



MASTER RECHERCHE

Spécialité "Dynamique des Fluides, Énergétique et Transferts"

Analyse de stabilité d'un électrolyte confiné

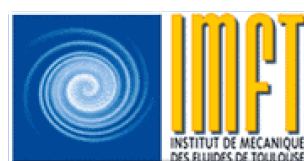
Cédric Beaume

<beaume@imft.fr>

Responsables de stage: **F. Plouraboué & A. Bergeon**

Stage effectué au sein du **Groupe d'Étude des Milieux Poreux**
IMFT UMR CNRS 5502

1 Allée du Professeur Camille Soula
31400 Toulouse



Juin 2009

Abstract

This work is concerned with micro and nanophysical systems that exhibit misunderstood phenomena. In this document, we choose to model the complex coupling between diffusion and electrical effects in nanosystems using the Poisson–Nernst–Planck equations. At these scales, an electrical double layer can occur and is referred to as the Stern layer. We compute steady states using a continuation procedure based on a spectral discretization of the governing equations. This approach also includes a linear stability analysis that is compared to analytical predictions.

Keywords : Poisson–Nernst–Planck system, electrical double layer, Stern boundary condition, stability analysis, continuation methods

Résumé

Les systèmes physiques micro voire nanométriques sont le théâtre de phénomènes mal compris. Lors de ce stage, nous avons choisi de modéliser le couplage entre diffusion et effets électriques dans les systèmes d'ordre nanométrique par le modèle de Poisson–Nernst–Planck. À ces échelles, une double couche électrique peut se développer et a été prise en compte par des conditions aux limites de Stern. Les états stationnaires sont résolus numériquement en utilisant une méthode de continuation basée sur une discrétisation spectrale des équations. Cette étude est complétée par une analyse de stabilité linéaire numérique et analytique.

Mots-clés : Équations de Poisson–Nernst–Planck, double couche électrique, couche de Stern, analyse de stabilité, méthodes de continuation

Remerciements

Je tiens à remercier Franck Plouraboué pour son encadrement et son relationnel au top, même dans les moments difficiles.

Je remercie aussi Alain Bergeon pour la qualité de son encadrement, sa rigueur formatrice et sa bibliothèque sans fin.

Merci aussi à Edgar Knobloch, qui a apporté un regard expert aux problèmes que j'ai rencontrés et qui a été très disponible et sympathique.

Je n'oublierai pas la mémorable installation de Auto, les échanges de mails à l'autre bout de la planète, la conférence très pédagogique d'Edgar Knobloch sur les états localisés ainsi que la Bon Jovi attitude omniprésente durant tout ce stage. C'est avec grand plaisir que je continue 3 années de plus avec cette équipe qui n'a jamais procrastiné quand j'avais besoin.

Je remercie aussi David et Marie, qui ont grandement contribué à la qualité de ce rapport, ainsi que Nancy et Julien pour toutes les collaborations que nous avons eues durant le Master.

Enfin, une petite pensée pour Pauline qui est à l'origine de mon arrivée dans cette équipe de recherche.

Table des matières

1	Introduction	5
2	Modélisation du problème	6
2.1	Électrostatique	6
2.2	Conservation des charges	7
2.3	Conditions aux limites	8
2.4	Problématique	9
3	Formulations et étude analytiques	11
3.1	États de base stationnaires	11
3.2	Formulation perturbative	12
3.3	Bifurcations primaires	13
3.4	Spectre analytique	13
4	Méthodes numériques	18
4.1	Discrétisation	18
4.2	Méthodes de continuation	19
4.3	Mise en oeuvre	21
4.3.1	État de base	21
4.3.2	Fonctionnelle	24
4.3.3	Jacobienne	26
4.3.4	Dérivée de la fonctionnelle par rapport à β	29
5	Résultats de l'étude	33
5.1	Électrodes identiques	33
5.2	Différence de potentiel aux électrodes	36
5.3	Remarques	38
6	Conclusion et perspectives	40

Chapitre 1

Introduction

Des recherches expérimentales récentes dans le domaine de l'électrocinétique nano-confinée ont débouché sur des résultats inattendus. Intuitivement, deux colloïdes identiques de même charge et séparés par un électrolyte neutre devraient se repousser. Ce n'est pas ce qui est observé systématiquement dans les travaux expérimentaux où des interactions attractives ont pu être mises en évidence [14]. Il reste donc encore quelques questions ouvertes qui concernent notamment les interactions entre la diffusion des charges et les phénomènes électriques.

Pour comprendre ces observations, plusieurs modèles ont été testés sans réel succès, comme en témoignent les travaux de Neu sur le modèle de Poisson–Boltzmann [9]. Un travail récent considérant le problème de Poisson–Nernst–Planck a mis en évidence la possibilité d'effets attractifs en présence d'une couche de Stern aux parois des deux surfaces solides [10] et ont produit des prédictions quantitatives en accord avec les mesures expérimentales. Cependant, l'existence de solutions attractives associées à des distributions non-symétriques du potentiel électrique entre les deux parois solides n'a pour l'instant rien prouvé sur la stabilité de ces solutions.

Le but de ce stage est d'analyser la stabilité de ces solutions en considérant les effets du transport ionique associés à la diffusion et au transport électro-convectif. Pour commencer, la modélisation mathématique du problème est détaillée dans le chapitre 2. Le chapitre suivant répertorie les résultats analytiques les plus importants. Dans le chapitre 4, l'arsenal numérique mis en place pour résoudre les équations est présenté. Les résultats obtenus sont donnés dans la partie 5. Enfin, ce rapport s'achève par une conclusion critique portée sur le travail effectué et permet d'évoquer les diverses perspectives de cette étude.

Chapitre 2

Modélisation du problème

Tout au long de cette étude, on considère un électrolyte confiné entre deux parois solides. Afin de simplifier les écritures et de générer des résultats généraux, on assimile l'électrolyte à un sel, c'est-à-dire un électrolyte neutre monovalent. Les valences utilisées seront donc -1 pour l'anion et $+1$ pour le cation.

L'idée est d'étudier le couplage entre les phénomènes électriques et diffusifs. On étudie donc un problème électrodiffusif 1D représenté sur la figure 2.1, constitué d'un électrolyte confiné par deux électrodes chargeables en $-h$ et $+h$. On tente dans la suite de déduire la distribution de potentiel, la répartition spatiale des charges électriques et la concentration locale en électrolyte et d'étudier leurs variations en fonction des paramètres du problème. Pour décrire physiquement ce système, on utilise la loi de l'électrostatique de Poisson et les équations de conservation des charges. Cela nous conduit à résoudre un système d'équations portant à la fois sur le potentiel électrique et sur la concentration des deux espèces : le problème de Poisson–Nernst–Planck. On munit ce système des conditions de flux classiques et d'une condition à la limite de type Stern pour le potentiel.

2.1 Électrostatique

Un électrolyte étant par définition un fluide chargé, il doit satisfaire les lois de l'électrostatique et donc l'équation de Poisson [11] :

$$\varepsilon\varepsilon_0\nabla\cdot\vec{E}=\rho, \tag{2.1}$$

où ε est la permittivité du milieu électrolytique, ε_0 la permittivité du vide, \vec{E} le champ électrique et ρ la densité de charges. On peut affiner l'équation (2.1) en considérant l'électrolyte neutre monovalent décrit précédemment et en exprimant la densité de charge comme $\rho=e(c^+-c^-)$, e est la charge élémentaire, c^+ la concentration du cation et c^- celle de l'anion. Le champ électrique dérive du potentiel ϕ par $\vec{E}=-\nabla\phi$. On prendra ensuite soin d'adimensionner l'équation : les distances seront adimensionnées par h la

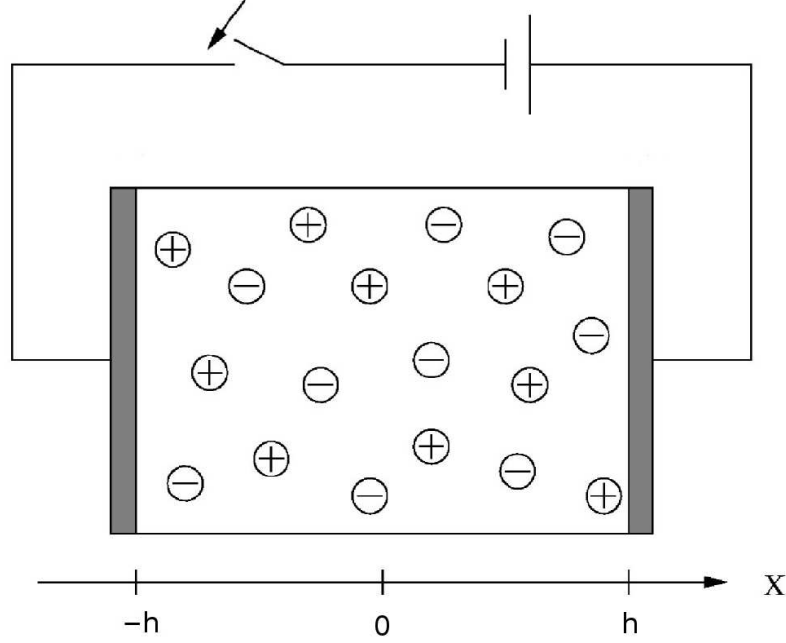


FIG. 2.1 – Représentation schématique du système par analogie électrique. L'électrolyte est confiné par deux électrodes qui peuvent être chargées.

demi-distance entre les parois, la concentration par la concentration moyenne c_0 et le potentiel par $k_B T/e$, où k_B est la constante de Boltzmann et T la température du milieu. On obtient :

$$\Delta\phi = \frac{\beta}{2}(c^- - c^+), \quad (2.2)$$

où $\beta = h^2/\lambda^2$ et λ est la longueur de Debye définie par :

$$\lambda = \sqrt{\frac{\varepsilon\varepsilon_0 k_B T}{2e^2 c_0}}. \quad (2.3)$$

2.2 Conservation des charges

On considère les équations classiques de conservation [7] :

$$\partial_t c^i + \nabla \cdot \vec{j}^i = 0, \quad (2.4)$$

où c^i est la concentration de la i -ème espèce chimique et \vec{j}^i le flux de la i -ème espèce chimique qui est défini par :

$$\vec{j}^i = -D^i \nabla c^i + z^i c^i (\vec{u} + \mu_{EK}^i \vec{E}) \quad (2.5)$$

avec D^i le coefficient de diffusivité de la i -ème espèce chimique, z^i la valence de la i -ème espèce chimique, \vec{u} la vitesse de l'écoulement auquel est soumis le système et μ_{EK}^i la mobilité de la i -ème espèce chimique.

Dans notre étude, aucun écoulement n'est pris en compte afin de se concentrer uniquement sur la dynamique des charges, *i.e.* $\vec{u} = \vec{0}$. En exprimant le champ électrique en fonction du gradient du potentiel, l'équation (2.4) devient :

$$\partial_t c^i = \partial_x (D^i \partial_x c^i + z^i c^i \mu_{EK}^i \partial_x \phi). \quad (2.6)$$

On considère le cas où les deux espèces possèdent les mêmes caractéristiques, donc le même coefficient de diffusivité et une mobilité identique. Cette dernière peut s'exprimer à l'aide de la relation d'Einstein–Smoluchowski [4] :

$$\mu_{EK} = \frac{De}{kT}. \quad (2.7)$$

On adimensionne ensuite ϕ et c comme précédemment et le temps par τ , ce qui permet d'aboutir aux équations adimensionnées :

$$Pe \partial_t c^i = \partial_x (\partial_x c^i + z^i c^i \partial_x \phi), \quad (2.8)$$

où $Pe = h^2/(\tau D)$ est le nombre de Péclet associé au processus de diffusion et z^i la valence de la i -ème espèce chimique. Les équations de Nernst–Planck pour un électrolyte neutre monovalent s'écrivent donc :

$$Pe \partial_t c^+ = \partial_x (\partial_x c^+ + c^+ \partial_x \phi), \quad (2.9)$$

$$Pe \partial_t c^- = \partial_x (\partial_x c^- - c^- \partial_x \phi). \quad (2.10)$$

Dans la suite, on ne s'intéressera pas aux régimes transitoires du système, travail déjà effectué par Bazant, Thornton & Ajdari [2], on assimilera donc Pe à 1, ce choix n'interférant pas sur le caractère stable ou instable des solutions.

2.3 Conditions aux limites

Dans ce problème, on considère que les électrodes sont impénétrables, ce qui conduit à une condition de flux nul aux frontières du domaine :

$$j^+ = \partial_x c^+ + c^+ \partial_x \phi = 0 \quad \text{pour } x = \pm 1, \quad (2.11)$$

$$j^- = \partial_x c^- - c^- \partial_x \phi = 0 \quad \text{pour } x = \pm 1. \quad (2.12)$$

La condition à la limite la plus intéressante est celle portant sur le potentiel électrique. En effet, dans ce type de problème, des couches limites électriques apparaissent aux parois et sont un élément clé du comportement du système.

