle et unique, au meilleur de ma connaissance,

et nous a permis de calculer exactement la vitesse moyenne des particules dans un système de rochet brownien sur un réseau. La méthode de Gauthier ne pouvait pas étudier les fréquences finies. Nous avons observé que les particules de différentes tailles peuvent migrer dans des directions opposées en appliquant les forces externes alternatives appropriées. Aussi, nous avons noté que certains signaux asymétriques engendrent des vitesses plus grandes que des signaux purement unidirectionnels. Autrement dit, dans certains cas, une particule qui avance et qui recule peut avoir une vitesse moyenne plus grande qu'une particule de même taille qui ne fait qu'avancer, et ce, en appliquant une force de même intensité. Tel que mentionné auparavant, notre méthode de calcul exact nous a permis d'observer en détail ces phénomènes qui auraient été difficiles à détecter à partir de simples simulations.

Encore une fois, ce projet était limité par des contraintes informatiques, telles la mémoire et le temps de calcul. Au-delà d'une durée d'application du champ de  $2^{30}$  (environ  $10^9$  incréments de temps), les résultats étaient faussés par les arrondissements reliés au type de variable choisi et au nombre d'opérations effectuées. Aussi, nous avons modélisé un système où les lignes de champs étaient parfaitement droites. Ceci n'est pas toujours une représentation très réaliste. En fait, une façon d'expliquer des lignes de champs droites dans le système de piège étudié au chapitre 3 est de considérer des obstacles perforés de pores trop minces pour qu'une particule puisse passer mais assez large pour que les lignes de champs passent tout droit. De cette façon, les lignes de champs n'ont pas à contourner les obstacles et peuvent rester droites comme l'exige notre méthode de calcul exact.

Dans le futur, nous pourrions examiner des systèmes plus compliqués. L'exemple étudié dans cette thèse est simpliste et d'autres géométries pourraient révéler des effets tout aussi intéressants que ceux trouvés dans notre courte étude des rochets browniens. Aussi, nous pourrions examiner des signaux de force plus complexes telles des fonctions trigonométriques, ou encore des signaux qui changent de direction à angle droit, donc de l'axe  $x$  à l'axe  $y$  et ainsi de suite. Je passe d'ailleurs le bâton à un autre étudiant, Antoine Dubé, qui vient de commencer sa maîtrise ici à Ottawa avec le professeur G. W. Slater. Il va concentrer sa recherche sur l'étude de l'électrophorèse avec des lignes de champs courbées ainsi que sur l'application de la méthode que nous avons développée, présentée au chapitre 3.

Ce projet nous a permis de développer un nouvel outil, utile pour l'étude des rochets browniens à fréquences finies. De plus, cette étude pourrait être pertinente au triage de

particules selon leur taille ou encore pour l'optimisation de la migration de particules dans les gels d'électrophorèse.

### 5.3 Recherche supplémentaire

Nous avons également fait une étude qui ne figure pas dans les articles des chapitres 2 et 3. Il s'agissait d'une extension du projet de rochet brownien, cette fois-ci avec des pièges symétriques. Nous comparons nos résultats exacts avec les résultats expérimentaux de Boyde et To [16]. Notre nouvelle méthode, présentée au chapitre 3, a permis de reproduire des résultats qualitativement équivalents à ceux de leur étude. Nous avons étudié la relation entre la vitesse de migration de particules et le temps d'application du champ vers l'avant. Comme l'ont prédit Boyde et To, nous avons observé que la vitesse diminuait avec la durée d'application du champ vers l'avant quand le ratio du temps d'application vers l'avant et vers l'arrière est constant et égal à 2. Ceci suggère qu'une particule perd beaucoup de temps dans un piège quand la fréquence du signal est trop petite (des temps d'application trop longs).

Aussi, nous avons examiné le cas d'interruption du champ externe. Nous avons appliqué le champ externe dans une direction (arbitrairement choisie comme étant positive) pour une durée constante et interrompu le champ pour des durées variables. Encore une fois, nous avons obtenu des résultats semblables à ceux de Boyde et To. En bref, la vitesse augmentait avec le temps d'interruption du champ. Ceci s'explique par le principe qu'une particule piégée va profiter du temps d'interruption pour diffuser aléatoirement et s'éloigner du piège. Au moment de la réactivation du champ, elle a donc plus de chance de contourner le piège.

