

# Rapport sur le travail de thèse de Denis Grebenkov

Marc-Olivier Coppens

Il s'agit d'un travail considérable et d'excellente qualité. Le transport laplacien aux interfaces fractales et autres surfaces irrégulières a été étudié depuis plusieurs années dans divers groupes, le groupe du Professeur Sapoval – pionnier dans ce domaine – en particulier, mais il y a néanmoins pas mal de problèmes qui n'ont pas été résolus. Toute étude antérieure contenait des approximations ou se concentrait sur le comportement asymptotique. M. Grebenkov a tenté de formuler une approche systématique et rigoureuse en  $d$  dimensions (quoique parfois difficile à appliquer en pratique si  $d > 2$ ), en employant des méthodes analytiques ainsi que des techniques numériques. Le travail se base sur l'approche discrète développée par Filoche et Sapoval (opérateur d'auto-transport brownien), qui a été étendue et améliorée, ainsi que l'approche semi-continue de Halsey et Leibig. Ces approches sont réunies par une théorie continue, en employant l'opérateur autoadjoint de Dirichlet-Neumann afin d'atteindre la limite continue de l'opérateur d'auto-transport brownien. J'ai beaucoup aimé cette approche systématique, où les hypothèses sont toujours nettes et claires, et les preuves mathématiques ont été bien développées. M. Grebenkov a même essayé de comparer ses résultats théoriques à des expériences électrochimiques expérimentales, et avec un certain succès. Le fait qu'en pratique, il est très difficile d'éviter des effets "parasitaires" chimiques et géométriques à l'échelle microscopique ne facilite pas cette comparaison, mais une partie de la théorie a pu être vérifiée en employant une impédance surfacique généralisée qui est considérée indépendante de la géométrie de l'électrode.

Je félicite M. Grebenkov pour son excellent ouvrage qui sera sans doute la base pour de développements futurs et en physique mathématique, et en génie (électro)chimique. La partie physico-mathématique de cet ouvrage est impressionnant car il est d'un côté suffisamment détaillé et rigoureux et pourtant plutôt accessible à un non-mathématicien connaissant le calcul analytique.

Mes commentaires plus spécifiques se concentrent sur l'aspect pratique – la possibilité d'appliquer les résultats de M. Grebenkov en physico-chimie.

Tout travail multidisciplinaire pose des complications particulières. Le transport laplacien est en effet un modèle approximatif pour pas mal de phénomènes en sciences naturelles (biologie, électrochimie, catalyse, etc.). Comme le Professeur Sapoval l'a démontré, cette similitude permet de généraliser des résultats d'un domaine à un autre. Pourtant, il ne faut pas oublier que cette approximation peut être trop rudimentaire dans certains cas et que chaque modèle continu est une approximation à vérifier si l'on veut modéliser des phénomènes moléculaires.

Prenons l'exemple de la catalyse. On est intéressé aux effets de la rugosité de la surface des pores d'un catalyseur sur la conversion d'espèces chimiques en d'autres espèces, sur cette surface. Dans la plupart des cas pratiques, les pores sont de taille nanoscopique, c'est-à-dire qu'ils ont un diamètre de quelques nanomètres. En plus, la rugosité (souvent fractale) des parois s'étend typiquement de quelques dixièmes de nanomètres à quelques nanomètres, ou dizaines de nanomètres. Cette taille est proche de celle des molécules. Il est alors essentiel de vérifier si une analyse continue ou même une analyse discrète avec réseau périodique donné est en effet permise.

Les effets discrets moléculaires deviennent importantes à cette échelle. La diffusion n'est plus nécessairement décrite par l'équation de Laplace, et on a des effets configurationnels qui dépendent de la taille et de la forme des molécules. En plus, pour les gazes, les molécules suivent des trajectoires balistiques (approximativement linéaires) entre des collisions avec la surface, un régime diffusionnel dit de Knudsen. L'effet de la surface est souvent senti à une distance finie de la surface – une distance qui dépend du potentiel intermoléculaire (van der Waals, électrostatique, etc.) – rendant la modélisation du voisinage de la surface plus compliquée.

Finalement, la fonction  $f(u)$  (p.9) est souvent non-linéaire : l'analogie présentée ne peut être appliquée que dans le cas d'une isomérisation ( $A \rightarrow B$ ) avec cinétique linéaire et contre-diffusion équimolaire. Il serait très intéressant de voir comment l'approche présentée pourrait être étendue, car cela sera nécessaire pour la plupart des applications en catalyse.

Une autre remarque concerne la généralisation de l'autre condition de frontière (c.a.d. la "source"). En diverses applications, il y a plusieurs niveaux de complexité géométrique : on a un milieu poreux ou les pores ont une surface poreuse, mais qui sont, eux aussi, connectés dans un réseau complexe. Ainsi, il n'est pas évident de définir la condition mathématique pour  $u$  à la "source" :  $u$  est souvent bien défini à l'extérieur du réseau poreux (par exemple,  $u = 1$ ) mais non dans un pore, à une distance bien définie de la surface rugueuse. Il y a pourtant plusieurs possibilités à approcher ce problème. Une possibilité est d'employer une méthode hiérarchique itérative, qui résout le réseau de pores en employant les solutions trouvées au niveau des pores individuels, pour de conditions données/estimées aux entrées/intersections des pores. Il faudra reestimer ces conditions aux intersections jusqu'à ce que les conditions à l'extérieur du réseau (de la particule de catalyseur, par exemple, ou du poumon, ou de la batterie) soient satisfaites. Pourtant, la définition du problème ne sera pas égale à celle étudiée ici, car la topologie et les conditions aux frontières sont différentes.

J'ai apprécié le résumé des études électrochimiques dans le premier chapitre. Pourtant, il manque une comparaison à la littérature physico-chimique et mathématique internationale plus générale, par exemple les travaux de Pfeifer, Lapidus, Villermaux, et d'autres. Il me paraît que les résultats trouvés par ces chercheurs sont très intéressants à comparer aux résultats obtenus dans cet ouvrage.

Quelques détails:

Fig. 7.3: ajoutez une échelle, s.v.p.

p.271, réaction formant le nickel: êtes-vous sûr que la réaction forme du  $HPO_3^{2-}$  et non pas du  $HPO_4^{2-}$  ?

p.280, 3 lignes avant la fin: "on peut ..."  $\rightarrow$  "on peut penser" (mot qui manque). (Il y a d'autres petites erreurs de ce genre).

Dans conclusions: il y a plusieurs (\*) et un ??? (p.284) – sans doute, il y a des références qui manquent?

Il me manquaient les annexes (pp. 293-344).

Signé par le professeur M.-O. Coppens.