Lorsqu'une surface est chargée, à l'instar d'une électrode, des contre-ions s'amassent dans une région très proche de la paroi et forment la couche de Stern. Son épaisseur peut descendre jusqu'au diamètre ionique. Au-delà la couche de Stern on trouve une deuxième couche : la couche de Debye ou couche diffusive. Cette couche, très connue, est caractérisée par une densité importante d'ions et un potentiel élevé. La couche de Stern et celle de Debye forment la double couche électrique, responsable de certains phénomènes électriques

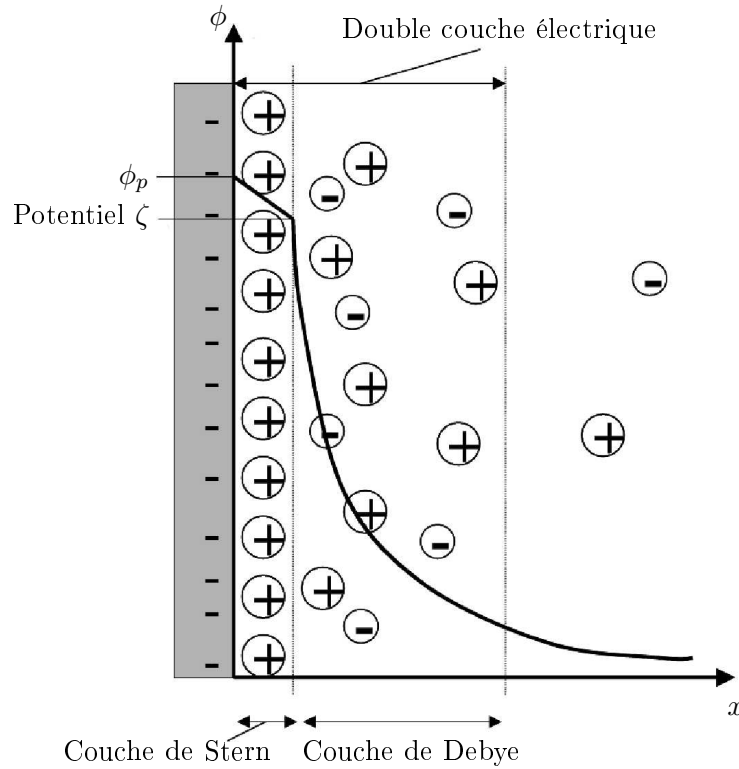


FIG. 2.2 – Vue schématique de la double couche électrique au voisinage d'une électrode. La couche de Stern possède un potentiel linéaire tandis que le potentiel dans la couche de Debye décroît exponentiellement.

récemment mis en évidence. La modélisation de cette double couche est présentée de façon pédagogique et comparée aux autres modèles par Friedmann, Amiri & Aït-Mokhtar [5]. La figure 2.2 permet de visualiser la double couche électrique par une représentation schématique des positions ioniques et du potentiel électrique en proche paroi. Ces deux couches limites ont été modélisées mathématiquement par une condition à la limite dite de Stern [13] :

$$\partial_x \phi = \pm \mu \sqrt{\beta} (\phi - \phi_0) \text{ pour } x = \pm 1, \quad (2.13)$$

où $\mu = \lambda/\lambda_s$ est le rapport entre la longueur de Debye λ et l'épaisseur de la couche de Stern λ_s et ϕ_0 est le potentiel électrique appliqué à la paroi. On remarque que cette condition à la limite ressemble à la condition de Dirichlet qui aurait été pertinente en l'absence de double couche électrique. La présence de la dérivée normale de potentiel permet de prendre en compte les gradients dus à la couche de Stern.

2.4 Problématique

Les considérations théoriques des paragraphes précédents permettent de modéliser le problème à l'aide du système d'équations :

$$\Delta \phi = \frac{\beta}{2} (c^- - c^+), \quad (2.14)$$

$$\partial_t c^+ = \partial_x (\partial_x c^+ + c^+ \partial_x \phi), \quad (2.15)$$

$$\partial_t c^- = \partial_x (\partial_x c^- - c^- \partial_x \phi), \quad (2.16)$$

muni des conditions aux limites suivantes :

$$\partial_x \phi = \pm \mu \sqrt{\beta} (\phi - \phi_0) \quad \text{pour } x = \pm 1, \quad (2.17)$$

$$j^+ = \partial_x c^+ + c^+ \partial_x \phi = 0 \quad \text{pour } x = \pm 1, \quad (2.18)$$

$$j^- = \partial_x c^- - c^- \partial_x \phi = 0 \quad \text{pour } x = \pm 1. \quad (2.19)$$

Le problème ainsi obtenu est connu dans la littérature sous le nom de problème de Poisson–Nernst–Planck à couche limite de Stern. Il fait intervenir trois équations couplées sur le potentiel électrique et les concentrations ioniques. Compte tenu des conditions aux limites d'imperméabilité des parois, la concentration moyenne de chaque ion se conserve dans le temps et l'on pose :

$$\int_{-1}^1 c^+ dx = 2, \quad (2.20)$$

$$\int_{-1}^1 c^- dx = 2. \quad (2.21)$$

Ces relations permettent notamment de maintenir l'électrolyte électriquement neutre. Par la suite, on introduit les deux variables c et ρ définies par :

$$c = c^+ + c^-, \quad (2.22)$$

$$\rho = c^+ - c^-, \quad (2.23)$$

pour travailler dans la suite avec les variables (ϕ, c, ρ) . Partant de (2.15) et (2.16) et en tenant compte des conditions aux limites (2.17-2.19), on obtient le système :

$$\Delta \phi = -\frac{\beta}{2} \rho, \quad (2.24)$$

$$\partial_t c = \partial_x (\partial_x c + \rho \partial_x \phi), \quad (2.25)$$

$$\partial_t \rho = \partial_x (\partial_x \rho + c \partial_x \phi), \quad (2.26)$$

muni des conditions aux limites :

$$\partial_x \phi = \pm \mu \sqrt{\beta} (\phi - \phi_0) \quad \text{pour } x = \pm 1, \quad (2.27)$$

$$\partial_x c + \rho \partial_x \phi = 0 \quad \text{pour } x = \pm 1, \quad (2.28)$$

$$\partial_x \rho + c \partial_x \phi = 0 \quad \text{pour } x = \pm 1. \quad (2.29)$$

Avec ces variables, la conservation des espèces chimiques dans le domaine s'écrit :

$$\int_{-1}^1 c dx = 4, \quad (2.30)$$

$$\int_{-1}^1 \rho dx = 0. \quad (2.31)$$

Chapitre 3

Formulations et étude analytiques

Avant de se lancer dans l'étude numérique du problème, il est important d'avoir quelques orientations analytiques pour posséder des moyens de validation numérique et interpréter les résultats.

3.1 États de base stationnaires

Dans cette étude, on ne s'intéresse qu'aux solutions stationnaires, c'est-à-dire vérifiant :

$$0 = \partial_x(\partial_x c^+ + c^+ \partial_x \phi), \quad (3.1)$$

$$0 = \partial_x(\partial_x c^- - c^- \partial_x \phi), \quad (3.2)$$

que l'on munit des conditions aux limites (2.18) et (2.19). En intégrant une fois, on obtient :

$$0 = \partial_x c^+ + c^+ \partial_x \phi, \quad (3.3)$$

$$0 = \partial_x c^- - c^- \partial_x \phi, \quad (3.4)$$

les constantes d'intégration sont nulles d'après les conditions aux limites. Finalement, on a :

$$c^+ = e^{-\phi+k_1}, \quad (3.5)$$

$$c^- = e^{\phi+k_2}, \quad (3.6)$$

où k_1 et k_2 sont des constantes d'intégration. On note au passage que les deux conditions en $x = -1$ et $x = 1$ pour chaque champ ne fixent qu'une des deux constantes d'intégration. L'indétermination est levée en imposant les concentrations moyennes de c^+ et c^- .

Par souci de simplification, on pose :

$$k_1 = \frac{\gamma-\delta}{2}, \quad (3.7)$$

$$k_2 = \frac{\gamma+\delta}{2}. \quad (3.8)$$

En injectant les expressions de c^+ et c^- dans le changement de variables (2.22-2.23), on obtient :

$$c = 2 e^\gamma \cosh(\phi + \delta), \quad (3.9)$$

$$\rho = -2 e^\gamma \sinh(\phi + \delta), \quad (3.10)$$

où γ et δ sont déterminés par des contraintes sur les concentrations moyennes.

En remplaçant la densité de charges ρ dans l'équation (2.24), on obtient l'équation définissant le potentiel électrique ϕ à l'état stationnaire :

$$\Delta\phi = \beta e^\gamma \sinh(\phi + \delta), \quad (3.11)$$

$$\partial_x\phi = \pm\mu\sqrt{\beta}(\phi - \phi_0) \text{ pour } x = \pm 1. \quad (3.12)$$

On remarque que cette équation est similaire à celle de Poisson–Boltzmann pour laquelle $\gamma = \delta = 0$. D'autre part, pour $\phi_0 = 0$, on remarque que la solution triviale $\phi \equiv 0$, $\delta = \gamma = 0$ est toujours solution.

3.2 Formulation perturbative

On développe les inconnues (ϕ , c et ρ) comme étant la somme d'un état de base noté (Φ , C et ϱ) et d'une perturbation infinitésimale que l'on décompose en modes normaux ($\tilde{\phi}$, \tilde{c} et $\tilde{\rho}$ sont les amplitudes des perturbations et σ le taux d'accroissement temporel de la perturbation) :

$$\phi = \Phi + \tilde{\phi} e^{\sigma t}, \quad (3.13)$$

$$c = C + \tilde{c} e^{\sigma t}, \quad (3.14)$$

$$\rho = \varrho + \tilde{\rho} e^{\sigma t}. \quad (3.15)$$

On linéarise les équations autour de l'état de base. Le système contrôlant l'évolution temporelle et spatiale des perturbations s'écrit :

$$\Delta\tilde{\phi} = -\frac{\beta}{2}\tilde{\rho}, \quad (3.16)$$

$$\sigma\tilde{c} = \partial_x(\partial_x\tilde{c} + \varrho\partial_x\tilde{\phi} + \tilde{\rho}\partial_x\Phi), \quad (3.17)$$

$$\sigma\tilde{\rho} = \partial_x(\partial_x\tilde{\rho} + C\partial_x\tilde{\phi} + \tilde{c}\partial_x\Phi), \quad (3.18)$$

avec les conditions aux limites :

$$\partial_x\tilde{\phi}(\pm 1) = \pm\mu\sqrt{\beta}\tilde{\phi}(\pm 1), \quad (3.19)$$

$$\partial_x\tilde{c} + \varrho\partial_x\tilde{\phi} + \tilde{\rho}\partial_x\Phi = 0 \text{ pour } x = \pm 1, \quad (3.20)$$

$$\partial_x\tilde{\rho} + C\partial_x\tilde{\phi} + \tilde{c}\partial_x\Phi = 0 \text{ pour } x = \pm 1. \quad (3.21)$$

La conservation des espèces implique également que :

$$\int_{-1}^1 \tilde{c} dx = 0, \quad (3.22)$$

$$\int_{-1}^1 \tilde{\rho} dx = 0. \quad (3.23)$$

3.3 Bifurcations primaires

Calculer les points de bifurcation autour de la solution triviale peut se faire en linéarisant (3.11) et (3.12) autour de cette solution. En pratique, posons $\phi = \Phi + \phi^*$ où ϕ^* est une perturbation infinitésimale. On rappelle que la solution triviale s'écrit $\Phi \equiv 0$ pour $\phi_0 = 0$ et pour tout (μ, β) . À cette solution correspondent $\delta = 0$ et $\gamma = 0$. L'équation de l'état de base perturbé devient donc :

$$\Delta\phi^* = \beta \sinh(\phi^*). \quad (3.24)$$

La perturbation étant infinitésimale, on peut approximer $\sinh(\phi)$ par $\phi + \phi^3/3! + \mathcal{O}(\phi^5)$. En ne retenant que les termes d'ordre 1, le problème (3.11-3.12) devient :

$$\Delta\phi^* = \beta\phi^*, \quad (3.25)$$

$$\partial_x\phi^* = \pm\mu\sqrt{\beta}\phi^* \text{ pour } x = \pm 1. \quad (3.26)$$

La solution s'obtient trivialement et s'écrit à une constante multiplicative près :

$$\phi^* = e^{\sqrt{\beta}x} + k_3 e^{-\sqrt{\beta}x}, \quad (3.27)$$

où k_3 est une constante indéterminée. Les conditions aux limites permettent d'écrire :

$$(1 - \mu)e^{\sqrt{\beta}} = k_3(1 + \mu)e^{-\sqrt{\beta}}, \quad (3.28)$$

$$(1 + \mu)e^{-\sqrt{\beta}} = k_3(1 - \mu)e^{\sqrt{\beta}}. \quad (3.29)$$

On déduit k_3 de (3.29) :

$$k_3 = \frac{1 + \mu}{1 - \mu} e^{-2\sqrt{\beta}}. \quad (3.30)$$

On injecte ce résultat dans (3.28) pour obtenir l'expression du paramètre critique β_c auquel se localisera la bifurcation primaire :

$$\beta_c = \frac{1}{16} \left(\ln \frac{(1 + \mu)^2}{(1 - \mu)^2} \right)^2. \quad (3.31)$$

Des résultats identiques mais obtenus à tout ϕ_0 et détaillant le type de bifurcation (bifurcation vers une solution symétrique ou non) ont été obtenus par Plouraboué & Chang [10].

3.4 Spectre analytique

La recherche de solutions analytiques concernant les taux d'accroissement des perturbations autour d'un état de base est notamment motivée par le souci de valider le code numérique mis en place dans la suite.

On considère arbitrairement l'état de base trivial : $\Phi \equiv 0$ qui correspond à $C \equiv 2$ et $\varrho \equiv 0$ (relations (3.9) et (3.10)). Le système (3.16-3.21) permet de poser le problème aux

perturbations suivant :

$$\Delta\tilde{\phi} = -\frac{\beta}{2}\tilde{\rho}, \quad (3.32)$$

$$\sigma\tilde{c} = \Delta\tilde{c}, \quad (3.33)$$

$$\sigma\tilde{\rho} = \Delta\tilde{\rho} + 2\Delta\tilde{\phi}, \quad (3.34)$$

muni des conditions aux limites :

$$\partial_x\tilde{\phi}(\pm 1) = \pm\mu\sqrt{\beta}\tilde{\phi}(\pm 1), \quad (3.35)$$

$$\partial_x\tilde{c} = 0 \quad \text{pour } x = \pm 1, \quad (3.36)$$

$$\partial_x\tilde{\rho} + 2\partial_x\tilde{\phi} = 0 \quad \text{pour } x = \pm 1. \quad (3.37)$$

En injectant (3.32) dans (3.34), on obtient :

$$\Delta\tilde{\rho} = (\sigma + \beta)\tilde{\rho}. \quad (3.38)$$

En outre, on impose les relations (3.22) et (3.23) : $\int_{-1}^1 \tilde{c} = \int_{-1}^1 \tilde{\rho} = 0$. Comme on peut le constater, \tilde{c} est découplée des autres variables et l'on peut donc résoudre séparément l'équation en \tilde{c} .

Modes propres de la forme $(\tilde{c}, 0)$

La résolution de l'équation en \tilde{c} renseigne sur les modes propres de la forme $(\tilde{c}, \tilde{\rho} = 0)$. La solution générale de l'équation (3.33) à un coefficient multiplicatif près $((\tilde{c}, \tilde{\rho})$ étant un mode propre) s'écrit :

$$\tilde{c} = e^{\sqrt{\sigma}x} + Ae^{-\sqrt{\sigma}x}, \quad (3.39)$$

où A est une constante indéterminée. Les conditions aux limites de Neumann homogène sur \tilde{c} imposent :

$$e^{\sqrt{\sigma}} - Ae^{-\sqrt{\sigma}} = 0, \quad (3.40)$$

$$e^{-\sqrt{\sigma}} - Ae^{\sqrt{\sigma}} = 0, \quad (3.41)$$

qui entraîne $1 - A^2 = 0$. Cela nous permet de dresser deux cas. Tout d'abord, $A = 1$ correspond à une solution symétrique dont la condition à la limite amène $\sinh(\sqrt{\sigma}) = 0$, ce qui implique :

$$\sigma = -(n+1)^2\pi^2, \quad (3.42)$$

où $n \in \mathbb{N}$. Le cas $\sigma = 0$ n'est pas admis car il entraîne $\tilde{c} = \text{constante} \neq 0$, ne vérifiant pas la contrainte (3.22) sur l'intégrale de la perturbation. Le second cas $A = -1$ entraîne $\cosh(\sqrt{\sigma}) = 0$, et donc :

$$\sigma = -(2n+1)^2\frac{\pi^2}{4}, \quad (3.43)$$

où $n \in \mathbb{N}$.