### 5.4 Dernières remarques

Pour conclure, nous avons vu, dans l'étude de la diffusion, que la géométrie des cavités, spécifiquement autour des trous qui relie ces cavités, joue un rôle important dans le processus de diffusion. Dans l'étude des rochets browniens, nous avons constaté que les signaux de fréquences finies pourraient engendrer des vitesses de directions opposées pour des particules de différentes tailles. De plus, ces signaux pourraient augmenter la vitesse de migration de particules dans des gels.

Ces deux études sont intimement reliées : d’abord puisqu’elles portent sur le mouvement brownien de particules, et ensuite parce qu’elles font usage de méthodes semblables pour produire des résultats exacts. Dans la première étude, nous avons appliqué une méthode existante ; dans la seconde, nous avons développé un nouvel outil pour étudier des systèmes à fréquences finies.

Ma contribution se résume à l’exploration de la diffusion dans un cas spécifique de réseau de cavités carrées et cubiques, ainsi qu’au développement d’un nouvel outil pour étudier les systèmes de rochets browniens à fréquences finies. En soit, je crois que l’étude de la diffusion, qui devra être plus approfondie, pourrait faciliter l’avancement d’une théorie plus générale de la diffusion dans les milieux poreux. L’étude des systèmes de rochets, en revanche, peut fort probablement être pratique à des applications de triage de particules selon leur taille et à l’optimisation de la migration dans les gels d’électrophorèse. En fait, l’outil lui-même que nous avons développé pourra peut-être servir à la découverte de phénomènes intéressants causés par les fréquences finies. Ceci reste à être exploré davantage.

Même si cette thèse est, d’abord et avant tout, un exercice académique important pour ma formation scientifique, j’espère apporter une certaine contribution pertinente à la communauté scientifique à qui j’ai déjà tant emprunté. Je vous laisse avec une citation d’un personnage inspirant dans l’histoire scientifique ; une pensée qui m’a guidé tout au long de mes expériences à l’Université d’Ottawa et qui est affichée dans le salon des étudiants de physique :

“A HUNDRED TIMES EVERY DAY I REMIND MYSELF THAT MY INNER AND OUTER LIFE ARE BASED ON THE LABORS OF OTHER MEN, LIVING AND DEAD, AND THAT I MUST EXERT MYSELF IN ORDER TO GIVE IN THE SAME MEASURE AS I HAVE RECEIVED AND AM STILL RECEIVING.”

*(Albert Einstein, 1879–1955) [53]*

# Annexe A

---

## Code en Maple

Voici le code Maple utilisé pour produire les résultats présentés à la sous-section 1.6.1  
*Méthode générale pour une force de fréquence nulle.*

```
> with(linalg) :  
  
> with(plots) :  
  
> A :=array(1..6,1..6,[[Pm+Pp-1,0,Py,0,0,Py],[0,Py+Pm-1,Pm,0,Py,0],  
    [Py,Pp,Pp-1,0,0,Py],[0,0,0,2*Py-1,Pm,Pp],[0,Py,0,Pp,Py-1,Pm],[1,1,1,1,1,1]]);  
  
> b :=vector([0,0,0,0,0,1]);  
  
> vx := vector([0*a/T,Pp*a/T,-Pm*a/T,(Pp-Pm)*a/T,(Pp-Pm)*a/T,(Pp-Pm)*a/T]);  
  
> vy := vector([0*a/T,-Py*a/T,0*a/T,0*a/T,Py*a/T,0*a/T]);  
  
> n :=linsolve(A,b) :  
  
> vxmoy :=simplify(evalm(n&*vx)) :  
  
> simplify(subs(Pp=1/((1+exp(-2*epsilon))*(1+tau/tauB)),
```

```

Pm=1/((1+exp(2*epsilon))*(1+tau/tauB)),Py=1/(2*(1+tauB/tau)),
T=tau*tauB/(tau+tauB), tau= tauB*tanh(epsilon)/epsilon,
vxmoy/(a*epsilon/tauB));
> vymoy :=simplify(evalm(n&*&vy)) :
> simplify(subs(Pp=1/((1+exp(-2*epsilon))*(1+tau/tauB)),
Pm=1/((1+exp(2*epsilon))*(1+tau/tauB)),Py=1/(2*(1+tauB/tau)),
T=tau*tauB/(tau+tauB), tau= tauB*tanh(epsilon)/epsilon,
vymoy/(a*epsilon/tauB)));