Modes propres de la forme $(0, \tilde{\rho})$

La résolution du système portant sur $\tilde{\rho}$ et $\tilde{\phi}$ renseigne sur les modes propres de la forme $(\tilde{c} = 0, \tilde{\rho})$. Les solutions générales des équations (3.32) et (3.38) s'écrivent :

$$\tilde{\rho} = e^{\sqrt{\sigma+\beta}x} + Be^{-\sqrt{\sigma+\beta}x}, \quad (3.44)$$

$$\tilde{\phi} = -\frac{\beta}{2(\sigma+\beta)} \left(e^{\sqrt{\sigma+\beta}x} + Be^{-\sqrt{\sigma+\beta}x} \right) + Cx + D, \quad (3.45)$$

avec B , C et D les constantes d'intégration.

La somme des conditions aux limites (3.35) entraîne :

$$(B-1) \left[\frac{\beta}{\sqrt{\sigma+\beta}} \cosh(\sqrt{\sigma+\beta}) - \frac{\mu\beta^{3/2}}{\sigma+\beta} \sinh(\sqrt{\sigma+\beta}) \right] + 2C(1 - \mu\sqrt{\beta}) = 0. \quad (3.46)$$

La différence de ces deux mêmes conditions aux limites donne :

$$(B+1) \left[\frac{\mu\beta^{3/2}}{\sigma+\beta} \cosh(\sqrt{\sigma+\beta}) - \frac{\beta}{\sqrt{\sigma+\beta}} \sinh(\sqrt{\sigma+\beta}) \right] - 2\mu\sqrt{\beta}D = 0. \quad (3.47)$$

On applique aussi les conditions couplées entre $\tilde{\rho}$ et $\tilde{\phi}$ (3.37). La somme des conditions aux deux parois donne :

$$(1-B) \left(\sqrt{\sigma+\beta} - \frac{\beta}{\sqrt{\sigma+\beta}} \right) \cosh(\sqrt{\sigma+\beta}) + 2C = 0, \quad (3.48)$$

la différence de ces deux conditions entraîne :

$$(1+B) \left(\sqrt{\sigma+\beta} - \frac{\beta}{\sqrt{\sigma+\beta}} \right) \sinh(\sqrt{\sigma+\beta}) = 0. \quad (3.49)$$

Si l'on traite la relation (3.49), on peut distinguer 3 cas. Tout d'abord, le cas où $\sinh(\sqrt{\sigma+\beta}) = 0$ entraîne :

$$\sigma = -(n+1)^2\pi^2 - \beta, \quad (3.50)$$

avec $n \in \mathbb{N}$. Le deuxième cas est : $\sqrt{\sigma+\beta} - \frac{\beta}{\sqrt{\sigma+\beta}} = 0$, qui donne :

$$\sigma = 0. \quad (3.51)$$

Cependant, cette solution ne vérifie pas la contrainte (3.23) sur l'intégrale de la perturbation en densité de charges, car $B \neq -1 \Rightarrow \int_{-1}^1 (e^{\sqrt{\beta}x} + Be^{-\sqrt{\beta}x}) dx \neq 0$. Enfin, le troisième cas, plus complexe : $B = -1$. On remarque que ce cas concerne des perturbations qui sont antisymétriques en densité de charges et en potentiel électrique, puisque (3.47) $\Rightarrow D = 0$. La relation (3.48) permet de déduire : $C = -\left(\sqrt{\sigma+\beta} - \frac{\beta}{\sqrt{\sigma+\beta}} \right) \cosh(\sqrt{\sigma+\beta})$. On injecte les constantes trouvées dans la relation (3.46), qui permet de trouver l'équation transcendante suivante :

$$1 - \mu\sqrt{\beta} + \frac{\mu\beta^{3/2}}{\sigma+\beta} = \frac{\mu\beta^{3/2}}{(\sigma+\beta)^{3/2}} \tanh(\sqrt{\sigma+\beta}). \quad (3.52)$$

Analyse du spectre

Dans cette partie, on a trouvé les taux d'accroissement des perturbations autour de l'état de base trivial, à savoir autour de $(\Phi = 0, C = 2, \varrho = 0)$ pour $\phi_0 = 0$.

Récapitulons les relations sur σ obtenues :

$$\sigma = -(n+1)^2\pi^2, \quad (3.53)$$

$$\sigma = -(2n+1)^2\frac{\pi^2}{4}, \quad (3.54)$$

$$\sigma = -(n+1)^2\pi^2 - \beta, \quad (3.55)$$

$$1 - \mu\sqrt{\beta} + \frac{\mu\beta^{3/2}}{\sigma+\beta} = \frac{\mu\beta^{3/2}}{(\sigma+\beta)^{3/2}} \tanh(\sqrt{\sigma+\beta}), \quad (3.56)$$

avec $n \in \mathbb{N}$. Les relations (3.53) et (3.54) donnent les taux de croissance associés aux modes propres de la forme $(\tilde{c}, 0)$, tandis que la relation (3.55) et l'équation transcendante (3.56) donnent les taux de croissance associés aux modes propres de la forme $(0, \tilde{\rho})$.

Il est intéressant de noter que parmi tous les ensembles cités ci-dessus, seule l'équation transcendante (3.56) permet à σ d'être positif, et donc d'identifier un mode instable. Par conséquent, on peut restreindre l'analyse de stabilité analytique à l'étude de l'équation transcendante. Celle-ci fait notamment apparaître une singularité en $\beta = 1/\mu^2$. Cette singularité se manifeste par la divergence d'une valeur propre. L'évolution de cette valeur propre ainsi que l'identification d'une bifurcation sont représentées sur la figure 3.1. Physiquement, cette singularité pose un problème, car elle correspond à un taux de croissance infini. Or, le système étudié devant être dissipatif, il semble impossible d'obtenir des comportements de ce type.

On notera pour finir que les bifurcations sont associées à $\sigma = 0$ dans l'équation transcendante. Cela nous permet d'obtenir l'équation suivante :

$$\mu \tanh(\sqrt{\beta}) = 1, \quad (3.57)$$

qui donne une relation légèrement différente de (3.31) :

$$\beta_c = \frac{1}{4} \left(\ln \frac{1+\mu}{\mu-1} \right)^2. \quad (3.58)$$

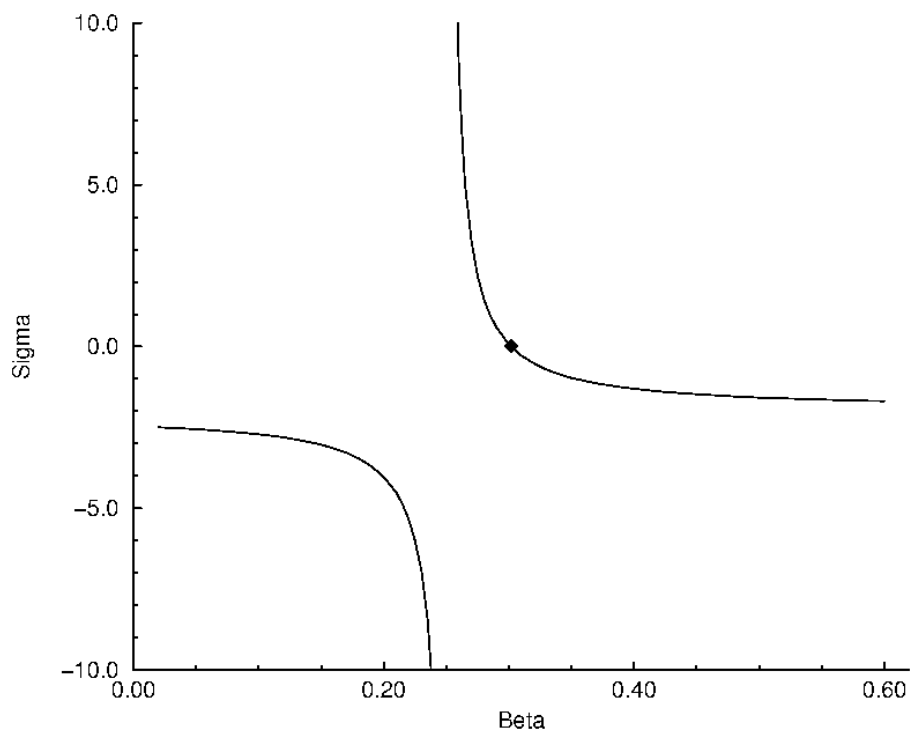


FIG. 3.1 – Comportement de la valeur propre divergente – losange plein : bifurcation. Cette valeur propre est négative puis diverge en $\beta_s = 0.25$ pour réapparaître positive et décroissante. Elle redevient négative en $\beta_c = 0.3017$.

Chapitre 4

Méthodes numériques

4.1 Discrétisation

Le problème considéré est un problème 1D posé sur un domaine fini. Il est donc à géométrie simple. Ainsi, afin d'avoir une bonne approximation des solutions et un bon compromis "temps de calcul/précision numérique", on utilise une méthode spectrale pour approximer numériquement les solutions stationnaires des équations.

Maillage

Comme expliqué dans le chapitre 2, deux couches limites électriques peuvent se développer aux bords du domaine et entraîner des imprécisions redoutables dans la résolution pour un maillage quelconque. Ainsi, il sera bénéfique de disposer d'un maillage raffiné dans ces zones de forts gradients afin d'avoir la meilleure représentation possible des phénomènes limites. Dans ce souci et dans celui de mailler la paroi pour appliquer la condition à la limite, nous avons opté pour une distribution de points de maillage dite de Gauss-Lobatto-Legendre, classiquement utilisée avec les méthodes spectrales. Cette distribution est intéressante car elle est d'une part associée à des formules de quadrature de haut degré et car elle resserre les points aux bords du domaine, donc dans les zones de couche limite (figure 4.1).

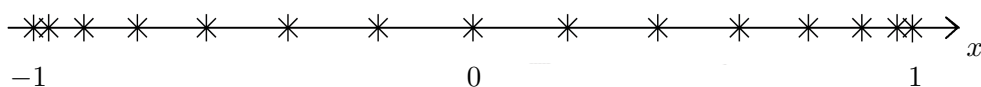


FIG. 4.1 – Distribution de 15 points de Gauss-Lobatto-Legendre dans l'intervalle $[-1, 1]$. La densité de points est en $1/N$ au centre du domaine et en $1/N^2$ aux bords.

Base polynomiale

On utilisera les polynômes de Lagrange comme base de l'espace des solutions. On rappelle que si h_i est le polynôme de Lagrange associé au i -ème point de maillage et si la discrétisation repose sur N points :

$$h_i(x) = \prod_{j=1, j \neq i}^N \frac{x - x_j}{x_i - x_j}. \quad (4.1)$$

Un intérêt de l'utilisation de tels polynômes est qu'ils vérifient : $h_i(x_j) = \delta_{ij}$ où δ_{ij} est le symbole de Kronecker. Ceci facilite grandement le post-traitement des résultats et permet une visualisation et une exploitation des résultats immédiates. À l'aide de cette discrétisation, si l'on cherche à approximer une fonction f , il vient :

$$f(x) \cong f_N(x) = \sum_i f_i h_i(x), \quad (4.2)$$

où f_i est la valeur numérique de la fonction f au i -ème point du maillage.

Il sera aussi très utile par la suite d'écrire les dérivées de fonctions aux noeuds de maillage grâce à ces polynômes :

$$\partial_x f(x_j) \cong \sum_i f_i h'_i(x_j) = \sum_i f_i d_{ji}, \quad (4.3)$$

avec d_{ij} le terme général de la matrice de dérivation [3].

Quadrature de Gauss–Lobatto

Enfin, la quadrature de Gauss–Lobatto est un outil très efficace pour le traitement numérique des formulations variationnelles. Elle consiste à approximer une intégrale par une somme discrète pondérée comme suit :

$$\int_D f(x) dx = \sum_{i=0}^N w_i f(x_i) + e, \quad (4.4)$$

où les $\{x_i\}_{i=0,N}$ sont les points de Gauss–Lobatto du domaine D , $\{w_i\}_{i=0,N}$ les poids associés à ces points et e l'erreur d'approximation qui est nulle si $f \in \mathbb{P}_{2n+1}$.

4.2 Méthodes de continuation

Lorsque l'on s'intéresse à une physique donnée, il est intéressant dans un premier temps de connaître un maximum de solutions des équations relatives au problème. Cependant, il est coûteux en temps de calcul et n'apporte d'informations que de manière très isolée

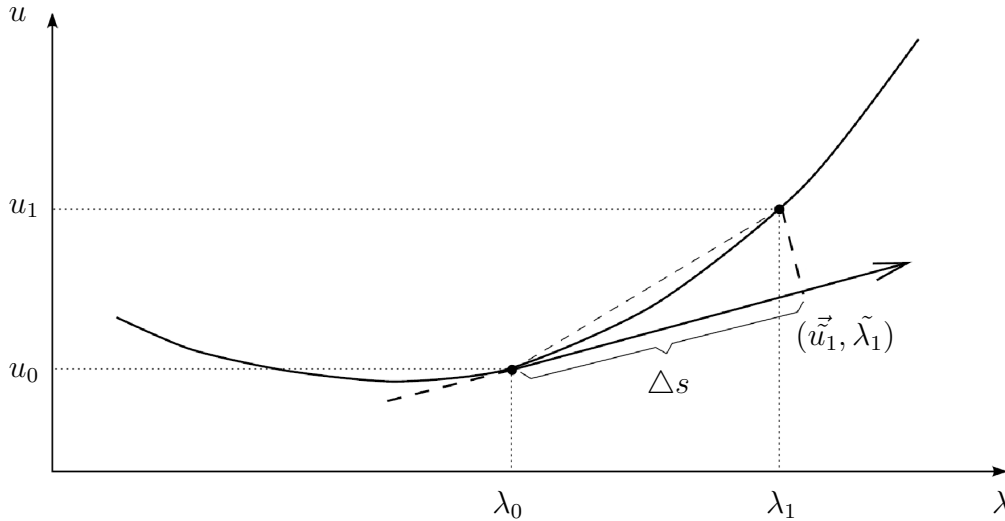


FIG. 4.2 – Suivi d'une branche de solutions par une méthode de continuation "pseudo arc-length". La phase de prédiction a lieu sur la tangente, en $(\vec{u}_1, \tilde{\lambda}_1)$. La correction se fait orthogonalement vers (\vec{u}_1, λ_1) .

sur l'ensemble des paramètres physiques de calculer les solutions pour différentes valeurs des paramètres physiques.