```

# Annexe B

---

## **Diffusion of small particles in a network of square cavities : exact numerical results**

F. Torres, M. G. Gauthier, J.-F. Mercier, G. W. Slater.

Reproduit avec permission, © Physics in Canada

# DIFFUSION OF SMALL PARTICLES IN A NETWORK OF SQUARE CAVITIES : EXACT NUMERICAL RESULTS

BY FRANCIS TORRES, MICHEL GAUTHIER, JEAN-FRANCOIS MERCIER, AND GARY W. SLATER



There have been technological advances in the manufacturing of nanostructured materials<sup>[1]</sup>. It is now possible to make porous material comprising of identical cavities connected together periodically. Coupling this ability with a better understanding of the diffusion processes in these porous systems can bring about interesting applications in the medical field. For example, imagine a pill or a skin patch with a porous microstructure inside. By controlling the structure, we can manipulate the molecular diffusivity of drug particles inside the pill, thereby controlling the rate at which the drug is released into the body. The controlled drug delivery system could be very useful in modern medical therapies. Understanding diffusion of particles in ordered porous systems is a crucial factor for such applications. Two and three-dimensional periodic networks of cavities can also be used as toy models for a variety of naturally-occurring porous systems such as soils and gels.

In this article, we present a study of the diffusion of point-like particles in 2-D and 3-D networks of identical cavities. We tested a published prediction for 3-D networks of cubic cavities and our results matched these predictions. We expanded our research to a 2-D system. We examined the simplest possible case: a network of square cavities separated by infinitesimally thin walls and connected to each other via doorways of different diameters (Fig. 1(c)). We computed the diffusion coefficient of point-like particles which move like random walkers through the network of pores and channels. A more general case would include tubular channels of different lengths and diameters (see Figs. 1(a)-(b)), but we only examined the case of zero-length channels for the sake of simplicity.

For the 3-D case, Berezhkovskii, Zitsermann and Shvartsman<sup>[2]</sup> proposed an equation that links the diffusion coefficients of point-like particles to the geometric

features of a network of cubic cavities connected by channels (see Fig. 1(a) for a three-dimensional network of cubic cavities):

$$\frac{D_{eff}}{D_0} = \frac{4\pi a^2 (R+L)^2}{(2R^3 + \pi a^2 L)(\pi a + 2L)}, \quad (1)$$

where  $D_{eff}$  is the effective diffusion coefficient,  $D_0$  is the solute diffusion coefficient in the solvent,  $a$  is the radius of the openings between two cavities,  $R$  is the side length of a cubic cavity and  $L$  is the length of the channels connecting two cavities. Note that this equation is only valid in the narrow channel limit  $\frac{a}{R} \ll 1$  (for instance, this formula does not give  $D_{eff} = D_0$  when  $R = 2a$ ). When we set  $L$  to zero (thin walls, zero-length channels), the formula simplifies to the simple scaling law

$$\frac{D_{eff}}{D_0} = 2 \frac{a}{R}. \quad (2)$$

As mentioned before, our numerical investigation focused on this limit ( $L = 0$ ). The theory behind these equations is based on the assumption that a particle spends a large amount of time in a cubic cavity before finding a doorway. This implies that an equilibrium distribution is reached in the cavity before the particle moves to the next cavity (certainly an intuitively valid assumption if  $a \ll R$ ). When this occurs, the diffusion problem can be reduced to a simple random-walk.

We already know that Eq. (2) does not hold for all 2-D networks of cavities. Mercier and Slater<sup>[3]</sup> studied a 2-D network of large circular obstacles distributed periodically. In the limit where these obstacles were very close to each other, the structure is effectively a network of cavities with curved diamond shapes (Fig. 1(d)). In the  $\frac{a}{R} \ll 1$  limit, their result can be rewritten as:

$$D^* \left( \frac{a}{R} \right) = 1.7\sqrt{\pi} \sqrt{\frac{a}{R}} \times \left( 1 - \frac{a}{R} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (3)$$

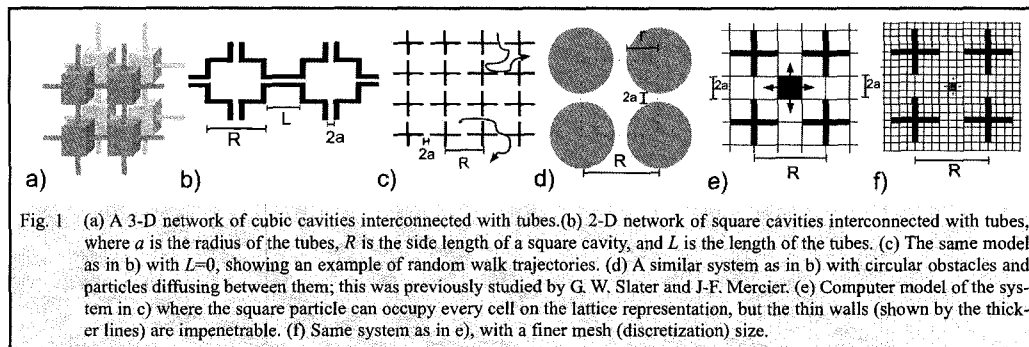
where  $D^*$  is the scaled diffusion coefficient,  $\frac{D_{eff}}{D_0}$ .

As we will see, the case of square cavities gives a result that is fundamentally different from these formulas.

Francis Torres  
(ftorr076@uottawa.ca),  
Michel Gauthier,  
Jean-Francois  
Mercier, and Gary W.  
Slater, Department of  
Physics, University of  
Ottawa, 150 Louis-  
Pasteur, Ottawa,  
Ontario K1N 6N5,  
Canada

## SUMMARY

Using an exact numerical method, we show that the shape of interconnected cavities plays a major role in determining the diffusion coefficient of small molecules.



## METHODOLOGY

### Lattice Monte Carlo (LMC) and Continuum

We modeled networks of cavities using a lattice representing a single cavity with periodic boundary conditions. The lattice is square or cubic depending on the dimensionality. In such a system, the migration of a point-like particle is reduced to a discrete biased random-walk where certain locations are forbidden. In our case, all sites are available but we have thin walls blocking certain jumps (Fig. 1(e)). Particles are the size of a lattice site (a unit square or cube). To approach a point-like particle representation, we reduced the mesh size and approached the continuum limit (Fig. 1(e) and (f)).