Keller a été un pionnier dans l'élaboration de méthodes mathématiques appliquées à la physique permettant de tracer des diagrammes de bifurcation. Les méthodes qu'il commença à développer s'appellent méthodes de continuation [8]. Elles permettent de résoudre des équations différentielles ordinaires aussi bien que des équations algébriques pour une large gamme de paramètres. On considère le problème différentiel ordinaire $F(\vec{u}, \lambda) = 0$ où \vec{u} est la solution du problème physique et λ le paramètre de l'étude. À partir d'une solution (\vec{u}_0, λ_0) , les méthodes de continuation tentent de suivre les branches de solutions $\vec{u}(\lambda)$ dans un intervalle donné de variation de λ . Bénéficiant de plus de 30 années de développement, ces méthodes permettent en outre de localiser des points de bifurcation ainsi que de calculer la stabilité de solutions tout au long des branches, ce qui en fait un outil de choix pour l'analyse non-linéaire. Le congrès d'Aussois [6] permet de se rendre compte de la diversité des possibilités offertes par ces méthodes et confirme l'intérêt grandissant pour ces dernières.

Pour cette étude, nous avons utilisé un code de continuation open-source nommé Auto [1], qui est actuellement une référence pour les systèmes discrétisés formés d'une centaine d'équations différentielles ordinaires. Il utilise une méthode de continuation dite "pseudo arc-length", qui consiste, à partir d'une solution (\vec{u}_0, λ_0) , à prédire $(\vec{u}_1, \tilde{\lambda}_1)$ sur la tangente au chemin $\vec{u}(\lambda)$, puis à corriger orthogonalement par une méthode de point fixe pour converger vers (\vec{u}_1, λ_1) (schéma 4.2). Le système associé s'écrit :

$$F(\vec{u}_1, \lambda_1) = 0, \quad (4.5)$$

$$(\vec{u}_1 - \vec{u}_0) \cdot \dot{\vec{u}}_0 + (\lambda_1 - \lambda_0) \cdot \dot{\lambda}_0 - \Delta s = 0, \quad (4.6)$$

où (4.6) est la relation définissant le caractère "pseudo arc-length" de la méthode, $(\dot{\vec{u}}_0, \dot{\lambda}_0)$

est la tangente au chemin $\vec{u}(\lambda)$ au point (\vec{u}_0, λ_0) , et Δs la longueur de l'arc souhaité. Le couple (\vec{u}_1, λ_1) est en général obtenu par une méthode itérative de point fixe de type Newton, qui, une fois tous les développements effectués, amène à résoudre à chaque itération :

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial F_i}{\partial u_j} & \frac{\partial F}{\partial \lambda} \\ \vec{u} & \lambda \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta \vec{u} \\ \Delta \lambda \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} F(\vec{u}, \lambda) \\ (\vec{u} - \vec{u}_0) \cdot \dot{\vec{u}}_0 + (\lambda - \lambda_0) \cdot \dot{\lambda}_0 - \Delta s \end{pmatrix}, \quad (4.7)$$

où $\Delta \vec{u}$ et $\Delta \lambda$ sont les corrections successives de l'évaluation de la solution courante :

$$(\vec{u}, \lambda) \rightarrow (\vec{u} - \Delta \vec{u}, \lambda - \Delta \lambda). \quad (4.8)$$

La mise en oeuvre de telles méthodes est explicitée plus en détail par Seydel [12].

Pour mettre en place de telles méthodes, plusieurs tenseurs numériques sont nécessaires. Il faut tout d'abord disposer du calcul de la fonctionnelle dont on cherche les racines : $F(\vec{u}, \lambda)$. Dans notre cas, cette fonctionnelle sera la partie stationnaire des équations de Nernst-Planck, *i.e.* sans la dérivée temporelle. Il est aussi nécessaire de posséder la Jacobienne du système, c'est-à-dire la dérivée de la fonctionnelle par rapport aux inconnues en chaque point de maillage, de terme général : $\partial F_i / \partial u_j$. Enfin, dernier élément indispensable pour la programmation d'une continuation : la dérivée de la fonctionnelle par rapport au paramètre de continuation, ce qui a été noté $\partial F / \partial \lambda$ dans cette section. Notons que la seconde ligne de la matrice (4.7) est automatiquement générée par Auto car elle n'est pas dépendante du problème.

4.3 Mise en oeuvre

4.3.1 État de base

Algorithme

On se propose de résoudre numériquement le problème posé en (3.11,3.12) :

$$\Delta \phi = \beta e^\gamma \sinh(\phi + \delta), \quad (4.9)$$

$$\partial_x \phi = \pm \mu \sqrt{\beta} (\phi - \phi_0) \text{ pour } x = \pm 1, \quad (4.10)$$

auquel on rajoute les conditions intégrales sur c et ρ pour fixer γ et δ :

$$\int_{-1}^1 c \, dx = \int_{-1}^1 2e^\gamma \cosh(\phi + \delta) \, dx = 4, \quad (4.11)$$

$$\int_{-1}^1 \rho \, dx = \int_{-1}^1 -2e^\gamma \sinh(\phi + \delta) \, dx = 0. \quad (4.12)$$

On réécrit tout d'abord l'équation (4.9) en formulation variationnelle en nommant φ la fonction test, et on développe le terme laplacien en intégrant par parties, ce qui donne :

$$-\langle \partial_x \phi, \partial_x \varphi \rangle + [\partial_x \phi \, \varphi]_{-1}^1 = \beta \langle \sinh(\phi), \varphi \rangle, \quad (4.13)$$

où le produit scalaire désigne l'intégrale sur tout le domaine du produit des fonctions. Dans cette formulation, les conditions aux limites sont implicitement prises en compte via le terme $[\partial_x \phi \varphi]_{-1}^1$. À l'aide du modèle de discrétisation à N points présenté dans la partie précédente et en choisissant les polynômes de Lagrange comme fonctions tests, on se ramène au système suivant pour $1 \leq j \leq N$:

$$\sum_{i,k} w_k \phi_i d_{ki} d_{kj} - \mu \sqrt{\beta} [(\phi_1 - \phi_0) \delta_{j1} + (\phi_N - \phi_0) \delta_{jN}] + \beta w_j e^\gamma \sinh(\phi_j + \delta) = 0. \quad (4.14)$$

De plus, les conditions supplémentaires se calculent facilement grâce à la quadrature de Gauss-Lobatto :

$$\sum_k w_k e^\gamma \cosh(\phi_k + \delta) - 2 = 0, \quad (4.15)$$

$$\sum_k w_k \sinh(\phi_k + \delta) = 0. \quad (4.16)$$

La méthode de Newton-Raphson envisagée consiste alors à chercher les zéros de la fonctionnelle N définie par :

$$N_j = \sum_{i,k} w_k \phi_i d_{ki} d_{kj} - \mu \sqrt{\beta} [(\phi_1 - \phi_0) \delta_{j1} + (\phi_N - \phi_0) \delta_{jN}] + \beta w_j e^\gamma \sinh(\phi_j + \delta), \quad (4.17)$$

pour $1 < j < N$, et :

$$N_{N+1} = \sum_k w_k e^\gamma \cosh(\phi_k + \delta) - 2, \quad (4.18)$$

$$N_{N+2} = \sum_k w_k \sinh(\phi_k + \delta). \quad (4.19)$$

L'utilisation d'une telle méthode nécessite la Jacobienne de la fonctionnelle \vec{N} . En considérant le vecteur $\vec{u} = (\phi, \gamma, \delta)$ comme inconnu de ce problème, la Jacobienne relative à l'équation de base s'écrit :

$$dN_{ij} = \sum w_k d_{ki} d_{kj} - \mu \sqrt{\beta} (\delta_{i1} \delta_{j1} + \delta_{iN} \delta_{jN}) + \beta w_j \cosh(\phi_j) \delta_{ij} \quad \forall i, j \in [1, N], \quad (4.20)$$

avec les dérivées paramétriques :

$$dN_{i,N+1} = \beta w_i \sinh(\phi_i + \delta) \quad \forall i \in [1, N], \quad (4.21)$$

$$dN_{i,N+2} = \beta w_i \cosh(\phi_i + \delta) \quad \forall i \in [1, N]. \quad (4.22)$$

Les contributions des conditions supplémentaires pour la Jacobienne s'écrivent :

$$dN_{N+1,j} = w_j e^\gamma \sinh(\phi_j + \delta) \quad \forall j \in [1, N], \quad (4.23)$$

$$dN_{N+2,j} = w_j \cosh(\phi_j + \delta) \quad \forall j \in [1, N], \quad (4.24)$$

$$dN_{N+1,N+1} = \sum w_k e^\gamma \cosh(\phi_k + \delta), \quad (4.25)$$

$$dN_{N+1,N+2} = \sum w_k e^\gamma \sinh(\phi_k + \delta), \quad (4.26)$$

$$dN_{N+2,N+1} = 0, \quad (4.27)$$

$$dN_{N+2,N+2} = \sum w_k \cosh(\phi_k + \delta). \quad (4.28)$$

La méthode utilisée consiste alors à chercher $d\vec{u}$ vérifiant $d\vec{u} = dN^{-1} \vec{N}(\vec{u})$, puis à corriger \vec{u} de la manière suivante : $\vec{u} = \vec{u} - d\vec{u}$. On répète cet algorithme jusqu'à convergence, c'est-à-dire jusqu'à ce que $d\vec{u}$ soit petit.

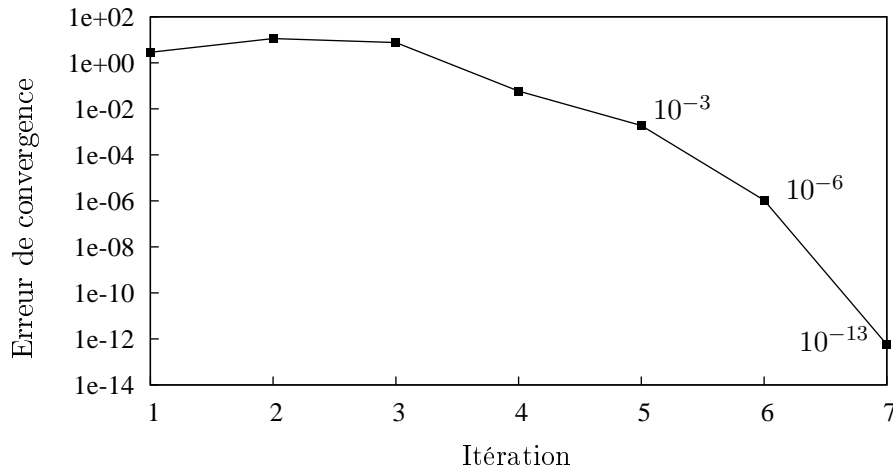


FIG. 4.3 – Erreur de convergence de la méthode de Newton–Raphson en fonction de l’itération. Lors des premières itérations, l’erreur, définie par $\|\vec{u}_{\text{obtenu}} - \vec{u}_{\text{solution}}\|_2$ décroît sensiblement pour avoir une convergence quadratique au voisinage de la solution, ici à partir de la 5-ème itération.

Le calcul de l’état de base tel que présenté permet de calculer toutes les solutions du problème. Il servira à calculer l’état initial à partir duquel on utilisera la méthode de continuation présentée pour tracer les diagrammes de bifurcation.

Validation

Pour valider le calcul de l’état de base, on va vérifier le comportement de la méthode ainsi que son résultat.

Considérons le cas simple où $\phi_0 = 0$ et $\phi \equiv 0$. Dans ce cas précis, les conditions intégrales imposent $\delta = 0$ et $\gamma = 0$. Fixons $\mu = 2$ et $\beta = 0.3$ et travaillons avec 41 points de maillage (le problème ayant des symétries par rapport au point $x = 0$, il est intéressant d’adopter un nombre impair de points afin d’avoir des informations sur le point central). Si l’on initialise le vecteur solution (ϕ, δ, γ) à 1 partout, on obtient le comportement de l’erreur de convergence illustré sur la figure 4.3. On remarque que durant les premières itérations, l’erreur de convergence diminue peu. Cela s’explique par le choix de l’initialisation, assez éloignée de la solution et par la méthode choisie qui est très sensible à son initialisation. Ensuite, l’erreur de convergence diminue progressivement, jusqu’à atteindre un bassin de convergence à partir de la 5-ème itération, où la convergence est quadratique. Les caractéristiques observées sont typiques des méthodes de Newton–Raphson et attestent bien de la programmation correcte d’une telle méthode. De plus, la solution en potentiel électrique obtenue possède une norme 2 de l’ordre du zéro machine, prouvant que l’on a convergé vers la solution identiquement nulle. Cette solution entraîne de manière triviale $c \equiv 2$ et $\rho \equiv 0$.

Enfin, si l’on tente de déduire de l’équation de Poisson l’intégrale de la densité de

charges, on trouve un nouvel élément de validation :

$$\int_{-1}^1 \Delta \phi dx = -\frac{\beta}{2} \int_{-1}^1 \rho. \quad (4.29)$$

L'intégrale de ρ étant nulle d'après la condition (2.31), on obtient :

$$[\partial_x \phi]_{-1}^1 = 0, \quad (4.30)$$

soit :

$$\phi(1) + \phi(-1) - 2\phi_0 = 0. \quad (4.31)$$

Cette condition est bien entendu vérifiée par la solution triviale.

D'autres solutions non-triviales que nous présenterons dans les résultats ont été testées suivant les critères évoqués ci-dessus et ont permis de valider la programmation de l'état de base.