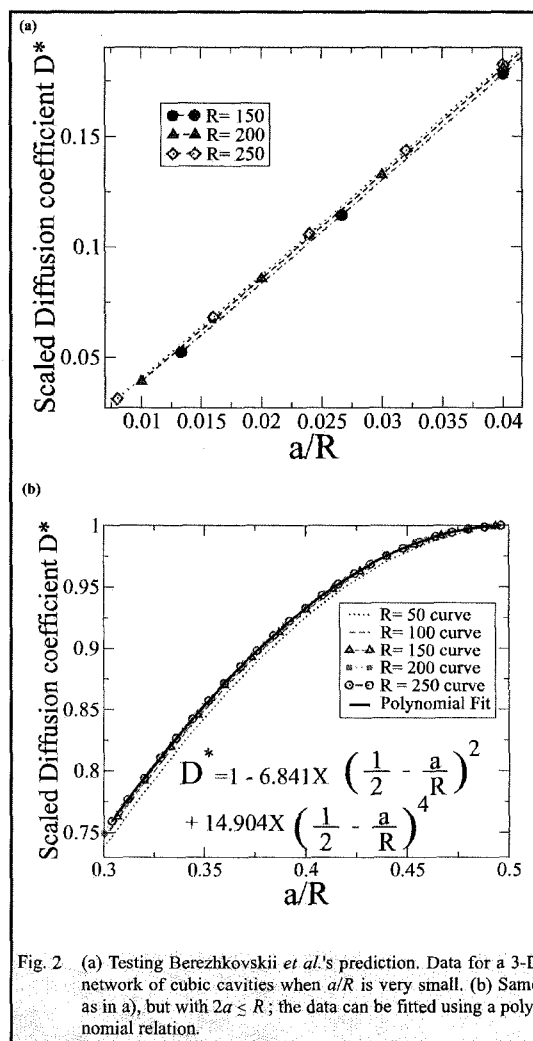
### Exact Calculations for LMC

The LMC algorithm can be solved exactly, thus providing exact values for the steady state diffusion coefficient while avoiding lengthy simulations. A detailed explanation of this numerical procedure can be found in [4]. Briefly, the main idea is to apply an arbitrary external field along one axis of the lattice and use the Nernst-Einstein relation to relate the diffusion coefficient to the zero-field global mean velocity of a point-like molecule in the system. Calculating the global mean velocity turns out to be much simpler than obtaining the diffusion coefficient directly. LMC simulations have been used to test our exact calculations. The results show that simulations and exact calculations concur, thus validating our numerical method (data not shown).

## EXACT NUMERICAL RESULTS

### Three-Dimensional Network

We studied the case of a 3-D network of cubic cavities when the  $a/R$  ratio is very small, as a test of our exact numerical calculations. We compared our calculated results to the prediction of Berezhkovskii *et al.* The dependence of the diffusion coefficient of particles in these 3-D networks is shown to be linear with the geometrical ratio  $a/R$ , which is the main feature we were verifying (Fig. 2(a)). We found that our calculations reproduced the predicted scaling law with sufficient accuracy. The apparent lack of precision comes from the lattice effect. Because the number of equations to solve increases as the cube of  $R$ , the sizes of cavities we can study in 3-D are very limited.



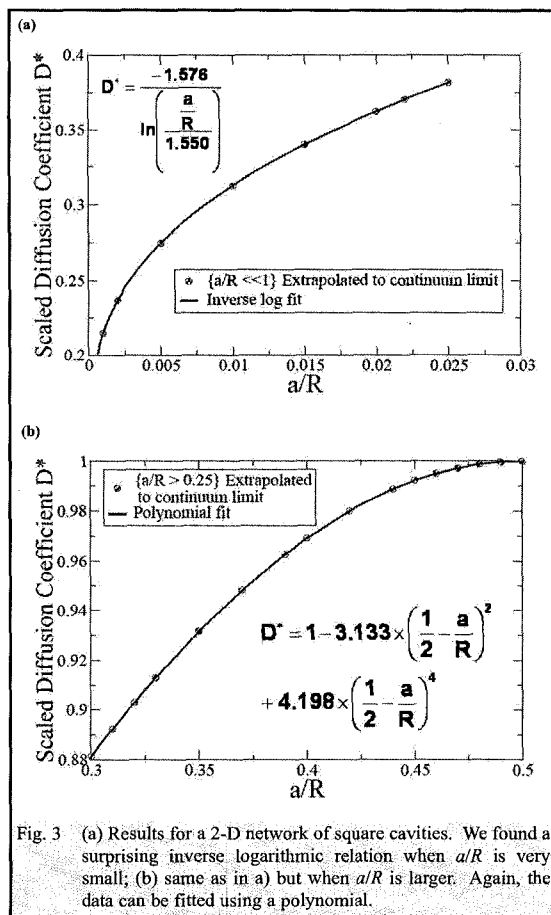


Fig. 3 (a) Results for a 2-D network of square cavities. We found a surprising inverse logarithmic relation when  $a/R$  is very small; (b) same as in (a) but when  $a/R$  is larger. Again, the data can be fitted using a polynomial.

We also considered a larger  $a/R$  ratio. This case was not studied in Berezhkovskii *et al.*'s work but our exact calculations method permits us to do so. We found that the linear behavior no longer occurs. Instead we obtained a polynomial relation between the diffusion coefficient of small particles and the  $a/R$  ratio (see Fig. 2(b)).

We then proceeded to study a specific case of square cavities in a 2-D network (see Fig. 3(a) and (b)).

#### Two-Dimensional Network

In this study, we were able to examine much larger systems than in the 3-D case. We looked at square cavities with side

lengths up to  $R = 4000$ . By keeping the  $a/R$  ratio constant and increasing the  $R$  and  $a$  parameters (Fig. 1(e) and (f)), we extrapolated the diffusion coefficients for certain  $a/R$  values to the continuum limit.

When this  $a/R$  ratio is small, we found an inverse log relation between diffusion coefficients of point-like particles and the geometrical ratio (Fig. 3(a)). When  $a/R$  is larger, we again recover the polynomial relation as in the 3-D network case (Fig. 3(b)). The coefficients are quantitatively different but we still have the same qualitative behavior.

Though it is difficult to explain physically why we obtain an inverse log relation in the 2-D network case, it clearly illustrates that dimensionality plays an important role. Furthermore, a similar 2-D case has been studied: the case of circular obstacles (Fig. 1(d)). As these circles increase in size, the path between two circles gets very narrow. In the limit where this path is much smaller than the circle radius, we have a system that closely resembles our 2-D network of square cavities (Fig. 1(c)). The difference lies in the cavities' rounded inward corners. These two systems are very similar yet one yields a square root relation (Eq. (3)) and the other yields an inverse log relation (Fig. 3(a)).

This suggests that small changes in cavity geometry can strongly affect diffusion of small particles. A variety of different systems could be studied in future projects.

#### CONCLUSIONS

We studied the diffusion of point-like particles in 2-D and 3-D networks of identical cavities. We tested a published prediction for 3-D networks of cubic cavities and our results matched these predictions. We extended our study to regions not modeled by those predictions and to geometries that, to the best of our knowledge, have not been previously studied. We now have a tool for testing models and predictions of the diffusivity of particles in any obstacle configuration. This opens the window to future studies of different cavity geometries and different arrangements of connectivity.

#### ACKNOWLEDGEMENTS

Thanks to the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) for their support through a Discovery Grant to G.W. Slater which funded this contribution.

#### REFERENCES

1. S. Shanbhag, J. Woo Lee, and N. Kotov, *Biomaterials* **26**, 5581 (2005).
2. A. Berezhkovskii, V. Zitserman, and S. Shvartsman, *Journal of Chemical Physics* **119**, 6991 (2003).
3. J.F. Mercier and G. Slater, *Journal of Chemical Physics* **113**, 9109 (2000).
4. J.F. Mercier, G. Slater, and H. Guo, *Journal of Chemical Physics* **110**, 6050 (1999).

# Annexe C

---

## Bibliographie

- [1] R Grüning, I Danco, RS Müller. *Development of sensor elements to control drug release from capsular drug delivery systems*, **International Journal of Pharmaceutics** **340**, 61–64 (2007).
- [2] E Oral, NA Peppas. *Responsive and recognitive hydrogels using star polymers*, **J. Biomed. Mater. Res.** **68**, 439–447 (2004).
- [3] JE López, NA Peppas. *Cellular evaluation of insulin transmucosal delivery*, **J. Biomater. Sci.** **15**, 385–396 (2004).
- [4] NA Peppas, W Leobandung. *Stimuli-sensitive hydrogels in chronotherapeutic applications*, **J. Biomater. Sci.** **15**, 125–144 (2004).
- [5] JO Blanchette, N Kavimandan, NA Peppas. *Principles of transmucosal delivery of therapeutic agents*, **Biomedicine and Pharmacotherapy** **58**, 142–151 (2004).
- [6] K Nakamura, RJ Murray, JI Joseph, NA Peppas, M Morishita, AM Lowman. *Oral insulin delivery using p(maa-g-eg) hydrogels : Effects of network morphology on insulin delivery characteristics*, **J. Controlled Release** **95**, 589–599 (2004).
- [7] RB Pandey, Y Liu. *Simulations of sol-to-gel modeling : Effects of mobility, reversibility, and quality of solvent*, **Journal of Sol-Gel Science and Technology** **15**, 147–159 (1999).
- [8] AJ Ramirez-Cuesta, S Cordero, F Rojas, RJ Faccio, JL Riccardo. *On modeling, simulation and statistical properties of realistic three dimensional porous networks*, **Journal of Porous Materials** **8**, 61–76 (2001).
- [9] S Shanbhag, JW Lee, N Kotov. *Diffusion in three-dimensionally ordered scaffolds with inverted colloidal crystal geometry*, **Biomaterials** **26**, 5581–5585 (2005).
- [10] GL Trigg. *Biological physics : energy, information, life*. Wiley-VCH, New York (2005).
- [11] GH Weiss. *Aspects and applications of the random walk*. North-Holland New York, New York (1994).
- [12] RD Astumian, P Hänggi. *Brownian motors*, **Physics Today** **309**, 33–39 (2002).