4.3.2 Fonctionnelle

Algorithme

Afin d'utiliser une méthode de continuation sur le système de Poisson–Nernst–Planck, il est nécessaire de discrétiser la fonctionnelle dont on cherche les racines. Notre choix ayant été de travailler avec c et ρ comme inconnues, cette fonctionnelle sera le second membre des équations de Nernst–Planck à ϕ connu. Ces équations s'écrivent :

$$\partial_t c = \partial_x (\partial_x c + \rho \partial_x \phi), \quad (4.32)$$

$$\partial_t \rho = \partial_x (\partial_x \rho + c \partial_x \phi), \quad (4.33)$$

munies des conditions aux limites :

$$\partial_x c + \rho \partial_x \phi = 0 \text{ pour } x = \pm 1, \quad (4.34)$$

$$\partial_x \rho + c \partial_x \phi = 0 \text{ pour } x = \pm 1. \quad (4.35)$$

Traisons (4.32) en formulation faible. Après avoir intégré par parties le second membre, on trouve :

$$\langle \partial_t c, \varphi \rangle = -\langle \partial_x c + \rho \partial_x \phi, \partial_x \varphi \rangle, \quad (4.36)$$

le terme lié au bord étant nul grâce à la condition aux limites (4.34). En utilisant la même discrétisation que précédemment, et en divisant le second membre par les poids issus du membre de gauche, on obtient :

$$\partial_t c_j = -\sum_{i,k} \frac{w_k}{w_j} c_i d_{ki} d_{kj} - \sum_{i,k} \frac{w_k}{w_j} \rho_k \phi_i d_{ki} d_{kj}. \quad (4.37)$$

De la même façon, l'équation (4.35) se discrétise comme suit :

$$\partial_t \rho_j = -\sum_{i,k} \frac{w_k}{w_j} \rho_i d_{ki} d_{kj} - \sum_{i,k} \frac{w_k}{w_j} c_k \phi_i d_{ki} d_{kj}. \quad (4.38)$$

On peut maintenant écrire la fonctionnelle complète :

$$F_J = \sum_{i,k} \frac{w_k}{w_j} c_i d_{ki} d_{kj} - \sum_{i,k} \frac{w_k}{w_j} \rho_k \phi_i d_{ki} d_{kj} \quad \text{pour } J = j, \quad (4.39)$$

$$F_J = \sum_{i,k} \frac{w_k}{w_j} \rho_i d_{ki} d_{kj} - \sum_{i,k} \frac{w_k}{w_j} c_k \phi_i d_{ki} d_{kj} \quad \text{pour } J = j + N. \quad (4.40)$$

Enfin, dans le but de conserver les contraintes sur la concentration moyenne et la densité de charge moyenne, il faut imposer les relations intégrales :

$$\int_{-1}^1 c \, dx = 4 \Rightarrow \sum_i w_i c_i = 4, \quad (4.41)$$

$$\int_{-1}^1 \rho \, dx = 0 \Rightarrow \sum_i w_i \rho_i = 0. \quad (4.42)$$

En isolant la valeur des champs au point x_l , on obtient :

$$c_l = \frac{4}{w_l} - \sum_{i \neq l} \frac{w_i c_i}{w_l}, \quad (4.43)$$

$$\rho_l = - \sum_{i \neq l} \frac{w_i \rho_i}{w_l}. \quad (4.44)$$

Pour obtenir la version discrète de la fonctionnelle utilisée, il suffit enfin de remplacer chaque occurrence de c_l et ρ_l dans (4.39) et (4.40) par les relations ci-dessus, puis de supprimer les lignes F_l et F_{l+N} qui sont devenues des combinaisons linéaires des autres.

Validation

Afin de valider la discrétisation de la fonctionnelle, on peut se baser sur la stationnarité des solutions recherchées qui sont donc des racines de la fonctionnelle. On peut ainsi vérifier si la fonctionnelle renvoie bien 0 lorsqu'elle est appliquée aux solutions provenant du calcul de l'état de base.

Lors du processus de validation, plusieurs solutions ont été testées avec succès, comme par exemple la solution triviale ($\phi \equiv 0$) pour $\mu = 2$, $\beta = 0.3$, $\phi_0 = 0$ et 41 points de maillage, qui permet de calculer un second membre dont la norme 2 est de l'ordre de 10^{-9} , garantissant un résultat très voisin de 0.

Pour se convaincre définitivement de la validité du second membre programmé, nous nous en sommes également servi dans une intégration en temps de type Runge–Kutta. Le but était de voir si les solutions autour d'une bifurcation présentaient bien un échange de stabilité. La solution triviale a notamment été testée pour les mêmes paramètres que ci-dessus au voisinage de la bifurcation identifiée en $\beta_c = 0.3017$ d'après la relation (3.31). On a pu noter qu'en $\beta = 0.29$, la solution s'écartait progressivement de son état initial, les perturbations numériques s'amplifiant de façon exponentielle, témoignant ainsi de l'instabilité de la solution. De l'autre côté, en $\beta = 0.31$, la solution reste identique, même aux temps longs. Les perturbations numériques se sont donc toutes atténuées, permettant de déduire que la solution est stable. Cette différence de stabilité de part et d'autre de la bifurcation permet d'apporter un autre élément de validation pour la fonctionnelle, laquelle semble donc correctement programmée.

4.3.3 Jacobienne

Algorithme

La Jacobienne J du système linéarisé autour de la solution (Φ, C, ϱ) est définie à l'aide du système aux perturbations(3.16-3.18) par :

$$\sigma \begin{pmatrix} \tilde{c} \\ \tilde{\rho} \end{pmatrix} = \partial_x \begin{pmatrix} \partial_x \tilde{c} + \varrho \partial_x \tilde{\phi} + \tilde{\rho} \partial_x \Phi \\ \partial_x \tilde{\rho} + C \partial_x \tilde{\phi} + \tilde{c} \partial_x \Phi \end{pmatrix} = J \begin{pmatrix} \tilde{c} \\ \tilde{\rho} \end{pmatrix} \quad (4.45)$$

avec $\Delta \tilde{\phi} = -\frac{\beta}{2} \tilde{\rho}$ ainsi que les conditions aux limites :

$$\partial_x \tilde{\phi}(\pm 1) = \pm \mu \sqrt{\beta} \tilde{\phi}(\pm 1), \quad (4.46)$$

$$\partial_x \tilde{c} + \varrho \partial_x \tilde{\phi} + \tilde{\rho} \partial_x \Phi = 0 \quad \text{pour } x = \pm 1, \quad (4.47)$$

$$\partial_x \tilde{\rho} + C \partial_x \tilde{\phi} + \tilde{c} \partial_x \Phi = 0 \quad \text{pour } x = \pm 1. \quad (4.48)$$

La fonctionnelle considérée étant issue des équations de Nernst–Planck, on peut alors se servir de l'équation de Poisson pour exprimer la perturbation en potentiel électrique $\tilde{\phi}$ en fonction de la perturbation en densité de charges $\tilde{\rho}$. Puis, on l'injectera dans les autres équations afin de pouvoir calculer la Jacobienne associée à la fonctionnelle définie.

La discrétisation de l'équation sur $\tilde{\phi}$ munie des conditions aux limites (4.46) se fait de la même manière que celle du laplacien que l'on avait pour l'état de base :

$$-\langle \partial_x \tilde{\phi}, \partial_x \varphi \rangle + [\partial_x \tilde{\phi} \varphi]_{-1}^1 = -\frac{\beta}{2} \langle \tilde{\rho}, \varphi \rangle. \quad (4.49)$$

Le second terme de l'équation fait intervenir explicitement les conditions aux limites, et permet donc d'écrire pour $1 \leq j \leq N$, après avoir discrétisé comme précédemment et choisi les polynômes de Lagrange comme fonctions tests :

$$-\sum_{i,k} w_k \tilde{\phi}_i d_{ki} d_{kj} + \mu \sqrt{\beta} (\tilde{\phi}_1 \delta_{j1} + \tilde{\phi}_N \delta_{jN}) = -\frac{\beta}{2} w_j \tilde{\rho}_j. \quad (4.50)$$

Ce système linéaire peut s'écrire sous forme matricielle :

$$L^a \tilde{\phi} = L^b \tilde{\rho}, \quad (4.51)$$

où $L_{ij}^a = -\sum_k w_k d_{ki} d_{kj} + \mu \sqrt{\beta} (\delta_{i1} \delta_{j1} + \delta_{iN} \delta_{jN})$ et $L_{ij}^b = -\frac{\beta}{2} w_j \delta_{ij}$. L'utilisation de telles conditions aux limites pour le laplacien permet notamment de le rendre inversible. On pourra ainsi exprimer $\tilde{\phi}$ grâce à la relation numérique suivante :

$$\tilde{\phi} = L \tilde{\rho}, \quad (4.52)$$

avec $L = L^{a^{-1}} L^b$.

On considère maintenant les équations de Nernst–Planck (4.45) en formulation variationnelle. La première équation donne :

$$\sigma \langle \tilde{c}, \varphi \rangle = \langle \partial_x (\partial_x \tilde{c} + \varrho \partial_x \tilde{\phi} + \tilde{\rho} \partial_x \Phi), \varphi \rangle. \quad (4.53)$$

On intègre par parties le second membre. Le terme lié au bord généré par l'intégration n'est autre que la condition aux limites, nulle dans notre cas. L'équation se simplifie donc en :

$$\sigma \langle \tilde{c}, \varphi \rangle = - \langle \partial_x \tilde{c} + \varrho \partial_x \tilde{\phi} + \tilde{\rho} \partial_x \Phi, \partial_x \varphi \rangle. \quad (4.54)$$

Après discrétisation, on peut diviser le membre de droite par les poids w_j issus du terme de gauche. De plus, on a démontré dans le paragraphe précédent que l'on pouvait extraire $\tilde{\phi}$ grâce à la relation (4.52). On injecte donc $\tilde{\phi}$ dans notre calcul :

$$\sigma \tilde{c}_j = - \sum_{i,k} \frac{w_k}{w_j} \tilde{c}_i d_{ki} d_{kj} - \sum_{i,k,m} \frac{w_k}{w_j} \varrho_k d_{km} d_{kj} L_{mi} \tilde{\rho}_i - \sum_{k,m} \frac{w_k}{w_j} \tilde{\rho}_k d_{km} d_{kj} \Phi_m. \quad (4.55)$$

La deuxième équation de Nernst-Planck est très similaire à celle-ci et se discrétisera de la même façon. Il en résulte :

$$\sigma \tilde{\rho}_j = - \sum_{i,k} \frac{w_k}{w_j} \tilde{\rho}_i d_{ki} d_{kj} - \sum_{i,k,m} \frac{w_k}{w_j} C_k d_{km} d_{kj} L_{mi} \tilde{\rho}_i - \sum_{k,m} \frac{w_k}{w_j} \tilde{c}_k d_{km} d_{kj} \Phi_m. \quad (4.56)$$

Les équations (4.55) et (4.56) peuvent donc être formulées comme un système linéarisé portant sur un vecteur à $2N$ inconnues : N inconnues concernant la discrétisation de \tilde{c} et N inconnues concernant celle de $\tilde{\rho}$. La matrice M associée à ce système sera donc une matrice $2N \times 2N$ composée des 4 blocs. Le système se présente alors sous la forme :

$$\sigma \begin{pmatrix} \tilde{c} \\ \tilde{\rho} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A & B \\ \Gamma & \Delta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{c} \\ \tilde{\rho} \end{pmatrix} = \bar{M} \begin{pmatrix} \tilde{c} \\ \tilde{\rho} \end{pmatrix}, \quad (4.57)$$

où :

$$A_{ji} = - \sum_k \frac{w_k}{w_j} d_{ki} d_{kj}, \quad (4.58)$$

$$B_{ji} = - \sum_{k,m} \frac{w_k}{w_j} \varrho_k d_{km} d_{kj} L_{mi} - \sum_m \frac{w_i}{w_j} d_{im} d_{ij} \Phi_m, \quad (4.59)$$

$$\Gamma_{ji} = - \sum_m \frac{w_i}{w_j} d_{im} d_{ij} \Phi_m, \quad (4.60)$$

$$\Delta_{ji} = - \sum_k \frac{w_k}{w_j} d_{ki} d_{kj} - \sum_{k,m} \frac{w_k}{w_j} C_k d_{km} d_{kj} L_{mi}. \quad (4.61)$$

Enfin, il ne reste plus qu'à utiliser les conditions supplémentaires sur \tilde{c} et $\tilde{\rho}$ pour obtenir la Jacobienne de la fonctionnelle. On rappelle l'expression de ces conditions :

$$\int_{-1}^1 \tilde{c} dx = 0, \quad (4.62)$$

$$\int_{-1}^1 \tilde{\rho} dx = 0. \quad (4.63)$$

L'expression de ces relations au même point que pour la fonctionnelle s'écrit :

$$\tilde{c}_l = - \sum_{i \neq l} \frac{w_i \tilde{c}_i}{w_l}, \quad (4.64)$$

$$\tilde{\rho}_l = - \sum_{i \neq l} \frac{w_i \tilde{\rho}_i}{w_l}. \quad (4.65)$$

On procède enfin de la même façon que précédemment en remplaçant chaque occurrence de \tilde{c}_l et $\tilde{\rho}_l$ par les relations ci-dessus, ce qui a pour effet d'enlever la dépendance de la Jacobienne par rapport à \tilde{c}_l et $\tilde{\rho}_l$. On peut enfin supprimer les l -ème et $l + N$ -ème lignes et colonnes de la matrice M qui devient donc la Jacobienne correspondant à la fonctionnelle écrite.

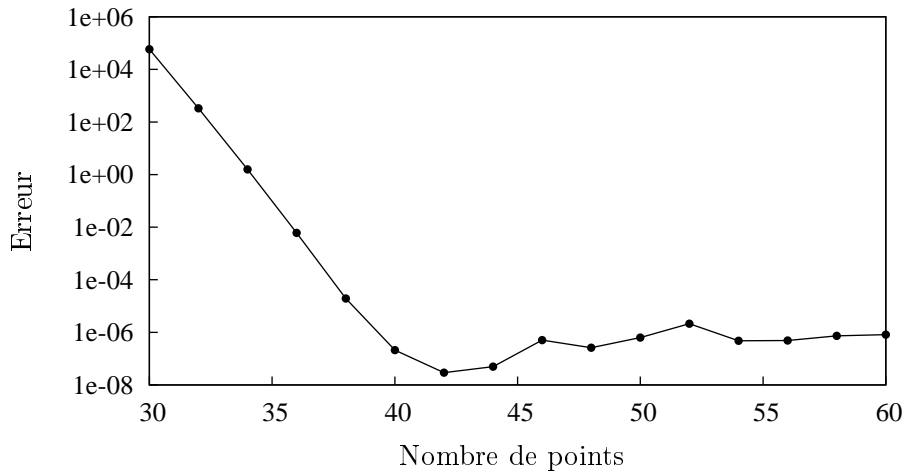


FIG. 4.4 – Évolution de l'erreur $\|\tilde{\phi}_{\text{obtenu}} - \tilde{\phi}_{\text{solution}}\|_2$ avec le nombre de points pour $\mu = 8$, $\beta = 10$. L'erreur est décroissante exponentiellement jusqu'à atteindre un seuil où les erreurs numériques empêchent son évolution.

Validation

Pour calculer la Jacobienne, nous avons tout d'abord dû exprimer numériquement la fonction $\tilde{\phi}$ par rapport aux autres inconnues et inverser le laplacien de cette équation :

$$\Delta \tilde{\phi} = -\frac{\beta}{2} \tilde{\rho}, \quad (4.66)$$

muni de conditions aux limites mixtes.

La discrétisation étant la même que celle choisie pour l'état de base, à savoir une distribution de points de Gauss-Lobatto-Legendre et une méthode spectrale, sa validité est déjà prouvée. On vérifie quand même le résultat de cette inversion. La mise en place d'un cas test est ici triviale : on se donne $\tilde{\rho}$ et on calcule le $\tilde{\phi}$ associé. On compare ensuite avec l'expression analytique de $\tilde{\phi}$ pour vérifier la validité du code. Ainsi, on peut considérer le cas test suivant : $\tilde{\rho}(x) = -2\mu^2 e^{\mu\sqrt{\beta}x}$ entraînant $\tilde{\phi}(x) = e^{\mu\sqrt{\beta}x}$. Les conditions aux limites sont du même type que dans le problème réel : $\partial_x \phi(\pm 1) = \mu\sqrt{\beta}\tilde{\phi}(\pm 1)$. L'étude de ce cas test montre une dépendance de l'erreur numérique vis-à-vis des paramètres μ et β . En effet, on remarque que plus ces paramètres prennent des valeurs élevées, moins la précision de la résolution est bonne. Cela est dû au développement de la couche limite, qui devient de plus en plus fine lorsque l'on augmente ces paramètres, et qui nécessiterait donc plus de points pour une interpolation correcte.

On s'intéresse ici à une gamme de paramètres assez restreinte : μ ne prenant pas de valeurs supérieures à 5 et β étant plus petit que 3. Une simulation de l'évolution de l'erreur en fonction du nombre de points de discrétisation pour des paramètres majorant largement la gamme étudiée ($\mu = 8$ et $\beta = 10$) donne les résultats présentés sur la figure 4.4. On remarque sur ce graphique que l'erreur évolue exponentiellement par rapport au nombre de noeuds du maillage, ce qui est une des caractéristiques principales des méthodes spectrales. À partir d'un certain nombre de points de maillage, l'erreur sature puis augmente sensiblement à cause des erreurs numériques dues à la taille du système

Spectre en c		Spectre en ρ et ϕ	
$-(n+1)^2\pi^2$	$-(2n+1)^2\frac{\pi^2}{4}$	transcendant	$-(n+1)^2\pi^2 - \beta$
-9.8696	-2.4674	0.0699	-10.1696
-39.4784	-22.2066	-22.2345	-39.7784
-88.8264	-61.6850	-61.8791	-89.1264
-157.9137	-120.9027	-121.1472	-158.2137
-246.7401s	-199.8595	-200.1244	-247.0401
...

FIG. 4.5 – Premières valeurs propres analytiques classées par origine, pour $\beta = 0.3$, $\mu = 2$ et $\phi_0 = 0$.

à inverser. Afin d'obtenir une bonne approximation des solutions, on s'intéressera donc aux simulations ayant lieu uniquement une fois le seuil atteint. Ici, pour des paramètres majorant largement la gamme étudiée, cette erreur est de l'ordre de 10^{-6} . Celle-ci étant croissante avec les paramètres μ et β , on peut donc affirmer que dans la gamme de paramètres que l'on souhaite étudier, les erreurs seront substantiellement inférieures à 10^{-6} et seront donc satisfaisantes pourvu que le maillage soit adapté. C'est pourquoi nous éviterons d'utiliser moins de 40 points de maillage dans les simulations à venir.

L'inversion de ce laplacien a aussi été testée avec d'autres cas test, comme une solution en sinus hyperbolique, donnant les mêmes résultats et les mêmes conclusions.

La meilleure des validations pour la Jacobienne est la comparaison entre les valeurs analytiques du taux d'accroissement σ et les résultats de simulations. Rappelons que les résultats analytiques sont disponibles dans le chapitre 3. On choisit par exemple $\beta = 0.3$ et $\mu = 2$. Les premières valeurs propres calculées à partir des relations analytiques et classées selon leur origine sont consultables sur le tableau 4.5. La simulation numérique avec 41 points donne exactement les mêmes premières valeurs propres à la 4-ème décimale. Ces résultats sont confirmés avec des paramètres différents, ce qui permet d'affirmer qu'il y a bien équivalence entre le numérique et l'analytique.

4.3.4 Dérivée de la fonctionnelle par rapport à β

Algorithme

Afin d'utiliser une méthode de continuation par rapport au paramètre β , il est nécessaire de connaître la dérivée de la fonctionnelle par rapport à ce paramètre.

Nous avons tout d'abord besoin de la dérivée numérique de ϕ par rapport à β . Pour cela, on discrétise l'équation de Poisson (2.24,2.27) :

$$-\sum_{i,k} w_k \phi_i d_{ki} d_{kj} + \mu \sqrt{\beta} [(\phi_1 - \phi_0) \delta_{j1} + (\phi_N - \phi_0) \delta_{jN}] = -\frac{\beta}{2} w_j \rho_j. \quad (4.67)$$

Il s'agit maintenant de dériver par rapport à β cette équation :

$$-\sum_{i,k} w_k \partial_\beta \phi_i d_{ki} d_{kj} + CL_\beta + CL = -\frac{1}{2} w_j \rho_j, \quad (4.68)$$

où :

$$CL = \frac{\mu}{2\sqrt{\beta}} [(\phi_1 - \phi_0) \delta_{j1} + (\phi_N - \phi_0) \delta_{jN}], \quad (4.69)$$

$$CL_\beta = \mu \sqrt{\beta} (\partial_\beta \phi_1 \delta_{j1} + \partial_\beta \phi_N \delta_{jN}). \quad (4.70)$$

Ainsi, pour connaître la dérivée de ϕ par rapport à β , il suffit d'inverser le système linéaire suivant :

$$L^\beta \partial_\beta \phi = b^\beta, \quad (4.71)$$

avec :

$$L_{ji}^\beta = -\sum_{i,k} w_k d_{ki} d_{kj} + \mu \sqrt{\beta} (\delta_{j1} + \delta_{jN}) \delta_{ji}, \quad (4.72)$$

$$b_j^\beta = -\frac{1}{2} w_j \rho_j - \frac{\mu}{2\sqrt{\beta}} [(\phi_1 - \phi_0) \delta_{j1} + (\phi_N - \phi_0) \delta_{jN}]. \quad (4.73)$$

À un c et un ρ donnés, les équations de Nernst–Planck se discrétisent comme indiqué en (4.37) et (4.38). La dérivée par rapport à β du second-membre (et donc de la fonctionnelle) de (4.37) s'écrit :

$$\partial_\beta F_J = -\sum_{i,k} \frac{w_k}{w_j} \partial_\beta c_i d_{ki} d_{kj} - \sum_{i,k} \frac{w_k}{w_j} \partial_\beta (\rho_k \phi_i) d_{ki} d_{kj}. \quad (4.74)$$

Or, $\partial_\beta c = 0$ et $\partial_\beta \rho = 0$ puisque c , ρ et β sont les arguments de la fonctionnelle, le second membre ci-dessus devient :

$$\partial_\beta F_J = -\sum_{i,k} \frac{w_k}{w_j} \rho_k \partial_\beta \phi_i d_{ki} d_{kj} \quad \text{pour } J = j, \quad (4.75)$$

avec $\partial_\beta \phi_i$ explicité précédemment. De même, le second membre de (4.38) donne :

$$\partial_\beta F_J = -\sum_{i,k} \frac{w_k}{w_j} c_k \partial_\beta \phi_i d_{ki} d_{kj} \quad \text{pour } J = j + N. \quad (4.76)$$

Une dernière chose reste à faire : appliquer les conditions supplémentaires pour être en accord avec la programmation décrite dans cette section. En reprenant donc les relations (4.43) et (4.44), en les appliquant sur le calcul de $\partial_\beta F$, et en supprimant les lignes l et $l + N$, on obtient une dérivée de la fonctionnelle homogène avec la formulation adoptée.

Validation

Pour valider la construction de la dérivée de la fonctionnelle par rapport à β , on s'assure tout d'abord que la dérivée de ϕ par rapport à β est correcte.

$d\beta$	erreur
10^{-3}	$5.2 \cdot 10^{-4}$
10^{-4}	$5.3 \cdot 10^{-5}$
10^{-5}	$5.1 \cdot 10^{-6}$

FIG. 4.6 – Erreur de $\partial_\beta \phi$ par rapport à un schéma différences finies d'ordre 1. L'erreur, définie par $\|\partial_\beta \phi_{\text{obtenu}} - \partial_\beta \phi_{\text{diff. finies}}\|_2$ est décroissante et évolue bien proportionnellement à $d\beta$, ce qui valide la programmation de $\partial_\beta \phi$.

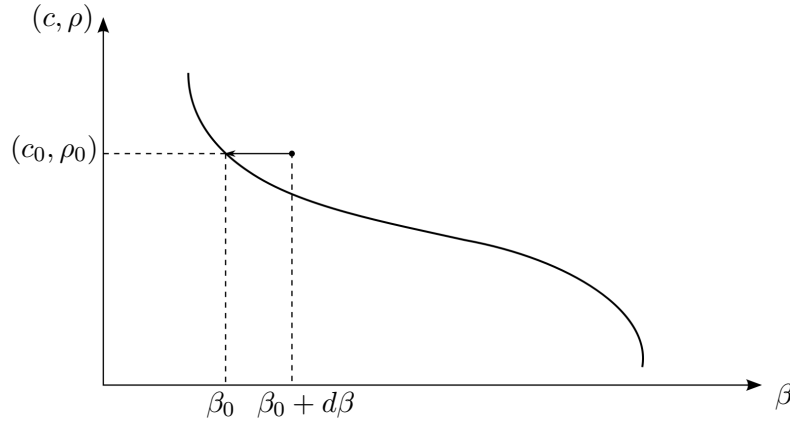


FIG. 4.7 – Principe de validation de la dérivée de la fonctionnelle par rapport à β . On part d'une solution (c_0, ρ_0) à β_0 qui sert d'initialisation à $\beta + d\beta$, puis on force l'évolution du système par rapport à β pour tenter de converger vers (c_0, ρ_0, β_0) .

La qualité de la dérivée du potentiel a été vérifiée en comparant le $\overrightarrow{\partial_\beta \phi}$ obtenu ci-dessus avec un schéma type différences finies pour ϕ :

$$\partial_\beta \phi|_\beta = \frac{\phi|_\beta - \phi|_{\beta-d\beta}}{d\beta}, \quad (4.77)$$

où $\phi|_\beta$ et $\phi|_{\beta-d\beta}$ sont obtenus avec le solveur détaillé dans la partie "État de base". Des résultats obtenus pour 41 points de maillage autour d'une solution non-triviale pour $\mu = 2$, $\beta = 0.29$ et $\phi_0 = 0$ sont reportés dans le tableau 4.6. Ces résultats montrent clairement que l'évolution de l'erreur est proportionnelle au pas en β . De plus, on voit que plus on diminue le pas en β , plus l'erreur est petite, tendant vers 0 pour un pas infinitésimal. Ces observations permettent de valider le calcul de la dérivée du potentiel par rapport à β .

En ce qui concerne la dérivée de la fonctionnelle par rapport à β , la validation s'est faite par une méthode de Newton-Raphson. On cherche à tester l'évolution du système par rapport à β , on va donc prendre une solution à un β donné pour initialiser un calcul itératif à $\beta + d\beta$ et tenter de le faire converger vers β , comme indiqué sur la figure 4.7. En pratique, il nous suffit de fixer une inconnue en un point du maillage pour forcer l'évolution en β . La méthode qui en découle s'écrit :

$$\begin{pmatrix} J & | & \vdots \\ & | & F_\beta \\ \hline 1 & 0 & \dots & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vdots \\ dc \\ d\rho \\ d\beta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \vdots \\ F \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (4.78)$$

avec J la Jacobienne, F la fonctionnelle et F_β la dérivée de la fonctionnelle par rapport à β . Tous ces éléments sont ceux définis dans ce chapitre. La dernière ligne du système est la contrainte imposée pour forcer l'évolution en β . En testant cette méthode sur une solution non-triviale avec 41 points de maillage et $d\beta = 0.01$, on remarque tout d'abord que l'on converge bien vers la solution initiale en β . De plus, la convergence est quasi-instantanée : la solution est approchée dès la première itération, puis pendant une ou deux itérations, β se corrige par des variations très petites témoignant de la convergence. La mise en place de ce calcul itératif nous a permis de valider la dérivée de la fonctionnelle par rapport à β , mais aussi la fonctionnelle et la Jacobienne elles-mêmes.

Il est aussi important de noter que pour s'assurer de la validité des résultats, une fois la méthode de continuation effectuée, nous avons testé le caractère stationnaire de plusieurs solutions obtenues grâce au calcul de la fonctionnelle, ainsi que la stabilité de ces solutions à l'aide du calcul des valeurs propres de la Jacobienne. Tous ces tests ont été concluants et permettent de présenter les résultats du chapitre suivant.

Chapitre 5

Résultats de l'étude

Dans ce chapitre, les principaux résultats de l'étude sont répertoriés et commentés. Rappelons les paramètres de l'étude : β est le rapport au carré entre l'écartement des parois et la longueur de Debye, μ celui entre la longueur de Debye et l'épaisseur de la couche de Stern et ϕ_0 le potentiel appliqué aux parois adimensionné par le potentiel thermique. Pour présenter les résultats, un choix logique a été fait : le paramètre de continuation est β . En effet, expérimentalement, il semble plus facile à manipuler que les autres. Tous les diagrammes de bifurcations présentés sont donc tracés par rapport à β , à (μ, ϕ_0) fixé. Enfin, l'information représentée en ordonnée sur les diagrammes est le potentiel à la paroi de gauche car cette valeur est directement liée à la force d'interaction entre les deux électrodes [10].

La motivation initiale de l'étude était la compréhension du système lorsque les deux électrodes possèdent une charge identique. Ce cas est donc traité en premier. Cependant, une fois les outils numériques développés, il s'est avéré intéressant d'étudier le comportement de l'électrolyte soumis à une différence de potentiel. Ces résultats sont présentés à la suite. Enfin, ce chapitre s'achève par quelques remarques. Les diagrammes de bifurcation présentés utilisent tous la même convention : les solutions stables figurent en trait continu, tandis que les solutions instables sont représentées par des lignes discontinues.