- [13] XZ Cheng, MBA Jalil. *Analytical solution to transport in brownian ratchets via the gambler's ruin model*, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 070601(4) (2007).
- [14] J Regtmeier, R Eichhorn, TT Duong, P Reimann, D Anselmetti, A Ros. *Pulsed-field separation of particles in a microfluidic device*, *The European Physical Journal E* **22**, 335–340 (2007).
- [15] C Desruisseaux, GW Slater, TBL Kist. *Trapping electrophoresis and ratchets : A theoretical study for dna-protein complexes*, *Biophysical Journal* **75**, 1228–1236 (1998).
- [16] KY To, TRC Boyde. *Pulsed-field acceleration : The electrophoretic behavior of large spherical particles in agarose gels*, *Electrophoresis* **14**, 597–600 (1993).
- [17] J van der Zee. *Heating the patient : A promising approach ?*, *Annals of Oncology* **13**, 1173–1184 (2002).
- [18] B Hildebrandt, P Wust, OAblers et al. *The cellular and molecular basis of hyperthermia*, *Critical Reviews in Oncology/Hematology* **43**, 33–56 (2002).
- [19] MH Falk, RD Issels. *Hyperthermia in oncology*, *International Journal of Hyperthermia* **17**(1), 1–18 (2001).
- [20] GS Merrick, WM Butler, KE Wallner, RW Galbreath, E Adamovich. *Monotherapeutic brachytherapy for clinically organ-confined prostate cancer*, *West Virginia Medical Journal* **101** (4), 168–171 (2005).
- [21] JJ Mazon, G Noel, J'M Simon, S Racadot, E Jauffret. *Brachytherapy in head and neck cancers*, *Cancer Radiotherapy* **7** (1), 62–72 (2003).
- [22] R Mancini, L Carpanese, RSciuto et al. *A multicentric phase ii clinical trial on intra-arterial hepatic radiotherapy with  $^{90}\text{yttrium}$  spheres in unresectable, colorectal liver metastases refractory to i.v. chemotherapy : Preliminary results on toxicity and response rates.*, *In vivo* **20**, 711–714 (2006).
- [23] M Conti, V Tazzari, C Baccini, G Perticia, LP Serino, UDe Giorgi. *Anticancer drug delivery with nanoparticles*, *In vivo* **20**, 697–702 (2006).
- [24] HC Berg. *Random Walks in Biology*. Princeton University Press, Princeton (1993).
- [25] AM Berezhkovskii, VY Zitserman, SY Shvartsman. *Effective diffusivity in periodic porous materials*, *J. Chem. Phys.* **119**, 6991–6993 (2003).
- [26] AM Berezhkovskii, VY Zitserman, SY Shvartsman. *Diffusivity in periodic arrays of spherical cavities*, *J. Chem. Phys.* **118**, 7146–7147 (2003).
- [27] JF Mercier, GW Slater. *Random walk and diffusion of hard spherical particles in quenched systems : Reaching the continuum limit on a lattice*, *J. Chem. Phys.* **113**, 9109–9112 (2000).
- [28] JF Mercier, GW Slater, HL Guo. *Numerically exact diffusion coefficients for lattice systems with periodic boundary conditions. i. theory*, *J. Chem. Phys.* **110**, 6050–6056 (1999).
- [29] JF Mercier, GW Slater. *Numerically exact diffusion coefficients for lattice systems with periodic boundary conditions. ii. numerical approach and applications*, *J. Chem. Phys.* **110**, 6057–6065 (1999).
- [30] MG Gauthier, GW Slater. *Exactly solvable ogston model of gel electrophoresis. ix. generalizing the lattice model to treat high field intensities*, *J. Chem. Phys.* **117**, 6745–6756 (2002).

- [31] MG Gauthier, GW Slater. *An exactly solvable ogston model of gel electrophoresis : X.application to high-field separation techniques*, **Electrophoresis** **24**, 441–451 (2003).
- [32] R Brown. *A brief account of microscopical observations, etc, not published* pages 6991–6993 (1827).
- [33] JB Perrin. *Brownian movement and molecular reality*, **Annales de Chimie et de Physique** **8** (1909).
- [34] A Einstein. *Investigations on the theory of the brownian movement*. Dover, USA (1985).
- [35] P Nelson. *Biological physics : energy, information, life*. W.H. Freeman and Company, New York (2004).
- [36] IN Serdyuk, NR Zaccai, J Zaccai. *Methods in molecular biophysics : structure, dynamics, function*. Cambridge University Press, New York (2007).
- [37] RC Hardy, RL Cottingham. **J. Research Nat. Bur. Standards** **42**, 573–578 (1949).
- [38] JF Swindells, JR Coe, TB Godfrey. **J. Research Nat. Bur. Standards** **48**, 1–31 (1952).
- [39] L Bachelier. *Théorie de la spéculation*, **Annales scientifiques de l'école normale supérieures** **17** (série 3), 21–86 (1900).
- [40] L Bachelier. *Calcul des probabilités*. Gauthier-Villars, Paris (1912).
- [41] P Langevin. *Sur la théorie du mouvement brownien*, **C. R. Acad. Sci.** **146**, 530–533 (1908).
- [42] IV Grigoriev, YA Makhnovskii, AM Berezhkovskii, VY Zitserman. *Kinetics of escape through a small hole*, **J. Chem. Phys.** **116**, 9574–9577 (2002).
- [43] AM Berezhkovskii, MA Pustovoit, SM Bezrukov. *Channel-facilitated membrane transport : Transit probability and interaction with the channel*, **J. Chem. Phys.** **116**, 9952–9956 (2002).
- [44] AM Berezhkovskii, MA Pustovoit, SM Bezrukov. *Channel-facilitated membrane transport : Average lifetimes in the channel*, **J. Chem. Phys.** **119**, 3943–3951 (2003).
- [45] S Redner. *A guide to first-passage processes*. Cambridge University Press, Cambridge (2001).
- [46] Z Farkas, T Fulop. *One-dimensional drift-diffusion between two absorbing boundaries : application to granular segregation*, **J. Phys. A** **34**, 3191–3198 (2001).
- [47] GW Slater, J Rousseau, J Noolandi. *On the stretching of dna in the reptation theories of gel electrophoresis*, **Biopolymers** **26**, 863–872 (1987).
- [48] GW Slater, P Mayer, PD Grossman. *Diffusion, joule heating, and band broadening in capillary gel electrophoresis of dna*, **Electrophoresis** **16**, 75–83 (1995).
- [49] GW Slater. *Theory of band broadening for dna gel electrophoresis and sequencing*, **Electrophoresis** **14**, 1–7 (1993).
- [50] GW Slater, HL Guo, GI Nixon. *Bidirectional transport of polyelectrolytes using self-modulating entropic ratchets*, **Phys. Rev. Lett.** **78**, 1170–1173 (1997).
- [51] P Serwer, GA Griess. *Adaptation of pulsed-field gel electrophoresis for the improved fractionation of spheres*, **Analytica Chimica Acta** **372**, 299–306 (1998).

- [52] F Torres, MG Gauthier, JF Mercier, GW Slater. *Diffusion of small particles in a network of square cavities : Exact numerical results*, ***Physics in Canada* 63**, 138–140 (2007).
- [53] “Albert Einstein”. *Land of Wisdom : quotations and sayings*,  
<http://www.landofwisdom.com/author/albert-einstein/> (1999-2006).