5.1 Électrodes identiques

Aucun potentiel appliqué et $\mu > 1$

Pour ce cas, on s'intéresse à un potentiel aux électrodes nul et à une couche de Stern deux fois plus petite que la couche de Debye : $\phi_0 = 0$ et $\mu = 2$. Les simulations numériques ont été effectuées pour 41 points de maillage, donnant ainsi des systèmes linéaires 80×80 . Le diagramme de bifurcation représentant le potentiel à la paroi en fonction de β associé à ce cas est représenté sur la figure 5.1. La solution triviale est bien entendu toujours

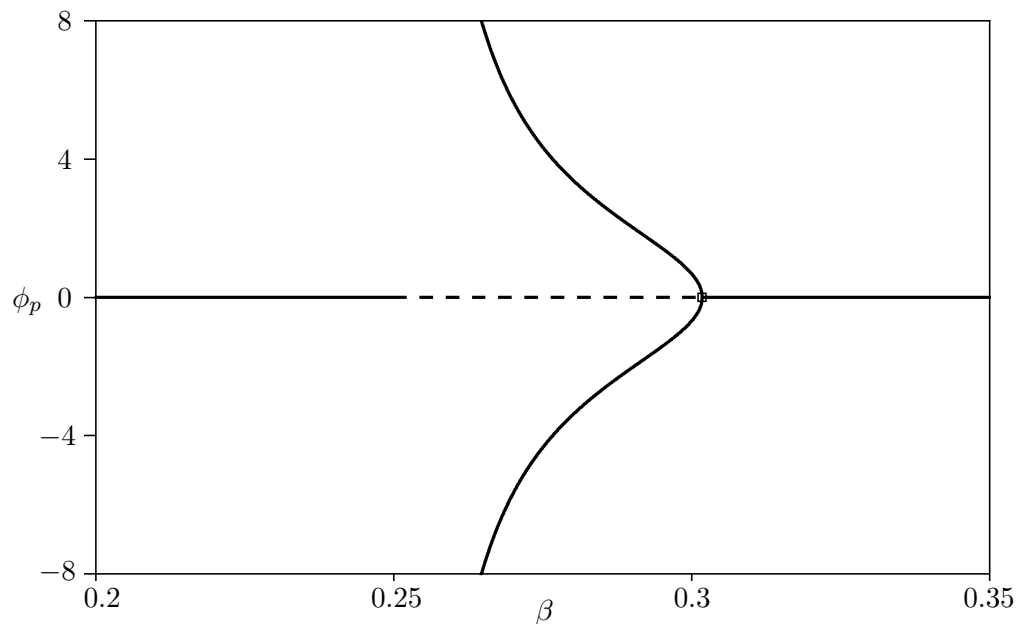


FIG. 5.1 – Diagramme de bifurcation représentant le potentiel à la paroi ϕ_p en fonction de β pour $\phi_0 = 0$, $\mu = 2$ et 41 points de maillage. La solution triviale identiquement nulle en potentiel perd sa stabilité en $\beta_s = 0.25$, puis la regagne en $\beta_c = 0.3017$ au franchissement d'une fourche qui donne naissance à deux solutions stables divergentes en β_s .

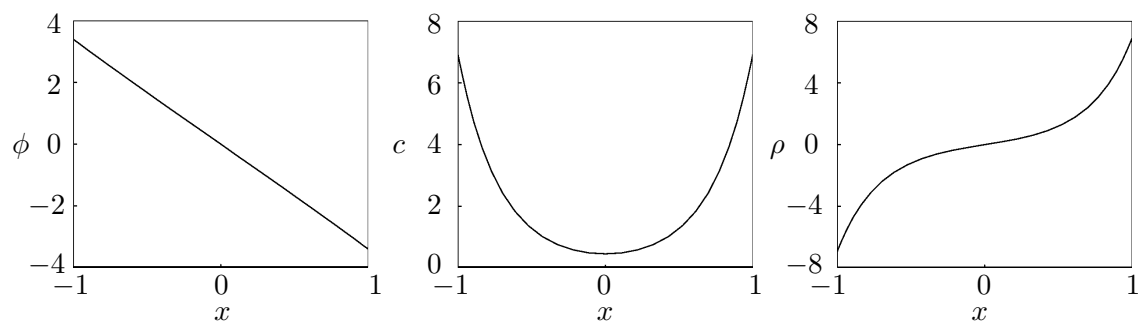


FIG. 5.2 – Solution non linéaire pour $\phi_0 = 0$, $\mu = 2$ et $\beta = 0.28$ obtenue avec 41 points de maillage. À gauche, la solution en potentiel quasi-linéaire ; au milieu, la concentration symétrique ; à droite la densité de charges antisymétrique.

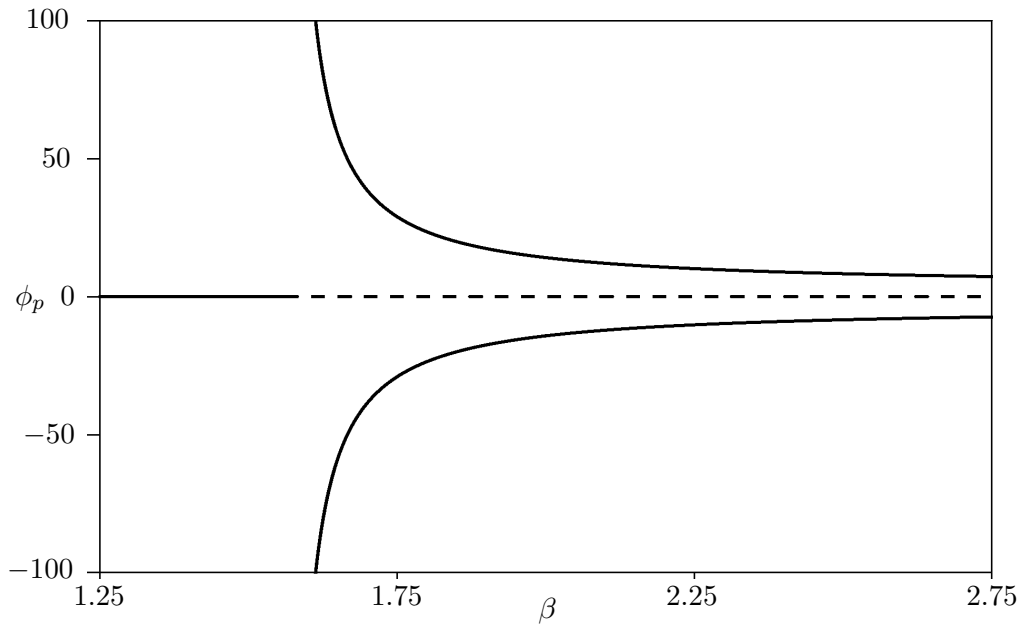


FIG. 5.3 – Diagramme de bifurcation représentant le potentiel à la paroi ϕ_p par rapport à β pour $\mu = 0.8$ et $\phi_0 = 0$ obtenu pour 29 points de maillage. La singularité est toujours présente, mais la bifurcation fourche semble être partie à l’infini.

présente et consiste en un potentiel identiquement nul qui correspond à une concentration adimensionnée uniforme égale à 2 ainsi qu’une densité de charges nulle partout. Cette solution est stable pour β petit, puis se déstabilise au franchissement d’une singularité en $\beta_s = 1/\mu^2 = 0.25$. Elle se restabilise ensuite au franchissement d’une bifurcation fourche en $\beta_c = 0.3017$. Les solutions non-linéaires qui apparaissent à partir de la bifurcation fourche sont des solutions stables et quasi linéaires en potentiel (figure 5.2). Elles présentent une concentration symétrique par rapport au centre du domaine où elle est minimale. D’autre part, la densité de charges est antisymétrique, témoignant bien de la brisure de symétrie au franchissement de la bifurcation. Les deux branches sous-critiques divergent au voisinage du paramètre singulier β_s .

Aucun potentiel appliqué et $\mu < 1$

Il semble que $\mu = 1$ soit une singularité du problème dans le sens où le paramètre β_c diverge à cette valeur de μ (relation 3.58). Cependant, ce cas n’est pas physique, car cela impliquerait une couche de Stern de taille supérieure à la couche diffusive, ce qui est physiquement peu fondé. Étant donné que ce paramètre agit comme une singularité dans le problème, il est quand même intéressant mathématiquement d’étudier les solutions de l’autre côté de cette frontière. Choisissons par exemple $\mu = 0.8$ tout en gardant $\phi_0 = 0$. Le diagramme de bifurcation obtenu pour 29 points de maillage, donc un système 56×56 est représenté sur la figure 5.3. La solution triviale est toujours admise, mais cette fois-ci, elle ne bifurque pas. Elle perd sa stabilité à la singularité en $\beta_s = 1/\mu^2 = 1.5625$, mais ne la retrouve pas. De plus, deux branches non-triviales apparaissent et sont liées par le changement de signe du potentiel et donc de la densité de charges. Ces solutions présentent une forte couche limite et sont stables (figure 5.4). Elles tendent en outre à se rapprocher de la solution triviale en $\beta \rightarrow +\infty$ et divergent à la singularité, ce qui incite à penser que ces branches sont la continuation des branches non-linéaires observées pour $\mu > 1$. Une

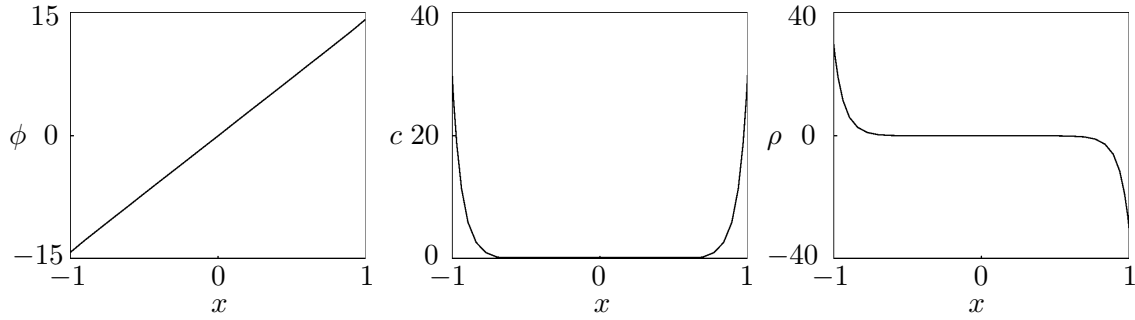


FIG. 5.4 – Solution non-linéaire pour $\phi_0 = 0$, $\mu = 0.8$ et $\beta = 2$ obtenue avec 29 points de maillage. À gauche, le potentiel ; au milieu, la concentration ; à droite, la densité de charges.

continuation par rapport au paramètre μ , qui n'est pas présentée ici, a été effectuée pour vérifier cette assertion. Cela a permis d'affirmer que les branches non-linéaires observées pour $\mu < 1$ évoluent continuellement vers les branches non-linéaires observées pour $\mu > 1$, et ce, même au franchissement de $\mu = 1$.

Application d'un potentiel

Lorsque l'on applique un potentiel aux électrodes, $\phi_0 \neq 0$. Si l'on écrit les équations de Poisson–Nernst–Planck avec ϕ_0 non nul comme en (2.24-2.29) et que l'on fait le changement de variable : $\Phi = \phi - \phi_0$, alors le problème à résoudre sur Φ est identique à celui sur ϕ lorsque $\phi_0 = 0$. Les solutions en potentiel obtenues sont donc la translation de ϕ_0 de celles que l'on avait à $\phi_0 = 0$. *De facto*, si l'on considère l'écriture stationnaire de c et ρ en fonction de ϕ :

$$c = 2 e^\gamma \cosh(\phi + \delta), \quad (5.1)$$

$$\rho = -2 e^\gamma \sinh(\phi + \delta), \quad (5.2)$$

on remarque que ϕ est toujours translaté de δ . Le paramètre δ absorbe donc la translation de ϕ_0 pour vérifier les conditions intégrales sur la concentration et la densité de charges. Ainsi, on peut affirmer que pour des électrodes chargées identiquement, le potentiel est translaté de ϕ_0 , mais la concentration et la densité de charges ne changent pas. Les diagrammes sont donc les mêmes à une translation près sur ϕ .

5.2 Différence de potentiel aux électrodes

Une fois les outils numériques développés, il est intéressant d'investiguer le cas où l'on impose une différence de potentiel aux électrodes. Tout le raisonnement du chapitre 4 reste valable hormis pour les conditions aux limites impliquant ϕ_0 . En effet, pour prendre en compte numériquement la différence de potentiel, il suffit de changer le signe de ϕ_0 dans la condition à la limite portant sur l'électrode de gauche, *i.e.* numériquement sur le point d'indice 1.

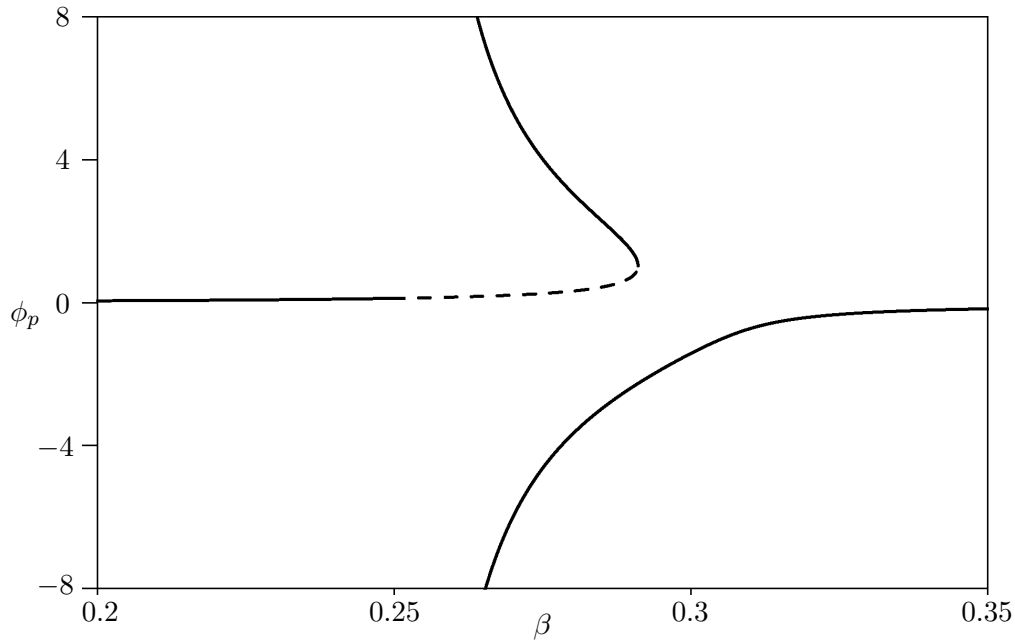


FIG. 5.5 – Diagramme de bifurcation représentant le potentiel à la paroi ϕ_p par rapport à β pour $\mu = 2$, $\phi_0 = 0.01$ et 41 points de maillage. Lors de l'application d'une différence de potentiel entre les électrodes, la bifurcation fourche devient imparfaite et un noeud-col est observé en $\beta_c = 0.2911$. Cette branche est stable pour β petit, se déstabilise à la singularité en $\beta_s = 0.25$, puis se restabilise au franchissement du noeud-col. La branche inférieure est toujours stable. Ces deux branches divergent en β_s .

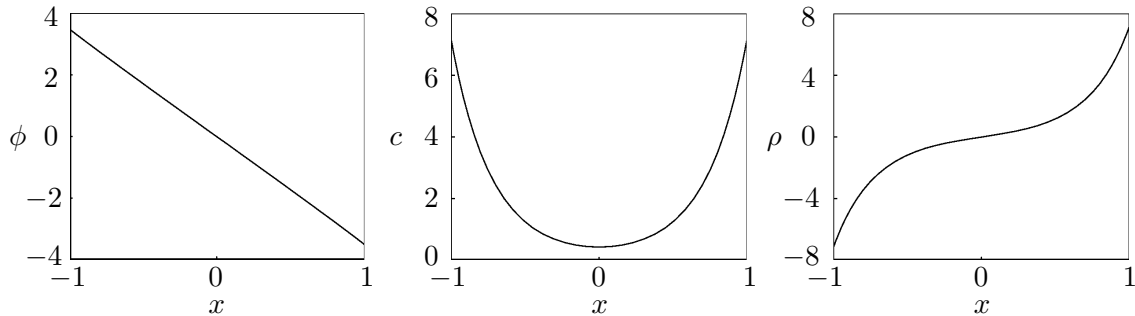


FIG. 5.6 – Solution pour $\phi_0 = 0.01$, $\mu = 2$ et $\beta = 0.27$ obtenue avec 41 points de maillage sur la branche supérieure après le noeud-col. À gauche, le potentiel quasi-linéaire ; au milieu, la concentration symétrique ; à droite, la densité de charges antisymétrique.

Si l'on considère $\mu = 2$, mais que l'on impose cette fois-ci $\phi_0 = 0.01$, soit une différence de potentiel de 2% du potentiel thermique et que l'on mène les simulations numériques pour 41 points, on obtient le diagramme de bifurcation 5.5. On peut comparer ces résultats avec ceux obtenus pour $\phi_0 = 0$ (diagramme 5.1). Avec une différence de potentiel aux électrodes, la solution triviale n'est plus admise. À la place, on obtient une solution quasi-linéaire en potentiel, entraînant une concentration symétrique et une densité de charge antisymétrique. L'application d'une différence de potentiel rend la bifurcation imparfaite, les branches se scindent désormais en deux branches distinctes. La première branche, celle qui apparaissait à β petit se déstabilise à la singularité en $\beta_s = 1/\mu = 0.25$ puis se restabilise en franchissant un noeud-col en $\beta_c = 0.2911$. Cette branche de solution diverge à son retour en β_s . L'allure des solutions le long de cette branche est représentée sur la figure 5.6. La deuxième branche de solutions obtenue correspond à la partie inférieure et à la partie de droite de la bifurcation fourche non-dégénérée. Cette branche est stable en tout point et diverge aussi en β_s . À l'aide de la figure 5.7, on peut noter que les solutions le

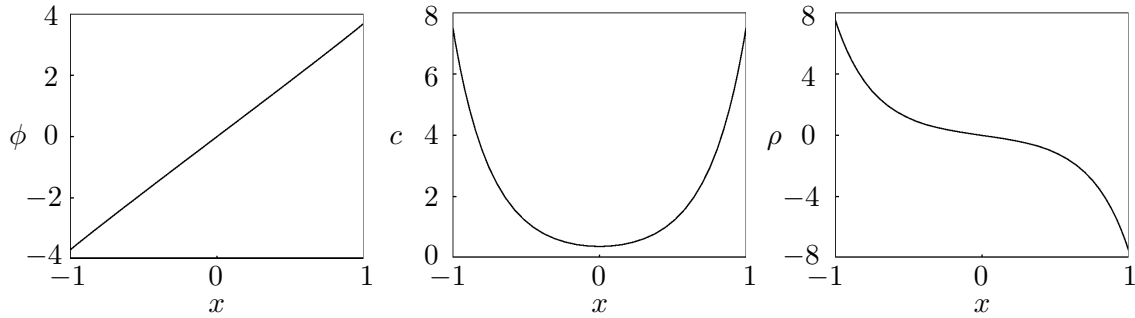


FIG. 5.7 – Solution pour $\phi_0 = 0.01$, $\mu = 2$ et $\beta = 0.28$ obtenue avec 41 points de maillage sur la branche inférieure. À gauche, le potentiel ; au milieu, la concentration ; à droite la densité de charges. Les symétries sont les mêmes que sur l’autre branche, mais le potentiel et la densité de charges ont changé de signe.

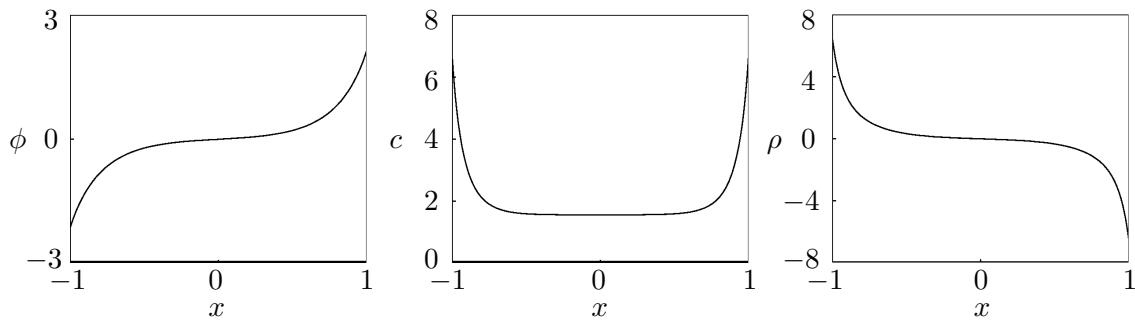


FIG. 5.8 – Solution pour $\phi_0 = 1$, $\mu = 2$, $\beta = 25$ obtenue pour 81 points de maillage. Cette solution est de la même famille que les solutions de la branche inférieure du diagramme 5.5 et montre bien l’influence des phénomènes limites.

long de cette branche sont qualitativement très proche de celles de la branche supérieure. En effet, les trois fonctions caractérisant la solution possèdent les mêmes propriétés de symétrie, les seules différences résidant dans le signe du potentiel et de la densité de charges.

5.3 Remarques

Les solutions en potentiel présentées dans ce chapitre ne sont pas linéaires. L’impression de linéarité est due à la présence des couches limites, qui, pour $\beta < 0.25$, se chevauchent et tendent à homogénéiser les gradients de potentiel. Pour bien se convaincre de la complexité des solutions, nous avons procédé à des simulations à β plus grand. On a choisi en outre ϕ_0 plus élevé pour donner de l’amplitude aux couches limites. Les résultats des simulations numériques stationnaires pour 81 points de maillage sont représentés sur la figure 5.8. Le paramètre β n’a pas été choisi au hasard puisqu’il correspond à une taille de la couche de Debye cinq fois plus petite que la taille du domaine. Ceci permet de bien identifier les phénomènes limites grâce aux forts gradients qu’ils génèrent. Le potentiel n’a plus une apparence linéaire car les couches limites ne coïncident plus. Cela prouve par évolution continue des solution par rapport aux paramètres, que les solutions précédentes ne sont pas linéaires en potentiel.

Cependant, un problème se pose sur les résultats obtenus : la singularité n'est pas une particularité attendue dans ce type de système. En effet, le modèle utilisé, à savoir le modèle de Poisson–Nernst–Planck à couche de Stern, est sensé représenter un système physique réel, et donc doit être dissipatif. Toutefois, la singularité génère une valeur propre infinie, ce qui signifie un taux d'accroissement infini. Elle est aussi responsable de la divergence de certaines solutions et donc de potentiels infinis, ce qui n'est pas physique.

Enfin, en comparant les résultats de cette étude avec la littérature et notamment avec les travaux de Bazant *et al.* [2], on peut identifier une différence fondamentale dans l'écriture des conditions de Stern. Si l'on écrit les conditions utilisées par Bazant *et al.* avec les paramètres utilisés dans ce document, on obtient :

$$\partial_x \phi = -\mu\sqrt{\beta}(\phi - \phi_0) \text{ pour } x = 1, \quad (5.3)$$

$$\partial_x \phi = \mu\sqrt{\beta}(\phi - \phi_0) \text{ pour } x = -1. \quad (5.4)$$

Comparé avec l'écriture utilisée dans cette étude en (2.27), il apparaît clairement une différence de signe de la dérivée du potentiel à la paroi. De plus, si l'on recalcule le spectre analytique de la solution triviale dans le cas de l'écriture ci-dessus, on obtient pour $n \in \mathbb{N}$:

$$\sigma = -(n+1)^2\pi^2, \quad (5.5)$$

$$\sigma = -(2n+1)^2\frac{\pi^2}{4}, \quad (5.6)$$

$$\sigma = -(n+1)^2\pi^2 - \beta, \quad (5.7)$$

$$-1 - \mu\sqrt{\beta} + \frac{\mu\beta^{3/2}}{\sigma+\beta} = \frac{\mu\beta^{3/2}}{(\sigma+\beta)^{3/2}} \tanh(\sqrt{\sigma+\beta}). \quad (5.8)$$

La différence avec le cas traité dans ce document est le signe au début de l'équation transcendante (5.8). Cette différence mineure a un impact sur le système, puisqu'il n'y a alors plus de singularité. Les deux formulations sont admissibles car les conditions à la limite de Stern sont une linéarisation du potentiel sur l'isotherme d'adsorption. On retrouve donc l'une ou l'autre formulation suivant le signe de sa dérivée du potentiel.

Chapitre 6

Conclusion et perspectives

Tout au long de cette étude, nous avons répertorié par la simulation numérique les solutions stationnaires du problème de Poisson–Nernst–Planck muni de conditions aux limites de Stern. Ce travail a pu être mené à bien notamment grâce à l’utilisation des méthodes de continuation permettant de tracer de véritables cartographies des solutions : les diagrammes de bifurcation. Associée à ces méthodes, une analyse de stabilité effectuée sur toutes les solutions a permis d’interpréter la dynamique du système.

Le diagramme de bifurcation obtenu en l’absence de potentiel aux parois indique que la solution triviale est stable sauf dans une région où elle perd sa stabilité via une singularité puis se restabilise en passant par une bifurcation fourche. À partir de cette fourche, deux branches de solutions non-linéaires stables naissent et divergent à la singularité. L’application du même potentiel aux électrodes ne fait qu’augmenter le potentiel uniformément sans changer la concentration ni la densité de charges. Enfin, si on crée une différence de potentiel aux électrodes, la solution triviale n’est plus admise et la bifurcation devient imparfaite, laissant place à un noeud-col.

Quelques points méritent d’être éclaircis. Tout d’abord, la singularité qui apparaît en $\beta_s = 1/\mu^2$ ne semble pas physique. Ensuite, la relation (3.31) permettrait de localiser la bifurcation triviale même pour $\mu < 1$. Or l’étude numérique ne fait apparaître aucune bifurcation à cet endroit, ce qui est en accord avec le calcul analytique du spectre qui ne prévoit pas de changement de stabilité dans la zone de bifurcation hypothétique. Enfin, l’interprétation du système dynamique est très différente selon l’écriture de la condition de Stern. Pour poursuivre cette étude, on pourra donc s’intéresser à différentes écritures des conditions de Stern et comparer les résultats. Toutefois, vu que le choix de la condition à la limite influe sur la singularité, l’étude d’un cas particulier avec des conditions de Stern non-linéarisées permettrait d’enrichir appréciablement l’étude. Il pourra être aussi intéressant de regarder où le calcul analytique de la bifurcation triviale diffère du calcul numérique ou du calcul analytique du spectre afin que tous les résultats convergent. Enfin, on pourra mettre les résultats en relation avec le type d’interaction entre les parois : attraction ou répulsion, puis se tourner vers des cas 2D où la dynamique risque d’être sensiblement différente.

Bibliographie

- [1] E.-J. DOEDEL & B.-E. OLDEMAN, Continuation and bifurcation software for ordinary differential equations, *Concordia University* (2009)
- [2] M.-Z. BAZANT, K. THORNTON & A. AJDARI, Diffuse-charge dynamics in electrochemical systems, *Phys. Rev. E* **70**, 021506 (2004)
- [3] C. CANUTO, M.-Y. HUSSAINI, A. QUARTERONI & T.-A. ZANG, Spectral methods : fundamentals in single domains, *Springer Verlag*, Berlin Heidelberg New York (2006)
- [4] A. EINSTEIN, *Annalen der Physik* **19**, 371-381 (1905)
- [5] H. FRIEDMANN, O. AMIRI & A. AÏT-MOKHTAR, Physical modeling of the electrical double layer effects on multispecies ions transport in cement-based materials, *Cement and Concrete Research* **38**, 1394-1400 (2008)
- [6] D. HENRY & A. BERGEON (EDS.), Continuation methods in fluid dynamics, *Notes on numerical Fluid Mechanics, Vieweg* **74** (2000)
- [7] G. KARNIADAKIS, A. BESKOK & N. ALURU, Microflows and nanoflows : fundamentals and simulation, *Springer*, (2005)
- [8] H.-B. KELLER, Numerical solutions of bifurcation and non-linear eigenvalues problem : Application of bifurcation theory, *Academic Press New York*, (1977)
- [9] J.-C. NEU, Wall-mediated forces between like-charged bodies in an electrolyte, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1072 (1998)
- [10] F. PLOURABOUÉ & H.-C. CHANG, Symmetry breaking and electrostatic attraction between two identical surfaces, *Phys. Rev. E* **79**, 041404 (2009)
- [11] W.-B. RUSSEL, D.-A. SAVILLE & W.-R. SCHOWALTER, Colloidal dispersions, *Cambridge University Press*, (1989)
- [12] R. SEYDEL, Practical bifurcation and stability analysis : from equilibrium to chaos (Second Edition), *IAM 5 : Interdisciplinary Applied Mathematics, Springer Verlag* (1994)
- [13] O. STERN, The theory of the electrolytic double-layer, *Zeitschrift fuer Elektrochemie und Angewandte Physikalische Chemie* **30** 508 (1924)
- [14] O. ZOHAR, I. LEIZERSON & U. SIVAN, Short range attraction between two similarly charged silica surfaces, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 177802 (2006)